

ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO SOB
CARREGAMENTOS E DESCARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO**

CURITIBA

2007

ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO SOB
CARREGAMENTOS E DESCARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2007

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer."

Albert Einstein

Com muito amor dedico este trabalho

Aos meus pais Juraci e Maria

E ao meu esposo Irineu

AGRADECIMENTOS

Considero esta seção uma complementação da capa, pois relaciona os co-autores deste trabalho; aqueles que, mesmo sem saber, ajudaram a compor cada linha desta dissertação. Expresso aqui os meus mais sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, com muita admiração e respeito, pela inspiração criativa deste projeto e por conceder a mim a oportunidade de executá-lo; pelo senso prático e objetivo com que orientou este trabalho; pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade.

Aos meus queridos pais Juraci Vieira Santos e Maria do Carmo Gouveia Santos pelo incondicional apoio não só neste, mas em todos os projetos da minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar aonde estou.

Ao meu esposo, Eng. Irineu Gomes da Silva Filho, por seu incomparável auxílio durante toda a pesquisa, contribuindo na forma de relevantes comentários e sugestões, além de seu decisivo estímulo diante das dificuldades encontradas.

A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) pela maravilhosa convivência e pelas proveitosas conversas, técnicas ou não.

A Dr^a Cláudia E. B. Marino pelas importantes discussões científicas e auxílio na elaboração desta dissertação.

À Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

Ao Jorge Klein (LSI - UFPR) pelas análises de XPS e pelas discussões.

A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

E, finalmente, a Deus, força propulsora da minha existência.

SUMÁRIO

<u>SUMÁRIO</u>	III
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	V
<u>LISTA DE TABELAS</u>	VIII
<u>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</u>	IX
<u>RESUMO</u>	XI
<u>ABSTRACT</u>	XII
<u>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO -</u>	14
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	2
<u>1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO</u>	5
<u>1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</u>	6
<u>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	8
<u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	9
<u>2.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES DO NIÓBIO</u>	9
<u>2.1.1. Eletroquímica do nióbio</u>	10
<u>2.1.2. Interação com o hidrogênio</u>	14
<u>2.1.3. Influência do hidrogênio na potencial eletroquímico</u>	15
<u>2.2. CORROSÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO</u>	16
<u>2.2.1. Tipos de corrosão na indústria de petróleo</u>	17
<u>2.3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO</u>	24
<u>2.3.1. Fontes de hidrogênio</u>	24
<u>2.3.2. Reações de geração de hidrogênio</u>	25
<u>2.3.3. Mecanismo de fragilização</u>	26
<u>2.3.4. Tipos de danos relacionados ao hidrogênio</u>	28
<u>2.4. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO</u>	32
<u>2.4.1. Fatores que influenciam a permeação de hidrogênio</u>	32
<u>2.4.2. Aspecto eletroquímico</u>	34
<u>2.5. DERECCÃO DE HIDROGÊNIO PERMEADO</u>	37
<u>2.5.1. Sensores eletroquímicos</u>	37
<u>2.5.2. Sensores de pressão</u>	40
<u>2.5.3. Sensores de vácuo</u>	42
<u>2.5.4. Sensores de células combustíveis</u>	43
<u>2.5.5. Sensor proposto</u>	45
<u>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS -</u>	47
<u>3. MATERIAIS E MÉTODOS</u>	48
<u>3.1. MATERIAIS UTILIZADOS</u>	48
<u>3.1.1. Célula eletroquímica e eletrodos</u>	48

<u>3.1.2. Eletrólito</u>	50
<u>3.1.3. Equipamentos</u>	50
<u>3.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS</u>	51
<u>3.2.1. Voltametria cíclica</u>	51
<u>3.2.2. Potencial de circuito aberto</u>	53
<u>3.2.3. Cronopotenciometria</u>	53
<u>3.2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica</u>	55
<u>3.3. ANÁLISE DE XPS (ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X)</u>	61
<u>3.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	62
<u>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES -</u>	64
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	65
<u>4.1. VOLTAMETRIA REALIZADA COM O OBJETIVO EXPLORATÓRIO</u>	65
<u>4.2. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS FORMADOS ESPONTANEAMENTE</u>	66
<u>4.3. VARIAÇÃO NO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO COM O CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO</u>	68
<u>4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO SOB INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)</u>	73
<u>4.5. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO METAL ATRAVES DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RIOS-X (XPS)</u>	81
<u>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES -</u>	85
<u>5. CONCLUSÕES</u>	86
<u>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -</u>	87
<u>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	88
<u>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -</u>	89
<u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	90

Lista de Figuras

FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE AÇO QUE APRESENTARAM FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	4
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-NIÓBIO, A 25°C [POURBAIX, 1974]	11
FIGURA 3 - CORROSÃO GALVÂNICA RESULTANTE DA FIXAÇÃO DE PARTES DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 COM FIXADORES DE AÇO-CARBONO (ANODO). [GENTIL, 2003]	18
FIGURA 4 - EXEMPLO DE CORROSÃO POR FRESTA EM UM AÇO INOXIDÁVEL. [ABRACO, 2007]	19
FIGURA 5 - ASPECTO DE UM TUBO DE AÇO-CARBONO QUE APRESENTA CORROSÃO POR PITE [GENTIL, 2003]	19
FIGURA 6 - TUBO DE AÇO-CARBONO COM EMPOLAMENTO POR HIDROGÊNIO, OCASIONADO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S), E ÁGUA. [GENTIL, 2003]	20
FIGURA 7 - ASPECTO DE DANOS CAUSADOS POR CO₂ EM TUBULAÇÕES ONDE OCORRE O MOVIMENTO DE FLUIDOS [GENTIL, 2003]	21
FIGURA 8 - CAVITAÇÃO EM CAMISA DE CILINDRO DE MOTOR DIESEL [GENTIL, 2003]	21
FIGURA 9 - CORROSÃO EROSÃO NA ÁREA DE UM FLANGE [GENTIL, 2003]	22
FIGURA 10 - CORROSÃO POR FADIGA EM JUNTA DE EXPANSÃO [GENTIL, 2003]	23
FIGURA 11 - CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE EM TUBO DE AÇO INOX AISI 304. [GENTIL, 2003]	23
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ALGUNS MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO (A) CORROSÃO INTERGRANULAR; (B) TEORIA DA PRESSÃO; (C) REAÇÃO CATÓDICA E (D) TEORIA DA DECOESÃO	28
FIGURA 13 - 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 – ZONAS TERMICAMENTE AFETADAS [AL-ANEZI, 1999 IN SILVA,2002]	28
FIGURA 14 - BOLHAS SUPERFICIAIS NA SUPERFÍCIE DE UM AÇO-CARBONO CAUSADA POR EMPOLAMENTO [GENTIL,2003]	29
FIGURA 15 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURA METÁLICA	30
FIGURA 16 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO ORIENTADAS POR TENSÃO EM UMA ESTRUTURA METÁLICA	31
FIGURA 17 - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETO PODEM OCORRER QUANDO A CORROSÃO POR H₂S É ACELERADA POR TENSÕES	32
FIGURA 18 - SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA [MAUL ET AL., 2001]	39

FIGURA 19 - SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO [CORREA,1999]	41
FIGURA 20 - SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS [CORREA,1999]	42
FIGURA 21 - VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS [CORREA,1999]	42
FIGURA 22 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SENSOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL [YÉPEZ & VERA, 1999]	45
FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SENSOR PROPOSTO INSTALADO NA ESTRUTURA EXPOSTA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DEMONSTRANDO O MATERIAL SENSOR (Nb/Nb₂O₅), MATERIAL DE REFERÊNCIA (Nb/Nb₂O₅) E O ELETRÓLITO (NAFION)	46
FIGURA 24 - FOTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA COM UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS	48
FIGURA 25 - FOTO DOS ELETRODOS DE REFERENCIA, DE TRABALHO E O AUXILIAR UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS	49
FIGURA 26 - PERTURBAÇÃO EM UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	51
FIGURA 27 - VOLTAMOGRAMA TÍPICO PARA UM PAR REDOX REVERSÍVEL $O + NE^- \leftrightarrow R$	52
FIGURA 28 - DIFERENTES TIPOS DE TÉCNICAS DE CONTROLE DE CORRENTE (A) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE CONSTANTE, (B) CRONOPOTENCIOMETRIA DE AUMENTO LINEAR DE CORRENTE, (C) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE REVERSA E (D) CRONOPOTENCIOMETRIA CÍCLICA [BARD, 1980]	54
FIGURA 29 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA UMA CRONOPOTENCIOMETRIA DE UM SISTEMA [GREEF, 1985]	55
FIGURA 30 - FORMA DE ONDA AC PARA O POTENCIAL APLICADO E A CORRENTE RESULTANTE	57
FIGURA 31 - VETOR EM TERMOS DE COORDENADAS RELA (I) E IMAGINÁRIO (I'')	57
FIGURA 32 - CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA	59
FIGURA 33 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES	59
FIGURA 34 - DIAGRAMA DE BODE PARA SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES	60
FIGURA 35 - BANCADA DO LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA DE SUPERFÍCIE E CORROSÃO (LESC) UTILIZADA PARA A REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	63
FIGURA 36 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NÍÓBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NAOH, PH 13, A 25° C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -2,5V A 1,5V	66
FIGURA 37 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NÍÓBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NAOH, PH 13, A 25° C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE -1,0V A 1,3V	67
FIGURA 38 - CRONOPOTENCIOMETRIA PARA O SISTEMA NÍÓBIO/ÓXIDO COM APLICAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM² DURANTE 10MIN EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NAOH, PH 13, A 25° C	69

<u>FIGURA 39 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25° C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM².....</u>	<u>70</u>
<u>FIGURA 40 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25° C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 60MA/CM².....</u>	<u>71</u>
<u>FIGURA 41 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25° C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 80MA/CM².....</u>	<u>71</u>
<u>FIGURA 42 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25° C.....</u>	<u>74</u>
<u>FIGURA 43 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 40MA/CM² E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25° C.....</u>	<u>74</u>
<u>FIGURA 44 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25° C.</u>	<u>76</u>
<u>FIGURA 45 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25° C.....</u>	<u>77</u>
<u>FIGURA 46 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25° C (A) 40MA/CM²; (B) 60MA/CM²; (C) 80MA/CM².....</u>	<u>78</u>
<u>FIGURA 47 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M À 25° C (A) 10MIN; (B) 20MIN; (C) 30MIN.</u>	<u>80</u>
<u>FIGURA 48 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO 40MA/CM² E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M , 25° C.....</u>	<u>82</u>
<u>FIGURA 49 - ANÁLISE DE XPS CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40MA/CM² E 10MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NAOH, 25° C (A) CICLO 1; (B) CICLO 5.....</u>	<u>83</u>

Lista de Tabelas

<u>TABELA 1 – ANÁLISE DE UM NÚMERO SELETO DE FALHAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO [KERMANI, 1995].</u>	3
<u>TABELA 2 - VALORES OBTIDOS PARA POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO PARA CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO NO SISTEMA Nb/Nb₂O₅ EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M A 25° C.</u>	72

Lista de siglas e abreviaturas

a_{H}	atividade do H^+
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	atividade da H_2O
a_{OH^-}	atividade do OH^-
EL	energia de ligação
ac	corrente alternada
C	concentração de hidrogênio na matriz
C_0	concentração máxima de armazenagem de hidrogênio na matriz

C_{dc}	capacitância da dupla camada
CE	contra eletrodo
E	potencial de equilíbrio
E'	componente real do potencial
E''	componente imaginário do potencial
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	eletrodo de referencia
ET	eletrodo de trabalho
F	Faraday, ≈ 96.500 C/mol;
H_{abs}	hidrogênio absorvido na matriz metálica
H_{ads}	hidrogênio adsorvido na matriz metálica
$h\nu$	energia do fóton
I	corrente
I_0	densidade de corrente
I'	componente real da corrente
I''	componente imaginária da corrente
k_1	constante de reação/transferência para o estado adsorvido
k_{-1}	constante de reação/transferência para o estado absorvido
k_2	constante cinética para reação de oxidação do hidrogênio
k_{-2}	constante cinética para reação de redução do hidrogênio
K_1	constante de equilíbrio
K_2	constante de equilíbrio
OCP	Potencial de circuito aberto
P_{H_2}	pressão equivalente de H_2
R	constante universal dos gases, 0,082 atm.l /mol.K

R_p	resistência de polarização
R_Ω	resistência ôhmica
T	temperatura
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X
Z	Impedância
Z'	componente real da impedância
Z''	componente imaginária da impedância
γ	coeficiente de interação entre H_{abs} - H_{abs} adjacentes
γ_s	coeficiente de interação entre H_{ads} - H_{ads} adjacentes
θ	ângulo de fase
ω	freqüência angular
τ	constante de tempo
ϕ_{sp}	função de trabalho do espetometro
φ	cobertura superficial de equilíbrio por hidrogênio adsorvido

RESUMO

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõem o processo de refino de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo processos de fragilização por hidrogênio. O hidrogênio produz a degradação de metais quando exposto a atmosferas onde este pode ser absorvido no material e resultar em redução de seu desempenho mecânico. Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados: trincas induzidas por hidrogênio, empolamento, trincas induzidas por sulfeto, trincas induzidas por hidrogênio e orientadas por tensão. O trabalho teve como objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de

nióbio (Nb/Nb₂O₅) com relação ao carregamento e descarregamento de hidrogênio, para avaliar o potencial de utilização do sistema na construção de sensores eletroquímicos de hidrogênio, como uma forma de monitoramento seguro, rápido e economicamente viável. Para este estudo foi avaliado a influência do hidrogênio no sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) através da variação do seu potencial de circuito aberto. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para o sistema submetido a diferentes condições de carregamento de hidrogênio, além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para caracterização do óxido formado. Na voltametria cíclica foi possível verificar a característica de um metal válvula, como é classificado o nióbio, com a formação de óxido estável e de difícil dissolução. Pelos resultados obtidos no OCP se verificou variação no seu potencial para valores mais positivos com o aumento do número de ciclos de carregamento de hidrogênio. O óxido superficial obtido foi Nb₂O₅, sem variação na sua estequiometria, conforme caracterizado pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), ainda através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) pode se observar a característica capacitiva do mesmo. Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor de detecção da permeação de hidrogênio.

Palavras-chaves – eletroquímica do nióbio, fragilização por hidrogênio, sensor de hidrogênio, carregamento de hidrogênio.

ABSTRACT

One of the great problems found in oil refineries is the control of structural deterioration of steel in the units which compose the oil refining process. This deterioration is related to mechanisms which involve hydrogen embrittlement processes. Hydrogen produces metal degradation when exposed to atmospheres where it can be absorbed by the material resulting in a decrease of its mechanical performance. Structural damages caused by hydrogen can vary at large: hydrogen induced cracks, hydrogen blistering, sulfide stress cracks, stress oriented hydrogen induced cracking. The paper had the

objective of studying the electrochemical behavior of the niobium/niobium pentoxide ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) system regarding cyclical hydrogen charging, in order to evaluate the potential use of the system in the construction of electrochemical hydrogen sensors as a means of safe, quick and economically feasible monitoring. This study evaluated the influence of hydrogen in the niobium/oxide system through the variation of its open circuit potential. Electrochemical techniques of Cyclic Voltammetry, Open Circuit Potential (OCP), Chronopotentiometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used and the system was subject to different hydrogen loading conditions, besides X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to characterize the resulting oxide. With the Cyclic Voltammetry it was possible to verify the characteristic of a noble metal, as niobium is classified, with stable oxide formation and difficult dilution. From results obtained at the OCP it was possible to verify a variation of its potential to more positive values with the increase in the number of hydrogen loading cycles. The superficial oxide obtained was Nb_2O_5 , with no variation in its stoichiometry, as characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) it was possible to observe a capacitive characteristic of it. The obtained results indicate the use feasibility of the niobium/niobium pentoxide system as a sensor for hydrogen permeation detection.

Key-words- electrochemistry of niobium, hydrogen embrittlement, hydrogen sensor, hydrogen charging.

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

A partir da década de 80 houve um incremento na prospecção e refino de petróleos pesados e mais agressivos, com elevados teores de compostos nitrogenados, o que fez com que a partir deste período houvesse um aumento num dos mais danosos mecanismos de corrosão: os danos por hidrogênio em meios úmidos contendo H_2S [CHAVEZ JR *et al.*, 2002].

Gás carbônico (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S) são os principais agentes de corrosão na indústria do petróleo. Em particular, H_2S se torna muito perigoso nos processos corrosivos, o qual gera hidrogênio atômico (H^0) na superfície do aço o qual pode penetrar na estrutura metálica causando muitas trincas e fraturas [GARCIA *et al.*, 2001]. O processo de fragilização por hidrogênio é um dos mais severos tipos de fratura [TAHA, 2001].

No refino de petróleo, o craqueamento catalítico do gasóleo para obtenção de produtos mais leves é uma das operações mais rentáveis que eleva sobremaneira o faturamento da refinaria, sendo esta operação normalmente realizada nas unidades conhecidas como FCC (*fluid catalitic cracking*). No craqueamento destas frações pesadas do petróleo ocorre a formação de compostos como ácido sulfídrico (H_2S), ácido cianídrico (HCN) e amônia (NH_3), que determinam a corrosividade deste ambiente. Isto faz com que, dentre as diversas atividades de refino, estas unidades sejam normalmente as mais susceptíveis a danos por hidrogênio. O significativo aumento na participação de petróleos com elevados teores de nitrogênio no total da produção nacional se constitui num desafio, em função da maior quantidade de compostos corrosivos gerados no seu processamento, tornando a monitoramento e a mitigação dos processos corrosivos

aspectos vitais para a indústria petroquímica [CHAVEZ JR *et al.*, 2002].

As fraturas associadas com o hidrogênio, em particular, constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás. Análise de fraturas realizadas nos anos de 1980 em uma ampla diversidade de indústrias, mostrou o grau de problemas causados por corrosão e outros tipos de degradação dos materiais, como indicado na Tabela 1. Este demonstrativo também é aplicado a indústria de petróleo [KERMANI, 1995].

TABELA 1 – ANÁLISE DE UM NÚMERO SELETO DE FALHAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO [KERMANI, 1995].

Tipo de falha	Ocorrências (%)
Corrosão (todos os tipos)	33
Fadiga	18
Falhas mecânicas/sobrecargas	14
Fraturas frágeis	9
Defeitos de fabricação	9
Defeitos de soldagem	7
Outros	10

O processo de degradação causado pelo hidrogênio ocorre através da inclusão de átomos de hidrogênio nas estruturas metálicas que ao penetrarem na parede de aço se combinam e ficam retidos em inclusões ou descontinuidades na forma hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão [PONTE *et al.*, 2001; SILVA, 2002]. Na Figura 1 é possível observar estruturas que sofreram fragilização por hidrogênio.

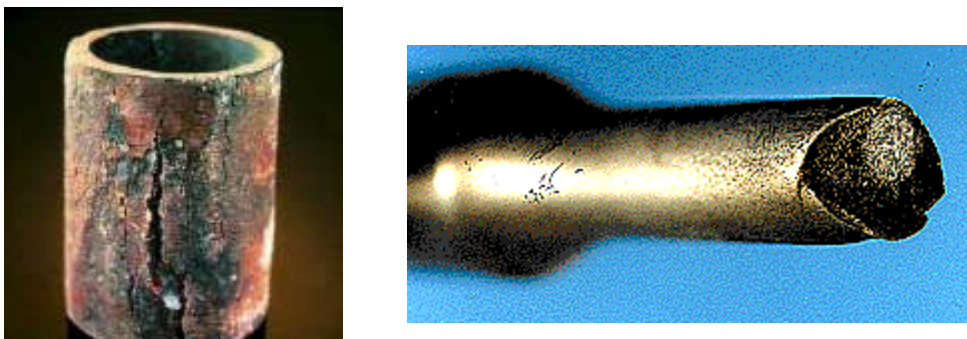


FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE AÇO QUE APRESENTARAM FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O hidrogênio produz a degradação de metais quando exposto a atmosferas onde hidrogênio pode ser absorvido no material e resultam em redução de seu desempenho mecânico. A severidade e o tipo do dano causado pelo hidrogênio dependem de vários fatores, tais como:

- Fonte de hidrogênio - externa (gasoso)/interna (dissolvido);
- Tempo de exposição;
- Temperatura e pressão;
- Presença de soluções ou solventes que podem sofrer alguma reação com metais (por exemplo, soluções ácidas);
- Tipos de ligas e seu método de produção;
- Descontinuidades no metal;
- Tratamento das superfícies expostas (camadas protetoras, por exemplo, camadas de óxido como barreira para a permeação de hidrogênio sobre os metais);
- Acabamento superficial do metal (por exemplo, níquel galvanizado);
- Método de tratamento térmico;
- Nível de tensão residual aplicada [KOT, 2001]

Dependendo da combinação e número das variáveis citadas anteriormente, o dano causado pelo hidrogênio pode ser classificado como

- Fragilização por hidrogênio;

- Fragilização por formação de hidretos;
- Endurecimento por formação de solução sólida;
- Criação de defeitos internos [KOT,2001; MERRICK,1988].

Na prática, o principal problema encontrado é como quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos severos que podem ser causados [CORREA, 1999]. A detecção da penetração do hidrogênio, através de sensores, é uma das formas de monitoramento mais eficiente utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos vasos de processo [PONTE *et al.*, 2001; SILVA, 2002].

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

A pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial químico e/ou eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio. Este sensor eletroquímico será instalado na superfície externa de equipamentos ou tubulações que operam em contato com produtos corrosivos que podem gerar hidrogênio. O mesmo poderá realizar o monitoramento da corrosão, melhorando a confiabilidade e a vida útil dos equipamentos, e ainda monitorar do fluxo de hidrogênio, o qual é danoso às propriedades mecânicas destes equipamentos (causando fragilização por hidrogênio).

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Deste ponto em diante, a dissertação está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 2 – “Revisão bibliográfica”

Fornece uma breve descrição sobre o histórico e as propriedades eletroquímicas do nióbio. São apresentadas pesquisas anteriores que investigaram o comportamento eletroquímico do nióbio com influencia do hidrogênio que fornecerão subsídios para a interpretação dos resultados desta dissertação.

Além disso são relacionadas as principais formas de corrosão que ocorrem na indústria de petróleo.

São apresentados as fontes de hidrogênio na indústria petroquímica, as reações de geração, como também os mecanismos e os tipos de danos por hidrogênio. Além disso, são mostrados os principais fatores que influenciam a permeação do hidrogênio e ainda os aspectos eletroquímicos envolvidos neste fenômeno e por fim, fornece alguns tipos de sensores para a detecção de hidrogênio, bem como uma breve descrição do sensor proposto neste trabalho.

Capítulo 3 – “Materiais e métodos”

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

Capítulo 4 – “Resultados e discussões”

Os resultados das medidas eletroquímicas são apresentados e discutidos com

base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

Capítulo 5 – “Conclusões”

Nesta parte são relacionadas as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

Capítulo 6 – “Sugestões”

Por fim, são apresentadas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES DO NIÓBIO

Descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett — na época o denominou de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo.

Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou muito a procura pelo nióbio. Ligas de nióbio, foram desenvolvidas para utilização na indústria espacial, nuclear, aeronáutica e siderúrgica.

O nióbio e suas ligas têm excelente resistência a corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos, meios salinos. Nos últimos anos o nióbio tem sido usado como proteção catódica em tubulações de produção de óleos, pontes e tanques de estocagem [GRAHAM *et al.*, 2006].

Uma das aplicações mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga, além de superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato.

O nióbio também é utilizado na produção do aço inoxidável, na de ligas supercondutoras usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética. Encontra aplicação, da mesma forma, em cerâmicas eletrônicas, em lentes para câmeras, na indústria naval e, na ferroviária para a fabricação dos “trens bala”.

Um dos motores a jato mais comuns usado hoje em dia, contém cerca de, no

mínimo, 300 quilogramas de nióbio de alta pureza. A maior parte desse precioso metal é proveniente da mina da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), em Araxá, Minas Gerais.

A Companhia exporta 95% do nióbio que retira de Minas Gerais e é a maior exploradora do metal do mundo.

O Brasil detém 98% das reservas mundiais exploráveis de nióbio e o mundo consome anualmente cerca de 37.000 toneladas do minério, totalmente retiradas do Brasil.

O minério de nióbio bruto é comprado no garimpo a 400 reais o quilograma, portanto, sem contar a necessidade de formação de reservas estratégicas dos países do primeiro mundo, e o acréscimo do preço em razão do beneficiamento do minério, feito em Araxá, Minas Gerais, e Catalão, em Goiás, o Brasil deveria contabilizar, pelo menos, 6 bilhões e 580 milhões de dólares, a mais, em suas exportações anuais [SCHLICHTING, 2005].

2.1.1. Eletroquímica do nióbio

Nióbio está no grupo dos metais válvula [D'ALKAINE *et al.*, 1993; BIAGGIO *et al.*, 1997; ROBIN, 2004], junto ao tântalo, titânio e zircônio [GOMES *et al.*, 1991]; os quais formam espontaneamente um filme de óxido compacto, não poroso e estável, com baixa dissolução, o que confere ao metal base alta resistência a corrosão em uma ampla variedade de meios [ROBIN, 2004].

Este filme de óxido pode ser o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) ou ainda, pentóxido de nióbio Nb₂O₅ [D'ALKAINE *et al.*, 1993; SCHLICHTING, 2005] como pode ser observado na Figura 2. O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais em que o metal está exposto [SCHLICHTING, 2005].

A espessura do filme é da ordem de nanômetros e eles são formados de acordo

com as reações [GRAHAM *et al.*, 2006]:

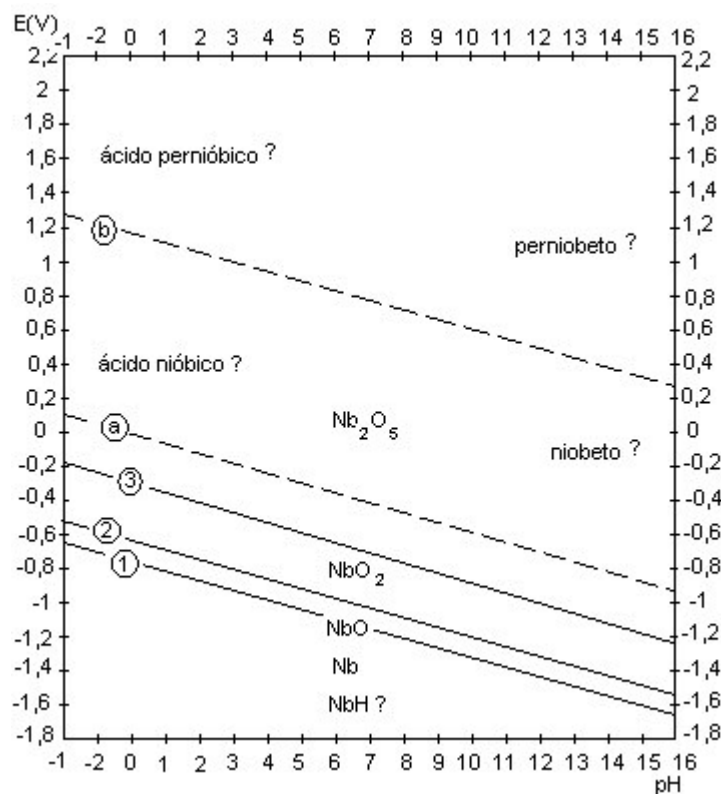


FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-NIÓBIO, A 25° C [POURBAIX, 1974]

A região de estabilidade do monóxido de nióbio (NbO) no diagrama de equilíbrio para o sistema água-nióbio, a 25° C, mostra a instabilidade termodinâmica deste óxido em presença de água ou em soluções ácidas, básicas e neutras. Em soluções com qualquer pH, NbO tende a decompor a água com evolução de hidrogênio, ocorrendo a oxidação do óxido, formando, assim, dióxido de nióbio (NbO₂). Esta substância formada apresenta estabilidade abaixo da linha (a), conforme se observa na Figura 2, porém em presença de solução aquosa em qualquer pH, a 25° C, se observa certa instabilidade do mesmo, ocorrendo novamente a decomposição de água, sofrendo oxidação formando pentóxido

de nióbio (Nb_2O_5).

O diagrama de equilíbrio do sistema água-nióbio, a 25° C, demonstra que o pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o mesmo pode ser atacado por ácido hidrofúorídrico concentrado [POURBAIX, 1974].

O aumento da importância tecnológica dos metais válvula faz com que o entendimento de características eletroquímicas do sistema metal/óxido/eletrolito, tais como, o crescimento do filme, composição, propriedades dielétricas e estabilidade; se torne cada vez mais de grande importância para trabalhos futuros [KHARAFI *et al.*, 1995].

Robin [2004] realizou estudos com o nióbio metálico exposto a soluções de NaOH com diferentes concentrações (10, 15 e 30%p) e temperaturas (25, 50 e 75° C). Utilizando medidas de potencial de circuito aberto (OCP), foi possível observar em todas as condições experimentais, o potencial de corrosão mudou para valores mais negativos no início seguido de uma estabilização. Esta queda no potencial de circuito aberto com o tempo indica a dissolução do óxido formado ao ar e subsequente ativação da superfície. A tendência de o potencial de corrosão ficar mais negativo, também foi observado com aumento da concentração e da temperatura, indicando uma maior agressividade do meio. Neste mesmo estudo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, na qual através de diagramas de Nyquist, foi observado que houve uma diminuição da resistência de polarização com o aumento da temperatura e da concentração de NaOH o que indica a diminuição da resistência à corrosão.

Em outro estudo Robin [2004] comparou os resultados obtidos para o nióbio metálico com duas ligas: Nb-10W e Nb-16Ta-12W, nas mesmas condições de temperatura e concentrações de NaOH do trabalho anterior. Através de medidas de potencial de circuito aberto pôde-se observar que as ligas tinham o mesmo comportamento observado para o nióbio, sendo que o metal puro apresentava em todas as condições valores de potencial de equilíbrio mais negativo quando comparado com

suas ligas, demonstrando ainda maior nobreza do Nb-16Ta-12W, seguido de Nb-10W e do nióbio. Este resultado já era esperado, pois a adição de tântalo faz com que a liga se torne mais resistente a corrosão do que o nióbio metálico.

Caviagliasso *et al.* [1997] realizaram estudos eletroquímicos em nióbio e tântalo comparando seus comportamentos em meios de 0,5M H₂SO₄, 1M HNO₃, 1M H₃PO₄ e 1M NaOH. Os óxidos de nióbio e tântalo foram crescidos através de uma aplicação de varredura de potencial cíclico de 0-8V. Neste estudo, pôde-se observar, por valores de coeficiente de anodização calculados em estado de corrente estacionária, que em meio básico, no caso de solução de NaOH, a espessura do óxido formado era maior do que o óxido formado em meio ácido, uma vez que o OH⁻ da solução é de mais fácil adsorção da interface eletrólito/óxido do que outros tipos de ânions. Outro resultado obtido foi que o óxido de nióbio (~2,4nm/V) formado era mais espesso que o óxido de tântalo (~1,65nm/V). Este resultado está relacionado à maior densidade de corrente e menor densidade do óxido de Nb₂O₅ formado sobre o nióbio. Ainda neste mesmo estudo, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível verificar que os sistemas Ta/Ta₂O₅/eletrólito e Nb/Nb₂O₅/eletrólito se aproximam de capacitores ideais.

Kharafi *at al.* [1995] realizaram estudos através de espectroscopia de impedância eletroquímica comparando o sistema de Nb/Nb₂O₅ (nióbio/ pentóxido de nióbio) e Ta/Ta₂O₅ (tântalo/ pentóxido de tântalo). Os eletrodos foram imersos em solução 0,33M H₂SO₄ a 25° C com aplicação de uma corrente catódica de 1mA cm² e as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em solução de 1M HNO₃.

Arsova *et al.* [2005] realizaram estudos eletroquímicos para caracterização do filme passivo formado sobre a superfície do nióbio em solução de 1M H₂SO₄ através de voltametria cíclica. Foi observado o aparecimento de um pico anódico no primeiro ciclo de varredura não observando pico catódico, podendo-se concluir então que houve a formação de um filme passivo sobre o metal que não foi reduzido catodicamente no

sentido inverso de varredura. Já para o segundo ciclo de varredura, a corrente ficou próxima de zero, tanto no sentido direto como reverso. Assim, torna-se evidente que depois do primeiro ciclo, o nióbio se torna passivo em toda a faixa de potenciais e o filme passivo formado impossibilita toda e qualquer reações de oxiredução nas interfaces metal/óxido/interface.

Pelos estudos realizados observa-se a estabilidade do óxido de nióbio formação em uma ampla variedade de soluções, o que é característico de metais válvula.

2.1.2. Interação com o hidrogênio

A geração eletroquímica de hidrogênio é a semi-reação catódica dos processos de corrosão, proteção catódica e eletrodeposição [CARTER, 2001], sendo que esta reação em meios alcalinos pode ocorrer em três etapas [HITZ *et al.*, 2002] :



Segundo Komiya *et al.* (2005) atenção especial tem sido dada ao vanádio, nióbio e tântalo. Sendo que entre eles o nióbio é o que tem maior permeabilidade ao hidrogênio, porém com menor resistência a fragilização por hidrogênio.

O hidrogênio forma com o nióbio um “pseudo-hidreto”, no qual a absorção do hidrogênio no metal diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser chamada de inclusão exotérmica. No caso de inclusão exotérmica, a única reação com o hidrogênio é a formação de uma solução sólida, na qual a sua extensão depende da pressão e da temperatura do gás [Cotterill, 1960].

Komiya *et al.* [2005] mediram a permeabilidade ao hidrogênio do nióbio puro e

nióbio ligado utilizando corrente limite e verificou que a permeabilidade tem uma grande variação com a adição de alguns elementos de liga. Quando adicionado paládio ou zinco, a permeabilidade aumentava, já com molibdênio ou rutênio a mesma diminuía.

Ito *et al.* [2006] investigaram o comportamento da solução sólida de hidrogênio no nióbio e observaram que certas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza Vickers aumentam linearmente com a concentração de hidrogênio, o que mostra a maior fragilidade do metal com a presença de ligações Nb-H-Nb.

2.1.3. Influência do hidrogênio na potencial eletroquímico

Segundo Smirnov *et al.* [2002], a energia livre do hidrogênio em um interstício pode ser a soma das contribuições configuracional, oscilatória e eletrônica, conforme Equação 7.

$$f = F/N = f_{\text{conf}} + f_{\text{osc}} + f_e \quad (7)$$

onde

N = número de interstícios octaédricas

f_{conf} = contribuição configuracional

f_{osc} = contribuição oscilatória

f_e = contribuição eletrônica

A contribuição configuracional para a energia livre contém um modelo da interação do hidrogênio com o metal da matriz, proporcional a concentração de $c = N_H/N$, e ainda da interação entre os átomos de hidrogênio. Assim, o termo configuracional contribui para o potencial químico, como mostra a Equação 8:

$$\mu_{\text{conf}} = KT \ln \frac{c}{1-c} + G_H^{\text{conf}} + G_{HH}^{\text{conf}} c \quad (8)$$

onde

c = concentração local de hidrogênio definida pelo número de posições intersticiais as quais estão ocupadas;

G_H = energia de ligação do átomo de hidrogênio com a estrutura cristalina do metal, sem dissociação.

G_{HH} = energia de interação entre os átomos de energia dissolvidos

Sendo que a relação entre a energia livre e o potencial eletroquímico pode ser verificada na Equação 9.

$$\Delta G = -nFE \quad (9)$$

onde

ΔG = variação da energia livre

n = número de elétrons envolvidos no eletrodo

F = constante de Faraday $\sim 96500C$

E = potencial eletroquímico

2.2. CORROSÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A corrosão ataca todos os equipamentos em todas as etapas da produção de óleo e gás na indústria de petróleo. Das linhas de extração às plataformas de produção, da perfuração ao abandono do poço de produção, a corrosão é uma forte adversária para as altas tecnologias e pesquisas.

O oxigênio, o qual tem grande papel na corrosão, não está normalmente presente nas formações originais de produção, ele geralmente é introduzido no estágio de perfuração junto com fluidos ou lodos de perfuração. Lodos de perfuração podem

causar a corrosão não apenas dos equipamentos de perfuração, oleodutos como também os equipamentos de injeção do mesmo. A água e o dióxido de carbono (CO_2 - gás carbônico) produzidos ou injetados podem também causar corrosão severa nas linhas de produção. Os ácidos usados para reduzir formações causam danos em torno do poço, como por exemplo, a fragilização por hidrogênio causada pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S). Em conjunto a estas situações de corrosão, complicações em altas temperaturas, pressões e tensões que estão envolvidas na perfuração e na produção de petróleo, requerem uma atenção especial dos engenheiros de corrosão.

Pelo fato de ser quase impossível prevenir a corrosão, o controle da taxa de corrosão está se tornando a solução mais viável economicamente. Cada vez mais, pesquisadores estão envolvidos em estimar o custo da prevenção da corrosão e da vida útil das equipamentos [BRONDEL *et al.*, 1994].

2.2.1. Tipos de corrosão na indústria de petróleo

A corrosão encontrada nas operações de produção de petróleo envolve vários mecanismos, que estão englobados em três formas de corrosão: a corrosão eletroquímica, corrosão química e efeitos mecânicos.

a) Corrosão eletroquímica

Corrosão galvânica – ocorre sempre no contato entre dois materiais metálicos de reatividades diferentes instalados no mesmo meio. Surge uma diferença de potencial que acarreta o aparecimento de uma micropilha: o metal mais reativo passa a ser corroído (porção anódica) enquanto o metal mais nobre (porção catódica) passa a ser o local em que se dá a redução da substância oxidante [BRONDEL *et al.*, 1994]. Na Figura 3 pode ser observado um caso de corrosão galvânica resultante da fixação de partes de aço

inoxidável AISI 304 com fixadores de aço-carbono (anodo).



FIGURA 3 - CORROSÃO GALVÂNICA RESULTANTE DA FIXAÇÃO DE PARTES DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 COM FIXADORES DE AÇO-CARBONO (ANODO). [GENTIL, 2003].

Corrosão por fresta – no campo do petróleo, é muito comum ocorrer corrosão por frestas. Esta forma de corrosão localizada é encontrada, quase que exclusivamente, em sistemas na presença de oxigênio, e se torna mais intensa quando íons cloretos estão presentes. A corrosão é inicialmente uniforme por toda a área incluindo a fresta. A medida que a corrosão continua na fresta, ocorre uma queda de concentração de oxigênio no interior da mesma e a redução catódica do oxigênio pára, porém ocorre dissolução dos cátions metálicos no interior da fresta, produzindo excesso de cargas positivas na solução, com isso, ânions de cloretos migram para o interior da fresta para manter a neutralidade iônica, agindo como catalisadores o que faz acelerar a corrosão. Neste ponto, a corrosão por fresta é totalmente estabelecida e a reação anódica continua com os íons de ferro $[Fe^{+2}]$ migrando para a solução [BRONDEL *et al.*, 1994]. A Figura 4 representa um exemplo de corrosão por fresta em um aço inoxidável.



FIGURA 4 - EXEMPLO DE CORROSÃO POR FRESTA EM UM AÇO INOXIDÁVEL. [ABRACO, 2007]

Corrosão por pite – ocorre quando um pequeno defeito ou impureza na superfície podem iniciar um processo corrosivo. Como na corrosão por fresta, ocorre a formação de cargas positiva formando um pite na superfície do metal. Ânions de cloreto migram em direção ao pite, causando a dissolução do metal. Na Figura 5 é possível observar o aspecto de um tubo de aço-carbono que apresenta corrosão por pite.



FIGURA 5 - ASPECTO DE UM TUBO DE AÇO-CARBONO QUE APRESENTA CORROSÃO POR PITE [GENTIL, 2003].

b) Corrosão química

Sulfeto de hidrogênio – o sulfeto de hidrogênio (H_2S) quando dissolvido em água, se

torna um ácido forte, o qual é fonte de hidrogênio e muito corrosivo. Os produtos do processo corrosivo são sulfeto de ferro (FeS_x) e hidrogênio. O hidrogênio produzido pode causar processos de fragilização de hidrogênio, que será detalhado em capítulos posteriores deste trabalho [BRONDEL *et al.*, 1994]. Na Figura 6, é possível observar uma das formas de fragilização por hidrogênio em aço-carbono, o empolamento por hidrogênio, o qual causa bolhas na superfície do metal.

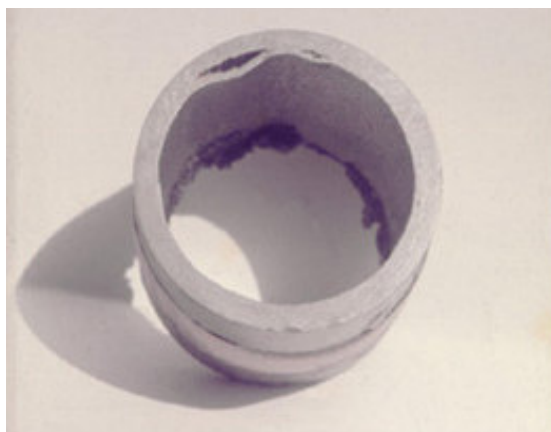


FIGURA 6 - TUBO DE AÇO-CARBONO COM EMPOLAMENTO POR HIDROGÊNIO, OCACIONADO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO (H_2S), E ÁGUA. [GENTIL, 2003]

Corrosão por gás carbônico (CO_2) – como o H_2S , o gás carbônico é um gás extremamente ácido e se torna corrosivo em presença de água, pois ocorre a formação de ácido carbônico (H_2CO_3). A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros. A formação irregular da camada de corrosão e sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO_2 . camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial até três vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo. Na Figura 7 pode ser observado o aspecto da corrosão causada pelo CO_2 em tubulações onde ocorre o movimento de fluidos.

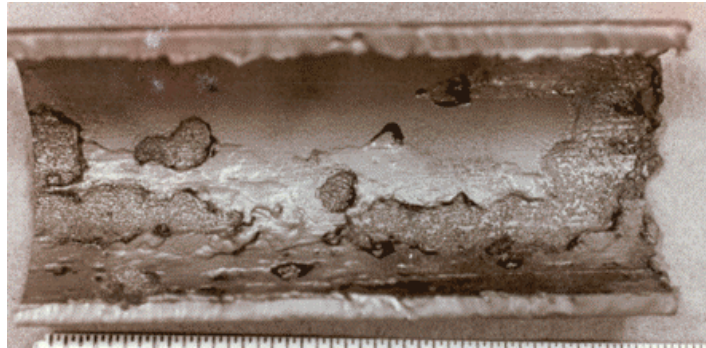


FIGURA 7 - ASPECTO DE DANOS CAUSADOS POR CO₂ EM TUBULAÇÕES ONDE OCORRE O MOVIMENTO DE FLUIDOS [GENTIL, 2003].

c) Efeitos mecânicos

Cavitação – este tipo de perda de material, frequentemente de grão em grão, é devido geralmente ao colapso ou implosão de pequenas bolhas ou cavidades do fluido em altas velocidades próximas as superfícies do metal. Deve-se notar que este processo se deve ao comportamento do líquido e não fenômenos envolvendo o metal. Este processo de cavitação é mais encontrado em bombas hidráulicas, hélices e turbinas [BRONDEL *et al.*, 1994]. Na Figura 8 é possível observar o aspecto de uma camisa de cilindro de motor a diesel que sofreu processo de cavitação.



FIGURA 8 - CAVITAÇÃO EM CAMISA DE CILINDRO DE MOTOR DIESEL [GENTIL, 2003].

Corrosão-erosão – este tipo de remoção ocorre pela ação abrasiva de partículas em altas velocidades. A erosão causa a destruição das camadas superficiais protetoras, o que pode facilmente levar ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, propiciando o processo de corrosão. A ação erosiva de um gás é aumentada pela presença de gotículas de líquido ou fragmentos sólidos, e a de líquidos pela presença de partículas sólidas. Ocorre mais intensamente nas indústrias de petróleo, em estrangulamentos ou em desvios de fluxos como cotovelos das tubulações [BRONDEL *et al.*, 1994]. Na Figura 9 é possível observar um caso de corrosão erosão na área de um flange.

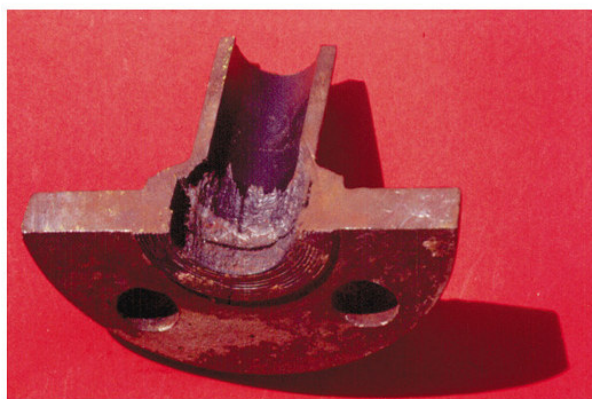


FIGURA 9 - CORROSÃO EROSÃO NA ÁREA DE UM FLANGE [GENTIL, 2003].

Corrosão por fadiga – esta falha é causada em um metal quando o mesmo é submetido a solicitações mecânicas cíclicas em meios corrosivos. Nos pontos de maior tensão, ocorre a danificação do filme protetor a corrosão permitindo que ocorra corrosão localizada. Eventualmente, isto pode conduzir a trincas as quais crescem pela ação conjunta dos esforços mecânicos e processos corrosivos (Figura 10). Este tipo de corrosão é muito comum em juntas soldadas, navios de perfuração, tubos de produção e em plataformas utilizadas no processamento do petróleo [BRONDEL *et al.*, 1994].



FIGURA 10 - CORROSÃO POR FADIGA EM JUNTA DE EXPANSÃO [GENTIL, 2003].

Corrosão sob tensão – é definida pela corrosão acelerada por tensão aplicada ao metal. Este tipo de corrosão se inicia por um pite ou entalhe, onde ocorrem a progressão de trincas geralmente intergranulares [BRONDEL *et al.*, 1994]. Uma característica deste tipo de falha é a presença de centenas de trincas superficiais longitudinais no seio da parede da tubulação que se juntam para formar defeitos superficiais longos [HARLE *et al.*, 1993]. A Figura 11 demonstra um tubo de aço inox AISI 304 que apresenta fratura devido a corrosão sob tensão.

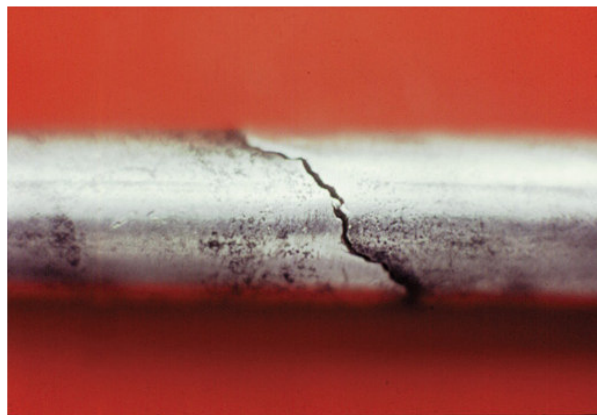


FIGURA 11 - CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE EM TUBO DE AÇO INOX AISI 304.
[GENTIL, 2003]

2.3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Uma característica notável do hidrogênio, a qual em grande parte é responsável pelo processo de fragilização, é a sua alta difusividade [JOHNSON, 1984], podendo ficar retido em forma de gás ou mesmo formando hidretos, os quais podem causar danos às propriedades mecânicas podendo até chegar a ruptura do material [HIRTH, 1984]. Para isso é importante se conhecer as prováveis fontes deste hidrogênio e as reações envolvidas, as teorias dos mecanismos que causam a fragilização e ainda os tipos de danos que ocorrem com maior frequência.

2.3.1. Fontes de hidrogênio

Um equipamento pode ser contaminado com hidrogênio em vários estágios da sua vida útil. Isto começa já no processo metalúrgico, como em processos de soldagem ou ainda outros processos a altas temperaturas, por causa da solubilidade do hidrogênio no metal fundido ser muito alta [WOODTLI, 1999].

As principais fontes são os processos eletroquímicos, como decapagem ácida, eletrodeposição e a aplicação exagerada de proteção catódica, nos quais o hidrogênio é gerado pela semi-reação catódica [ROBINSON *et al.*, 1990]. O hidrogênio que difunde pelo metal pode ser gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (H^+), por processos químicos que conduzam à formação de prótons, pela formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica. Estas condições são frequentemente encontradas nas correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica [CORREA, 1999]. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular (H_2) gerando tensões que provocam trincas

e corrosão [SILVA, 2000].

2.3.2. Reações de geração de hidrogênio

Nas indústrias de petróleo, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. A corrosão do aço em meios alcalinos em refinarias é representada pela seguinte seqüência:



Onde: H^0 = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;

H_m^0 = hidrogênio absorvido pelo aço.

O ferro é removido da superfície de aço e o sulfeto férrico é formado, constituindo-se assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. Eletroquimicamente, o HS^- é reduzido para hidrogênio atômico e sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y) é formado na superfície do metal. A evolução de hidrogênio gasoso, a partir de recombinação superficial de hidrogênio atômico, é retardada pela presença do íon sulfeto. Resultando no aumento da concentração superficial de hidrogênio atômico e possibilitando a absorção do hidrogênio pelo aço.

O hidrogênio atômico, H^0 , que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular (H_2) conforme [CORRTEC, 1991; SILVA, 2002]



Nestas condições, o hidrogênio atômico que penetra o aço pode ficar retido em inclusões ou descontinuidades, onde pode reagir formando hidrogênio molecular, de acordo com a Equação 13, gerando tensões que podem provocar trincas.

Outras substâncias também podem causar a difusão de hidrogênio, mas o H₂S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos.

Produtos de corrosão sólidos (Fe_xS_y) podem ser formados na superfície e retardar o processo corrosivo. A presença do íon CN⁻ impede a formação de filmes superficiais de FeS. A reação entre o CN⁻ e o FeS produz um complexo sobre a superfície o qual não retarda o processo corrosivo ou a absorção de hidrogênio [WILHELM *et al.*, 1992].



2.3.3. Mecanismo de fragilização

Muitos autores têm realizado revisões sobre os mecanismos de fragilização por hidrogênio e têm mostrado que não existe apenas um mecanismo que explica o fenômeno de degradação [HIRTH, 1984]. O processo de degradação ou fragilização por hidrogênio pode ocorrer de diferentes formas dentre elas o hidrogênio pode ficar preso em alguma descontinuidade, formação de moléculas de hidrogênio ou compostos de hidrogênio. [ZIELINSKI *et al.*, 2001].

O hidrogênio atômico pode encontrar uma descontinuidade no filme protetor e se difundir através dos contornos grão causando corrosão intergranular (Figura 12 (a)) , até que o mesmo encontre um espaço vazio ou uma descontinuidade na qual se combina com outro hidrogênio atômico, formando hidrogênio gasoso ou molecular (H₂), o qual devido ao maior raio atômico não se difunde através do metal ficando retido neste vazio,

causando, assim, aumento de sua concentração criando uma pressão interna podendo causar a propagação de trincas (Figura 12 (b)). Outra teoria supõe que a degradação pode ocorrer, em metais de transição, pela formação de hidretos na ponta de uma trinca, o qual devido a deformações, pode trincar e esta trinca se propaga até o metal da matriz, esse processo vai se repetindo até a ruptura total da peça (Figura 12 (c)) [HIRTH, 1984].

A teoria da decoesão considera aspectos microscópicos de interação entre o hidrogênio e a rede cristalina. O hidrogênio atômico absorvido pelo material pode causar a diminuição da força de coesão entre os átomos da rede cristalina, pois o mesmo se difunde no metal em direção às regiões sujeitas a esforços de triaxialidade máxima, até que a concentração crítica fosse atingida, acima da qual a separação dos planos cristalinos ocorreria com esforços menores que os usuais ((Figura 12 (d)) [TROIANO *et al.*,1960; ORIANI *et al.*,1972 in GUEDES,2003]).

Outra teoria seria a da interação do hidrogênio com as discordâncias, na qual o hidrogênio se movimenta junto com as discordâncias, pois estas modificam os processos de deformação plástica através da estabilização de microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. Durante a deformação plástica, as armadilhas fracas atuam como fontes secundárias de hidrogênio para as discordâncias, enquanto as armadilhas fortes aprisionam o hidrogênio, adquirindo alta concentração de hidrogênio, solicitando mecanicamente a matriz a sua volta, provocando a geração de discordâncias e, eventualmente a nucleação de trincas. [LOUTHAN *et al.*, 1972 in GUEDES, 2003]

Pelas teorias descritas pode-se observar não existe apenas um mecanismo para descrever este processo, mas pode ser possível que a fragilização ocorre devido ao conjunto de todas estas teorias.

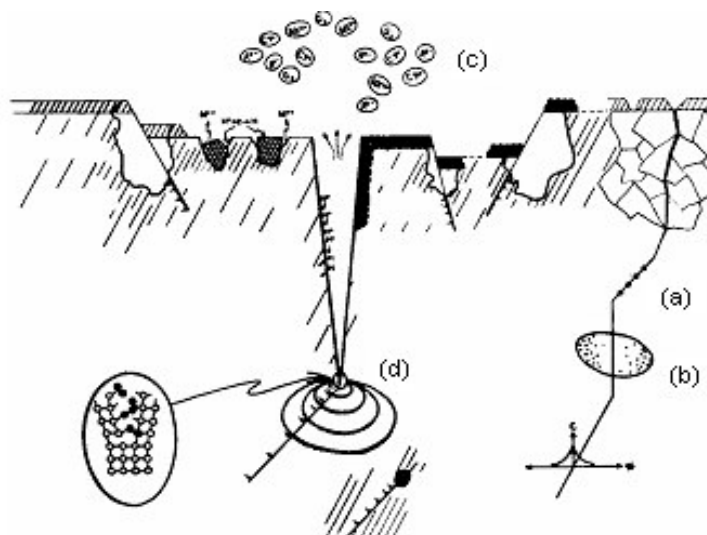


FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ALGUNS MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO (A) CORROSÃO INTERGRANULAR; (B) TEORIA DA PRESSÃO; (C) REAÇÃO CATÓDICA E (D) TEORIA DA DECOESÃO

2.3.4. Tipos de danos relacionados ao hidrogênio

Existem várias formas de ocorrer os danos por hidrogênio, dentre elas pode-se citar o empolamento (HB), trincas induzidas por sulfeto (SSC), trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e ainda trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão (SOHIC). Na Figura 13 é possível observar, de forma esquemática, os tipos de danos por hidrogênio.

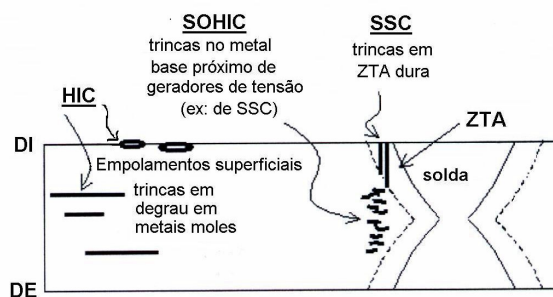


FIGURA 13 - TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO. SOHIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO E ORIENTADAS SOB TENSÃO; HIC - TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO; SSC - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETOS; ZTA – ZONAS TERMICAMENTE AFETADAS [AL-ANEZI, 1999 IN SILVA,2002]

2.3.4.1. Empolamento (Hydrogen blistering – HB)

Neste tipo de dano por hidrogênio, devido ao seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico (H^0) se difunde através do metal, até o mesmo encontrar um vazio, ou uma descontinuidade, onde o mesmo pode se combinar com outro H^0 formando o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio (H_2), o qual devido ao seu tamanho, não consegue se difundir em alguns metais [CARTER, 2001] aumentando a sua concentração neste local, o que vai aumentar a pressão causando tensões que levar a formação de bolhas até chegar a geração de trincas, como mostra a Figura 14.



FIGURA 14 - BOLHAS SUPERFICIAIS NA SUPERFÍCIE DE UM AÇO-CARBONO CAUSADA POR EMPOLAMENTO [GENTIL, 2003]

2.3.4.2. Trincas induzidas por hidrogênio (hydrogen induced cracking - HIC)

As trincas induzidas por hidrogênio é uma das mais prováveis conseqüências de aprisionamento de hidrogênio. Este dano é a deterioração local causada pelo carregamento catódico, sobre severas condições e sem aplicação de tensões externas [GIBALA, 1984].

Esta forma de trincamento é paralela à superfície da chapa de aço, é causada

pela acumulação de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do aço. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue atravessar o aço, e à medida que a concentração de hidrogênio aumenta, a pressão no interior das descontinuidades também cresce [MERRICK, 1989], conforme demonstra a Figura 15.



FIGURA 15 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURA METÁLICA

2.3.4.3. Trinca induzida por hidrogênio orientadas por tensão (stress oriented hydrogen induced craking – SOHIC)

É caracterizada pela formação de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão aplicada, como se observa a Figura 16. Essas fissuras podem ligar-se, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede. Esse tipo de trincamento pode ocorrer se o aço estiver submetido a uma tensão maior que 30% do seu módulo de resistência [MERRICK, 1989].

É uma forma especial de HIC e empoçamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca HIC maior [STRONG, 1991], como mostra a Figura 16.

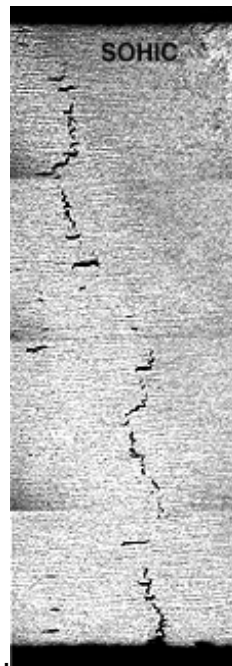


FIGURA 16 - TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO ORIENTADAS POR TENSÃO EM UMA ESTRUTURA METÁLICA

2.3.4.4. Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide stress cracking – SSC)

As trincas induzidas por sulfeto em aços são muito comuns em indústrias de gás e petróleo, devido a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que podem causar falhas nas tubulações de aço [HUANG, 1995].

O hidrogênio atômico (H^0) concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura. Estas trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície, sendo que em aços de baixa resistência as trincas são transgranulares e em aços de alta resistência ocorrem trincas intergranulares [STRONG, 1991].

Na Figura 17 é mostrado um caso onde ocorreu a ruptura total da peça devido a corrosão por H_2S associada a aplicação de tensões.

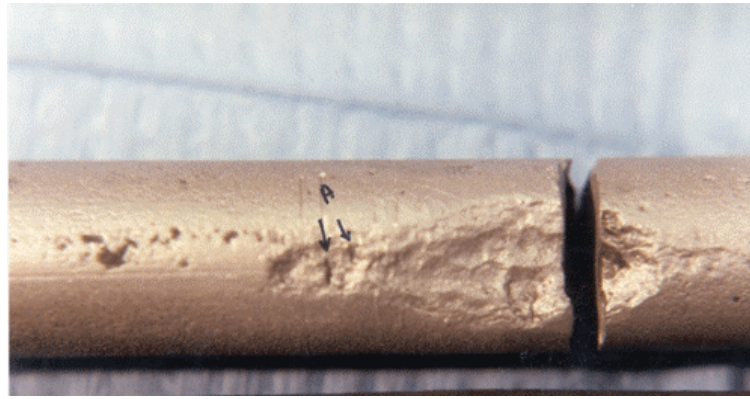


FIGURA 17 - TRINCAS INDUZIDAS POR SULFETO PODEM OCORRER QUANDO A CORROSÃO POR H_2S É ACELERADA POR TENSÕES

2.4. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

2.4.1. Fatores que influenciam a permeação de hidrogênio

A suscetibilidade dos metais a permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos estão a presença de elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já os fatores ambientais pode-se citar a presença de H_2S e CO_2 , a temperatura, pH do meio e a presença de íons agressivos como o Cl^- [ELBOUJDAINI *et al.*,1994; MORRIS *et al.*, 1995].

2.4.1.1. Fatores metalúrgicos

Parvathavarthini *et al* [1998] analisaram a influência da microestrutura na permeabilidade, difusividade e solubilidade do hidrogênio em aço ferrítico 9%Cr - 1%Mo, o qual tem sido muito utilizado na indústria de petróleo. Os resultados obtidos sugeriram

que os defeitos agiam como armadilhas para o hidrogênio. A estrutura martensítica obtida em têmpera em água oferece uma resistência máxima de permeação do hidrogênio e alta solubilidade do hidrogênio devido a sua complexa microestrutura.

Brass *et al.*, [1995] avaliaram a influência da quantidade de contornos de grau. Segundo ele, a permeação do hidrogênio ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. Ele analisou amostras com alta pureza de níquel com tamanhos de grão de 25 e 150 μm e um níquel monocristalino. A temperatura ambiente, foi observado que a permeabilidade do hidrogênio era maior na amostra de menor tamanho de grão, o que se verifica a influência da densidade de contornos de grão, ou seja, quanto maior a densidade de grãos, maior a quantidade de caminhos preferenciais para a permeação do hidrogênio.

2.4.1.2. Fatores ambientais

Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do H_2S e do CO_2 , diferentes resultados foram obtidos nos estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de H_2S . Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de H_2S e CO_2 , sendo menor o efeito deste último. E, por fim, baixa pressão parcial de H_2S e alta pressão parcial de CO_2 resultou em altas taxas de permeação. A altas $p_{\text{H}_2\text{S}}$, filmes estáveis de sulfeto formaram-se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da $p_{\text{H}_2\text{S}}$ e pH na faixa de 8 a 10.

Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta

maior influência nas taxas de permeação em presença de H₂S [NACE, 1994 in SILVA, 2002].

2.4.2. Aspecto eletroquímico

Holleck e Flanagan (1969) (epud Yang *et al.*, 1995), verificaram que a densidade de corrente de evolução de hidrogênio em eletrodos de Pd e Au-Pd era uma função da concentração de hidrogênio na matriz metálica. Porém, a idéia não foi totalmente desenvolvida para obter um modelo que fosse condizente com os resultados experimentais. Posteriormente, Yayama *et al.* [1986] [in Yang *et al.*, 1995] realizaram experimentos semelhantes, utilizaram uma matriz cristalina de TiMn_{1,5} e propuseram um modelo simples para descrever a dependência do potencial de equilíbrio (E_e) e da densidade de corrente (I_0) com o conteúdo de hidrogênio. Neste estudo foi verificado, para pequenas concentrações de hidrogênio, uma relação linear simples entre $\ln C$ e o potencial de equilíbrio e a densidade de corrente.

O processo de oxidação de hidrogênio ocorre em três etapas: a difusão do hidrogênio a partir da matriz para a superfície, transferência através da superfície e oxidação do hidrogênio. Na ausência de uma corrente externa, estas três etapas atingem um estado de equilíbrio no qual todas as velocidades devem ser iguais.

Este processo global pode ser descrito pelas equações a seguir. A Equação 15 representa a transferência do H de um estado absorvido para um estado adsorvido sobre a superfície metálica.



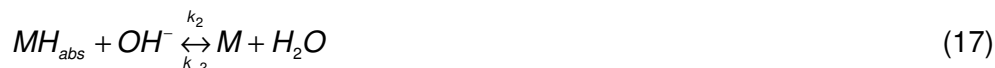
onde: H_{abs} = hidrogênio absorvido na matriz metálica;

k_1 = constante de reação/transferência para o estado adsorvido;

k_{-1} = constante de reação/transferência para o estado absorvido;

H_{ads} = hidrogênio adsorvido na matriz metálica.

A oxidação eletroquímica do H_{abs} na superfície do eletrodo, em soluções alcalinas, pode ser formulada por:



onde : k_2 = constante cinética para reação de oxidação do hidrogênio;

k_{-2} = constante cinética para reação de redução do hidrogênio.

Para o caso onde as interações entre H_{abs} - H_{abs} e H_{ads} - H_{ads} adjacentes podem ser desconsideradas e, considerando as reações acima como sendo de primeira ordem, temos:

$$E_e = E_e^0 - b \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \quad (18)$$

onde

$$E_e = -b \cdot \ln\left(K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{a_{OH^-}}{a_{H_2O}}\right) \quad (19)$$

onde:

$$b = \frac{R \cdot T}{F},$$

E_e = potencial de equilíbrio, V;

E_e^0 = potencial reversível de evolução de hidrogênio, V;

C = concentração de hidrogênio na matriz, átomos de H^0 por volume;

C_0 = concentração máxima de armazenagem de hidrogênio na matriz, átomos de H^0 por volume;

R = constante universal dos gases, 0082 atm.l /mol.K

T = temperatura, K;

F = constante de Faraday, ≈ 96.500 C;

K_1 = constante de equilíbrio

K_2 = constante de equilíbrio

a_{OH^-} = atividade do OH^- ;

a_{H_2O} = atividade da H_2O .

Esta expressão relaciona a concentração de hidrogênio na matriz com o potencial de equilíbrio (E_e). Para pequenas concentrações de hidrogênio, a Equação 18 pode ser simplificada para:

$$E_e = E_e^0 - b \cdot \ln C \quad (20)$$

Estas expressões são válidas apenas se existir uma única fase na faixa de concentrações considerada e para matrizes metálicas onde, para uma única fase, existe apenas uma única energia de absorção para o H^0 no metal.

Para o caso onde as interações $H_{abs}-H_{abs}$ e $H_{ads}-H_{ads}$ adjacentes não podem ser desconsideradas, os valores de k_1 , k_2 e k_{-1} , devem ser substituídos, respectivamente por:

$$k_1' = k_1 \cdot \exp\left(\frac{\gamma \cdot C}{R \cdot T \cdot C_0}\right), \quad k_{-1}' = k_{-1} \cdot \exp\left(\frac{\gamma_s \cdot \theta}{R \cdot T}\right), \quad k_2' = k_2 \cdot \exp\left(\frac{\gamma_s}{R \cdot T}\right) \quad (21)$$

onde: γ = coeficiente de interação entre $H_{abs}-H_{abs}$ adjacentes;

γ_s = coeficiente de interação entre $H_{ads}-H_{ads}$ adjacentes;

θ = cobertura superficial de equilíbrio por hidrogênio adsorvido.

De modo que a Equação 19, torna-se:

$$E_e = E_e^0 - \frac{\gamma \cdot C}{F \cdot C_0} - b \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \quad (22)$$

2.5. DERECCÃO DE HIDROGÊNIO PERMEADO

A fragilização por hidrogênio pode ser considerada como um dos mais perigosos fenômenos que afetam as propriedades mecânicas dos metais, capazes de produzir uma perda de ductilidade e fraturas, sem nenhum esforço mecânico aplicado. Este fenômeno não é compreendido completamente e a detecção da fragilização por hidrogênio, em detalhes, parece ser um dos aspectos mais difíceis do problema.

Um grande esforço tem sido feito no momento para obter um sensor de hidrogênio com tempo de resposta curto, de fácil instalação, com pouca manutenção, e que forneça resultados precisos e exatos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível, uma vez que o processo de deterioração que ocorre em plantas de processamento contínuo necessita de uma ação corretiva rápida.

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos até agora pode ser classificados em 4 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos, e sensores de células combustíveis, os quais serão descritos a seguir [CORREA, 1999].

2.5.1. Sensores eletroquímicos

Dois tipos principais de sensores eletroquímicos estão disponíveis, os sensores amperométricos e os sensores potenciométricos. Os sensores são acoplados na superfície externa da tubulação para monitorar o hidrogênio no aço.

O sensor amperométrico mede o fluxo equivalente de hidrogênio através do aço, no qual a concentração na superfície de entrada do aço pode ser estimada. [DEVANATHAN *et al.*, 1963; HAY, 1988 in MORRIS *et al.*, 1995]. O sensor

potenciométrico mede a pressão equivalente do hidrogênio ($p_{H_2(eq)}$) no aço [MORRIS *et al.*, 1989 in MORRIS *et al.*, 1995]

O sensor amperométrico foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski, no qual uma membrana metálica é carregada com hidrogênio em uma de suas superfícies em concentração constante. As condições da célula são impostas de forma que a concentração de hidrogênio no outro lado da membrana metálica seja igual a zero. O fluxo de hidrogênio atômico através da membrana metálica é imediatamente oxidado em hidrogênio iônico, e medindo a densidade de corrente equivalente ao fluxo de hidrogênio atômico [MORRIS *et al.*, 1995].

O sensores potenciométrico desenvolvido por Fray e Morris pode ser representado por:

H,Pt | Nafion | Referência

no qual, H,Pt representa hidrogênio (gás puro ou em solução sólida) em equilíbrio com platina (Pt). Nafion é um ácido perfluorosulfônico, e o eletrodo de referência é composto de uma mistura de sulfatos hidratados de Fe(II) e Fe(III). Morris e Wan, baseados na Equação de Nernst, desenvolveram uma expressão para demonstrar a diferença de potencial no sensor:

$$E_1 = E_I^{01} - \frac{R.T}{F} \cdot \ln a_H = E_I^{02} - \frac{R.T}{F} \cdot \ln P_{H_2(eq)} \quad (23)$$

no qual, E^{01} e E^{02} são os potenciais padrão, e a_H e $P_{H_2(eq)}$ são a atividade ao hidrogênio do metal e a pressão equivalente, respectivamente [MORRIS, 1994 e 1995].

O sensor bimetálico proposto por Corrêa [1999] consiste num sensor que utiliza alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os

largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico (H^0) através desta junção. A montagem é feita de tal forma que o par sensor esteja sujeito à permeação de hidrogênio e o de referência, não. A passagem de hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares sensor e de referência, como mostra a Figura 18 são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado [MAUL *et al.*, 2001].

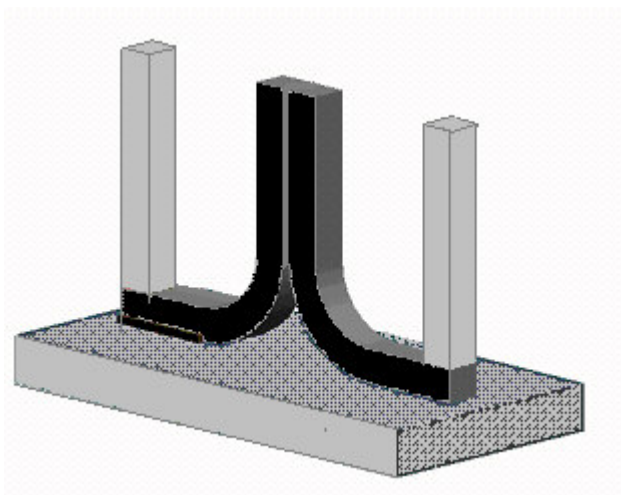


FIGURA 18 - SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA [MAUL *ET AL.*, 2001].

Um sensor eletroquímico para monitorar o fluxo de hidrogênio em metais, para uso em temperaturas ambientes, foi proposto por Ke *at al.* [2001]. Neste sensor, um eletrodo poroso foi utilizado como eletrodo auxiliar, e uma camada de níquel eletrodepositada sobre o metal a ser monitorado como o eletrodo de trabalho para a oxidação do hidrogênio atômico a ser permeado no metal. Ele utilizou da técnica de saltos de densidades de corrente para observar a variação da resposta do sensor. Com isso pode observar que o aumento da densidade de corrente ocorria um aumento na

magnitude do sinal do sensor, que seria um indício da variação concentração de hidrogênio.

2.5.2. Sensores de pressão

Sensores de pressão estão baseados em medir a pressão gerada por hidrogênio gasoso (H_2) formado pela recombinação entre átomos de hidrogênio (H^0), quando estes átomos atravessam a superfície permeada pelo hidrogênio, ou as paredes de um tubo de reacional inserido no meio gerador de hidrogênio [NACE, 1984; THOMASON, 1984; BROWN, 1984]. Estes sensores podem ser de 2 tipos [CORRTEC, 1991; CORREA, 1999], sensores por inserção e sensores externos.

O sensor por inserção é feito de um tubo de aço-carbono (tubo reacional) de paredes finas que tem uma de suas extremidades fechada, enquanto a outra extremidade está conectada a um medidor de pressão, sendo este sensor inserido no meio gerador de hidrogênio. Na Figura 19, é apresentado um sensor de pressão por inserção típico, o qual possui um medidor de pressão, tipicamente um manômetro, uma conexão, um corpo externo e um tubo reacional inserido no meio gerador de hidrogênio. Hidrogênio atômico (H^0) é formado por reações de corrosão na parede externa do tubo reacional, atravessam esta parede e então se transformam em hidrogênio molecular gasoso (H_2) [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

O hidrogênio molecular gasoso possui um volume molecular maior que H^0 , de modo que não podem retornar ao meio gerador de hidrogênio, acumulando-se dentro do tubo e elevando a pressão interna, a qual é medida pelo medidor de pressão [CORREA, 1999]. Este tipo de sensor permite checar a eficiência de inibidores de corrosão baseado na supressão da formação de hidrogênio no meio, ocorrendo a estabilização da pressão quando um inibidor está atuando. Estes sensores não possuem um tempo de resposta rápido (podendo levar até mesmo um mês para atingir níveis de pressão mensuráveis),

nem grande sensibilidade, e podem, devido a estas limitações, indicar a presença de um processo corrosivo quando o mesmo já está irreparavelmente avançado [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

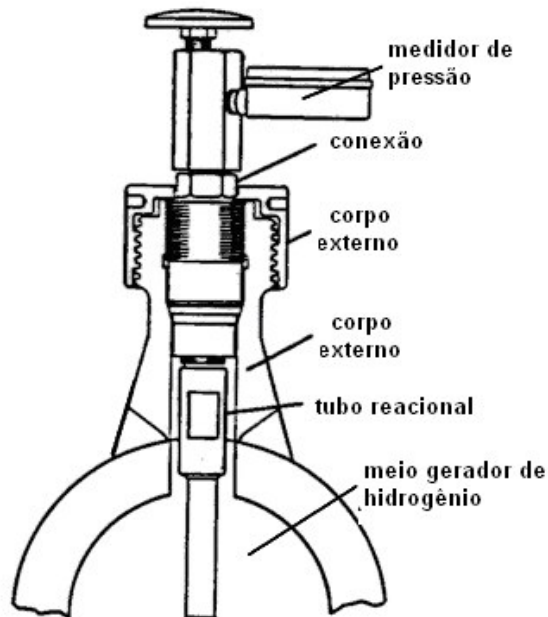


FIGURA 19 - SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO [CORREA,1999]

O sensor de pressão externo trabalha de forma semelhante ao descrito anteriormente, mas o sensor é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa da superfície sujeita à corrosão e o sensor, onde o hidrogênio molecular (H_2) se acumula, gerando um aumento da pressão, da mesma forma que acontece em sensores de pressão por inserção. Na Figura 20, observa-se um sensor de pressão externo típico, com uma junção externa, um conjunto manômetro-termômetro, uma câmara pressurizável, sendo este conjunto preso diretamente à superfície sob fragilização por hidrogênio. Este sensor tem a vantagem, sobre o do tipo por inserção, que o mesmo pode ser montado externamente à superfície sujeita à corrosão, sem interferência no processo industrial, mas ele ainda apresenta todas as outras desvantagens. Seu tempo de resposta é ainda menor, devido à maior espessura das

paredes sujeitas à corrosão, quando comparadas com as espessuras da parede do tubo reacional dos sensores do tipo por inserção [CORREA, 1999; CORRTEC, 1991].

A Figura 21 demonstra um sensor de pressão externo preso ao tubo sob monitoração através de braçadeiras

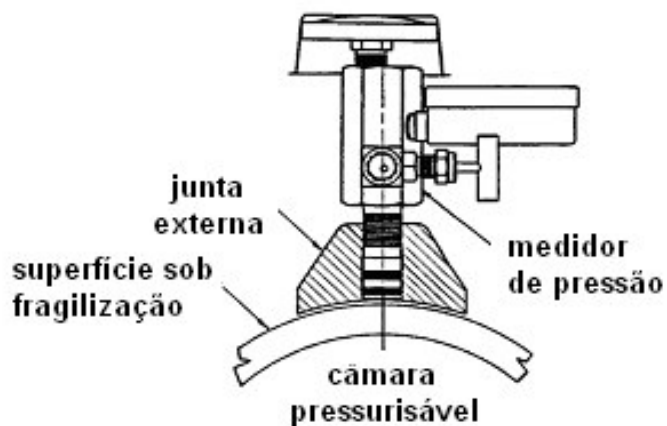


FIGURA 20 - SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS [CORREA,1999]

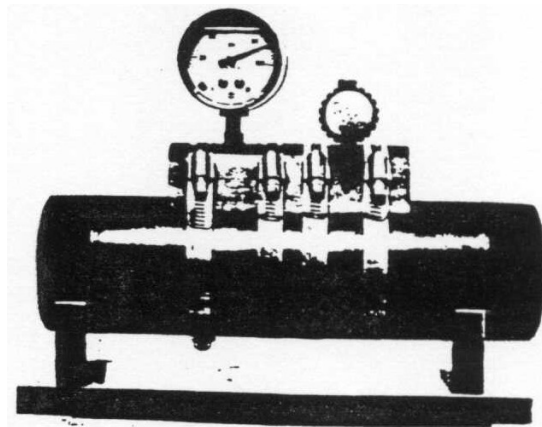


FIGURA 21 - VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS [CORREA,1999]

2.5.3. Sensores de vácuo

Estes sensores são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio e sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo [THOMASON, 1984;

NACE, 1984; WARREN, 1987; CORREA, 1999]. Eles podem ser instalados externamente à superfície sob corrosão, como também inseridas no meio corrosivo e, tem sido grandemente melhorados ultimamente, tendo, com relação aos sensores de pressão, a vantagem de uma maior sensibilidade [CORREA, 1999].

. Sensores de vácuo modernos trabalham com a cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Pa, de modo que eles podem medir quantidades de hidrogênio menores que 10^{-9} g. Apesar de sua grande sensibilidade, os sensores de vácuo são indicados somente para trabalhos de laboratório ou em unidades industriais com um ambiente muito controlado, como por exemplo em plantas nucleares. As limitações deste tipo de sensores é o custo elevado dos equipamentos periféricos, eletrônicos e instrumentação necessários à sua construção e a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo [CORREA, 1999; CORRETEC, 1991].

2.5.4. Sensores de células combustíveis

Este tipo de sensor, recentemente desenvolvido, e objeto de uma patente nos EUA [USNN 09/119.088, de YÉPEZ & VERA], faz uso do princípio de uma célula combustível onde existe geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado pelo meio corrosivo reage com ar formando água [APPLEBY, 1987; YÉPEZ & VERA, 1999; CORREA, 1999]. O hidrogênio atravessa a superfície sob corrosão (ânodo) na forma sua atômica (H^0), é transformado em hidrogênio iônico (H^+) quando entra em contato com um eletrólito, de acordo com a Equação 24. O eletrólito utilizado pode ser de diversos tipos, de acordo com a temperatura de operação, como por exemplo: polímeros condutores sólidos, geis, bicarbonato de sódio ou cerâmicas condutoras de prótons.



O hidrogênio presente no eletrólito reage posteriormente com oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície [YÉPEZ & VERA, 1999; CORREA, 1999].

A reação de detecção de uma célula combustível é representada por:



Esta reação acontece em um cátodo poroso, projetado para maximizar o transporte de reagentes, neste caso, do oxigênio do ar, até sítios eletroquimicamente ativos, por exemplo, partículas de platina dispersas na matriz porosa [USNN 09/119.088, de YÉPEZ & VERA].

Uma representação genérica de um sensor deste tipo, utilizando como eletrólito sólido uma membrana catiônica de ácido sulfônico perfluorada é apresentado na Figura 22, onde se observa a superfície sujeita a corrosão e cujo fluxo de hidrogênio se deseja medir, a qual corresponde ao ânodo de célula combustível, o ponto de admissão de hidrogênio, o eletrólito tipo membrana-sólida, o eletrólito poroso, o qual retira oxigênio do ar e corresponde ao cátodo da célula combustível, e o coletor de corrente que é conectado, assim como o material sob corrosão, a um microamperímetro para medição da corrente elétrica que é proporcional ao fluxo de hidrogênio. Para obter o maior transporte possível de oxigênio do ar, o cátodo é feito de grafite prensado com partículas de platina com uma grande superfície de contato, o que torna este sensor caro [YÉPEZ & VERA, 1999]. Além disso, sua construção mecânica é relativamente complexa, aumentando os custos de produção em série deste modelo. Este tipo de sensor não elimina as desvantagens dos sensores eletroquímicos, ainda necessitando de um conjunto eletrônico externo, com um aumento do tempo de resposta e instrumentos de

medida complexos e caros [CORRTEC, 1991; YÉPEZ & VERA, 1999; CORREA,1999].

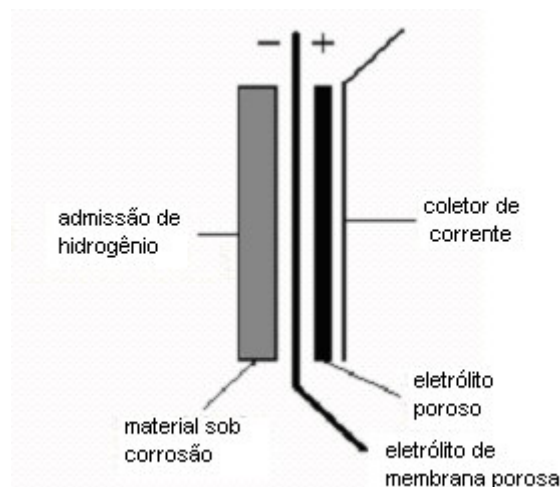


FIGURA 22 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SENSOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL
[YÉPEZ & VERA, 1999]

Este sensor têm sido adaptado para trabalhar a temperaturas elevadas, pois podem ser construídos em materiais cerâmicos e não necessitam de eletrólitos líquidos [NISHIMURA, 1996]. Os tipos mais promissores de óxidos condutores são alguns tipos de óxidos complexos prótons-condutores [FUKATSU *et al.*, 1995], conhecidos como óxidos do tipo perovskita [YANG,1996].

2.5.5. Sensor proposto

No sensor proposto será avaliado a variação do potencial eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) que estará em contato metalúrgico com o material que sofrerá a oxidação. Como já observado anteriormente, o nióbio faz parte do grupo dos metais válvula, os quais apresentam a formação de óxidos estáveis, compactos e que se formam ao ar com difícil dissolução. Assim, se explica o potencial para utilização deste metal com sensor. Considera-se que alterações observadas em seu potencial será decorrente da interação do hidrogênio com o metal. Além de ser um metal

válvula, o nióbio apresenta alta permeabilidade ao hidrogênio e ainda alta resistência a corrosão que são características favoráveis para esta aplicação.

O hidrogênio gerado no processo corrosivo permeia no material e atinge o sistema Nb/Nb₂O₅, o qual sofrerá alteração no seu potencial eletroquímico demonstrando que o sistema apresenta atividade ao hidrogênio.

Este sensor deverá apresentar baixo tempo de resposta, podendo ser instalado em tubulações e equipamentos para monitoramento *on line* da permeação do hidrogênio gerado. Além disso, poderá se obter um processo para medir o fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato (fabricação) e de instalação simples.

Na FIGURA 23 pode-se observar um modelo esquemático do sensor. Ele será formado de um material sensor (Nb/Nb₂O₅), de Nafion, um polímero condutor iônico, como eletrólito, e de um referência que poderá ser usado a platina.

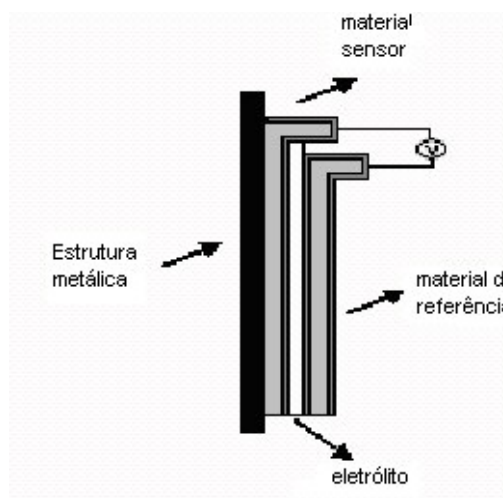


FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SENSOR PROPOSTO INSTALADO NA ESTRUTURA EXPOSTA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DEMONSTRANDO O MATERIAL SENSOR (NB/NB₂O₅), MATERIAL DE REFERÊNCIA (PLATINA) E O ELETRÓLITO (NAFION).

Para a confecção deste sensor ainda será necessário alguns testes, como avaliar a difusividade do hidrogênio no sistema nióbio/pentóxido de nióbio, obter uma melhor compreensão do mecanismo de interação do hidrogênio no sistema.

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Célula eletroquímica e eletrodos

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 100ml de solução. A tampa possuía cinco orifícios, onde três deles eram destinados aos eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e ao contra eletrodo (CE) e os outros dois para o borbulhador de gás nitrogênio e saída de gás (Figura 24).



FIGURA 24 - FOTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA COM UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{KCl}_{\text{sat.}}$, construído em nosso próprio laboratório (Figura 25). Constitui-se de

um tubo de vidro de 5mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de Hg_2Cl_2 , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa foi feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com uma junta esmerilhada 14/20 em outro tubo com uma das extremidades acabada por uma placa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado.

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo era um fio de platina em espiral com área suficientemente grande, onde era ajustada exatamente sob o eletrodo de trabalho, para as medidas de impedância eletroquímica (Figura 25).

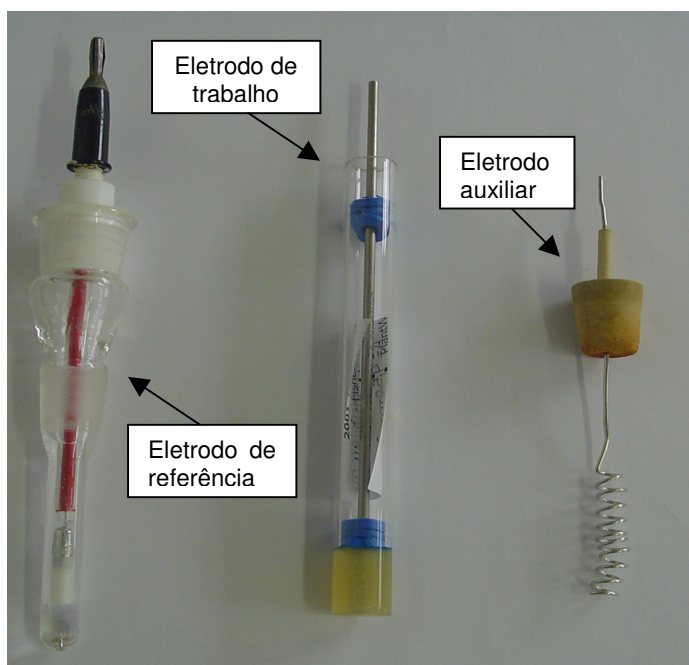


FIGURA 25 - FOTO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA, DE TRABALHO E O AUXILIAR UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.

O eletrodo de trabalho foi construído a partir de um tarugo de nióbio metálico (99,98% de pureza) da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) o qual foi embutido em um tubo de vidro de diâmetro maior, com resina epóxi de cura lenta,

Araldite. Para o embutimento do eletrodo, primeiramente centralizou-se o tarugo de nióbio dentro do tubo de vidro com o auxílio de discos de EVA com diâmetros iguais aos do diâmetro interno do tubo, em seguida preencheu-se o espaço entre o metal e o vidro com resina epóxi de cura lenta (bem homogeneizada) até uma altura de aproximadamente 3cm, mantendo-se o tubo de vidro na posição vertical pra facilitar a saída das bolhas de ar aprisionado na resina, deixando-o nesta posição por quatro dias para que ocorresse a cura da resina (Figura 25).

Após o tempo de cura, fez-se o polimento do eletrodo de trabalho em politriz, expondo-se assim uma superfície plana do tarugo metálico. A área geométrica do eletrodo de nióbio foi calculada como $8,03\text{mm}^2$.

3.1.2. Eletrólito

A solução utilizada em todo o trabalho foi NaOH 0,1M, mantida numa temperatura de 25°C , com um pH em torno de 13, no qual o metal em estudo apresenta certa estabilidade termodinâmica.

3.1.3. Equipamentos

As medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometrias e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Voltalab, modelo 301HGZ, interfaciado com um micro-computador para a aquisição dos dados.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram feitas empregando um espectromicroscópio de superfícies da VG Microtech, modelo Multilab ESCA3000 ultra-alto vácuo ($7 \times 10^{-10}\text{Pa}$).

3.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

3.2.1. Voltametria cíclica

De todos os métodos disponíveis para estudar processos em eletrodos, a voltametria cíclica é dos mais utilizado. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo variando continuamente com o tempo e em um potencial pré-determinado o sentido da varredura é invertido [BRETT & OLIVEIRA BRETT, 1993]. A perturbação realizada no sistema pela aplicação de potencial é caracterizada pela curva da Figura 26 [WANG, 2001]. Isto resulta na ocorrência de reações da oxidação ou da redução de espécies eletroativas na solução, possivelmente a adsorção de espécies de acordo com o potencial, e em uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação da espécie atual na solução e para a análise semiquantitativa da taxa de reação [BRETT & OLIVEIRA BRETT, 1993].

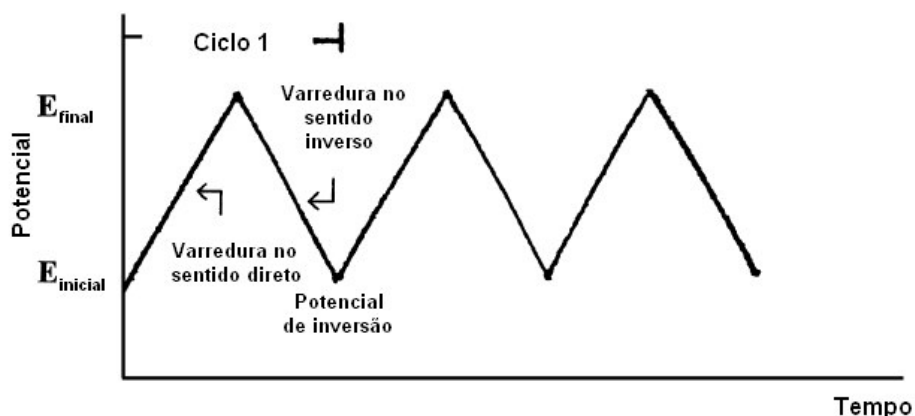


FIGURA 26 - PERTURBAÇÃO EM UM EXPERIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referencia, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo

de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta corrente vs potencial é denominada voltamograma. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura.

A Figura 27 ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura [WANG, 2001].

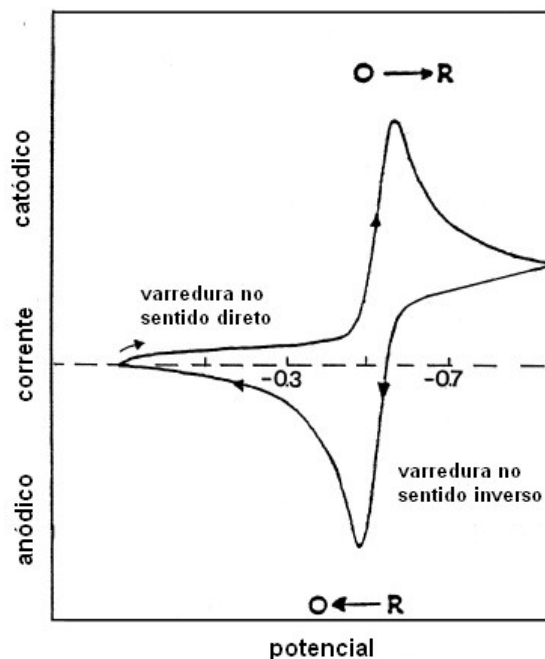


FIGURA 27 - VOLTAMOGRAMA TÍPICO PARA UM PAR REDOX REVERSÍVEL $O + NE^- \leftrightarrow R$

Neste trabalho foi utilizada voltametria cíclica como testes preliminares para observar a faixa de densidade de corrente e de potencial em que ocorria geração de hidrogênio e ainda para se observar a ocorrência de formação dos óxidos sobre a superfície do metal. A velocidade de varredura utilizada foi de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em diferentes faixas de potenciais.

3.2.2. Potencial de circuito aberto

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [MARINO, 2001].

Neste estudo foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto durante 90min em cada experimento para se observar o potencial de equilíbrio do nióbio e o tempo para atingir o mesmo.

3.2.3. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é a técnica eletroquímica em que se aplica uma corrente controlada, utilizando um galvanostato, entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo por um determinado tempo e se obtêm os valores de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Existem diferentes formas de controle de corrente como mostra a Figura 28 [BARD, 1980].

Para uma reação simples, descrita pela Equação 23, uma cronopotenciometria pode ser descrita pela curva da Figura 29.



Com a aplicação de uma corrente ocorre uma brusca queda no potencial devido a mudança da capacitância da dupla camada, ocorrendo a redução de O à R. Em seguida ocorre uma queda mais lenta de potencial, determinada pela Equação de Nernst,

até com que a concentração de O na superfície chegue a zero. Assim, o fluxo de O não é suficiente para manter a corrente aplicada, então o potencial do eletrodo tem uma queda brusca novamente [GREEF, 1985].

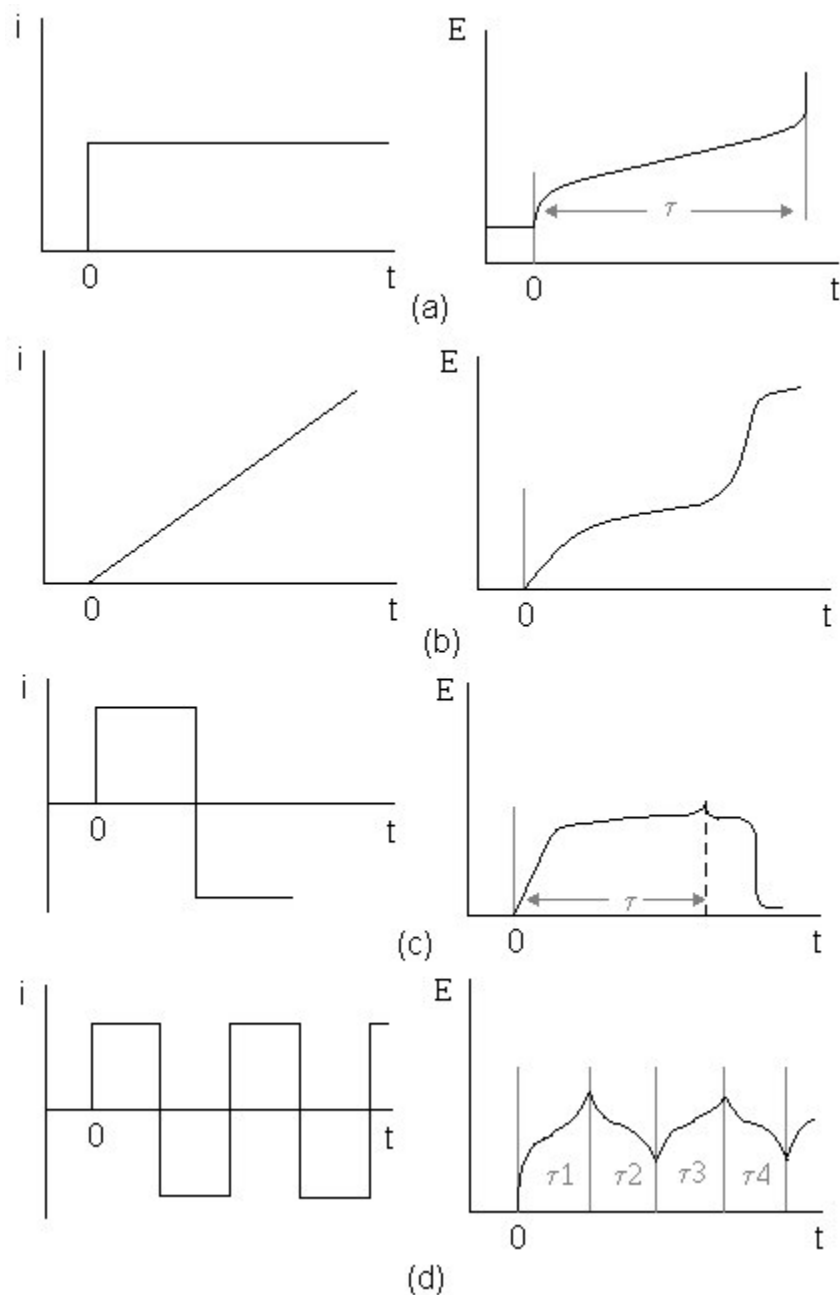


FIGURA 28 - DIFERENTES TIPOS DE TÉCNICAS DE CONTROLE DE CORRENTE (A) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE CONSTANTE, (B) CRONOPOTENCIOMETRIA DE AUMENTO LINEAR DE CORRENTE, (C) CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE REVERSA E (D) CRONOPOTENCIOMETRIA CÍCLICA [BARD, 1980]

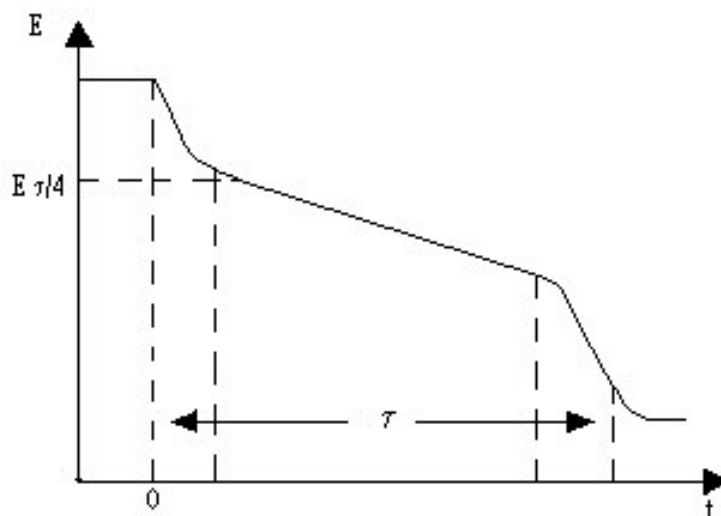


FIGURA 29 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA UMA CRONOPOTENCIOMETRIA DE UM SISTEMA [GREEF, 1985].

Para este trabalho, a técnica de cronopotenciometria foi realizada com diferentes densidades de correntes catódicas e em diferentes tempos de duração para verificar a geração de hidrogênio. As densidades de corrente utilizadas foram de 40, 60 e 80mA/cm² em tempos de 10, 20 e 30min para as três condições de densidades de corrente.

3.2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica

O método onde se aplica um potencial em corrente alternada com diferentes valores de freqüência é conhecido por método de impedância eletroquímica ou como espectroscopia de impedância eletroquímica. Este método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, sendo entre elas:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica

podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização, os coeficientes de Tafel têm que ser determinados por outros métodos [WOLYNEC,2003].

A teoria da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada que descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência.

Pela Lei de Ohm (Equação 24), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que um resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons no circuito.

$$E = I R \quad (24)$$

Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a Equação 25:

$$E = I Z \quad (25)$$

Na Equação 25, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um sistema equivalente a resistência no sistema corrente alternada. A impedância, similar a resistência, também é medida em ohms (Ω). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também impedem o fluxo de elétrons no circuito.

Em uma célula eletroquímica, cinética do eletrodo, reações químicas e a difusão da solução impedem o fluxo de elétrons, e podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

A Figura 30 mostra um gráfico típico de uma onda de potencial (E) aplicado e a corrente elétrica de um circuito de corrente alternada (ac) (I). Nota-se que as duas curvas são diferentes não só em amplitude mas também estão variando com o tempo, ou seja, estão defasadas.

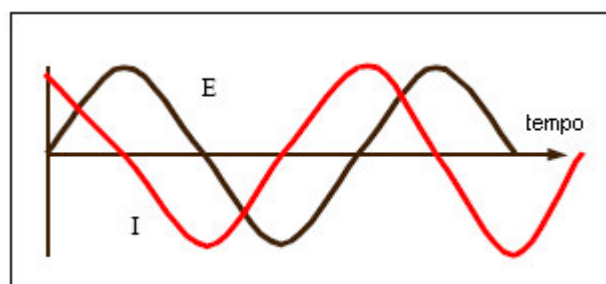


FIGURA 30 - FORMA DE ONDA AC PARA O POTENCIAL APLICADO E A CORRENTE RESULTANTE

Uma análise vetorial possibilita um método conveniente de análise de uma onda ac. No gráfico da Figura 31, onde os eixos são definidos como real (I') e imaginário (I'').

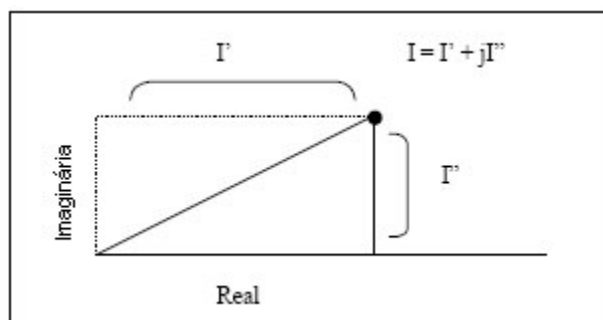


FIGURA 31 - VETOR EM TERMOS DE COORDENADAS REAL (I') E IMAGINÁRIO (I'')

Utilizando a convenção dos números complexos, um vetor de corrente ac pode ser definido como a soma destas componentes real e imaginária, segundo a Equação 26:

$$I_{\text{total}} = I' + I'' j \quad (26)$$

onde $j = (-1)^{1/2}$

As componentes real e imaginária de uma corrente ou potencial são definidas com relação a forma de onda de referencia. A componente real está em fase com a forma de onda de referencia e a componente imaginária esta exatamente 90° fora de fase. A forma de onda referencia nos permite expressar a corrente e o potencial como vetores. Isto nos permite empregar a lei de Ohm para calcular o vetor impedância com o quociente entre os vetores corrente e potencial:

$$Z_{\text{total}} = (E' + E'' j) / (I' + I'' j) \quad (27)$$

onde o vetor potencial ac, E, pode ser escrito com um número complexo: $E_{\text{total}} = E' + E'' j$. a expressão do vetor resultante para impedância pode ser, portanto, escrita como $Z_{\text{total}} = Z' + Z'' j$. Então, a magnitude absoluta da impedância pode ser escrita como $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ e o ângulo de fase, $\tan \theta = Z''/Z'$.

Pode-se estudar um circuito pela derivada da equação da impedância, porém é mais simples realizar a medida em um circuito e analisar o gráfico resultante. A célula de Radles modela a impedância eletroquímica. Na Figura 32 pode-se ver uma célula de Radles onde R_{Ω} é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência, R_p é a resistência de polarização ou resistência a transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DL} é a capacitância da dupla camada na interface.

Existem algumas formas de se representar os dados de impedância, sendo as principais os diagramas no Plano Complexo (ou Nyquist) e o de Bode. O diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 33, tem como abscissa a componente real da impedância (Z') e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z'').

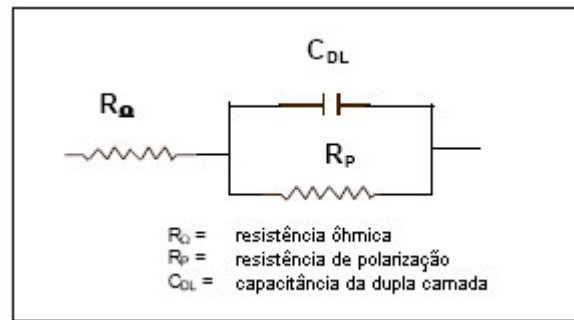


FIGURA 32 - CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

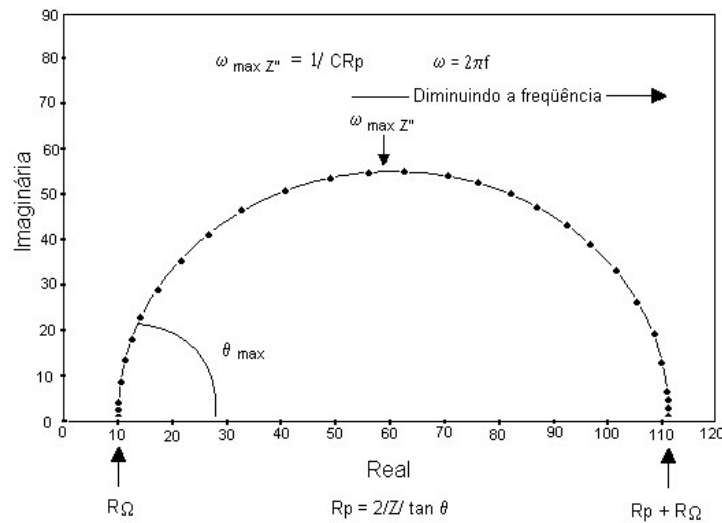


FIGURA 33 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES

Observa-se em freqüências altas, o valor da impedância é quase que a integral criada pela resistência ôhmica (R_{Ω}) e em freqüências mais baixas o valor se aproxima da resistência pura, onde o valor é ($R_{\Omega} + R_p$).

Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas freqüências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a freqüência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só

pode ser calculado após obter as informações da freqüência.

Outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, como mostra a Figura 34, onde examinado diretamente o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ), em função da freqüência. Pela curva $\log |Z|$ vs $\log \omega$ pode-se obter os valores de $R\Omega$ e R_p . Em altas freqüências a resistência ôhmica é que domina e o $\log R\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas freqüências, já para baixas freqüências, a resistência de polarização também contribui, assim o $\log (R\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas freqüências.

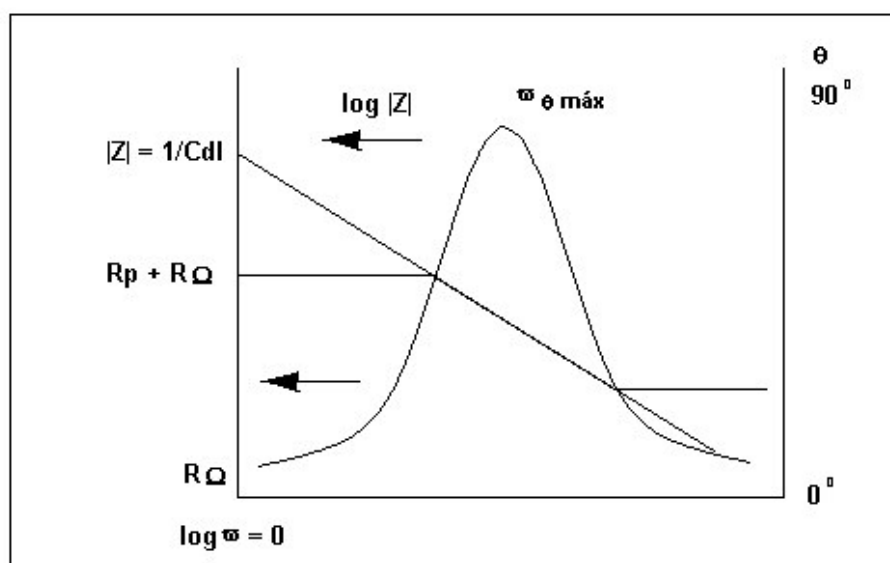


FIGURA 34 - DIAGRAMA DE BODE PARA SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES.

O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase, θ , sendo que o mesmo em altas e baixas freqüências ele chega perto de zero, e em freqüências intermediárias, o θ aumenta com o aumento da componente imaginária. [Manual da EG & G-PAR, AC-1]

Para o presente trabalho utilizou-se análises de impedância eletroquímica para se obter a variação de resistência e de capacitância da superfície do metal com a variação das condições de carregamento.

3.3. ANÁLISE DE XPS (ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica utilizada para estudar e medir a composição e a estrutura das camadas superficiais. Ela é muito utilizada nos campos da corrosão, catálise, materiais, semicondutores e polímeros como uma forma de investigação.

A técnica consiste na irradiação da amostra com raios X monoenergéticos e posterior análise da energia dos elétrons detectados. Raios X Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) são os mais utilizados. Estes fótons têm uma força de penetração no sólido limitada na ordem de 1 a 10 nm. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons.

Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela fórmula:

$$KE = hv - BE - \phi_{sp} \quad (28)$$

onde hv é a energia do fóton, BE é a energia de ligação e ϕ_{sp} é função de trabalho do espectrômetro [HANDBOOK OF XPS, 1992].

A identificação dos elementos presentes é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons. A intensidade dá informação sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata indica o estado químico do átomo emissor [NASCENTE, 1991].

Por essa análise é possível obter informações de níveis mais internos, como por exemplo, a energia que liga os elétrons internos, os níveis de energia para os elétrons de valência, identificação de características estruturais, etc. e ainda realizar uma análise de superfície obtendo o comportamento de toda a superfície, perfilar com respeito a

profundidade as camadas da superfície, entre outros.

No presente trabalho foi utilizado XPS para observar as características da superfície do nióbio sob os carregamentos de hidrogênio e o estado de oxidação do metal. As análises foram feitas sob ultra-alto vácuo (7×10^{-10} Pa) empregando-se o espectromicroscópio de superfícies da VG Microtect, modelo ESCA 3000. Como fonte excitadora foi usada a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 20mA e voltagem de 13kV).

3.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho era colocado em estufa a temperatura de 90° C a 100° C por 30min. Após a retirada da estufa, o mesmo era polido em lixas de granulação de 400 e 600, realizando movimentos unidirecionais e seguidos de movimentos circulares. O procedimento de se utilizar movimentos circulares tem como objetivo a distribuição, de forma aleatória, das irregularidades provocadas pelas lixas na superfície do eletrodo. A solução de NaOH 0,1M utilizada era desaerada por 15min através do borbulhamento de nitrogênio.

Como pré-testes foram realizadas medidas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20mV s^{-1} numa faixa de potenciais de -2,5 a 1,5 V para observar a faixa de densidades de corrente e de potencial em que ocorria a reação de evolução de hidrogênio.

Para se observar a estabilidade do óxido formado sobre o metal foram realizadas voltametrias cíclicas com a mesma velocidade de varredura das anteriores, porém na faixa de potenciais de -1,3 a 1,5V, pois com os resultados das voltametrias anteriores já poderia se prever que nesta faixa não haveria geração de hidrogênio.

O ciclos de carregamento e descarregamento de hidrogênio foram feitos no

potenciostato e galvanostato Voltalab 301HGZ (Figura 35), no qual foram programadas medidas de seis potenciais de circuito aberto (OCP) alternados com cinco cronopotenciometrias. As medidas de OCP tinham duração de 90 minutos. Já nas cronopotenciometrias, onde ocorriam os carregamentos de hidrogênio, a densidade de corrente catódica foi variada de 40, 60 e 80mA/cm² e os tempos de carregamento foram de 10, 20 e 30min. Depois de cada OCP foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar a resistência da superfície do metal. A faixa de frequência utilizada foi de 10kHz a 100mHz, com amplitude de 20mV.

Foram realizadas ainda análises de XPS (Espectroscopia de Fóton elétrons excitados por raios X) para observar as características da superfície do metal após os carregamentos de hidrogênio.

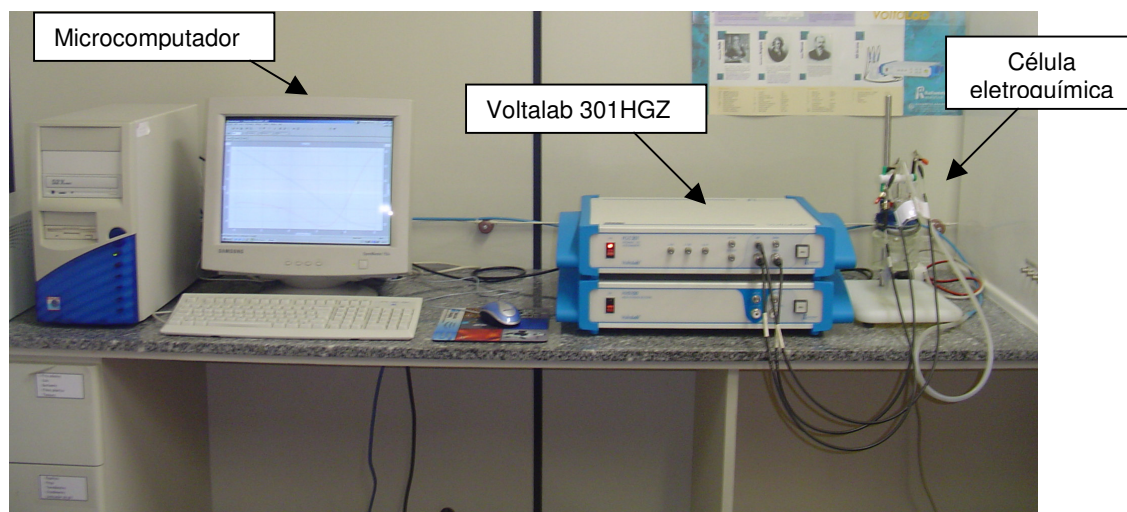


FIGURA 35 - BANCADA DO LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA DE SUPERFÍCIE E CORROSÃO (LESC) UTILIZADA PARA A REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.

CAPÍTULO 4

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. VOLTAMETRIA REALIZADA COM O OBJETIVO EXPLORATÓRIO

Como teste preliminar foi realizada voltametria cíclica, na qual poderia se observar a faixa de densidade de corrente e de potencial onde ocorria a reação de geração de hidrogênio. A Figura 36 demonstra um voltamograma para o eletrodo de nióbio. Este voltamograma, no qual foi realizado 10 ciclos, foi obtido logo após a imersão do metal em solução de NaOH 0,1M.

Pode se observar na Figura 36 que a geração de hidrogênio já começa a ocorrer em um potencial em torno de -1,5V. Ainda na região de geração de hidrogênio, pode-se determinar os valores de densidade de corrente catódica para o carregamento de hidrogênio no Nióbio. Os valores de densidade de corrente selecionados foram 40, 60 e 80mA/cm².

A seta vermelha no gráfico indica o sentido de deslocamento dos ciclos de varredura. Pode-se observar que os ciclos apresentam deslocamento da densidade de corrente para valores menores em relação ao mesmo potencial, isso pode ter ocorrido pela não redução catódica total dos óxidos de nióbio formados durante processo anódico deixando a superfície com uma camada de óxido protetor.

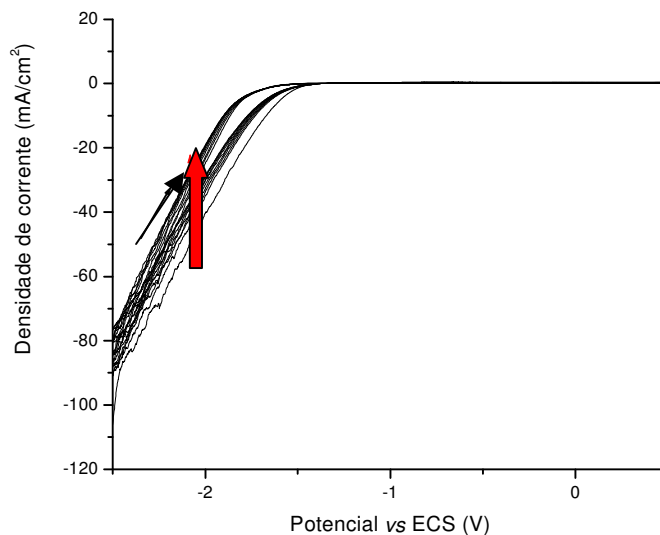


FIGURA 36 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NÍOBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NaOH, PH 13, A 25° C; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE - 2,5V A 1,5V COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20MV.S⁻² E 10 CICLOS

4.2. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS FORMADOS ESPONTANEAMENTE

O voltamograma para a nióbio em solução de 0,1M de NaOH à temperatura de aproximadamente 25° C obtido logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, numa faixa de potenciais de -1,3V a 1,5V é mostrado na Figura 37. Esta faixa foi utilizada para que não houvesse a influência da evolução de hidrogênio pois, como observado na voltametria anterior (Figura 36), a geração de hidrogênio iniciava por volta de -1,5V.

Através da análise deste voltamograma pode-se observar um comportamento típico dos metais válvula. O primeiro ciclo de varredura de potenciais, pode ser dividido em regiões. Na região A, onde a corrente é catódica, a varredura é feita desde o potencial de início da polarização, -1,3V, até o potencial de inversão de corrente de catódica para anódica. A região B consiste em uma varredura desde o potencial de

inversão até o pico de corrente catódica. Nessa região ocorre a oxidação do metal, onde a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado. Então, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons. O pico apresentado em torno de $-0,85\text{V}$ corresponde a um máximo de corrente anódica que diminui com posterior aumento do potencial anódico, indicando a formação de um óxido, provavelmente Nb_2O_5 , e que o mesmo possui características protetoras. Em seguida a corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, correspondendo a região C, indicando o estado pseudo-passivo do metal acompanhado por aumento da espessura do óxido formado. Este aumento da espessura do óxido causa o aumento da resistência a corrosão destes filmes protetores.

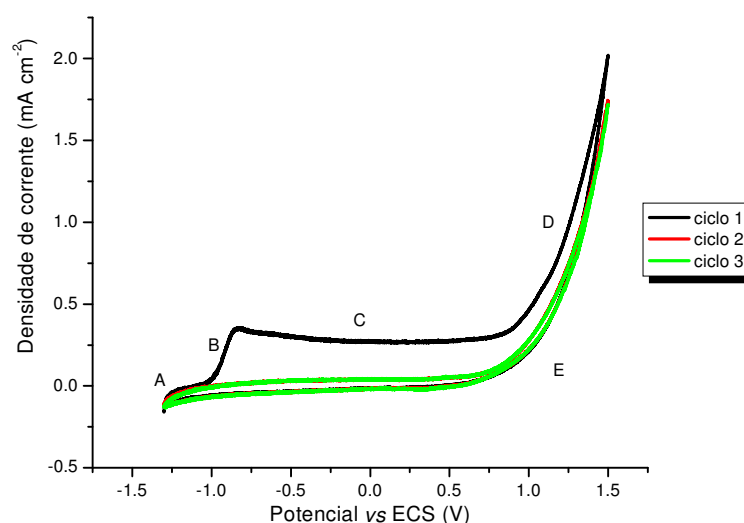


FIGURA 37 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O NIÓBIO OBTIDO IMEDIATAMENTE APÓS A SUA IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE $0,1\text{M}$ DE NaOH , $\text{pH } 13$, A 25°C ; NUMA FAIXA DE POTENCIAIS DE $-1,3\text{V}$ A $1,5\text{V}$

A região D está relacionada a processos de ruptura do filme de óxido e é verificada na região em que a densidade de corrente começa a aumentar rapidamente até o potencial de inversão da varredura. Esta elevação da densidade de corrente também pode estar associada à formação de um óxido poroso, ou ainda ao início da

evolução de gás oxigênio no eletrodo de trabalho, que pode ser gerado através da dissociação da água ou mesmo da hidroxila por se estar utilizando um meio básico. Na região E, onde ocorre a inversão no sentido de varredura, observa-se uma queda brusca na corrente tendendo a zero e mantendo-se constante, o que caracteriza o comportamento de um metal válvula, isto é, possui forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e de difícil dissolução.

A partir do segundo ciclo de varredura, a corrente se mantém constante e próxima de zero, tanto no sentido de varredura direto quanto no reverso. Este comportamento torna evidente que, após o primeiro ciclo, o eletrodo de nióbio se mantém passivo em toda a faixa de potenciais investigado e o óxido passivo formado sobre a superfície impede as reações de oxi-redução na interface nióbio/óxido/eletrólito.

4.3. VARIAÇÃO NO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO COM O CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO

Com o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP). Foram realizados cinco ciclos de carregamento ininterruptos para cada condição experimental. Cada ciclo era composto de uma cronopotenciometria e um potencial de circuito aberto, sendo que em cada análise não ocorriam variações nas condições das duas técnicas eletroquímicas. Durante a cronopotenciometria era aplicada uma corrente catódica ao eletrodo, possibilitando a reação de geração de hidrogênio, tirando o eletrodo de seu estado de equilíbrio, fazendo com que seu potencial aumentasse em direção a valores mais negativos como pode ser observado na Figura 38.

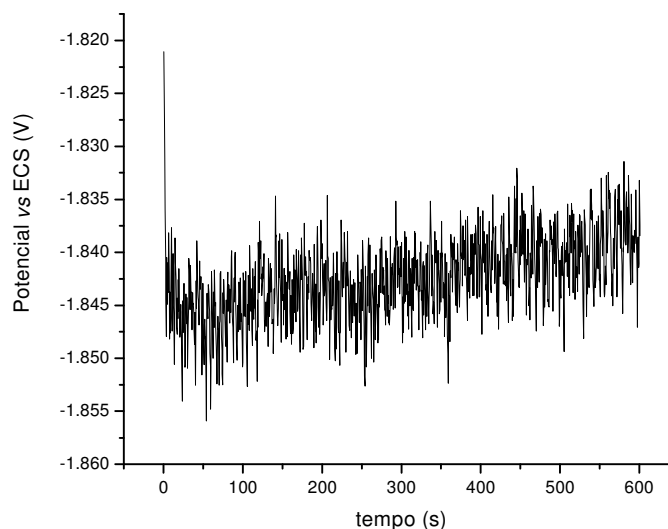


FIGURA 38 - CRONOPOTENCIOMETRIA PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO COM APLICAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM² DURANTE 10MIN EM SOLUÇÃO DE 0,1M DE NAOH, PH 13, A 25° C.

Uma das principais reações catódicas em meios aquosos em altos pHs é a redução direta da água, a qual causa a reação de evolução de hidrogênio. Em pH 14, o potencial de equilíbrio para o sistema H₂/H₂O é -1,068V vs ECS [ROBIN, 2004]. Já para pH 13 (pH da solução utilizada) o potencial de equilíbrio do sistema, obtido pela para Equação 29, é -1,009V.

$$\Delta E = - 0,059\Delta\text{pH} \quad (29)$$

Considerando que os valores de potenciais durante a polarização ficaram na faixa de -1,8 a -1,9V vs ECS, a reação catódica que domina o sistema Nb/Nb₂O₅ nestas condições é



Pelas Figuras 39, 40 e 41 pode-se observar as curvas de potenciais de circuito aberto para três condições experimentais. Na Figura 39 é possível observar as cinco curvas de variação do potencial de circuito aberto após cada cronopotenciometria. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo. Este comportamento da curva indica a presença de um óxido que proporciona à superfície maior estabilidade. Este comportamento é típico dos metais válvula que tendem a formar filmes de espessura constante quando submetidos a um campo elétrico constante num dado potencial.

Comparando-se agora, as curvas de OCP de cada ciclo de carregamento em um mesmo instante de tempo, observa-se que ocorre um deslocamento do potencial do sistema nióbio/pentóxido no sentido positivo (mais nobre) com o aumento do número de ciclos de carregamento. Este fato indica, portanto, que há interação do hidrogênio gerado com o sistema metal/pentóxido, já que não houve variação da espessura do óxido.

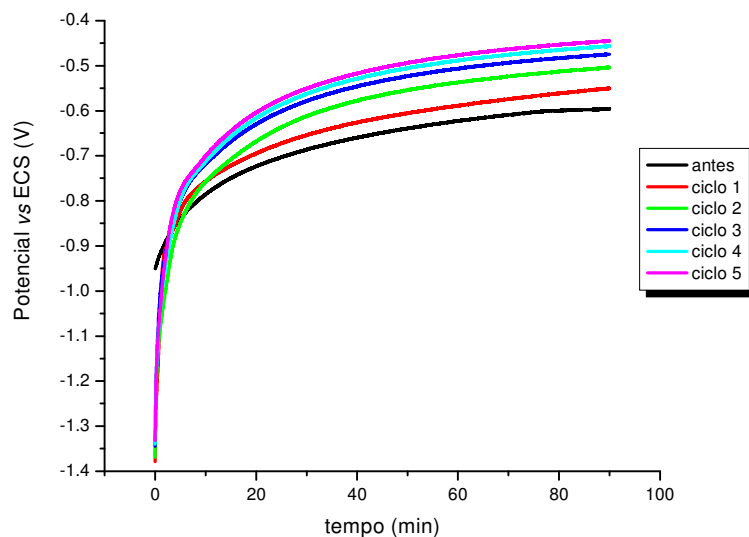


FIGURA 39 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25^o C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE 40MA/CM²

Este deslocamento do potencial para valores mais positivos, pode ter ocorrido

também devido à mudanças de estequiometria, ou ainda devido à influência do hidrogênio no sistema. Entretanto, nas condições de pH e potencial utilizados na medida de OCP (pH = 13 e potencial em torno de -0,5V), termodinamicamente, tem-se Nb_2O_5 como espécie mais estável, não havendo previsão para mudança de sua estequiometria, como indicado no diagrama de equilíbrio pH vs potencial da Figura 2 (capítulo 2).

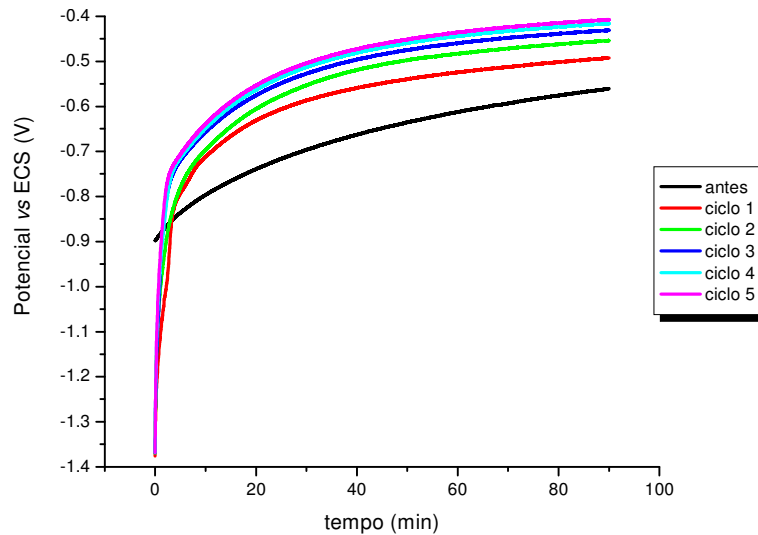


FIGURA 40 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $60\text{mA}/\text{cm}^2$

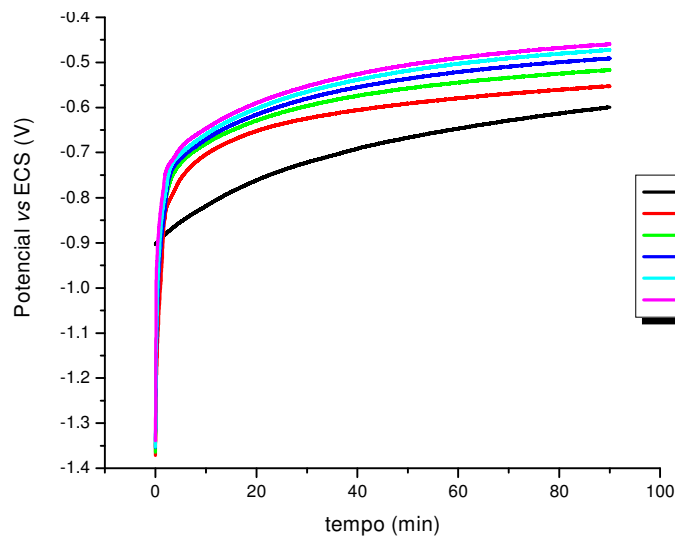


FIGURA 41 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C DE TEMPERATURA APÓS CADA CRONOPOTENCIOMETRIA COM DURAÇÃO DE 10 MIN E DENSIDADE DE CORRENTE CATÓDICA DE $80\text{mA}/\text{cm}^2$

Comparando-se as Figuras 39, 40 e 41, que apresentam os valores de potenciais de circuito aberto para os cinco ciclos de carregamento nas três densidades de corrente em um mesmo tempo de carregamento, é possível observar que o comportamento nas três condições segue a mesma tendência, sendo que para a densidade de corrente de 40mA/cm^2 se observa uma maior variação do potencial de circuito aberto em relação ao primeiro e ao quinto ciclo de carregamento, ficando em torno de $0,11\text{V}$ e para a densidade de corrente de 80mA/cm^2 a variação é muito pequena ($0,02\text{V}$).

Na Tabela 2 estão os valores de potenciais de circuito aberto em cada condição experimental. Observa-se que as condições que apresentaram maior alteração de potencial em relação ao primeiro e ao último ciclo foram as condições nas quais a Cronopotenciometria, ou o carregamento de hidrogênio, foi realizado com a menor densidade de corrente, de 40mA/cm^2 , independente do tempo de carregamento.

TABELA 2 - VALORES OBTIDOS PARA POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO PARA CADA CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO NO SISTEMA Nb/Nb₂O₅ EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M A 25° C.

Condição experimental	Antes	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
40mA/cm² 10min	-0.596	-0,550	-0,503	-0,474	-0,456	-0,444
60mA/cm² 10min	-0.561	-0,492	-0,454	-0,431	-0,416	-0,407
80mA/cm² 10min	-0.599	-0,611	-0,597	-0,593	-0,591	-0,590
40mA/cm² 20min	- 0,599	-0,543	-0,498	-0,470	-0,450	-0,430
60mA/cm² 20min	-0,631	-0,551	-0,508	-0,480	-0,458	-0,443
80mA/cm² 20min	-0,638	-0,609	-0,599	-0,594	-0,590	-0,580
40mA/cm² 30min	-0,590	-0,542	-0,512	-0,494	-0,482	-0,474
60mA/cm² 30min	-0,620	-0,506	-0,484	-0,441	-0,417	-0,403
80mA/cm² 30min	-0,582	-0,518	-0,506	-0,496	-0,489	-0,490

Conforme se observa na Tabela 2, para a condição de menor densidade de corrente de carregamento, o deslocamento do potencial para valores mais positivos em relação a de maior densidade de corrente, pode estar relacionado ao efeito da formação de ligas (Nb-H).

Já para a condição de maior densidade de corrente de carregamento, pode estar sendo mais significativo o efeito do termo referente à interação do hidrogênio com os sítios intersticiais que, devido às tensões geradas, tendem a deslocar o potencial do sistema para valores mais negativos (mais ativos).

4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA DO SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO SOB INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos. Neste método, a resistência de polarização, R_p , um importante parâmetro para cálculos de taxa de corrosão, é obtido por medidas de impedância em sistemas corrosivos em uma ampla faixa de frequências.

Com isso, através da análise das resistências do óxido e da solução e das capacitâncias pode-se estudar a influência do hidrogênio no sistema nióbio/pentóxido. Os experimentos de impedância foram realizados logo após cada medida de OCP, sendo que o potencial contínuo era o potencial de circuito aberto apresentados na

TABELA 2. Na Figura 42 e na Figura 43 estão representados respectivamente, o diagrama de Bode para o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio com $40\text{mA}/\text{cm}^2$ e 10min de duração e o diagrama de Nyquist para os cinco ciclos nestas mesmas condições. Todas as outras condições experimentais apresentaram o mesmo

comportamento demonstrado nestes diagramas.

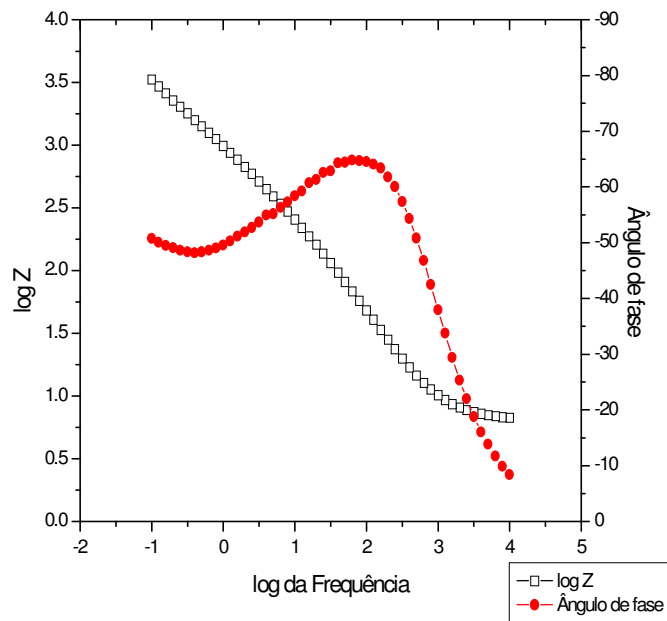


FIGURA 42 - DIAGRAMA DE BODE PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO DO PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE $40\text{MA}/\text{CM}^2$ E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C .

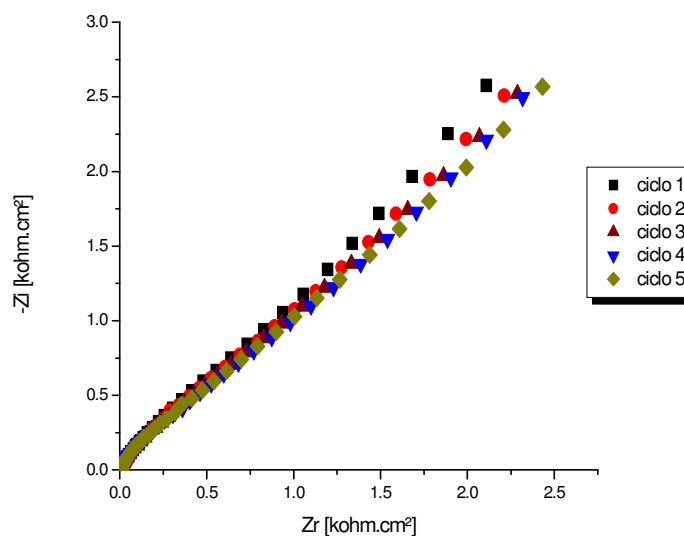


FIGURA 43 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA NIÓBIO/ÓXIDO COM CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE $40\text{MA}/\text{CM}^2$ E 10MIN EM SOLUÇÃO DE NAOH 0,1M, COM PH 13 E 25°C .

Através do diagrama de Bode foi possível estimar, pelos valores de impedância a partir de baixas frequências, o valor da soma da resistência de polarização (R_p) e da resistência da solução (R_s). O ângulo de fase e a resistência da solução (R_{sol}) também foram estimado através dos valores de impedância, porém a partir de altas frequências. Já a capacitância do sistema foi obtida na condição de frequências intermediárias.

Os valores de capacitância forma obtidos a partir dos valores de impedância por meio da extrapolação de uma reta de declive -1 para o valor de $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois neste caso o valor da impedância é igual ao inverso da capacitância da dupla camada ($|Z| = 1/C_{dl}$).

Analisando todas as condições experimentais, os valores de ângulos de fase se mantiveram numa faixa de -62° a -67° para frequências intermediárias e os valores de capacitância da ordem de 10^{-4} F.cm² indicam um comportamento predominantemente capacitivo do sistema nióbio/óxido. Na análise da resistência da solução (R_{sol}), foi observado que a mesma teve uma pequena variação, entre 5,5 e 7 Ω , durante as polarizações e também que apresentava um valor dentro da faixa aceitável (geralmente $\leq 50 \Omega$) para que não tivesse grande influência nos resultados obtidos na EIS.

Assim foram realizadas medidas de EIS na qual pôde se avaliar a variação da resistência e da capacitância da superfície do metal com o carregamento de hidrogênio. Na Figura 44 e na Figura 45 observa-se a variação de resistência e de capacitância com os ciclos de carregamento, respectivamente. Como já observado pelos potenciais de circuito aberto, ocorreu um aumento na resistência da superfície do metal com o aumento do número de ciclos. Possivelmente, este comportamento esta relacionado com a formação de ligação H-M aumentando a resistência elétrica do sistema Nb/Nb₂O₅, conforme já havia sido observado durante o procedimento de OCP.

Já com relação à influência da intensidade da densidade de corrente aplicada

durante o processo de carregamento, observa-se que, para um mesmo tempo de carregamento, os valores de resistência tendem a ser menores para carregamentos a maiores densidades de corrente. Uma explicação para este comportamento poderia ser o maior número de defeitos causados pelo carregamento obtido a altas taxas de reação (maior densidade de corrente) que favorecem à condutividade elétrica no óxido.

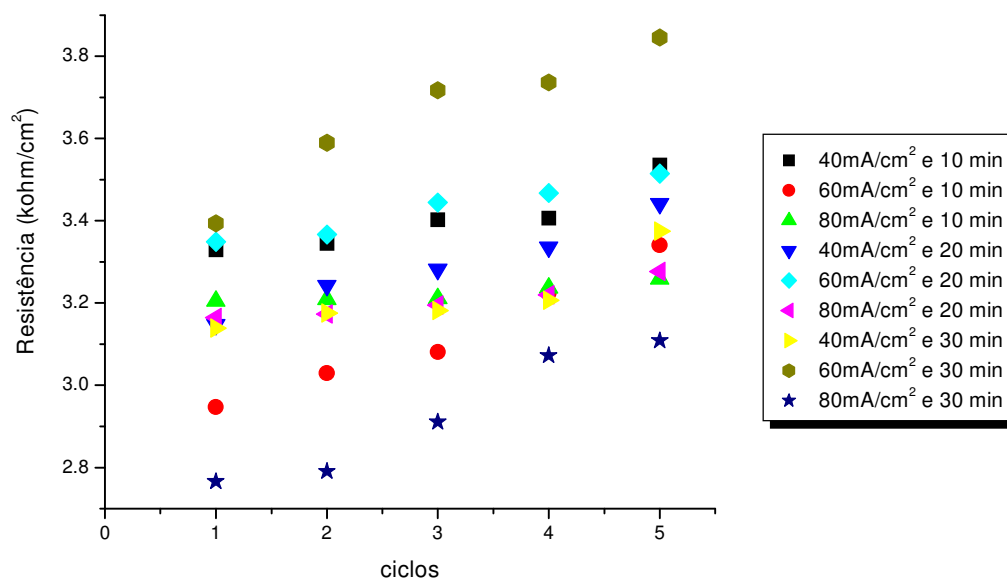


FIGURA 44 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25° C

Já a capacitância diminuir com a número de ciclos. Este comportamento indica um aumento da condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões provenientes do acúmulo de H₂ nos sítios intersticiais da estrutura do óxido formado. Este fenômeno diminui a constante dielétrica do Nb₂O₅ que atua como semicondutor.

Com a variação da capacitância, é possível observar que a capacidade de acumular cargas no óxido formado aumenta com o aumento da quantidade de defeitos causado pelo aumento da densidade de carregamento. Isto está evidente no aumento da capacitância para o caso de carregamento a maiores densidades de corrente que geral

maior quantidade de defeitos. O valor de capacitância observada neste estudo, da ordem de 10^{-4} Fcm, é tipicamente observada em semicondutores.

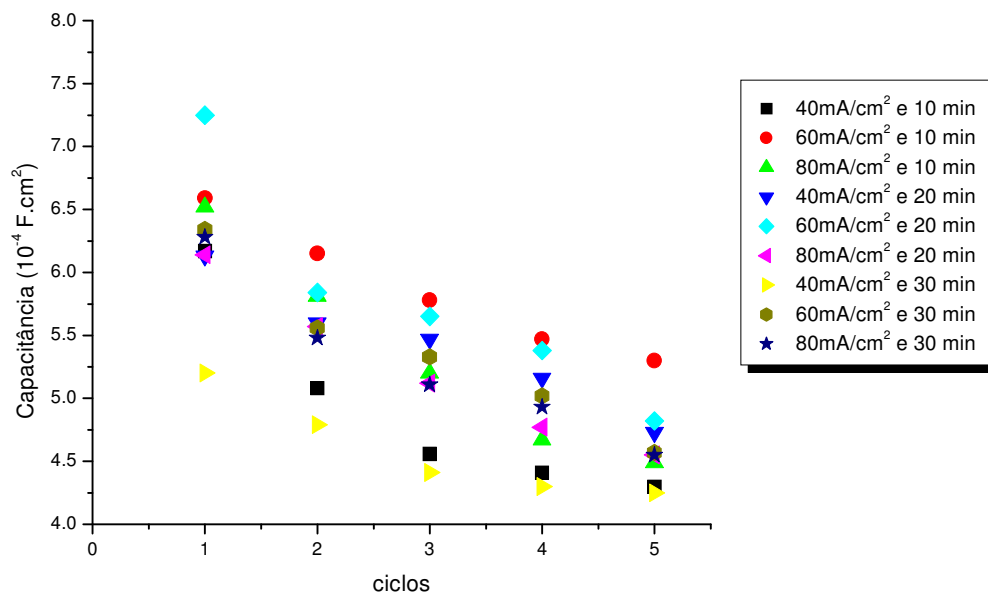


FIGURA 45 - RESULTADOS DE CAPACITÂNCIA PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25° C

Observando a Figura 46 (a), (b) e (c) é possível observar o comportamento do sistema Nb/Nb₂O₅ que para distintos tempos de carregamento nas diversas densidades de corrente. Para a condição de menor densidade de corrente (40 mA/cm²) (Figura 46 (a)), ocorre uma queda de resistência com o aumento do tempo de carregamento, com tendência a um patamar independentemente do número de ciclos.

Já para a condição de densidade de corrente intermediária (60 mA/cm²) (Figura 46 (b)), ocorre um aumento de resistência com o aumento do tempo de carregamento, com tendência a um patamar independentemente do número de ciclos.

Para a condição de maior densidade de corrente (80 mA/cm²) (Figura 46 (c)), a resistência volta a cair com o aumento do tempo de carregamento, porém, sem tendência de atingir um patamar.

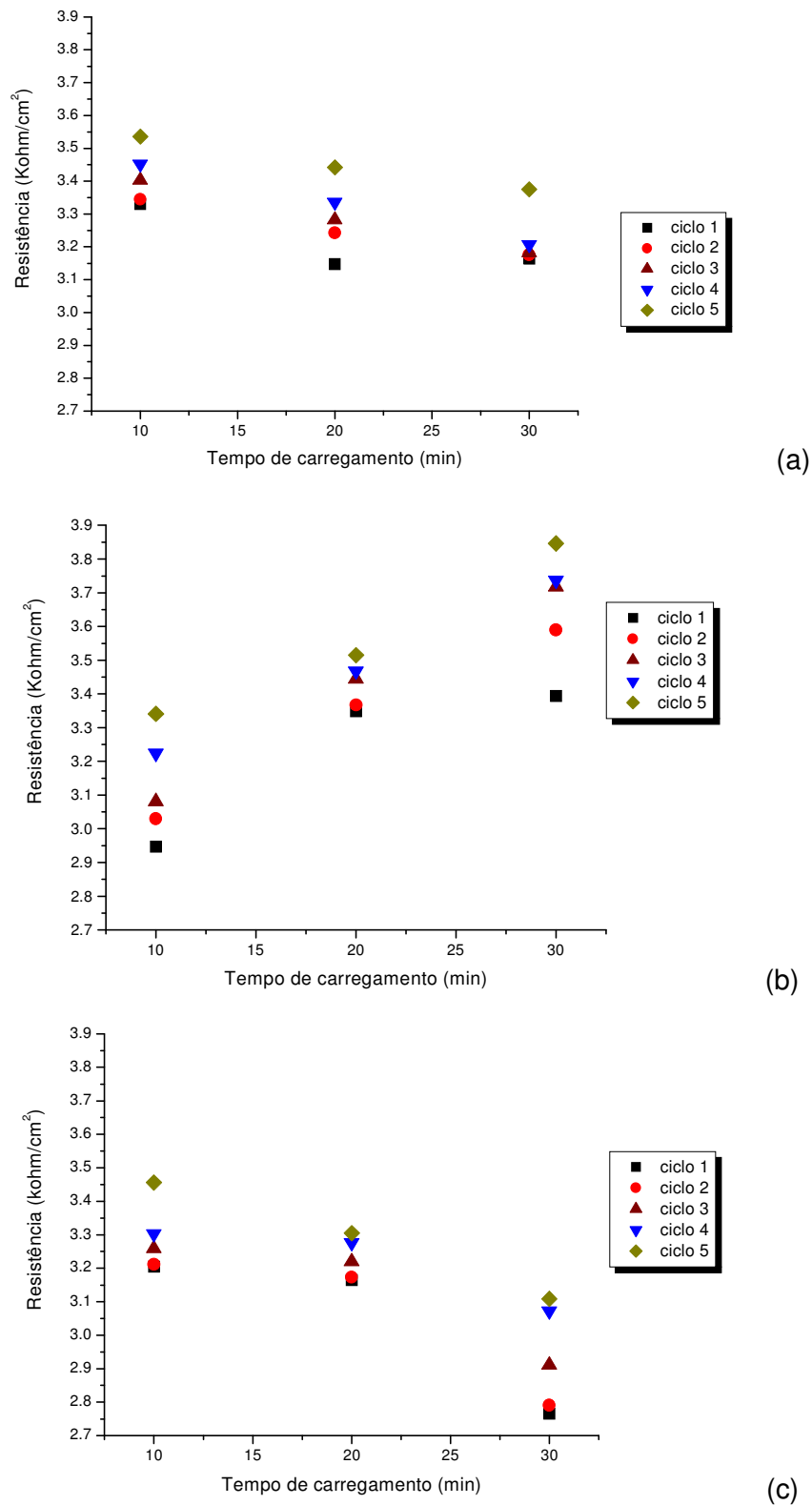


FIGURA 46 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH $0,1 \text{ M}$ À 25° C (A) 40 mA/cm^2 ; (B) 60 mA/cm^2 ; (C) 80 mA/cm^2 .

Assim como para a condição de menor densidade de corrente de carregamento, o comportamento da resistência está em acordo com a suposta redução da resistência pela inclusão de defeitos no sistema Nb/Nb₂O₅. A redução de resistência é mais acentuada para a condição de maior densidade de corrente. Entretanto, observa-se que há um processo intermediário em que a resistência aumenta como para a densidade de corrente intermediária.

Quando se analisa o comportamento da resistência elétrica com a densidade de corrente de carregamento de hidrogênio, apresentado na Figura 47 (a), (b) e (c), observa-se um pequeno pico de mínimo para a condição de 10 min. Já para as condições de tempo de carregamento superior a 20 min, tem-se um pico de máximo. Estes picos, de mínimo e máximo, ocorrem sempre para a condição de densidade intermediária.

Uma interpretação para este comportamento é que à medida que se aumenta a densidade de corrente de carregamento, aumenta a quantidade de defeitos gerados no óxido aumentando sua capacidade de acúmulo de cargas (capacitância). Com o aumento do campo aplicado, obtido a maiores densidades de corrente de carregamento, o óxido pode, também, passar a sofrer processo de ruptura diminuindo sua resistência elétrica (*breakdown*). Os filmes anódicos de metais válvulas, durante seu crescimento em altos campos elétricos, podem sofrer processos de *breakdown* mecânicos e elétricos dependendo da composição e da temperatura da solução bem como da densidade de corrente aplicada. O processo de *breakdown* ocorre em consequência do salto de elétrons e aumento da tensão mecânica. O salto de elétrons é favorecido pela redução da barreira energética na interface Nb/Nb₂O₅ devido à formação de defeitos e, conseqüente acúmulo de cargas, no filme de óxido. Já o aumento da tensão é devida ao aumento de microtrincas geradas pelo coalescimento de defeitos. Estas microtrincas funcionam como amplificadores das tensões aplicadas.

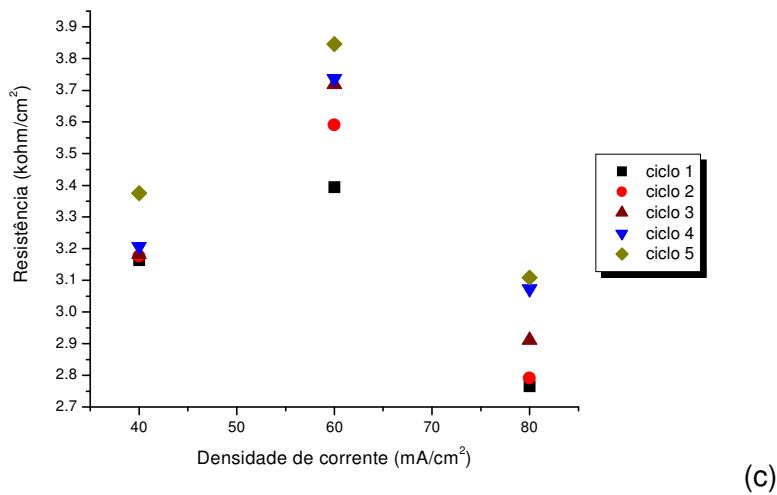
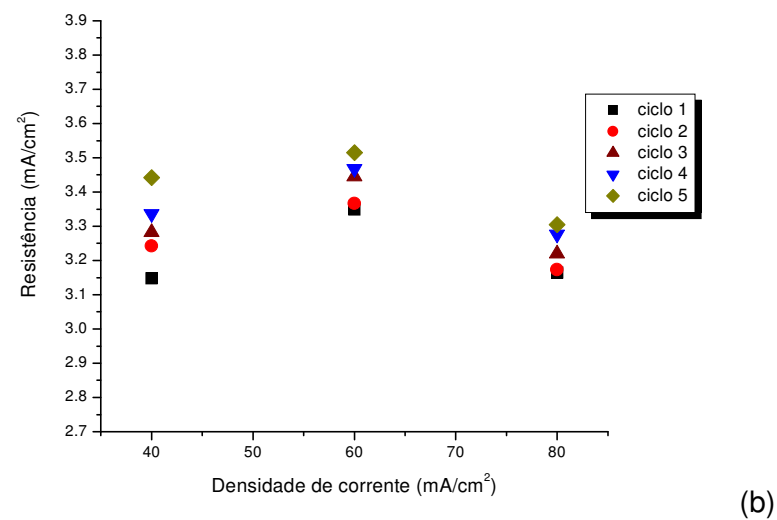
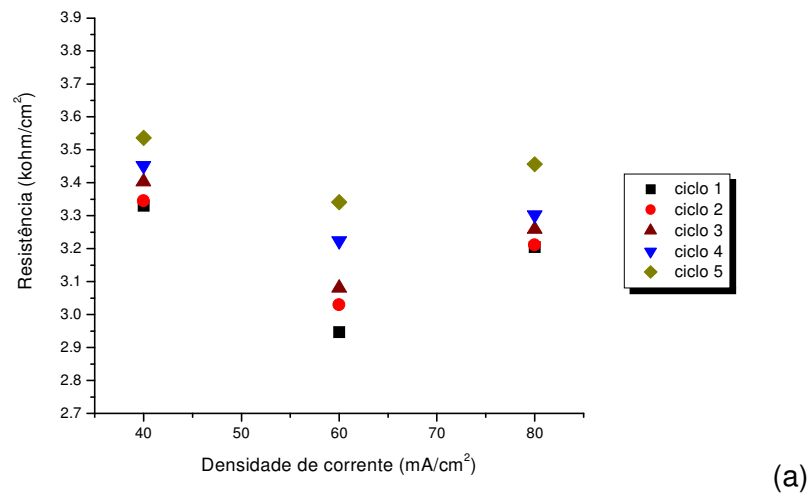


FIGURA 47 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA ÓXIDO SUPERFICIAL EM RELAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE DE CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M À 25º C (A) 10MIN; (B) 20MIN; (C) 30MIN.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO METAL ATRAVES DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RIOS-X (XPS)

A utilização de métodos eletroquímicos em conjunto com técnicas de análise de superfície é uma ferramenta para se obter informações sobre a composição, espessura e estrutura da camada de óxido superficial. Assim, neste projeto de pesquisa foi realizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a fim de se obter a composição do óxido formado sobre o nióbio e a possível incorporação de espécies na película superficial.

Como foi observado nos resultados de potencial de circuito aberto, houve uma variação do potencial para valores mais positivos em relação ao número de ciclos de carregamento. Esta variação pode estar associada com a interação do hidrogênio com o metal, com o crescimento da espessura da camada de óxido ou ainda com a variação de estequiometria do óxido. A fim de se verificar esta terceira suposição, foram realizadas análises de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X).

Na Figura 48 é apresentado o espectro de XPS para a superfície do óxido presente após o primeiro ciclo de carregamento utilizando 40mA/cm^2 e com 10min de duração em solução de NaOH 0,1M a 25°C . Neste espectro é possível se observar a presença de sódio na superfície do metal. Segundo Robin [2004], devido aos efeitos da hidroxila, o nióbio pode se dissolver com a formação de niobatos solúveis, os quais precipitam na forma de óxidos de nióbio sódio hidratados (NaNb_xO_y).

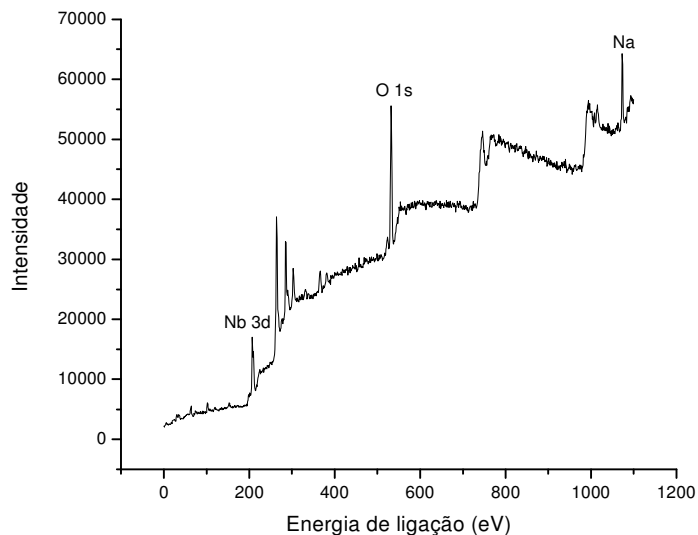
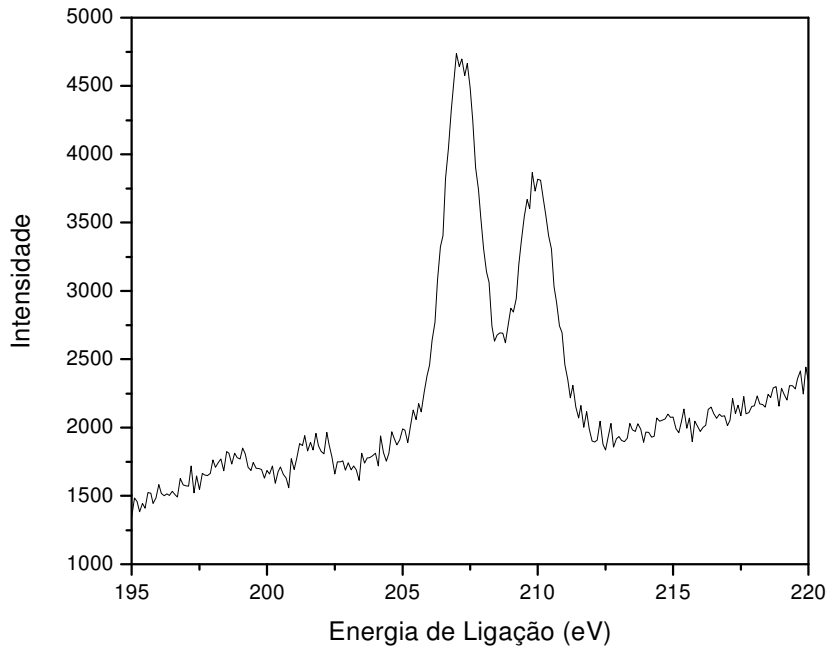


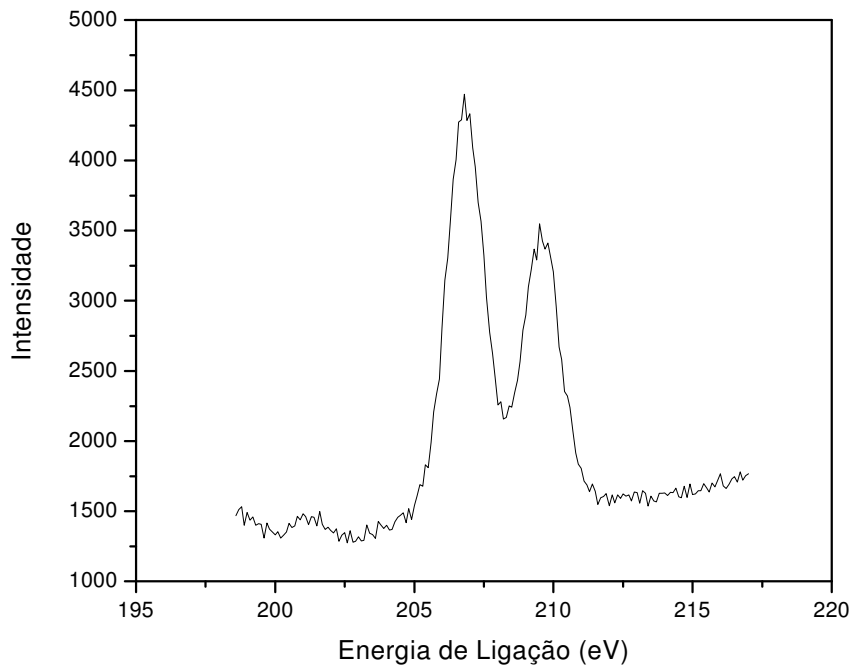
FIGURA 48 - ESPECTRO COMPLETO DE XPS PARA A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO PRESENTE APÓS O PRIMEIRO CICLO DE CARREGAMENTO UTILIZANDO $40\text{mA}/\text{cm}^2$ E COM 10MIN DE DURAÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaOH $0,1\text{M}$, 25°C

Na Figura 49 (a) verifica-se um espectro da região de Nb 3d após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio, com densidade de corrente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$ com 10 min de duração. Nesta região se verifica a presença de um dubleto que consiste nos picos Nb $3d_{3/2}$ e Nb $3d_{5/2}$. O dubleto é determinado pelo pico Nb $3d_{5/2}$, entre 207-208 eV , caracterizando a presença de Nb_2O_5 .

Para se observar a possível variação na forma estequiométrica do óxido formado, foi realizada uma outra análise de XPS após o quinto ciclo de carregamento, nas mesmas condições da primeira análise, como mostrado na Figura 49 (b). Neste espectro verifica-se que não houve alteração, pois novamente observa-se a presença de Nb_2O_5 no espectro da Figura 49 (b). Não há, portanto, variação de forma estequiométrica do óxido formado.



(a)



(b)

FIGURA 49 - ANÁLISE DE XPS CARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO DE 40MA/CM² E 10MIN DE DURAÇÃO, 0,1M NAOH, 25°C (A) CICLO 1; (B) CICLO 5

Conclui-se, portanto, que a variação de potencial do sistema Nb/Nb₂O₅

observado com a variação do número de ciclos de carregamento de hidrogênio não é devido ao efeito de mudança de estequiometria do óxido formado sobre o metal.

CAPÍTULO 5

- CONCLUSÕES -

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível observar a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio ($\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

Por voltametrias cíclicas verificou-se o comportamento do nióbio como um metal válvula, pois o mesmo tem a capacidade de formar óxidos muito estáveis espontaneamente de difícil dissolução.

Foi observado que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, independente da densidade de corrente catódica aplicada e do tempo de carregamento, o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais positivos.

Pelas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica observou-se o comportamento capacitivo do óxido superficial, sendo que com o aumento do número de ciclos ocorria uma queda no valor da capacitância indicando um aumento na condutividade iônica do filme de óxido que pode ter sido causada por tensões geradas pelo H_2 nos sítios intersticiais da estrutura do óxido.

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), verificou-se que a estequiometria do óxido superficial não se altera com a presença do hidrogênio, sendo que o óxido presente é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Os resultados indicam a viabilidade da utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor eletroquímico de detecção de hidrogênio, já que o mesmo apresenta alterações eletroquímicas relacionadas à permeação de hidrogênio. Este sensor proposto poderá superar as limitações demonstradas pelos outros sensores, com maior sensibilidade, menor tempo de resposta e ainda de mais fácil construção.

CAPÍTULO 6

- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar a mesma metodologia empregada neste trabalho para a realização do estudo do comportamento eletroquímico sob carregamento de hidrogênio de outros metais, como tântalo, vanádio entre outros.
- Avaliar a taxa de permeabilidade do nióbio utilizando a Célula de Devanathan
- Correlacionar a densidade de corrente aplicada com a concentração de hidrogênio gerado e comparar com a faixa de concentrações de hidrogênio crítica para processo de fragilização por H₂ em diversos materiais metálicos.
- Realizar estudos para melhor entendimento dos mecanismos de interação do hidrogênio com o nióbio.

CAPÍTULO 7

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ANEZI, M. A.; FRANKEL, G. S.; AGRAWAL, A. K. Investigation of the susceptibility of conventional ASTM A516-70 pressure vessel steel to HIC and SOHIC in H₂S-containing DGA solutions. **Corrosion**, v. 55, 1101. 1999.
- AL-KARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum EIS – comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2623-2626, 1995
- APPLEBY, A.J. Corrosion in low and high temperature fuel cells – An overview, **Corrosion**, v. 43, n. 7, p. 398-408. 1987.
- ARSOVA, I.; PRUSI, A.; GRCEV, T.; ARSOV, L. Electrochemical characterization of the films formed on niobium surfaces in H₂SO₄ solutions. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 71, n. 2, p. 177-187, 2006
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.
- BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical Characterization of thin passive films on Nb electrodes in H₃PO₄ solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 6, p.: 615-620, 1997.
- BRASS, A.M.; CHANFREAU, A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. **Acta mater.** v.44, n.9, p 3823-3831, 1996.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A.; HILL, D.; MEHTA, S.; SEMERAD, T. Corrosion in the Oil Industry. **Schlumberger**, 2007 disponível em www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/ors94/0494/p04_18.pdf

- BROWN G.K. Hydrogen probes – Do they work?, In. Conference of corrosion monitoring and inspection in the oil, **Petrochemical Process Industries 1984**, London, UK, p. 67-74. 1984.
- CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Fracture Analysis**. N. 8, p. 113-121, 2001.
- CAVIGLIASSO, G. E.; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Influence of the eletrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS compartive study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 11. p. 1213-1219, 1998
- CHAVEZ Jr, L. A. G.; JÓIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Técnicas Eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo. **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**. Salvador,2002.
- CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999.
- CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.
- COTTERILL. P. The hydrogen embrittlement of metals. **Progress in Materials Science**. v. 9, n. 4, p. 205-250, 1961.
- D' ALKAINÉ, C.V.; SOUZA, L. M. M., NART, F. C. The anodic behavior of niobium – I. The state of the art. **Corrosion Science**, v. 34, n.1, p. 109-111,1993.
- DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, **J. Electrochemical Soc.**, v. 110, n. 8, p. 886-890. 1963.
- ELBOUJDANI, M.; SASTRI, V. S.; RENIE, R. W. Field Measurement of Hydrogen in Sour

- Gás Pipelines. **Corrosion engineering**. v.50, n.8, p. 636-640, 1994.
- EG&G Princeton Applied Research. **Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, AC-1
- FUKATSU, N.; KURITA, N.; YAJIMA, T.; KOIDE, K. e OHASHI, T. Proton conductors of oxide and their application to research into metal-hydrogen systems, **J. Alloys and Compounds**, v. 231, p. 706-712. 1995.
- GARCIA, L. A. C. J.; JÓIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochemical Acta**, n. 46, p. 3879-3886, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003
- GIBALA, R.; KUMNICH, A. J. Hydrogen trapping in iron and steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 61-76. Ohio, 1984.
- GOMES, M. A. B., ONOFRE, S., JUANTO, S, BULHÔES L. O. S. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11. p. 1023-1026, 1991
- GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R.C. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**, 2006 disponível em http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/f_science.htm.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemical**. England: John Wiley & Sons, 1985.
- GUEDES, F. M. F. **Aplicação de técnicas foto-eletróquímicas e eletroquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 GR60 em meios contendo H₂S**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia da Univerisdade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

- HANDBOOK of X Ray Photoelectrons Spectroscopy. **Physical Eletronics, Inc.** Minnesota, USA, 1992
- HARLE, B.A. e BEAVERS, J.A.. Technical note: Low-pH stress corrosion crack propagation in API X65 line pipe steel. **Corrosion engineering.**, v. 49, n. 10, p. 861-863. 1993.
- HAY, M. G. Sour Gas Linepipes – The Needs for Hydrogen-Induced Cracking Resistance. **39th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM**, Calgary, Canada, 12-16 de junho, 1988.
- HIRTH, J. P. Theories of Hydrogen induced cracking of steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 29-39. Ohio, 1984.
- JOHNSON, H. H. Keynote lecture: Overview on Hydrogen degradation phenomena. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 3-27. Ohio, 1984.
- KE, K.; ZHANG, X. Y.; DU, Y. L. A new electrochemical sensor for monitoring mobile atomic hydrogen in metals. **Corrosion science**. v. 57, n. 4, p. 353-359, 2001.
- KERMANI, M. B. Hydrogen cracking and its mitigation in the Petroleum Industry. **Hydrogen transport & cracking in metals**. Edited by Alan Turnbull. Proceedings of a Conference held at The National Physical Laboratory Teddington, UK, 1994.
- KOMIYA, K.; SHINZATO, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; YASUDA, I. Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**. Japão Vol. 404-406, p. 257-260, 2005.
- KOT, R. Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation, **10th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing**, 17-21 September 2001, Brisbane, Paper 1154, formato htm, disponível em <http://www.ndt.net/article/apcndt01/papers/1154/1154.htm>. 2001.
- HITZ, C.; LASIA, A. Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the

- galvanostatic step technique. **Journal of Electroanalytical Chemical**, v 532, n 1-2, p 133-140, 2002.
- LOUTHAN, J. R., M. R.; CASKEY, G. R.; DONORAN, J. A.; RAWL, D. E. Hydrogen Embrittlement of Metals. **Mater. Science Eng.** v. 10, p. 357-368, 1972.
- MARINO, C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V**. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.
- MERRICK, R.D. Refinery experiences with cracking in wet H₂S environments. **Materials Performance**, v. 27, n. 1, p. 30-36. 1988.
- MERRICK, R.D. An overview of hydrogen damage to steels at low temperatures. **Materials Performance and Design**, v. 28, n. 2, p. 53-55. 1989.
- MORRIS, D.R. e WAN, L.A. A solid state potentiometric sensor for monitoring hydrogen in commercial pipeline steel. **Corrosion engineering**. v. 51, n. 4, p. 301-311. 1995.
- NACE INTERNATIONAL. **Review of published literature on wet H₂S cracking of steels through 1989**, Houston, TX: dec. 1994.
- NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, **Materials Performance**, v. 23, n. 6, p. 49-56. 1984.
- NASCENTE, P. A. A. Ciência de Superfícies: Conceitos Básicos e Técnicas Experimentais. Universidade Federal de São Carlos, SP.
- NISHIMURA, R., TOBA, K. e YAMAKAWA, K. The development of a ceramic sensor for the prediction of hydrogen attack, **Corrosion Science**, v. 38, n. 4, p. 611-621. 1996.
- ORIANI, R. A. Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft**. v. 76, n. 8, p. 848-857, 1972.
- PARVATHAVARTHINI, N; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability 9%Cr – 1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**. n. 264, p. 35-47, 1999.
- PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. Análise por técnica

- eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCOR & II SEDEMAT** (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : ABRACO. 2000. 1 CD-Rom.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p 1915-1923, 2004
- ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004
- ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS 4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe. **British Corrosion Journal**, v. 25, n. 4, p. 279-28X. 1990.
- SILVA, P.R. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás (PRH-24)**, Curitiba. pp. 28. 2000.
- SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.
- SMIRNOV, L.I.; PRONCHENCKO, D.A. Chemical potential and phase diagrams of hydrogen in palladium. **International journal of hydrogen energy**. n. 27, p. 825-828, 2002.
- STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.

- TAHA, A.; SOFRONIS, P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 68, p. 803-837, 2001.
- THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, **Materials Performance**, v. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.
- TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in Mechanical Behaviour of Metals. **Trans. AIME**. v. 52, p. 54-80, 1960.
- WANG, J. **Analytical Electrochemical**. Singapore: John Wiley & Sons, 2001.
- WARREN, D. Hydrogen effects on steel, **Materials Performance**, v. 26, n. 1, p. 38-48. 1987.
- WILHEIM, S.M. e ABAYARATHNA, D. Inhibition of hydrogen absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments. **Corrosion**, v. 50, n. 2, p. 152-159. 1994.
- WOLYNEC, J. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 7, p. 427-450, 2000.
- YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. A new electrochemical hydrogen probe, **In. Corrosion monitoring in industrial plants using nondestructive testing and electrochemical methods**, ASTM STP 908, p. 221-236. 1986.
- YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. Electrochemical monitoring hydrogen in steel exposed in corrosive environment, **In. Conference: Critical issues reducing the corrosion of steels**, Nikko, Japan, 1986.
- YANG, Q.M., CIUREANU, M., RYAN, D.H. e STRÖM-OLSEN, J.O. A discussion on the equilibrium potential exchange current of hydride electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 12, pp. 1921-1925. 1995.
- YANG, D. U. e NOWICK, A.S. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte, **Solid State Ionics**, v. 91, p. 85-91. 1996.
- YÉPES, O.; BÁEZ, V. e VERA, J.R. A new concept for hydrogen permeation monitoring,

Corrosion 99, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.

YÉPES, O.; e VERA, J.R. **Apparatus and method for monitoring hydrogen permeation**, Patent pending USNN 09/119.008.

ZIELINSKI, A. Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. N. 109, p. 206-214, 2001.