

EFEITOS DA APLICAÇÃO DE SOBREPOTENCIAIS DE PROTEÇÃO CATÓDICA SOBRE A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5L X65 E API 5L X70.

D. F. Araújo¹, E. O. Vilar²

¹Universidade Federal de Campina Grande, danyyeng@gmail.com¹, oliveiravilar@gmail.com²

RESUMO

A utilização da proteção catódica na prevenção da corrosão de aços e ligas, deve-se principalmente à sua eficácia no prolongamento da integridade estrutural e química destes materiais, prolongando sua vida útil em ambientes corrosivos. Essa técnica é geralmente empregada por dois métodos: utilizando-se anodos de sacrifício (proteção galvânica) ou por impressão direta de corrente com uso de retificadores (proteção por corrente impressa). No entanto, existem certas limitações e cuidados que se deve tomar. A aplicação de potenciais excessivamente negativos pode promover um outro tipo de problema devido ao desprendimento de hidrogênio na superfície do metal resultando no risco de ocorrer fragilização por hidrogênio principalmente em aços de alta resistência e baixa liga. Visando contribuir com os estudos sobre os efeitos deletérios deste fenômeno, foi avaliado neste trabalho a influência de sobrepotenciais de proteção catódica sobre a corrosão assistida por hidrogênio em aços API 5L X65 e API 5L X70 utilizados geralmente em dutos de gás natural e petróleo. Transientes de permeação do hidrogênio utilizando técnica eletroquímica foram obtidos para diferentes potenciais aplicados (-1100 mV e -1300 mV vs. ECS). Medidas de difusividade, permeabilidade e solubilidade foram estimadas à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Para o sobrepotencial de -1100 mV, os transientes de permeação apresentaram-se dentro do perfil esperado, no entanto, utilizando-se -1300 mV os transientes para ambos os aços apresentaram curvas anômalas.

Palavras-chave: hidrogênio, proteção catódica, difusividade, permeação, aços.

1. INTRODUÇÃO

A proteção catódica é um método elétrico de prevenção a corrosão em estruturas metálicas, tais como oleodutos, chapas de aço tubular, cascos de navios, tanques de armazenamento, estruturas portuárias e plataformas offshore.

Existem basicamente dois métodos de aplicação de proteção catódica. O primeiro método consiste na utilização de anodos de sacrifício (proteção galvânica), no qual se conecta a estrutura que se deseja proteger um metal menos nobre que se comportará como anodo. A diferença de eletronegatividade entre os metais resulta em uma corrente necessária à proteção da estrutura considerada. Os materiais mais utilizados como anodos de sacrifício são ligas de magnésio, alumínio e zinco. O segundo método é por aplicação de corrente impressa, que consiste em injetar elétrons para a estrutura a proteger com auxílio de uma fonte de corrente (retificador) de maneira a diminuir seu potencial. Os sistemas de corrente impressa são geralmente utilizados para grandes estruturas complexas, que podem ser de metal nu ou mal revestido. Em geral, a faixa de potencial

de proteção catódica por corrente impressa pode variar entre -800 mV a -1100 mV dependendo do tipo de metal e das condições ambientais. No entanto, a aplicação de potenciais excessivamente negativos, acima de -1000 mV, pode provocar o desprendimento de hidrogênio na superfície do cátodo e aumentar o risco de fragilização por hidrogênio principalmente em aços de alta resistência e causa efeito adverso sobre a vida de fadiga [1,2].

Neste trabalho, os efeitos da aplicação de sobrepotenciais de proteção catódica pela técnica eletroquímica de permeação são investigados em aços API 5L X65 e API 5L X70, utilizados em dutos de gás natural e petróleo. Transientes de permeação foram obtidos para diferentes potenciais aplicados (-1100 mV vs. ECS e -1300 mV vs. ECS). Medidas de difusividade, permeabilidade e solubilidade foram estimadas a temperatura ambiente e de acordo com os potenciais aplicados. Para o potencial de -1100 mV, os transientes de permeação para as amostras dos aços X65 e X70 foram normais, enquanto que para o potencial de -1300 mV os transientes de permeação para ambos os aços apresentaram anomalias, comprovando um fenômeno relatado anteriormente para ferro Armco e liga ferro níquel (5% níquel 95% ferro) por Bockris e Subramanyan [3], e Beck *et al.* [4].

2. Teoria

2.1 Difusão de hidrogênio em metais

O processo de difusão do hidrogênio no metal, ocorre em cinco etapas: (i) dissolução do hidrogênio nos metais; (ii) adsorção física, (iii) adsorção química, (iv) absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal e (v) difusão do átomo para o interior do metal [5, 6]. O íon hidrogênio H^+ recebe elétrons do cátodo e se torna um átomo de hidrogênio, de acordo com a reação:



Às vezes, os átomos de hidrogênio não se combinam para formar o gás hidrogênio, em vez disso, eles difundem imediatamente na superfície de metal, como mostra a Figura 1.

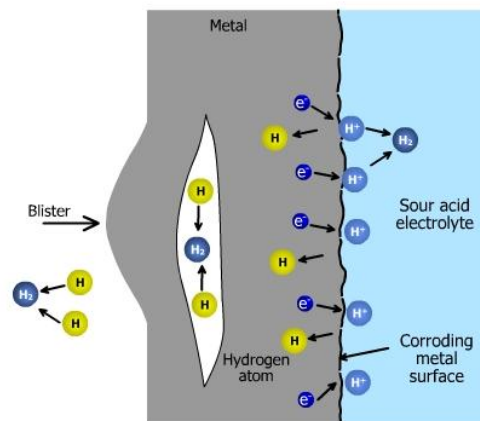


Fig. 1 – Difusão do hidrogênio e formação de bolhas na superfície do metal [2].

Determinadas impurezas (venenos) como sulfuretos, cianetos e compostos de arsênico evitam a formação de hidrogênio molecular e ajudam o hidrogênio a difundir-se para o aço. Esta difusão de átomos de hidrogênio pode ocasionar danos, tais como a formação de bolhas de hidrogênio e induzir a fragilização do aço [7].

2.2 Interação entre hidrogênio e metal

O uso da técnica eletroquímica de permeação, desenvolvida por Devanathan e Stachurski [8], têm sido de fundamental importância no estudo da interação do hidrogênio com metais. Através desse método eletroquímico, valores de difusividade e solubilidade do hidrogênio são determinados para estimar a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio em metais. Pelo método eletroquímico de permeação, pode-se medir experimentalmente a taxa de hidrogênio permeado através do metal. Para isso, um fluxo de hidrogênio é gerado a partir da aplicação de um determinado valor de potencial de proteção catódica. No entanto, dependendo da magnitude do potencial de proteção catódica aplicado, pode ocorrer aumento do fluxo de hidrogênio permeado e consequente elevação da concentração desse átomo no interior do metal com subsequente dano a matriz metálica. Bockris e Subramanyan [3], observaram que para altos potenciais, as curvas de permeação (transientes) podem sofrer variações acentuadas provocando transiente anômalo, como mostra a Figura 2.

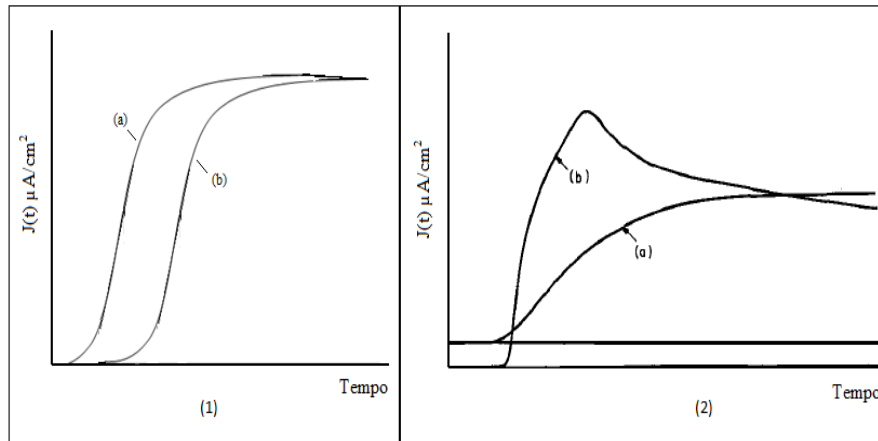


Fig.2 – Curvas de permeação: (1) curvas de permeação normal; (2) curva de permeação apresentando comportamento anômalo no segundo transiente (b) [3].

Para taxas de permeabilidade baixas (ou seja, em baixas concentrações de hidrogênio no metal) o transiente de permeação para o ferro Armco exibiu um comportamento normal de difusão (transiente (1)). No entanto, a taxas de permeabilidade mais elevadas (isto é, maior concentração de hidrogênio no metal) o transiente de permeação exibiu um máximo e lentamente decaiu com o tempo a um nível de estado estacionário (transientes (2) e (3)).

Como consequência do comportamento anômalo em transientes de permeação, *valores estimados* para os coeficientes de difusão aparente (D_{app}) e efetivo (D_{eff}) tendem a ser menos precisos, quando se comparado aos valores obtidos de transientes normais. Isto se deve ao fato de que o cálculo do time-lag (t_L) que é o tempo para atingir um valor de $J(t) / J_{ss} = 0.63$ [9,10] e necessário ao cálculo desses dois parâmetros, para o caso dos transientes anômalos passa a ser impreciso em decorrência do valor de J_{ss} que é fluxo de permeação no estado-estacionário. Como neste caso, o estado-estacionário não se apresenta bem definido, o valor de J_{ss} também não será exato.

No entanto, o comportamento anômalo de transientes mediante a aplicação de altos sobrepotenciais poderá ser observado ou não, dependendo do tipo de metal que é exposto aos ensaios eletroquímicos de permeação. Como a difusão do hidrogênio em metais é afetada pela microestrutura do metal, isto é, depende da presença de contornos de grão, vazios, microvazios, inclusões e discordâncias [11,12,13,14], alguns metais dependendo das suas características microestruturais mesmo quando submetidos a altos sobrepotenciais, podem apresentar transientes de permeação normais, sem que haja qualquer dano a sua microestrutura. Isto é, o comportamento

anômalo se dará em decorrência das características microestruturais do material estudado em ser mais susceptível ou não ao dano assistido pelo hidrogênio.

3. OBJETIVOS

Portanto, diante do que foi exposto acima, o objetivo deste trabalho foi investigar quais os efeitos da aplicação de sobrepotenciais de proteção catódica no processo de difusão do hidrogênio em aços API 5L X65 e API 5L X70. Ensaio de permeação foram realizados, sobre diferentes potenciais de proteção catódica, -1100 mV e -1300mV, ambos versus eletrodo de calomelano saturado (ECS). O primeiro potencial foi aplicado de acordo com a norma BS EN 13173 [9] e a ISO 12473 [10], enquanto que o segundo potencial foi aplicado para efeito de estudo. Medidas de difusividade, permeabilidade, solubilidade foram estimadas e os transientes de permeação foram correlacionados de acordo com potenciais de proteção catódica aplicados para os diferentes os tipos de aço estudados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das Amostras

Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se amostras de X60 e X70, cujas composições são mostradas na Tabela 1, com 1mm de espessura e com 3,14 cm² de área.

Devido ao grau de perfeição requerida no acabamento das amostras para os ensaios eletroquímicos, as peças passaram por um cauteloso processo de preparação, com o objetivo de eliminar riscos e marcas mais profundas da superfície. Para isso, utilizou-se a técnica do lixamento automático, no qual fez-se o uso da *lixadeira / politriz universal AROTEC-E*. A técnica de lixamento, consistiu em lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria maior até as de granulometria menor (sequência é 100, 220, 320, 400, 600 e 1200). O acabamento final foi feito com alumina, para dar a superfície um aspecto espelhado.

4.2 Ensaios de permeação eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos de permeação foram feitos em triplicatas para cada potencial de proteção catódica de -1100 mV e -1300mV. Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula de dois compartimentos (*Devanathan-Stachurski permeation cell* [8]), conectada a um potenciostato multicanal – PAR (*Princeton Applied Research*), Modelo VMP3, com o software Ec-Lab versão 10.23. O esquema do conjunto experimental é mostrado na Figura 3.

No compartimento anódico (output cell) utilizou-se a solução de 0.1 mol/L de NaOH [9,10] e um potencial de + 250 mV vs. ECS. No compartimento catódico (input cell) uma solução de NaCl a 0.42 mol/L (pH = 8.22). Para a geração de hidrogênio foram utilizados dois valores de potencial de proteção catódica: -1100 mV vs. ECS e -1300 mV vs. ECS. A do primeiro potencial foi de acordo com a normas BS EN 13173 [1] e a ISO 12473 [2], enquanto que o segundo valor de potencial foi aplicado para efeito de estudo. O método eletroquímico adotado para a medição da difusividade aparente e efetiva foi o galvanostático. Os ensaios de permeação foram realizados a temperatura ambiente (~ 25°C).

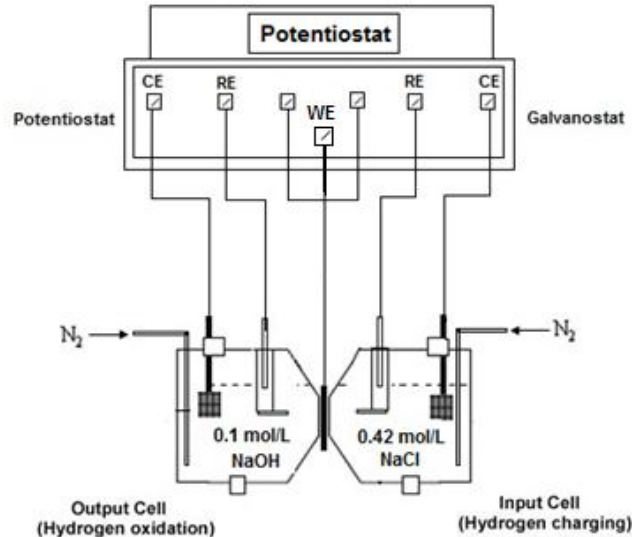


Fig. 3 – Esquema do conjunto experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos de permeação em aços API 5L X65 e API 5L X70 [5].

Tabela 1. Composição química real dos aços API 5L X65 e API 5L X70 em % peso

Aço	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
X65	0.07	0.18	1.37	0.019	0.004	0.186	0.021	0.0009	0.026	0.037
X70	0.10	0.24	1.58	0.013	0.004	0.174	0.022	0.002	0.029	0.048

4.3 Determinação de parâmetros

O fluxo de hidrogênio através das espécies metálicas foi medido como densidade de corrente, i_{ss} , e convertido para o fluxo de hidrogênio permeado através da seguinte expressão [9]:

$$J_{\infty} = \frac{i_{\infty}}{F \cdot A} \quad (2)$$

Onde, A é a área da membrana metálica na qual ocorre a difusão e F é a constante de Faraday.

Como neste trabalho, o método eletroquímico adotado foi o galvanostático, utilizou-se a seguinte equação para a determinação da difusividade aparente e efetiva [15]:

$$D = \frac{L^2}{2 \cdot t_L} \quad (3)$$

Onde, o termo t_L denominado como *time-lag*, é obtido da curva de permeação para o valor de $0.63J_{ss}$ [9,10]. Sendo a difusividade efetiva calculada a partir do segundo transiente.

A permeabilidade, P , é determinada pela seguinte expressão [12, 15]:

$$P = J_{\infty} \times L \quad (4)$$

A solubilidade, S , que corresponde a quantidade de hidrogênio do lado catódico, pode ser estimada pela expressão [12, 15]:

$$S = \frac{P}{D} \quad (5)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Transientes de permeação

A Figura 4 mostra os transientes de permeação obtidos para o aço X65 para os potenciais de proteção catódica de -1100 mV e -1300 mV, respectivamente. De acordo com o procedimento, um primeiro transiente foi obtido pela aplicação de uma corrente catódica no lado de entrada (+250 mV vs. ECS); esta corrente de carga foi interrompida quando se atingiu o estado-estacionário para permitir uma saída de hidrogênio. Em seguida, após o decaimento do transiente, um segundo transiente foi obtido. Este segundo transiente foi mais rápido, pois considera-se que os aprisionadores irreversíveis já estão ocupados durante o primeiro carregamento.

Para o potencial de -1100 mV os transientes de permeação (transientes (a)) mostraram-se dentro do perfil normal, isto é, a diferença entre a subida do primeiro e segundo transientes ficou bem evidenciado.

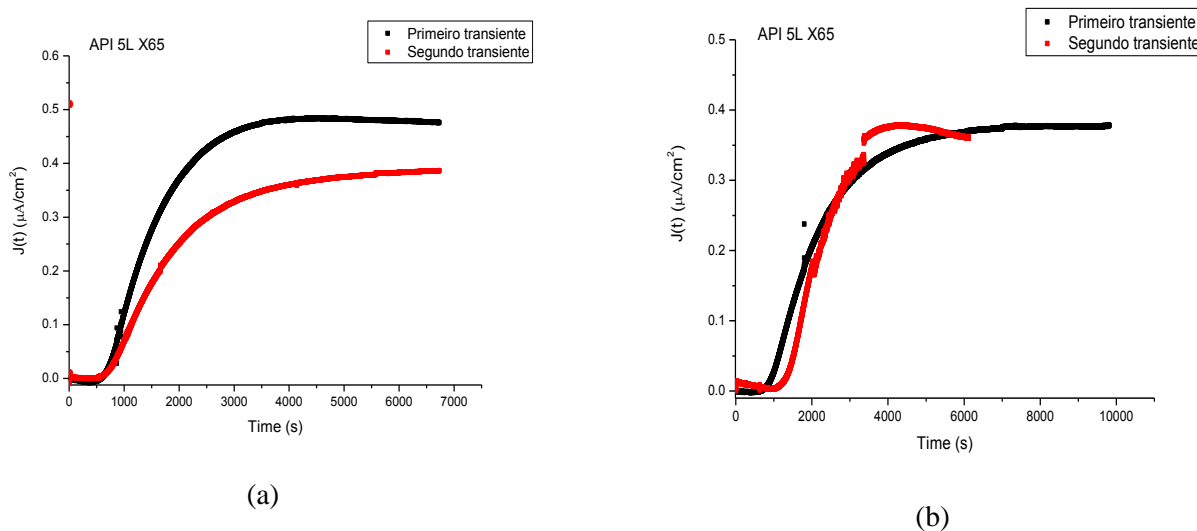


Fig. 4 – Transientes de permeação para os aços X65 na condição como-recebido: (a) transientes para o potencial de -1100 mV vs. ECS; (b) transientes para o potencial de -1300 mV vs. ECS.

No entanto, quando o aço X65 foi submetido ao potencial de -1300 mV para obtenção dos transientes de permeação, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Com a elevação da concentração de hidrogênio no metal, percebeu-se claramente que o segundo transiente se sobrepôs

ao primeiro (transientes (b)). Nota-se que o segundo transiente de permeação exibiu um máximo e lentamente decaiu com o tempo a um nível de estado estacionário. Pelo perfil das curvas obtidas, pode-se deduzir que após o primeiro carregamento (primeiro transiente), sob potencial de -1300 mV, algum tipo de dano pode ter sido ocasionado a microestrutura do aço, como a expansão de defeitos microestruturais já existentes no material. Após um novo carregamento, com o aumento do fluxo de hidrogênio permeado e consequente aumento da concentração de hidrogênio, a ação de sítios aprisionadores reversíveis tornou-se mais efetiva interferindo no processo de difusão.

No caso do aço X70, o comportamento dos transientes de permeação foi semelhante ao que ocorreu no aço X65. Na Figura 5, para o potencial de -1100 mV os transientes apresentaram um comportamento normal, isto é, curvas de permeação típicas. No entanto, para o potencial de -1300 mV obteve-se uma considerável anomalia, no qual o segundo transiente atingiu quase o triplo da altura do primeiro. Em decorrência dessa considerável anomalia (transiente (e)), mais uma vez pode-se pressupor aqui que o carregamento de hidrogênio a elevados potenciais (sobrepotenciais) tenha ocasionado danos a microestrutura do metal.

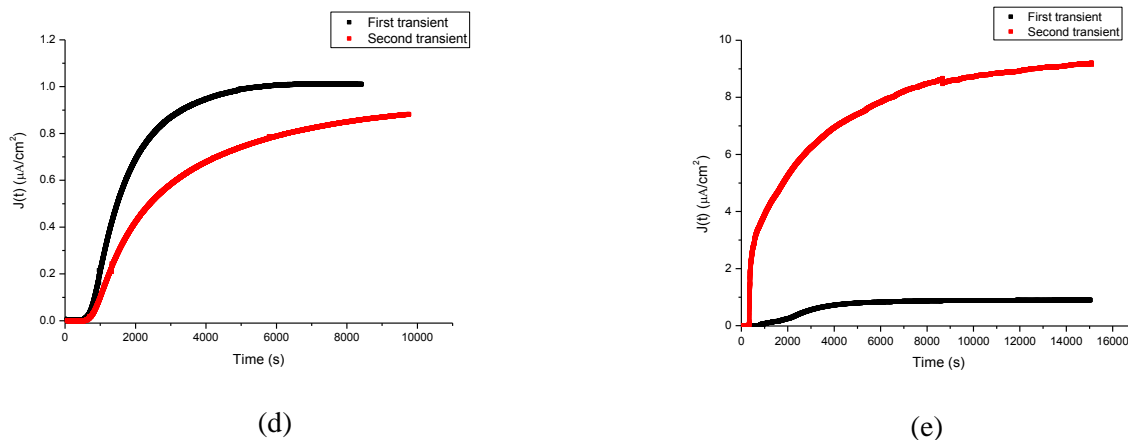


Fig. 5 – Transientes de permeação para os aços X70 na condição como-recebido: (d) transientes para o potencial de -1100 mV vs. ECS; (e) transientes para o potencial de -1300 mV vs. ECS.

5.3 Análise dos dados

Os resultados de difusividade, permeabilidade e solubilidade obtidos para os aços X65 e X70, são mostrados na Tabela 2 e 3, respectivamente. Os resultados indicam que para os transientes de permeação normais, isto é, os transientes para o potencial de -1100 mV, ocorre uma diminuição

da difusividade e da permeabilidade no segundo transiente com relação ao primeiro carregamento (primeiro transiente). Para os transientes de permeação obtidos sob a aplicação do potencial de -1300 mV, os qual foram anômalos para ambos os aços estudados, ocorre um efeito inverso: há um aumento da difusividade e permeabilidade no segundo transiente.

Tabela 2. Resultados dos parâmetros para o aço API 5L X65.

PPC*	Primeiro transiente			Segundo transiente		
	D _{app} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	D _{eff} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)
(a) -1100 mV	3.20	5.00	1.56	2.70	4.00	1.48
(b) -1100 mV	1.67	5.38	3.23	1.39	4.73	3.41
(c) -1300 mV	2.38	3.90	1.64	3.64	3.92	1.76

*Potencial de Proteção Catódica.

Tabela 3. Resultados dos parâmetros para o aço API 5L X70.

PPC*	Primeiro transiente			Segundo transiente		
	D _{app} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹² mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	D _{eff} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹² mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)
(a) -1100 mV	2.46	0.48	1.97	1.68	0.34	2.04
(b) -1100 mV	2.74	1.05	3.81	1.78	0.91	5.13
(c) -1300 mV	1.63	0.93	5.70	2.01	9.52	4.72

*Potencial de Proteção Catódica.

Para o aço X65, os resultados obtidos para os transientes (b) da Figura 4 revelam um discreto aumento na difusividade e permeabilidade do segundo transiente em relação ao primeiro carregamento. No caso do aço X70 observou-se nos transientes (e) da Figura 5, que o valor da permeabilidade no segundo transiente é aproximadamente nove vezes maior do que o valor da permeabilidade no primeiro transiente. Esses resultados, reforçam a hipótese de que a aplicação de elevados potenciais (sobrepotenciais) podem ocasionar danos a matriz metálica com a expansão de defeitos microestruturais já existentes. No entanto, dependendo do tipo de aço, esses danos podem ser mais acentuados ou não. Percebe-se que no caso do aço X70 os efeitos da aplicação de um sobrepotencial, foi muito mais danoso do que no aço X65.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho ficou comprovado que a aplicação de sobrepotenciais de proteção catódica na geração de hidrogênio em testes eletroquímicos de permeação podem ser danosos a estrutura metálica de metais, em especial no caso dos aços API 5L X65 e API 5L X70. Para o potencial de -1100 mV vs. ECS, os transientes obtidos apresentaram-se dentro do perfil padrão esperado. Para o potencial de -1300 mV vs. ECS, foram obtidos curvas transientes anômalas, nos quais observou-se o aumento da difusividade e permeabilidade de hidrogênio, em especial no caso do aço X70, cujo efeito da aplicação do sobrepotencial foi mais danoso.

7. REFERÊNCIAS

- [1] BS EN 13173. Cathodic protection for steel offshore floating structure. 2001.
- [2] International Standard ISO 12473. General principles of cathodic protection in seawater. 2006.
- [3] J. O'M. Bockris, P.K. Subramanyan. Hydrogen embrittlement and hydrogen traps. Journal Electrochem Soc.: Electrochemical Science 1971; 118: 1114-1119.
- [4] W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis. Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration. Proc. R. Soc. Lond. A 1966; 290: 220-235.
- [5] D.F. Araujo, E.O. Vilar, J. Palma Carrasco, A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 39 (2014) 12194–12200.
- [6] P. Zoltowski. Analysis of electrochemical techniques for studying the diffusion of hydrogen in metals. J Electroanalytical chemistry 2007; 300: 54-62.
- [7] Fallahmohammadi E, Bolzoni F, Lazzari L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. Int J Hydrogen Energy 2013; 38: 2531-2543.
- [8] Devanathan MAV, Stachurski Z. The adsorption and diffusion on electrolytic hydrogen in palladium. Proc R Soc Lond A 1962; 270: 90-102.

- [9] ASTM International. ASTM designation: G148-97 (reapproved 2003). Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1997.
- [10] EN ISO 17081 (Edition: 2008-08-01). Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. Brussels: European Committee for Standardization.
- [11] Haq AJ, Muzaka K, Dunne DP, Calka A, Pereloma EV. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 2544-2556.
- [12] Castaño Rivera P, Ramunni VP, Bruzzoni P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corros Sci* 2012; 54: 106-118.
- [13] Maroef I, Olson DL, Eberhart M, Edwards GR. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal. *Int Mater Rev* 2002; 47:191-223.
- [15] Boes N, Züchner H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *J Less Common Met* 1976; 49: 223-240.