

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES BIMETÁLICOS PARA MEDIDA DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇOS

Alexandre Michel Maul¹, Haroldo de Araújo Ponte² e Luiz Augusto Corrêa³

¹ Universidade Federal do Paraná, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), PRH-24, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), Curitiba/PR, Brasil. am Maul@engquim.ufpr.br

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, PRH-24, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), 81531-990, Curitiba/PR, Brasil. h ponte@ufpr.br

³ METALDATA Tecnologia de Materiais, 81350-320, Curitiba/PR, Brasil. lcorrea@tecpar.br

Resumo – Os danos estruturais encontrados em máquinas, equipamento, tubulações ou outros equipamentos utilizados na indústria do petróleo são diretamente influenciados pelo hidrogênio. Sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2) adsorvido na estrutura metálica. Os danos são bastante variados: trincas induzidas por hidrogênio (HIC), empoamento, corrosão por enxofre sob tensão (SSC), trincas induzidas por hidrogênio e orientadas por tensão (SOHIC). O principal problema encontrado na prática 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. O presente trabalho apresenta um sistema experimental (célula de Devanathan-Stachurski modificada – CDSM e sistema de aquisição de dados) projetado para o desenvolvimento e avaliação de sensores bimetalícos para determinação de hidrogênio permeado. Este novo sistema experimental possibilita a comparação da resposta dos sensores bimetalícos com a obtida pelo método clássico de Devanathan-Stachurski. Este novo sensor é constituído de duas partes de pares de materiais dissimilares, sendo composto por um par sensor e um par referência, para compensação da temperatura. São apresentados resultados obtidos com a meia-célula de Devanathan-Stachurski e resultados preliminares com o sensor bimetalíco proposto.

Palavras-chave: sensores, hidrogênio permeado, técnicas eletroquímicas, estruturas metálicas, pares metálicos dissimilares.

Abstract – Many corrosive processes found in machines, equipment, piping and other metallic equipments, used in the petroleum industry are influenced directly by hydrogen. This hydrogen is generated by acid media that contain free protons (H^+), by chemical processes that lead to the protons formation, by formation of atomic hydrogen (H^0), or even by gas hydrogen (H_2) adsorbed in the metallic structure. The structural damages caused by the hydrogen are varied: hydrogen induced cracking (HIC), blistering, sulfur stress cracking (SSC), stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC). The main problem found in practice is to detect, in a safe, fast and economically viable way, the formation of hydrogen close to a surface subjected to corrosion. This is necessary in order to use preventive control to avoid the severe damages that can be caused. This work presents an experimental system (modified Devanathan-Stachurski cell - CDSM and data acquisition system) projected for the development and evaluation of bimetallic sensors for permeated hydrogen determination. This new experimental system enables the performance comparison of bimetallic and classic Devanathan-Stachurski sensors. This new sensor is composed of two parts, each one build with a pair of dissimilar materials, being a sensor pair, for hydrogen flux measurement, and a reference pair, for temperature corrections. Results obtained with the Devanathan-Stachurski half-cell and preliminaries results with the bimetallic sensor are presented.

Keywords: sensors, permeated hydrogen, electrochemical techniques, metallic structures, dissimilar metallic pairs.

1. Introdução

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõe o processo de refino de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo a penetração de hidrogênio no aço e corrosão sob tensão (Silva, 2002; Warren, 1987; NACE, 1984 e Thomason, 1984). Trincas em vasos de aço utilizados no processo de refino de petróleo, que operam a altas pressões, têm sido identificadas como um dos maiores problemas em refinarias. Aproximadamente a metade destas trincas é consequência da penetração de hidrogênio no aço (Silva, 2002). Existem quatro tipos principais de falhas/defeitos provocados pelo hidrogênio, sendo elas: trinca induzida por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC, ou Stepwise Cracking - SWC), trinca induzida por empoamento de hidrogênio (Hydrogen Blistering Induced Cracking - HBIC), trinca induzida por tensões orientadas provocadas por hidrogênio (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking - SOHIC) e trinca sob tensão por enxofre (Sulfur Stress Cracking - SSC).

Os principais fatores estruturais relacionados com a fragilização por hidrogênio consistem de elementos de liga, microestrutura, resistência, segregação e forma de inclusões não-metálicas (Elboujdaini et al., 1984 e Robinson e Hudson, 1990). Aços relativamente pouco resistentes geralmente sofrem com a formação de vazios, próximo a inclusões e no caso de estruturas forjadas, são suscetíveis à HIC. As grandes concentrações de hidrogênio encontradas em aplicações de processamento de hidrocarbonetos e na indústria petroquímica podem causar decarbonização superficial, delaminação e formação de bolhas. Em contraste aos aços pouco resistentes, os aços mais resistentes, quando submetidos à tensões, podem falhar por processos de fragilização por hidrogênio com poucas outras evidências microestruturais (Robinson e Hudson, 1990).

Nas indústrias onde os hidrocarbonetos são tratados, uma das fontes mais comuns de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto (S^{2-}) e água estão presentes (CORRTEC, 1991). Quando o aço presente em dutos ou reatores está submetido a um ambiente que contém H_2S úmido, a seguinte reação química poderá ocorrer:



O ferro é removido da superfície do aço e o sulfeto férrico é formado, ocasionando assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. O hidrogênio é produzido como hidrogênio atômico (H^0) ou hidrogênio nascente, o qual é absorvido na superfície metálica, configurando a reação abaixo (CORRTEC, 1991):



O hidrogênio absorvido se difunde através do aço, enquanto o hidrogênio gasoso é liberado no meio líquido em contato com o aço (CORRTEC, 1991). O hidrogênio atômico, H^0 , que difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular, H_2 , conforme (Silva, 2002 e CORRTEC, 1991):



A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficientes utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração e aumentando a vida útil dos vasos de processo (Silva, 2002).

1.1. Estado da arte

Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados e vários processos foram concebidos para controlar estes danos: formar uma camada de material protetor, controlar as condições do fluido em contato com o material submetido à corrosão, etc. O problema principal relacionado ao hidrogênio é medir de modo seguro e economicamente viável, no menor tempo possível, 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 (Corrêa, 1999).

Métodos de determinação de hidrogênio a alta temperatura que freqüentemente empregam extração a vácuo (determinação analítica em laboratório), medem a quantidade total de hidrogênio no aço, incluindo o hidrogênio retido em contornos de grão e em inclusões da microestrutura. Estes métodos são geralmente destrutivos e pouco práticos para serem aplicados na indústria. Em contraste, métodos eletroquímicos, baseados na oxidação do hidrogênio que emerge da superfície do metal, detectam apenas o hidrogênio móvel e aquele retido em sítios reversíveis. São essas formas que se acredita serem mais importantes, pois podem difundir-se e causar fragilização (Robinson e Hudson, 1990).

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 a células combustíveis (Corrêa, 1999). A Célula de Devanathan e Stachurski (CDS) (Devanathan e Stachurski, 1963), na sua concepção original ou modificada, a fim de superar limitações construtivas ou operacionais (meio líquido, instrumentação e eletrônica relativamente cara e complicada, vida útil reduzida) tem sido utilizada por diversos pesquisadores (Robinson e Hudson, 1990; Elboujdaini et. al., 1984; Berkowitz e Horowitz, 1982 e Cheng e Du, 1993).

como referência no desenvolvimento e teste de outros sensores (Jambo, 1994) e para a avaliação dos efeitos do hidrogênio sobre diferentes tipos de aço e outros materiais (Parvathavarthini, 1999; Zucchi, 2000; Yashiro, 1998).

1.2. O modelo proposto

O modelo proposto 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. O modelo proposto deve ser construído e instalado de modo a permitir medir adequadamente valores de potencial entre um *par sensor* e um *par referência*. Este sensor foi desenvolvido recentemente e encontra-se registrado sob uma patente de invenção (Corrêa, 1999).

Dentre as vantagens apresentadas por este sensor esta a possibilidade de obtenção do fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato e de instalação simples, que pode ser montado externamente, para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser a própria superfície monitorada, como também por inserção, para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser uma parede fina de um tubo reacional inserido no fluido de processo. Esta última configuração apresenta a vantagem de possibilitar um tempo de resposta mais curto que o conjunto montado externamente, com um baixo custo de manutenção, uma maior vida útil, menor número de equipamentos periféricos e precisão, bem como exatidão, equivalente ou superior ao obtido pelos métodos utilizados atualmente (Corrêa, 1999).

O presente trabalho descreve o projeto de uma célula que possibilita uma avaliação comparativa entre o comportamento de diferentes sensores bimetálicos sob diferentes condições de carregamento de hidrogênio e resultados de permeação de hidrogênio obtidos utilizando a meia-célula de Devanathan-Stachurski (CDS).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação dos novos sensores deve ser realizada em condições que possibilitem a sua comparação com metodologias tradicionais e amplamente aceitas para o monitoramento de permeação de hidrogênio. Para tanto, foi desenvolvida uma célula especialmente modificada (CDSM) para esta finalidade. A célula é composta de uma meia célula de geração de hidrogênio, uma meia-célula de detecção de hidrogênio (método de Devanathan-Stachurski) e locais adequados para a instalação de dois outros sensores, permitindo a comparação simultânea entre as respostas dos três sensores para um mesmo carregamento de hidrogênio.

A geração de hidrogênio é realizada através da polarização da meia-célula de geração utilizando uma fonte de corrente contínua Instek GPS 3030D. A detecção do hidrogênio permeado ocorre pelo método de Devanathan-Stachurski utilizando-se um potenciostato Radiometer Analytical Voltalab 10, controlado pelo software eletroquímico Voltmaster 4. A aquisição de dados é realizada por uma placa de aquisição de dados National Instruments PCI-6031E através de rotina desenvolvida em LabView™ 6.1, a qual controla e monitora todo o sistema. A CDSM possui camisa para controle da temperatura. A circulação de água para aquecimento/resfriamento é controlada por um banho criotermostatzado Frigomix B com ajuste da temperatura para 25 °C (temperatura real = 25,2 °C, desvio padrão = 0,07 °C). O monitoramento da temperatura é realizado através de três termopares de isolamento mineral tipo “T”, localizados no banho termostatzado, na meia-célula de geração e na meia célula de detecção. A corrente e o potencial na meia-célula de geração são monitorados por um multímetro Agilent 34401A, conectado à rotina em LabView™ através de interface RS-232. A sala é climatizada para uma temperatura ambiente de 25 °C.

Todos os valores experimentais (potencial, corrente elétrica e temperatura) são condicionados (faixa 0-5V) em módulos de condicionamento individual National Instruments, tipo 5B. Os valores condicionados são armazenados no disco rígido de um computador e depois recuperados para tratamento/visualização das curvas.

O material utilizado como membrana foi aço 1020 com espessura de 0,6 mm. A área exposta ao eletrólito de cada um dos lados da membrana foi de 45,7 cm². O lado anódico da membrana, como sugerido por Manolatos et al. (1995), foi recoberto com paládio utilizando-se uma solução proposta por Azevedo et al. (1999), composta por: 5,0 g.l⁻¹ PdCl₂, 240 g.l⁻¹ Na₃PO₄.12 H₂O, 55 g.l⁻¹ (NH₄)PO₄.3 H₂O, 3,5 g.l⁻¹ ácido benzóico. As condições de deposição utilizadas foram 2 mA.cm⁻² a 65 °C e lixamento com lixa gramatura 600. A área da membrana que não necessitava ser depositada foi recoberta com fita SilverTape™ removida após a deposição.

O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo Lazaran (Ag/AgCl) em camisa de Teflon™ poroso. Os eletrodos auxiliares foram de aço inox 304. O lado catódico das membranas foi lixado com lixa 600 antes do início dos experimentos. A solução de geração e detecção foi 0,1 M NaOH e a água utilizada em todos os experimentos foi água destilada (condutividade de 2,4 µs/cm). A célula foi lavada com solução sulfocrômica antes de cada experimento. O nitrogênio utilizado para desaeração de soluções e durante os experimentos foi nitrogênio 99,995%.

O procedimento experimental para realização de medidas com a CDS constituía de montagem da célula, preenchimento da meia-célula de detecção, determinação do potencial de circuito aberto do sistema (OCP), por pelo menos 12 h, preenchimento da meia-célula de geração, avaliação do potencial residual da meia-célula de detecção, início do experimento (carregamento com hidrogênio, variação da corrente de geração, variação do potencial de detecção) e desmontagem do sistema.

3. Resultados

3.1. Construção de Célula de Devanathan-Stachurski Modificada (CDSM)

O projeto da célula foi realizado em SolidWorks™, permitindo a visualização em 3D do protótipo da célula ser construída com conseqüente antecipação de dificuldades operacionais. A Figura 1 apresenta vistas das meias-células de geração e detecção de hidrogênio. Na parte superior da Figura 1.A e B podem ser vistas entradas para os eletrodos de referência, auxiliar, termopar e saída de gases. Os tubos na parte posterior são para a entrada de água de aquecimento e/ou resfriamento, drenagem e entrada de nitrogênio para deaeração da solução contida no interior da célula.

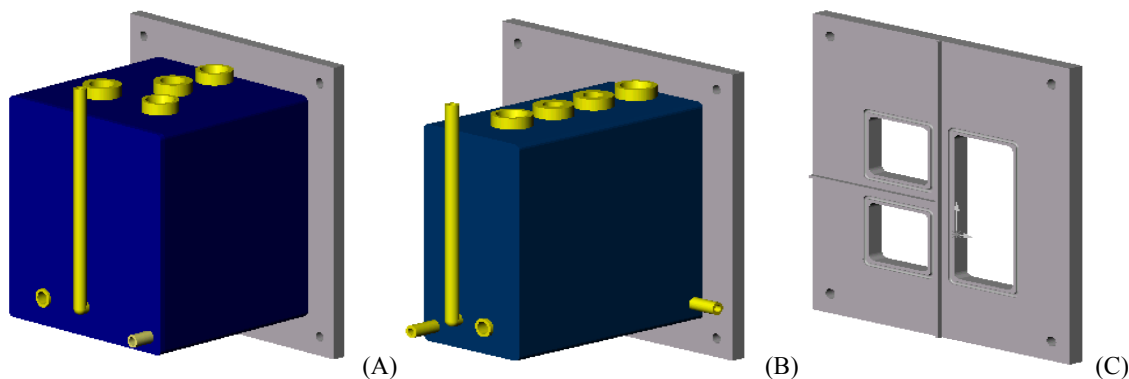


Figura 1 – (A) Vista posterior da meia-célula de geração, (B) Vista posterior da meia-célula de detecção, (C) Placa intermediária que permite a utilização de 3 eletrodos de trabalho diferentes (3 sensores diferentes)

Na Figura 2.A observamos duas aberturas (1 e 2) ao lado da meia-célula de detecção de hidrogênio de Devanathan-Stachurski (3), estas aberturas possibilitam uso de sensores diferentes. Na abertura superior observa-se o sensor bimetálico instalado. Na abertura inferior, observa-se um coletor volumétrico que conduz o hidrogênio gasoso formado (mangueira azul) sobre a membrana de aço até um medidor volumétrico (rotâmetro – Ver Figura 2.B). Assim, todos os sensores são sujeitos às mesmas condições de carregamento e seus desempenhos podem ser comparados.

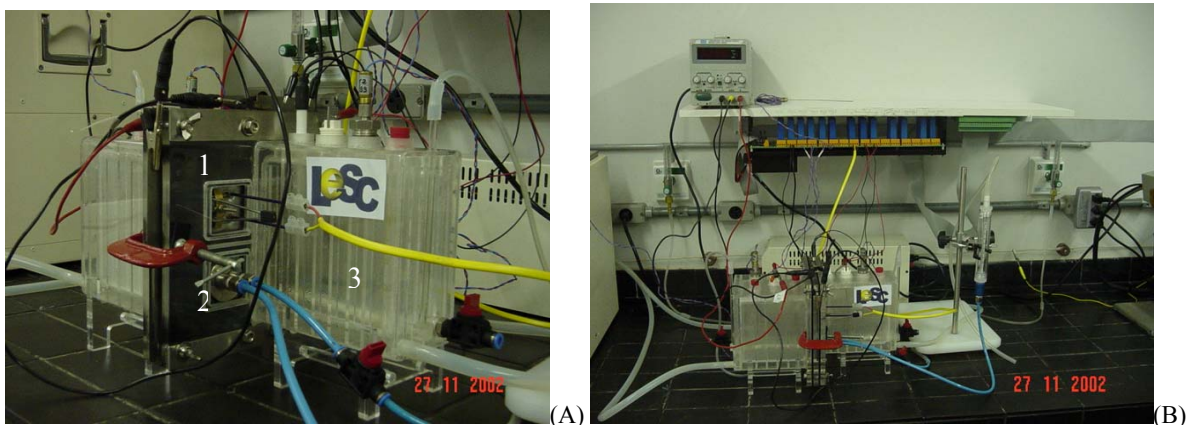


Figura 2 – Célula completa. Vista da célula mostrando as meia célula de geração e de detecção separadas por membranas de aço sob permeação por hidrogênio

3.2. Construção do sensor

O sensor (Ver Figura 3) consiste em duas partes com um formato de “U” (2-A e 2-B), sendo um dos lados (2-A-1 e 2-B-1) e a base do “U” (2-A-2 e 2-B-2) do mesmo material, e o lado restante do “U” (2-A-3 e 2-B-3) de outro material e soldado na base do “U”, com um das partes (*par sensor*) (2-A) soldado na face externa da tampa (1), de modo a formar uma continuidade metalúrgica com a tampa circular (1), e a outra parte (*par de referência*) (2-B), apenas fixa pela base do “U” (2-B-2) com a face externa da tampa (1), de tal modo a não formar nenhuma continuidade metalúrgica entre as superfícies. Ambas as partes do sensor são conectadas pelo condutor de medição (3) e condutor de referência (4) a um voltímetro que mede diferença de potencial elétrico (Corrêa, 1999).

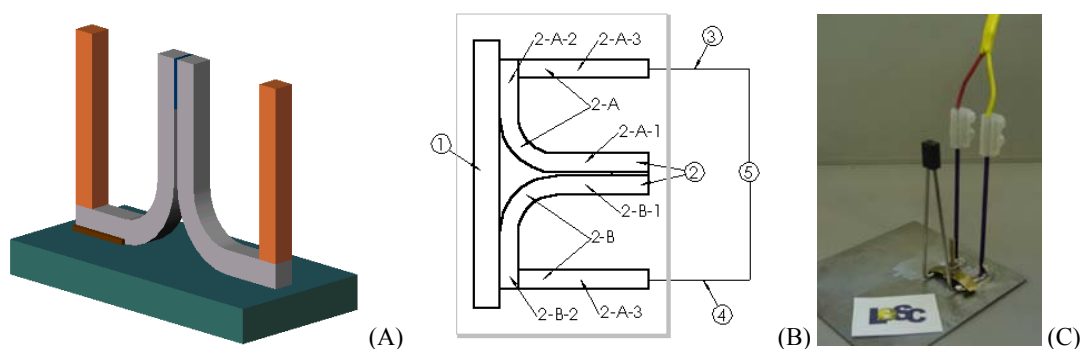


Figura 3 – Sensor bimetalítico. (A) Conceito construtivo do sensor, mostrando o par sensor (esquerda) e o par de referência (direita), (B) Diagrama elétrico do sensor em estudo, (C) Foto do sensor sobre membrana de aço

3.3. Resultados com a célula de Devanathan-Stachurski

A Figura 4.A apresenta uma curva de permeação típica para carregamento galvanostático com $i_{H_2} = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$. O potencial de detecção utilizado foi o potencial de circuito aberto (OCP) após 240 min. A corrente de fundo medida foi $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$. A Figura 4.B apresenta o efeito do potencial de detecção (E_{DET}) sobre a corrente de permeação medida. As linhas coloridas representam potenciais de detecção diferentes na faixa de OCP até OCP + 150 mV (vs. Lazaran).

As condições de carregamento na Figura 4.B foram mantidas inalteradas para todas as medidas e não foi permitido o descarregamento da membrana entre dois potenciais de detecção diferentes. Os resultados indicam uma pequena influência do potencial de detecção sobre a corrente medida, para o caso de membrana revestida com paládio.

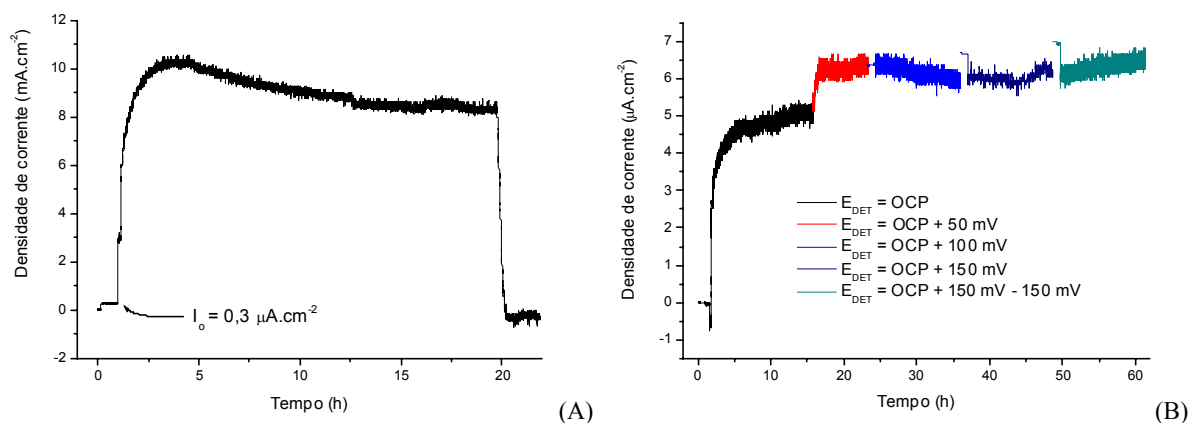


Figura 4 – (A) Curva típica de permeação de hidrogênio em CDS. (B) Efeito do potencial de detecção sobre a corrente de permeação, superfície anódica com um revestimento de 1-2 μm de Pd, borbulhamento de N_2 , 25 °C, $i_{H_2} = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$

3.4. Resultados com o sensor

A Figura 5 apresenta uma comparação entre resultados obtidos com um sensor bimetalítico e um sensor tradicional de Devanathan-Stachurski, ambos sujeitos ao mesmo carregamento por hidrogênio.

4. Conclusões

O procedimento construtivo da célula (desenho → protótipo 3D → construção da célula) se mostrou produtivo para o projeto de equipamentos analíticos de laboratório, possibilitando a previsão de dificuldades operacionais.

O sistema de aquisição de dados (placa de condicionamento, placa de aquisição e rotina em Labview) é adequado para o monitoramento e avaliação do desempenho de diferentes sensores sujeitos a uma mesma condição de carregamento.

O sensor proposto possui viabilidade construtiva, podendo ser montado a partir dos materiais adequados e utilizando procedimentos usuais para soldagem e fixação. A comparação da performance dos sensores pode ser feita utilizando-se a bancada desenvolvida neste trabalho. O sensor apresentou resultados satisfatórios se comparado com o sistema tradicional de Devanathan-Stachurski.

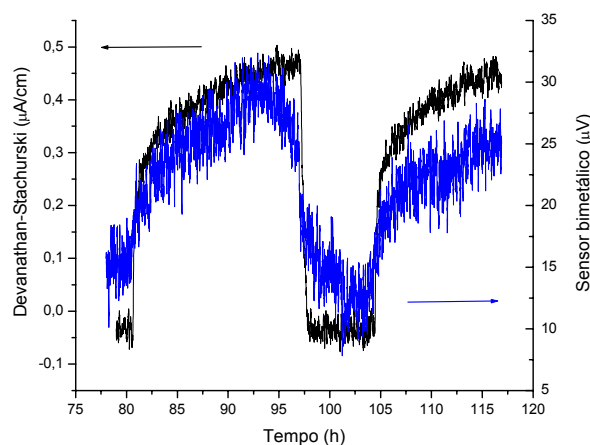


Figura 5 – Comparação entre um sensor bimetalico (Ni/Cromel) um sensor tradicional de Devanathan-Stachurski. Densidade de corrente de geração = 3 mA.cm^{-2} .

5. Agradecimentos

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do PRH-24 com a concessão de uma bolsa de doutorado e com recursos financeiros disponibilizados através do Projeto “SENSOR H2” (Projeto 2045/01 – CTPETRO/INOVAÇÃO 04/2001). Este trabalho é desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), maiores informações no site www.engquim.ufpr.br/~gea.

6. Referências

- AZEVEDO, C., BEZERRA, P. S. A., ESTEVES, F., JOIA, C. J. B. M., MATOS, O. R., SANTOS FILHO, M. A. Desenvolvimento de célula para monitoração de dano causado pelo hidrogênio em meios aquosos contendo H₂S. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 24, p. 4431-4442, 1999.
- BERKOWITZ, B.J. e HOROWITZ, H.H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel, *J. Electrochemical Soc.*, vol. 129, n. 3, p. 468-474, 1982.
- CHENG, Y.F. e Du, Y.L. Design of an electrochemical probe for monitoring susceptibility of steel in pickling to hydrogen-induced cracking, *Corrosion*, vol. 49, n. 9, p. 776-781, 1993.
- CORRÊA, L.A. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, INPI PI9905430-2 de 01/02/99. Patente, 1999.
- CORRTEC. Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo, *1º Relatório Parcial*, PD12, REPLAN, DEPIN/DIEQ/NUTEQ, 1991.
- DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, *J. Electrochemical Soc.*, vol. 110, n. 8, p. 886-890, 1963.
- ELBOUJDAINI, M.; SASTRI, V.S. e REVIE, R.W. Field measurement of hydrogen in sour gas pipelines, *Corrosion*, vol. 50, n. 8, p. 636-640, 1994.
- JAMBO, H. C. M., GOMES, J. A. C., NOGUEIRA, R. P. Avaliação dos métodos amperométricos de permeação de hidrogênio. In: 20º Seminário de Inspeção de Equipamentos. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Petróleo, 1994.
- MANOLATOS, P., JEROME, M., GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 7, p. 867-871, 1995.
- NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, *Materials Performance*, vol. 23, n. 6, p. 49-56, 1984.
- PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 264, p. 35-47, 1999.
- ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe, *Br. Corrosion J.*, vol. 25, n. 4, p. 279-284, 1990.
- SILVA, Patrícia Raquel. *Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo*, PIPE-PRH24, UFPR. p. 193, 2002.
- THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, *Materials Performance*, vol. 23, n. 5, p. 24-29, 1984.
- ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., MONTICELLI, C., GRASSI, V. SCC inhibition of a C-steel in acidic 5% NaCl solutions in the presence of thiosulphate. *Corrosion Science*, v. 42, n. 3, p. 505-513, 2000.
- WARREN, D. Hydrogen effects on steel, *Materials Performance*, vol. 26, n. 1, p. 38-48, 1987.
- YASHIRO, H., POUND, B., KUMAGAI, N., TANNO, K. The effect of permeated hydrogen on the pitting of the 304 stainless steel. *Corrosion Science*, v. 40, n. 4-5, p. 781-791, 1998.