INTERCORR2008_229

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das alterações das Propriedades Eletroquímicas do Sistema Nb/Nb_2O_5 em função da permeação de hidrogênio na estrutura metálica

A.G.S.G da Silva[1], H.A. Ponte[2], A. Pashchuk[3], C. E. B Marino[4], L. M. Moya[5]

Abstract

Many corrosive processes that occur in machines, equipment, piping or other metallic equipments, normally used in the petrochemical, chemical and petroleum processing units, are directly influenced by hydrogen. This deterioration is related to mechanisms which involve hydrogen embrittlement processes.The main problem found in the practice is to detect, in a safe, fast and economically viable way, the process of generation of hydrogen in a surface subject to corrosion. This research has the objective of studying the electrochemical behavior of the niobium/oxide system (Nb/Nb_2O_5) regarding cyclical hydrogen charging through the variation of its open circuit potential, in order to evaluate the potential use of the system in the construction of electrochemical hydrogen sensors and then to evaluate the influence of the residual stresses of the material in the system reply with the hydrogen charging. Electrochemical techniques of Open Circuit Potential (OCP) and Chronopotentiometry and were used, besides X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscope (SEM) and Vickers Micro-Hardness. The obtained results indicate the use feasibility of the niobium/niobium pentoxide system as a sensor for hydrogen permeation detection.

Resumo

Muitos processos corrosivos em máquinas, equipamentos e tubulações nas refinarias, indústrias químicas e petroquímicas, são influenciados pelo 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. O principal problema é a quantificação, de modo seguro, rápido e economicamente viável da formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão. A pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb_2O_5) sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial químico e/ou eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio e ainda avaliar a influência das tensões residuais do material na resposta deste sistema com o carregamento de hidrogênio. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas como potencial de circuito aberto (OCP)

[1] Mestre, Engenheiro de Materiais - UFPR
[2] Doutor, Engenheiro Mecânico - UFPR
[3] Mestre, Físico – UFPR
[4] Doutora, Química – UFPR
[5] Mestre, Tecnóloga Química - UFPR

e cronopotenciometria, além de Espectroscopia fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers. Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização do sistema nióbio/pentóxido de nióbio como sensor de detecção da permeação de hidrogênio.

Palavras-chave: eletroquímica do nióbio, fragilização por hidrogênio, sensor de hidrogênio, carregamento de hidrogênio, tensões residuais.

Introdução

A permeação de hidrogênio através de metais está presente em máquinas, equipamento, tubulações submetidas à super-proteção catódica, ou outros equipamentos metálicos, utilizados na indústria de petróleo, refinarias, indústrias químicas, indústrias petroquímicas, unidades para produção, bombeamento, transporte e armazenamento de petróleo e gás, tanques, máquinas, e equipamentos que trabalham com hidrogênio, ou substâncias químicas que podem gerar hidrogênio, e indústrias nucleares, provocando, na maioria das vezes a destruição catastrófica do item sob permeação.

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.

Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados e vários processos foram concebidos para controlar estes danos, como formar uma camada de material protetor, controlar as condições do fluido em contato com o material submetido à corrosão, etc. Nos últimos anos o desenvolvimento de novas tecnologias de monitoramento cada vez mais sensíveis e rápidas traz impactos importantes do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de sensores de permeação de hidrogênio através da avaliação de alteração do potencial eletroquímico do sistema Nb/Nb_2O_5 com carregamentos de hidrogênio e ainda, avaliar uma correlação da permeação com o grau de fragilização de hidrogênio dos materiais.

Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica plana EGG&PAR, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 250ml de solução. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), Hg/Hg_2Cl_2, KCl_{sat}.O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo era um uma rede de platina com área suficientemente grande. O eletrodo de trabalho foi construído a partir de uma chapa laminada de nióbio (99,98% de pureza) da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) com 20x20x1,0mm. A área geométrica do eletrodo de nióbio em contato com a solução foi de $0,785cm^2$. A solução utilizada em todo o trabalho foi NaOH 0,1M, mantida numa temperatura

de 25ºC, com um pH em torno de 13, no qual o metal em estudo apresenta certa estabilidade termodinâmica.

Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho 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.

Os ciclos de carregamento de hidrogênio foram feitos no potenciostato e galvanostato Voltalab 100HGZ, 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 era 40mA/cm^2 com tempo de carregamento 20min.

Os ciclos foram realizados em amostras laminadas antes e depois de um tratamento térmico de alívio de tensões. O tratamento térmico de alívio de tensões foi realizado em forno com temperatura de 600ºC durante 15min, taxa de aquecimento de 5ºC/min e resfriamento em forno.

Foram realizadas ainda análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para observar as características da superfície do metal antes e após os carregamentos de hidrogênio e testes de Microdureza Vickers com carga de 1000g.

Apresentação dos Resultados

Potencial de Circuito Aberto (OCP)

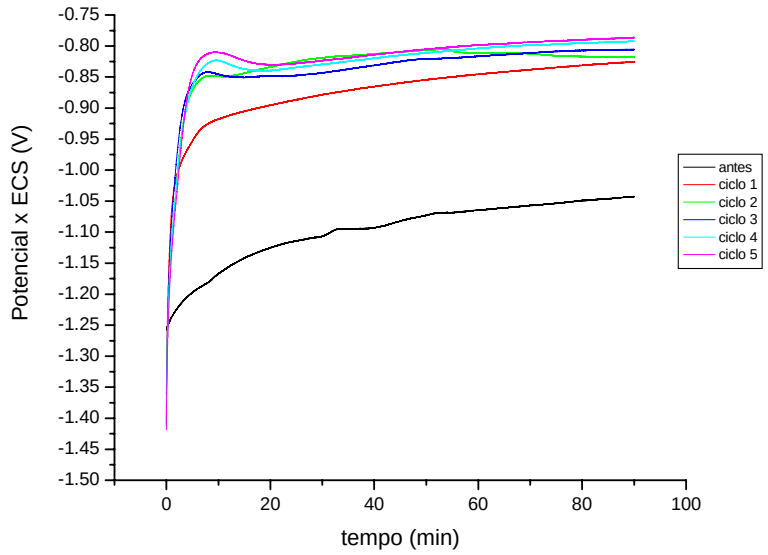
Nas Figuras 1(a) e 1(b) é possível observar as cinco curvas de variação do potencial de circuito aberto após cada cronopotenciometria para densidade de corrente de 40mA/cm^2 durante 20min. Em cada curva de OCP observa-se que o potencial aumenta com o passar do tempo em direção a valores mais positivos tendendo a permanecer constante com o tempo. Este comportamento da curva pode indicar a interação do hidrogênio com o metal, já que quando isto, ocorre a variação de energia livre e ocorre então o aumento do potencial, ou ainda pode estar ocorrendo variação na estequiomentria do óxido formado sobre a superfície.

A fim de se observar essa segunda hipótese para a variação do potencial foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) com o objetivo de se obter a composição do óxido formado sobre o nióbio e a possível incorporação de espécies na película superficial.

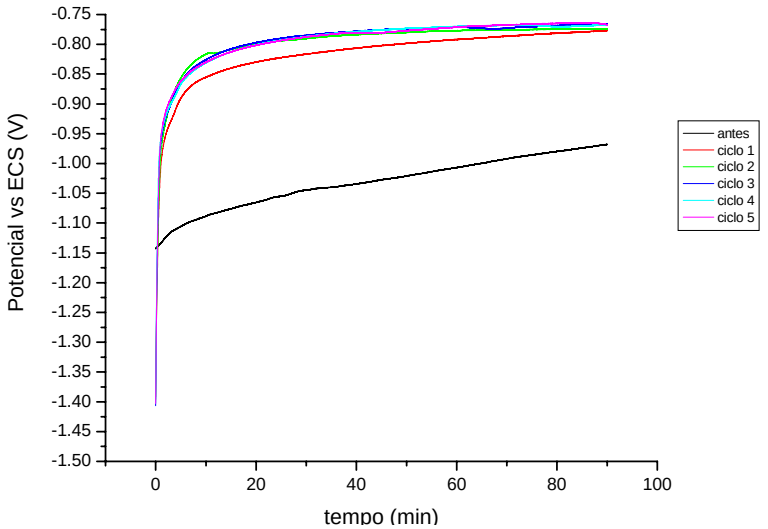
Na Figura 2(a) verifica-se um espectro da região de Nb 3d após o primeiro ciclo de carregamento de hidrogênio, com densidade de corrente de 40mA/cm^2 com 20 min de duração. Nesta região se verifica a presença de um dubleto que consiste nos picos Nb $3d_{3/2}$ e Nb $3d_{5/2}$. O dubleto é determinado 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 2(b). Neste espectro verifica-se que não houve alteração, pois novamente observa-se a presença de Nb_2O_5 no espectro da Figura 2 (b). Não há, portanto, variação de forma estequiométrica do óxido formado.

Conclui-se, portanto, que a variação de potencial do sistema Nb/Nb_2O_5 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.

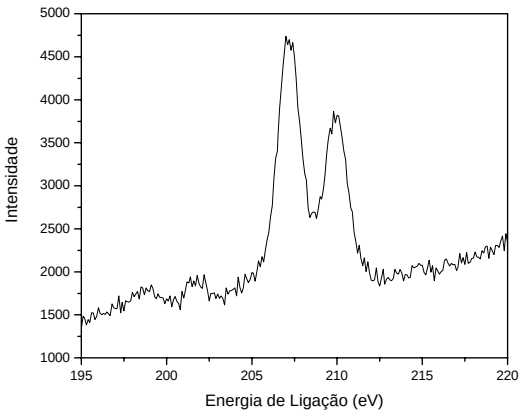


(a)

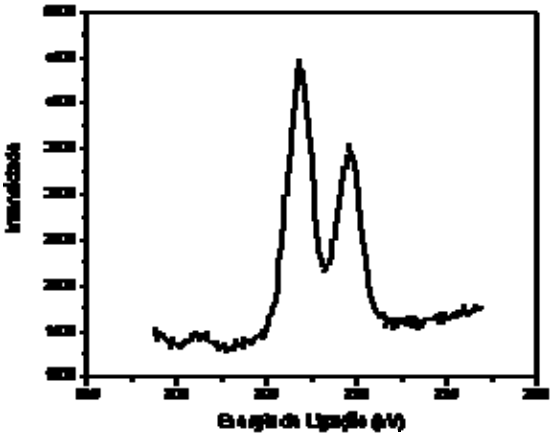


(b)

FIGURA 1 - Potencial de circuito aberto para o sistema nióbio/óxido em solução de NaOH 0,1M, com pH 13 e 25ºC de temperatura após cada cronopotenciometria com duração de 20 min e densidade de corrente catódica de 40mA/cm^2 (a) sem tratamento térmico de alívio de tensões (b) com tratarmento térmico de alívio de tensões à 600ºC por 15min



(a)



(b)

FIGURA 11 - Análise de XPS carregamentos de hidrogênio de 40mA/cm^2 e 20min de duração, 0,1M NaOH, 25°C (a) ciclo 1; (b) ciclo 5

A Figura 3 apresenta o potencial após 90min de OCP em cada ciclo de carregamento. Pode-se observar que ocorre o deslocamento do potencial para valores mais positivos quando é realizado o tratamento térmico de alívio de tensões, ou seja, o material se torna mais nobre. Ainda, verifica-se que existe uma diferença considerável entre o potencial antes do carregamento e depois do primeiro ciclo, a partir deste ponto, a variação é pequena entre os ciclos seguintes. Isto pode ser explicado pelo fato de no primeiro ciclo existam na estrutura sítios de aprisionamento de hidrogênio reversíveis e não reversíveis. Assim, esta variação que ocorre entre os ciclos seguintes é devida apenas ao hidrogênio que ocupa os sítios reversíveis, os quais, o hidrogênio consegue sair e entrar novamente, o que possibilita esta variação no potencial. Ainda na curva do potencial da amostra com tratamento térmico, observa-se que a variação do potencial é menor que a da amostra sem tratamento térmico o que se deve ao fato de uma estrutura tratada tem menos defeitos que agem como armadilhas para o hidrogênio.

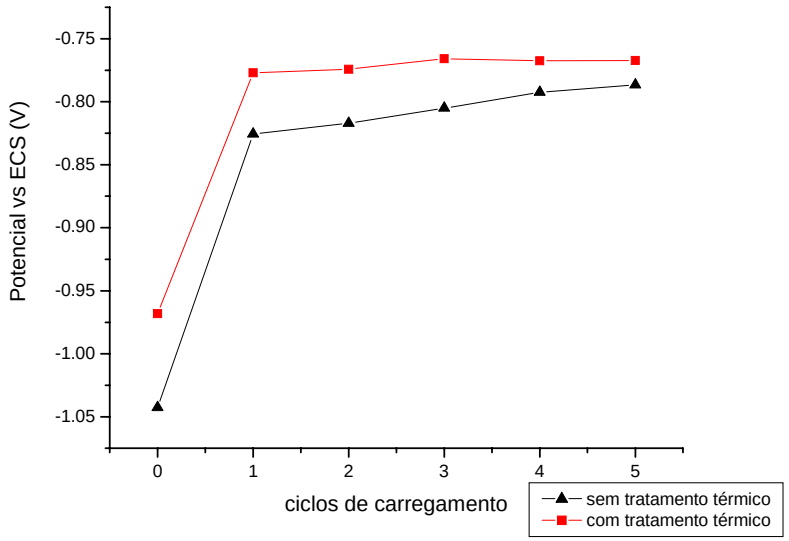
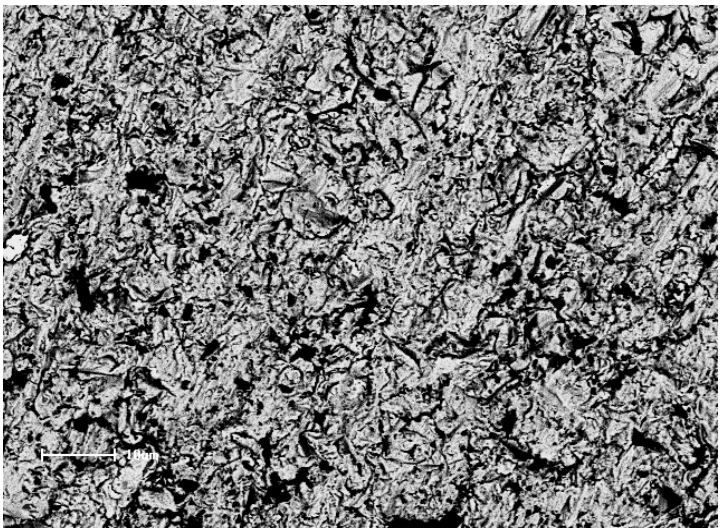


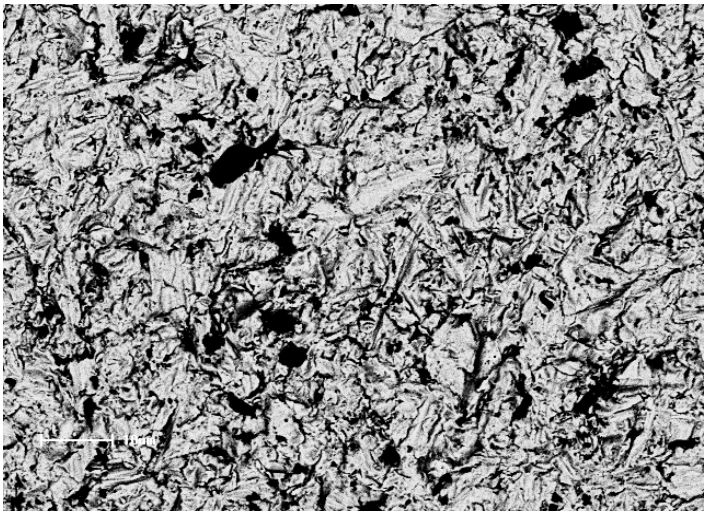
Figura 3 – Valores de potencial com 90min de OCP em relação ao ciclo de carregamento

Foram realizadas análises de MEV para observar as características das amostras antes e depois do tratamento térmico de alívio de tensões e ainda com e sem carregamentos de hidrogênio.

A Figura 4 mostra as imagens das amostras antes e depois do tratamento térmico, verificando que houve um pequeno aumento de grão após o tratamento térmico de alívio de tensões.



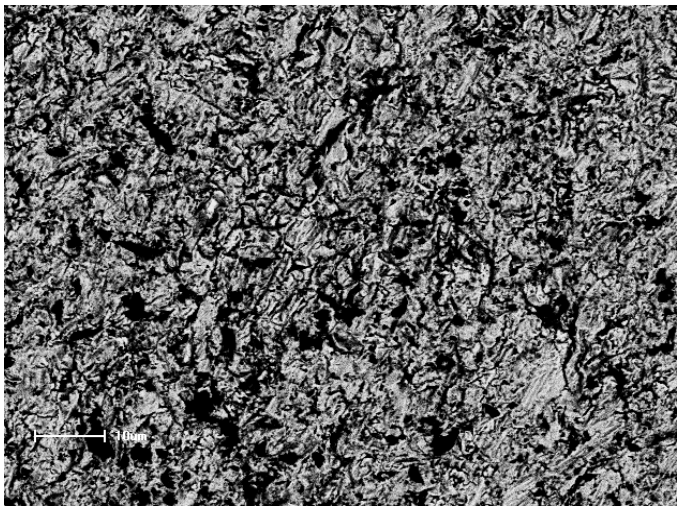
(A)



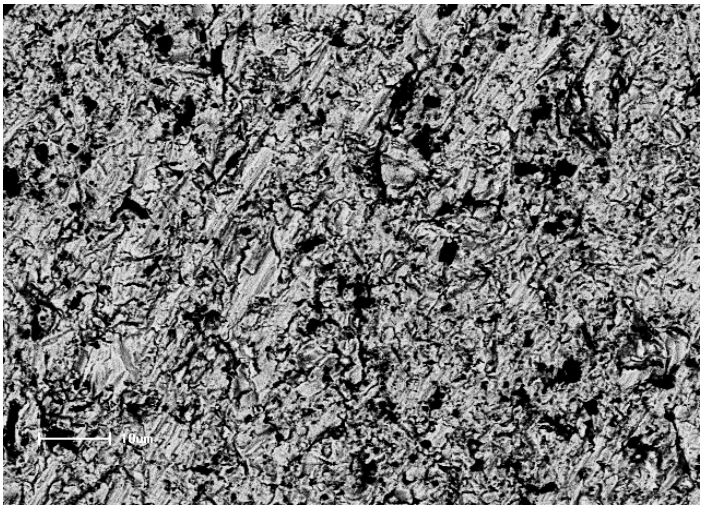
(B)

Figura 4 – Imagens de MEV para as amostras antes (A) e depois do tratamento térmico de alívio de tensões à 600ºC por 15min (B).Aumento 1000x

A Figura 5 apresenta as imagens de MEV após carregamento de hidrogênio e observa-se que há a presença de vários poros que podem ter sido causados pela degradação do hidrogênio.



(A)



(B)

Figura 5 – Imagens de MEV para as amostras (A) antes do tratamento térmico de alívio de tensões e após carregamento de hidrogênio (B) depois do tratamento térmico de alívio de tensões à 600ºC por 15min e após carregamento de hidrogênio.Aumento 1000x

A Tabela 1 apresenta os valores de Microdureza Vickers realizado nas amostras, sendo que os valores apresentados referem-se a média de três medidas e ao ensaio realizado com carga de 1000g

Tabela 1 – Resultados de Microdureza Vickers com carga de 1000g

Amostra	**Microdureza Vickers (HV_1)**
S/ tratamento térmico	168
S/ tratamento térmico c/ hidrogênio	164
C/ tratamento térmico	178
C/ tratamento térmico c/ hidrogênio	146

Pelos valores apresentados verifica-se que com o tratamento térmico não houve uma variação significativa na microdureza, já que o tratamento térmico de alívio de tensões tem o objetivo de apenas aliviar tensões geradas durante a solidificação e conformações mecânicas, e não de alterar as propriedades mecânicas do material. Porém, com a permeação do hidrogênio houve uma diferença de $18HV_1$ da amostra tratada para a não tratada, sendo que a não tratada apresentou maior valor de dureza.

Conclusões

Neste trabalho foi possível observa a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico do sistema nióbio/pentóxido de nióbio (Nb/Nb_2O_5) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

Foi observado que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogénio o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais positivos.

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 contrução.

Referências bibliográficas