



19

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério da Indústria e do Comércio  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



12 PEDIDO DE PRIVILÉGIO	<b>A</b>	11 21 Número: PI 8702768 22 Data do depósito: 29.05.87
30 Prioridade unionista:	51 Int. Cl. 4 G 01 N 27/61	
43 Data da publicação do pedido: (RPI ) 20.12.88 (RPI 948) 46 Data da Publicação das reivindicações	54 Título: Processo e equipamento para determinação da suscetibilidade à formação de defeitos causados pelo hidrogênio em produtos metálicos esmaltados	
71 Depositante: Universidade Federal do Rio de Janeiro-50% (BR/RJ) e Companhia Siderúrgica Paulista -COSIPA- 50% (BR/SP) 72 Inventor(es): Paulo Emilio Valadão de Miranda e Dilson Silva dos Santos 74 Procurador: Momen, Leonardos & Cia.- Rua Teófilo Ottoni, 63-10º andar-RJ	80 Pedido Depositado via PCT - Referências: 85 Data do início da fase nacional: 86 Pedido Internacional 87 Publicação Internacional: 81 Países designados: 82 Países eleitos: Comunicado pela RPI nº de	
23 Complementação da Garantia de Prioridade Data:	62 Desdobramento (origem) Nº Data:	

57 Resumo:

Relatório Descritivo da Patente de Invenção "PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE A FORMAÇÃO DE DEFEITOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO EM PRODUTOS METÁLICOS ESMALTADOS".

5           A invenção se refere ao procedimento para medição do coeficiente de difusão do hidrogênio em aço no estado sólido, ao equipamento desenvolvido para essa medição, e ao acompanhamento da microestrutura do material como parte complementar e essencial do processo.

10           O processo foi desenvolvido para qualificar aços quanto a suscetibilidade à formação de defeitos induzidos pelo hidrogênio em produtos revestidos através de processos de esmaltagem vítrea, como o defeito conhecido por escama de peixe. No entanto, serve também para de-  
15           terminar a permeabilidade, solubilidade e difusibilidade do hidrogênio em amostras de quaisquer outros materiais metálicos.

          O defeito "escama de peixe" ocorre em produtos que sofreram esmaltagem vítrea e se manifesta através de  
20           pequenos lascamentos do esmalte, expondo o aço à atmosfera e portanto à corrosão.

          A esmaltagem vítrea é realizada aplicando-se um

# 3002760

revestimento vitrificado à superfície de um substrato metálico. Isto é feito com o objetivo de permitir a utilização em meios agressivos dos componentes assim fabricados, aos quais o esmalte vítreo apresenta boa resistência, protegendo o substrato. Existe uma gama variada de aplicações de produtos de aços esmaltados (ou vitrificados), desde utilitários domésticos como fogões e máquina de lavar, até equipamentos industriais como vasos de pressão, reatores, silos, tubulações, flanges, entre outros, usados nas indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas. O aumento da demanda desses produtos no mercado tem levado as indústrias siderúrgicas a se interessarem pela fabricação de aços com características especiais para o fim de esmaltagem.

Durante as etapas de queima e resfriamento do processo de esmaltagem, vários defeitos são passíveis de ocorrer. Dentre esses, a "escama de peixe" (pequenas lascas no esmalte) é o defeito que causa maior preocupação aos fabricantes de aço e aos esmaltadores, devido a sua natureza deletéria e pelo fato de que sua manifestação pode não só se dar logo após o resfriamento do componente esmaltado, mas também sob forma retardada, ou seja, horas, dias e até semanas após a operação de esmaltagem. Por essa razão vários estudos foram realizados para se determinar o agente causador deste defeito. Assim, chegou-se a comprovação experimental de que o hidrogênio é o causador do defeito "escama de peixe", e

desenvolveu-se então métodos para qualificar as chapas de aço para esmaltagem quanto a sua suscetibilidade à formação da "escama de peixe". Esses métodos baseiam-se nas propriedades de difusão do hidrogênio em um corpo de prova metálico, medidas através de técnicas eletroquímicas. Os corpos de prova podem ser esmaltados ou não, dependendo da especificação do método a ser utilizado.

A grande maioria dos esmaltadores tem encontrado dificuldades para qualificar as chapas de aço quanto a tendência à formação da "escama de peixe", devido a ineficiência e irreprodutibilidade dos resultados obtidos com o uso dos métodos atualmente empregados. Por outro lado, as indústrias siderúrgicas também não dispõem de um procedimento capaz de qualificar seus aços para a aplicação em esmaltagem vítrea.

O defeito "escama de peixe" pode ser caracterizado como sendo um fenômeno típico da etapa de resfriamento do processo de esmaltagem vítrea, quando o aço, que foi contaminado com hidrogênio principalmente na etapa de queima do esmalte, passa a expulsar o hidrogênio de sua rede cristalina pela diminuição da solubilidade com a temperatura decrescente. Assim, o hidrogênio, que está na forma atômica, se difunde através da espessura da chapa de aço, e, se não for retido em sítios aprisionadores da microestrutura do metal, que são os microconstituintes, as imperfeições da rede cristalina e os microvazios, atinge a superfície da chapa, acumulando-se



e em irregularidades da interface metal/esmalte, já agora como hidrogênio molecular, dando origem a altas pressões que rompem o esmalte e provocam o aparecimento de pequenas lascas com a forma aproximada de escama de peixe. Essas lascas têm de 1 a 3 mm de comprimento médio em produtos fabricados com camada fina de esmalte, tais como eletrodomésticos, podendo apresentar-se com tamanhos bem superiores em equipamentos industriais vitrificados, nos quais a espessura da camada esmaltada é maior.

São inúmeras as fontes de contaminação do hidrogênio no processo de esmaltagem, dentre as quais destacam-se a decapagem ácida, a umidade do forno, gases em combustão e reações químicas envolvendo a matéria prima do esmalte. A eliminação dessas fontes de contaminação do aço com hidrogênio é dificilmente obtida em decorrência do elevado custo requerido e de alterações de outras variáveis do processo. A alternativa mais frequente tem sido utilizar aços com microestruturas favoráveis ao aprisionamento irreversível do hidrogênio no interior do aço.

Durante o processo de queima do esmalte a temperatura é elevada, cerca de 820 graus Celsius, situação na qual o aço suporta maiores quantidades de hidrogênio dissolvido. Ao resfriar-se, a solubilidade desse elemento na ferrita decresce acentuadamente, proporcionando a difusão do hidrogênio atômico e a concentração molecular

# Zenone

na interface do aço com esmalte, o que gera a "escama de peixe". Os mecanismos de difusão e formação molecular do hidrogênio são responsáveis pela ocorrência retardada da "escama de peixe". A introdução de microconstituintes que apresentam energia de ligação elevada com o hidrogênio permite o aprisionamento efetivo de uma grande parcela do conteúdo desse elemento no interior do aço, eliminando a geração de "escamas de peixe". Como exemplo de microconstituintes benéficos para evitar a "escama de peixe" podem-se citar os carbonetos de titânio e a cementita, por apresentarem energia de ligação elevada com o hidrogênio. Ressalta-se entretanto que a presença de cementita é prejudicial à conformabilidade do material.

No estado atual da técnica são três os métodos usuais para qualificação do aço destinado à esmaltagem.

O primeiro método utiliza uma célula eletrolítica para induzir a difusão do hidrogênio através do aço esmaltado em contato com a solução no interior da célula. O interesse deste teste é medir o tempo que o hidrogênio leva para formar a primeira "escama de peixe" no lado esmaltado da chapa, que é constatada visualmente.

As condições de preparação do teste consiste em: retirar o esmalte da superfície do corpo de prova em contato com a solução por esmerilhamento, lixamento ou jateamento; solução eletrolítica de ácido sulfúrico e substâncias indutoras da hidrogenação; corrente elétrica de 1 a 3 amperes. O tempo determinado para ocorrer a

# Zinco

primeira "escama de peixe" é adotado como tempo de difusão para entrar na equação que determina o índice de difusão do hidrogênio ( $D_h = x^2/kt$ ), onde  $x$  é a espessura do corpo de prova (mm),  $k$  é o fator de correção da temperatura do eletrólito e  $t$  é o tempo de ocorrência da primeira "escama de peixe" em minuto.

O segundo método utiliza corpo de prova sem esmalte (chapa nua) e mede o tempo que o hidrogênio leva para formar a primeira bolha constatada visualmente num segundo compartimento da célula eletrolítica, o qual recebe o hidrogênio difundido através do corpo de prova. Esse tempo é utilizado no cálculo do índice de difusão do hidrogênio, através da equação citada.

O terceiro procedimento trata-se de um método instrumentado para determinar o índice de difusão do hidrogênio em chapas nuas. Para obtenção do tempo de difusão por este método, utiliza-se também uma célula eletroquímica de dois compartimentos, acoplados a um potenciostato e um registrador gráfico corrente/tempo.

O hidrogênio é gerado da mesma forma que no método visual para chapas nuas. O tempo que o hidrogênio leva para difundir-se e alcançar a outra face do aço é obtido através do gráfico corrente/tempo, e é utilizado no cálculo do índice de difusão do hidrogênio, pela mesma equação citada.

As etapas que envolvem os três métodos de medida do índice de difusão  $D_h$  são: produção do hidrogênio iô-



nico (H+) no eletrólito e sua adsorção à superfície do aço; absorção do hidrogênio pelo aço; difusão do hidrogênio absorvido; aglomeração do hidrogênio protônico na face oposta a de sua entrada no aço e formação de hidrogênio molecular; no método visual com corpo de prova esmaltado, tempo para formação da primeira "escama de peixe"; no visual com corpo de prova de chapa nua, tempo para desprendimento da primeira bolha de gás hidrogênio; no instrumentado, tempo para chegada do hidrogênio na face oposta e conseqüente variação da corrente, resultando em crescimento hiperbólico do tempo em função da corrente; finalmente a determinação do índice de difusão através expressão matemática que utiliza o tempo de difusão medido em cada método.

De acordo com esses métodos considera-se o aço apto para esmaltagem quando o índice de difusão ( $Dh$ ) é igual ou inferior ao parâmetro crítico  $Dh = 0,12$  milímetros quadrados por minuto. Entretanto existem variáveis capazes de alterar o desempenho desses métodos, prejudicando quanto a reprodutibilidade e/ou significado físico dos resultados. As principais variáveis que podem mascarar os resultados são: limpeza da vidraria, do contra eletrodo e grau de pureza dos reagentes químicos; controle da temperatura de trabalho do eletrólito, uma vez que o coeficiente de difusão varia exponencialmente com a temperatura; controle da densidade de corrente, pois seu acréscimo proporciona um aumento da fugacidade do



## CONCLUSÃO

hidrogênio no eletrólito que por sua vez permite a formação de bolhas em tempo menor; a microestrutura da amostra, envolvendo fases, partículas de segundas fases, tamanho de grão e grau de encruamento de todo o material ou da sua superfície, para o qual um exemplo bastante significativo é o encruamento superficial através de jateamento com areia, que leva a um decréscimo da quantidade de defeito "escama de peixe". Os métodos visuais, tanto para constatar a primeira "escama de peixe" no primeiro método como para visualizar a primeira bolha de gás hidrogênio no segundo método, são bastante grosseiros para obtenção de uma medida associada com a difusibilidade do hidrogênio no aço. São procedimentos artesanais, dependem muito da atenção e sensibilidade do operador para detecção de escamas ou bolhas. O valor crítico adotado para o índice de difusão, acima do qual o aço é reprovado para esmaltagem, é um dos valores do coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro puro a 20 graus Celsius, sendo de se esperar que o aço apresente grande dispersão de valores do índice de difusão, devido a sua heterogeneidade em relação ao ferro. Isso demonstra a grande dificuldade de se qualificar o aço para esmaltagem através do índice de difusão, ainda mais se o procedimento é inadequado. No caso do método acelerado para formar a primeira "escama de peixe", não há significado físico na determinação do índice de difusão  $D_h$  para chapas esmaltadas, porque o mecanismo de



acumulação de hidrogênio na interface aço-esmalte, que gera tensão e rompimento do esmalte, não tem qualquer relacionamento com o mecanismo de difusão. Além disso, chapas esmaltadas já foram contaminadas com hidrogênio e já possuem algum hidrogênio acumulado na interface aço-esmalte, o que facilita a formação de "escama de peixe" em tempos menores.

O método instrumentado é sem dúvida muito mais confiável que os métodos visuais para medir a difusibilidade do hidrogênio no aço, uma vez que não depende intrinsecamente do operador, sendo registrada uma curva contínua da variação do tempo com a corrente. Entretanto, a maneira de conduzir e analisar os resultados deixa a desejar, como a forma de preparação das amostras, seja quanto a impurezas superficiais, seja quanto ao encruamento superficial causada pelos métodos mecânicos de limpeza da superfície da amostra; como o controle da temperatura do eletrólito, pureza de reagentes, limpeza de células e eletrodos; como a busca do equilíbrio do sistema pela obtenção de uma corrente constante em função do tempo, antes de iniciar a eletrólise; como estabelecimento de condições de contorno adequadas; por último a forma de obtenção do tempo a partir do gráfico para uso na equação do índice de difusão do hidrogênio ( $D_h$ ), que faz com que o tempo seja aquele que dá índice próximo daqueles obtidos pelo método visual.

Em qualquer dos três métodos, o fato de basear-se



somente no índice de difusão do hidrogênio, para qualificar a chapa de aço para esmaltagem, é o fator que muito corrobora para tornar inseguros os métodos citados, uma vez que não levam em conta a microestrutura do aço em análise, a qual tem grande influência na difusão do hidrogênio. A simples determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio no aço, embora necessária, não representa condição suficiente para decidir se um aço é adequado para a esmaltagem vítrea, mesmo que o tratamento dos dados quando da obtenção desse parâmetro sigam procedimentos científicos cautelosos.

A presente invenção propõe uma metodologia para qualificação de aços para esmaltagem que consta de análise metalográfica por microscopia ótica e medição do coeficiente de difusão do hidrogênio em chapas nuas, e estabelecimento de parâmetros limitadores para a estrutura metalográfica e para o coeficiente de difusão.

A análise metalográfica por microscopia ótica objetiva caracterizar qualitativamente a microestrutura dos aços destinados a esmaltagem. Isso é feito através da observação microscópica da superfície perpendicular ao plano da chapa (espessura da amostra) com o intuito de serem verificados parâmetros tais como a existência da "pele" efervescente, quando o aço é estabilizado, a existência de fases e/ou partículas de segundas fases, tipos de inclusão não metálicas predominantes e sua localização, na "pele" e/ou no interior da chapa. Essa

370278

etapa é desenvolvida em laboratório de acordo com os procedimentos usuais de análise metalográfica.

A medida do coeficiente de difusão em chapas nuas (sem esmalte) é feita em equipamento especialmente desenvolvido para esse fim. Medindo-se o coeficiente de difusão, determina-se a velocidade de permeação do hidrogênio através da espessura da chapa de aço, até atingir a superfície que, na chapa esmaltada, será a interface entre o aço e o esmalte, onde o defeito é ocasionado.

Relação das figuras que serão citadas a seguir na descrição detalhada:

Figura 1 - Representação esquemática da disposição dos acessórios no equipamento para medição do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais sem esmalte.

Figura 2 - Gráfico da variação do potencial elétrico durante o tempo de realização do ensaio.

Figura 3 - Tabela comparativa de coeficientes de difusão do hidrogênio no aço (chapa nua) obtidos pelo método proposto pela invenção e pelos métodos usuais.

O equipamento da invenção consiste de uma célula eletroquímica termostatizada (1) de parede dupla (2) estabilizadora da temperatura, como mostra a figura 1. A célula (1) é composta de dois compartimentos (A e B) de

# 200706

volumes iguais, sendo o corpo de prova (3) colocado entre os compartimentos (A e B), de modo a impossibilitar o contato entre as duas soluções, de (A) e de (B). O compartimento (A) da célula deve conter uma solução de hidrogenação, como exemplo ácido sulfúrico 1N, contendo adições de óxido de arsênio. Neste lado (A) é gerado o hidrogênio, por eletrólise, que se difunde através da espessura do corpo de prova (3). Ao atingir por difusão o outro lado da amostra (3), o hidrogênio evoluirá sob a forma molecular dentro do compartimento (B). Neste lado (B) utiliza-se uma solução básica, como exemplo o hidróxido de sódio. O compartimento (B) contém ainda um eletrodo (4) de referência acoplado a um sensor eletrônico (5) com amplificador de sinal, que se liga a um computador (6).

Ao chegarem os primeiros átomos de hidrogênio no compartimento (B) da célula eletroquímica, o sinal é defletido de forma a possibilitar a determinação do tempo de permeação do hidrogênio através do corpo de prova (3). A determinação do tempo de permeação é feita utilizando condições de contorno bem definidas para a resolução de equações diferenciais da lei de Fick, que descrevem os fenômenos físicos relacionados com a difusão no estado sólido. Os dados obtidos permitem a determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio no corpo de prova metálico (3), assim como a sua solubilidade e permeabilidade.



A alimentação do eletrodo (4) e do contra eletrodo (7) se dá através de um gerador eletrônico de sinal (potenciostato-galvanostato) (8) e a curva resposta característica do método é obtida através do computador 5 (6).

O equipamento que contém a célula eletrolítica (1) possui também um módulo de controle e amplificação de sinal, que compõe o conjunto da fonte geradora (9), idealizado especialmente para este fim, com controles de 10 temperatura (10), de tensão (11) e de corrente (12), e um computador (6).

A medida do coeficiente de difusão requer cuidados e recomendações especiais afim de garantir reprodutibilidade e precisão das medidas, tais como: limpeza 15 completa da vidraria, lixamento das superfícies da amostra (3) desde a lixa 100 até a 600; desengorduramento total da superfície da amostra (3); montagem cuidadosa da célula eletroquímica (1); utilização de eletrólito composto de ácido sulfúrico 1N mais óxido de arsênio 20 (0,01 a 1 g/l) no compartimento (A) de geração de hidrogênio, e de hidróxido de sódio 1N no compartimento (B) em contato com o lado oposto da chapa de aço ao de entrada do hidrogênio; estabilização completa do potencial no compartimento (B) que contém a solução de 25 hidróxido de sódio antes de iniciar o ensaio; estabilização da temperatura de trabalho do eletrólito e do corpo de prova; aplicação da corrente eletrolítica de forma

# 200709

controlada e precisa; obtenção da curva potencial (E) em função do tempo (t) através do computador (6), tratamento dos dados com base na fenomenologia adequada, respeitando as condições iniciais e de contorno para a solução das equações diferenciais da difusão no estado sólido.

Para a determinação do coeficiente de difusão em chapas nuas, utiliza-se a técnica galvanostática de pulsos de corrente onde o hidrogênio, gerado na entrada da célula eletroquímica (1), compartimento (A), difunde-se até a superfície oposta da chapa, corpo de prova (3), no compartimento (B), causando uma diferença de potencial na mesma proporção da quantidade de hidrogênio que chega nesta face da chapa. É possível determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio com um pulso de corrente tal que não chega a haver geração de bolhas de hidrogênio no compartimento (B) de saída da célula (1). A figura 1, que mostra o diagrama esquemático da aparelhagem utilizada para medida do tempo de difusão do hidrogênio, indica um computador (6) para traçar a curva do potencial em função do tempo no decorrer do ensaio, além de monitorar todo o processo. A utilização do computador permite também complementar a determinação fornecendo diretamente o coeficiente de difusão  $D_h$  do hidrogênio, através de expressão físico-matemática apropriada que utiliza o tempo de difusão ( $t_D$ ) obtido graficamente na curva potencial/tempo da figura 2, ou seja:  $D = 0,5 x^2 / \pi^2 t$ , onde  $x$  é a espessura do corpo de prova



(mm) e  $t$  é o tempo de difusão (min).

Como demonstração da reprodutibilidade e portanto da confiabilidade do método, são mostrados na tabela da figura 3 os valores do coeficiente de difusão do hidrogênio no aço (sem esmalte), obtidos através do método proposto na invenção e pelos métodos usuais visual e instrumentado, em amostras tiradas de duas chapas de aço, uma aprovada e uma reprovada por determinada indústria. A tabela mostra três valores de cada chapa em cada método, mas a média foi obtida de cinco ensaios com cada método. Observa-se uma grande dispersão de valores nos métodos usuais e uma grande regularidade de valores no método proposto na invenção. Considerando-se o valor limite  $D_h = 0,12 \text{ mm}^2/\text{min}$ , o método visual reprova as duas amostras (A e B) pela média 0,22, e o método instrumentado aprova a amostra (B) pela média 0,12. Entretanto esta amostra (B) aprovada apresentou coeficiente ( $D_h$ ) baixo por conter cementita que é prejudicial para estampagem, além de não ter a "pele" efervescente, o que é prejudicial para esmaltação.

Pelo método da presente invenção está-se buscando encontrar um valor limite real para o coeficiente de difusão ( $D_h$ ), para as chapas de aço que antes foram qualificadas pelos parâmetros de ensaios metalográficos, não só para os interesses da estampagem, mas também para os interesses da esmaltação, como por exemplo ter "pele" de aço efervescente e ter sítios aprisionadores irreversí-



300000

5 veis de hidrogênio na estrutura cristalina do aço. Para isso a microestrutura da chapa de aço, determinada por microscopia ótica, deve apresentar, em sua superfície perpendicular ao plano da chapa, existência de "pele" efervescente mínima e contínua de 20 a 100  $\mu\text{m}$  isenta de carbonetos maiores que 5  $\mu\text{m}$  e de quaisquer inclusões aluminosas, e existência de sítios aprisionadores representados volumetricamente por 0 a 2,0% de fases e 0,7 a 1,6% de partículass de segundas fases, localizadas no interior da espessura da chapa de aço.

### Reinvindicação

1 - "PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE A FORMAÇÃO DE DEFEITOS CAUSADOS PELO HI-DROGENIO EM PRODUTOS METALICOS ESMALTADOS", caracteriza-

5 do pelo procedimento para medição do coeficiente de difusão do hidrogênio em chapa nua e pelo conhecimento da microestrutura da amostra de aço quanto a capacidade de aprisionar o hidrogênio; a medição é efetuada em célula eletroquímica, que permite o controle da temperatura das

10 soluções eletrolíticas, de hidrogenação no compartimento (A) e de recepção do hidrogênio no compartimento (B) após ter-se difundido através do corpo de prova (3), e o controle da corrente eletrolítica, de modo a estabilizar temperatura e potencial no início do ensaio; no momento

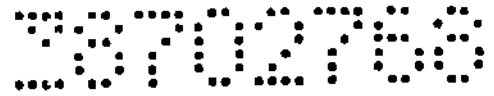
15 em que o hidrogênio atinge o compartimento (B) ocorre uma diferença de potencial (E) que vai sendo registrada pelo computador (6), delineando a curva característica do potencial em função do tempo, para a amostra em análise; a partir do gráfico obtido  $E = f(t)$  determina-se

20 o tempo de difusão ( $t_D$ ), estendendo a tangente à curva no seu ponto de inflexão até a coordenada do tempo, e aplica-se em expressão matemática conhecida e determina-

3070766

se o coeficiente de difusão do hidrogênio na amostra de aço; a microestrutura da chapa de aço deve apresentar em sua superfície perpendicular ao plano da chapa existência de "pele" efervescente mínima e contínua de 20 a 100 5  $\mu\text{m}$  isenta de carbonetos maiores que 5  $\mu\text{m}$  e de inclusões aluminosas, e sítios aprisionadores representados por quantidades de fases (0 a 2,0%) e partículas de segundas fases (0,7 a 1,6%) em relação ao volume da amostra, localizadas no interior da espessura da chapa de aço.

10 2 - "PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE A FORMAÇÃO DE DEFEITOS CAUSADOS PELO HÍDROGÊNIO EM PRODUTOS METÁLICOS ESMALTADOS", conforme reivindicado em 1, caracterizado por utilizar um equipamento provido de uma célula eletroquímica (1) de pa-  
15 rede dupla, estabilizadora da temperatura, em que o corpo de prova (3) divide a célula em dois compartimentos (A e B) impossibilitando o contato entre as duas soluções eletrolíticas, sendo a de (A) uma solução de hidrogenação, por exemplo ácido sulfúrico 1N com adições de  
20 óxidos de arsênio, e a de (B) uma solução básica, por exemplo de hidróxido de sódio; o compartimento (B) contém um eletrodo (4) de referência acoplado a um sensor eletrônico (5) com amplificador de sinal, que se liga a um computador (6), e um contra-eletrodo (7), ambos ali-  
25 mentados por uma fonte geradora de sinal eletrônico (8) (potenciostato-galvanostato); o conjunto (9) que contém a fonte geradora (8) incorpora um módulo de controle e



amplificação de sinal com controladores para temperatura (10), tensão (11) e corrente (12); compõe o equipamento também um computador (6) que fornece o resultado em gráfico  $E = f(t)$ , determina o coeficiente de difusão e monitora todo processo do ensaio.

3870786

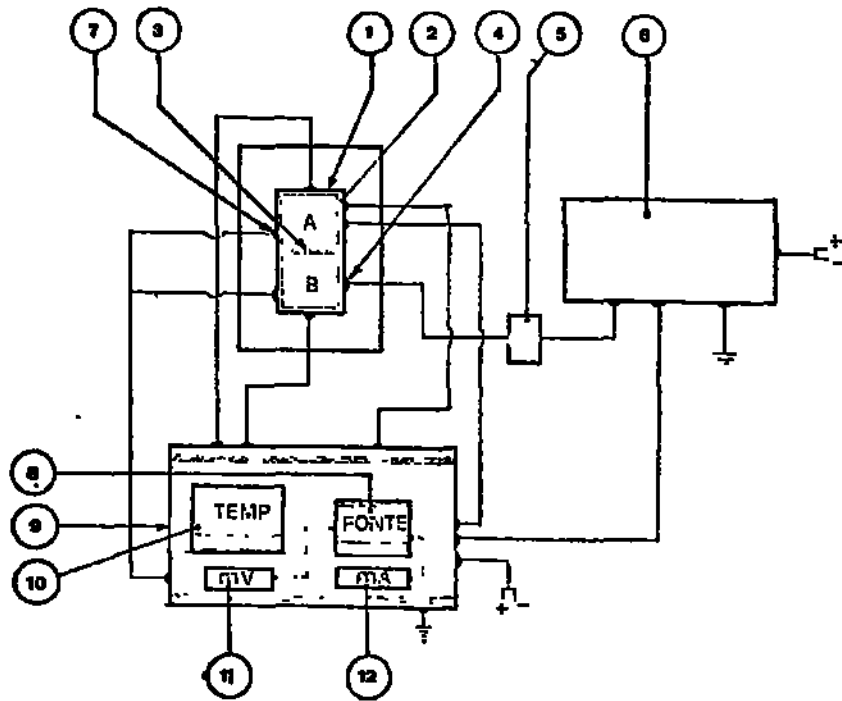


FIGURA 1

3570769

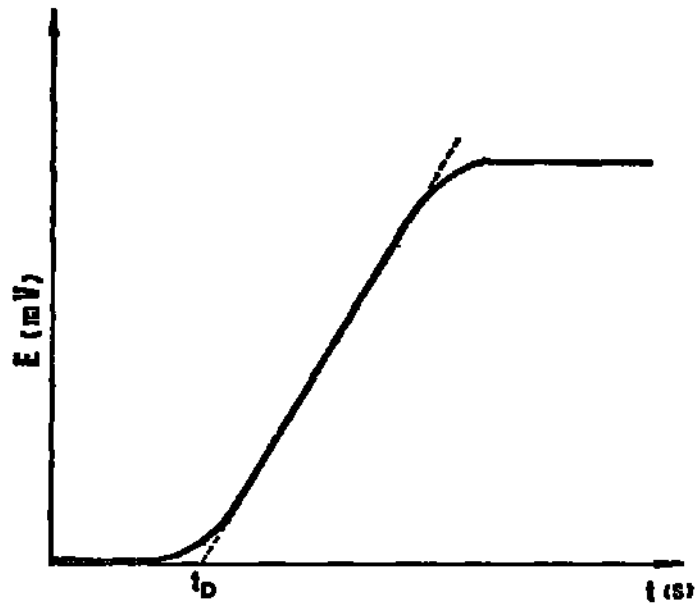


FIGURA 2

30702783

Tabela comparativa de coeficientes de difusão do hidrogênio no aço (chapa nua) obtidos pelo método proposto e pelos métodos usuais.

AMOSTRA	VALOR	Dh Invenção	Dh Visual	Dh Instrum.	"Pele" (um)
A	mín.	0,0316	0,09	0,037	
reprovada sem cementita	máx.	0,0325	0,22	0,18	68,0
	médio	0,0319	0,16	0,11	
B	mín.	0,0122	0,06	0,04	
aprovada com cementita	máx.	0,0127	0,22	0,12	não tem
	médio	0,0125	0,11	0,07	

FIGURA 3

FEITO DE GARANTIA DE PRIORIDADE  
DATA DO DEPOSITO 29, 5, 87

BR 8702768

1

PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA  
SUSCETIBILIDADE À FORMAÇÃO DE DEFEITOS CAUSADOS PELO  
HIDROGÊNIO EM PRODUTOS METÁLICOS ESMALTADOS

Descrição:

5 O procedimento consiste da medição do coeficiente de difusão do hidrogênio em equipamento especialmente desenvolvido para esse fim e de um acompanhamento da microestrutura do material. Medindo-se o coeficiente de difusão, determina-se a velocidade de permeação do hidrogênio através da espessura da chapa de aço, até atingir a interface entre o aço e o esmalte, onde o defeito é ocasionado. O conhecimento da microestrutura é importante, uma vez que há determinados constituintes que podem acelerar ou retardar a permeação do hidrogênio através do material.

15 O equipamento consiste de uma célula eletroquímica termostaticada de parede dupla, como mostra a figura 1. A célula, é composta de dois vasos de volumes iguais, sendo o corpo de prova colocado entre os vasos, impossibilitando, assim, o contato entre as duas soluções (A e B). O compartimento A da célula deve conter uma solução de hidrogenação, como exemplo  $H_2SO_4$  1N, contendo adições de



As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste local é gerado o hidrogênio, por eletrólise, que se difunde através da espessura do corpo de prova.

Ao atingir, por difusão, o outro lado da amostra, o hidrogênio evoluirá sob a forma molecular dentro do vaso B. Neste vaso (B) utiliza-se uma solução básica, como exemplo NaOH. O vaso B contém ainda um eletrodo de referência acoplado a um sensor eletrônico com amplificador de sinal, que se liga a um registrador X - t.

Ao chegarem os primeiros átomos de hidrogênio no compartimento B da célula eletroquímica, o sinal é defletido de forma a possibilitar a determinação do tempo de permeação do hidrogênio através do corpo de prova.

A determinação do tempo de permeação é feita utilizando condições de contorno bem definidas para a resolução de equações diferenciais, que descrevem os fenômenos físicos relacionados com a difusão no estado sólido. Os dados obtidos permitem a determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio no corpo de prova metálico, assim como a sua solubilidade e permeabilidade.

A alimentação do eletrodo e do contra eletrodo se dá através de um gerador eletrônico de sinal e a curva resposta característica do método é obtida através de um registrador X - t.

O equipamento que contém a célula eletrolítica possui também um módulo de controle e amplificação de sinal, fabricado especialmente para este fim.

Interesse no Uso do Equipamento

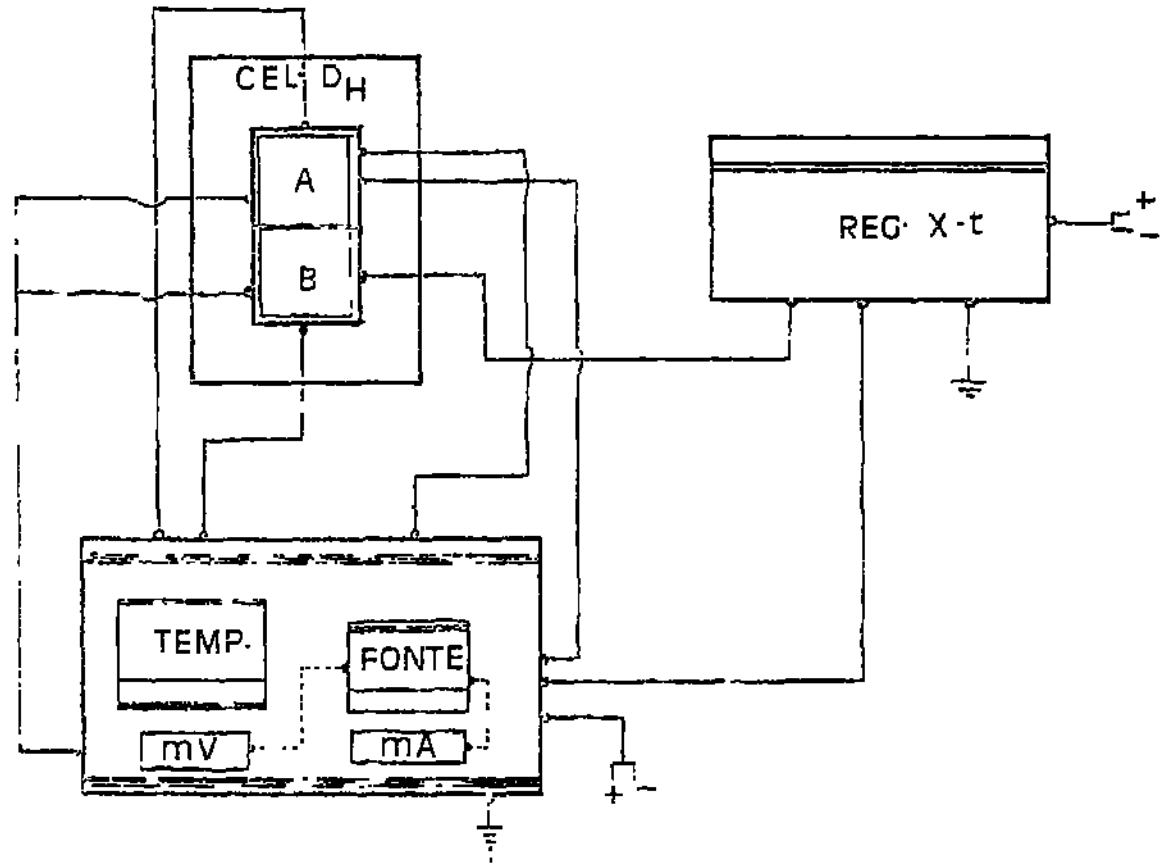
Este equipamento foi desenvolvido para qualificar aços quanto a sua suscetibilidade à formação de defeitos induzidos pelo hidrogênio em produtos revestidos através de processos de esmaltagem vítrea, como aquele conhecido como defeito de escama de peixe. No entanto, serve também para determinar a permeabilidade, solubilidade e difusibilidade do hidrogênio em amostras de quaisquer outros materiais metálicos.

O defeito de escama de peixe ocorre de forma retardada em produtos que sofreram esmaltagem vítrea e se manifesta através de pequenos lascamentos do esmalte, expondo o aço à atmosfera para posterior corrosão. Além de não dispor de um equipamento adequado para o controle de qualidade quanto à esmaltagem, a indústria nacional vem utilizando procedimentos obsoletos (1-4) e que não têm dado resultados satisfatórios. Torna-se, portanto, necessária a introdução do equipamento ora proposto para qualificação do aço e de produtos esmaltados, que, desta forma poderá ser utilizado por indústrias siderúrgicas, esmaltadoras e mesmo por universidades, centros de pesquisa e de tecnologia para este e outros fins, como a determinação da permeabilidade, solubilidade e difusibilidade do hidrogênio em materiais metálicos.

Fig. 1 - Representação esquemática da disposição dos acessórios no equipamento para medida do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais.

Bibliografia

1. HIGGINS, W.W., DERINGER, W.A.; "Investigations of Fish-Scale Phenomena", *Jornal of the American Ceramic Society*, vol. 24, no. 12, pp. 383-392, 1941.
- 5 2. BRYANT, E.E.; SWEO, B.J.; MILLER, G.E.; SIMMONS, M.L.; "A study of fishcaling produced by indution of hydrogen into enameled iron", *Ceramic Buletin*, vol. 32, no. 7, pp. 248-252, 1953.
- 10 3. Deringer, W. A.; "Porcelain Enameling Characteristics of Some Common Ferrous Metals". *Jour. American Ceram. Soc.*, 29 (11), pp. 332-340, 1946.
- 15 4. Pinto, J. A. Q.; Arai, T.; Souza, J. G.; "Ensaio de Difusão do Hidrogênio no Aço para Avaliar Ocorrência de Escama de Peixe", *Metalurgia-ABM*, vol. 86, no. 270, pp. 313-319, 1980.



000000

BR 79.075

### Resumo

Patente de Invenção "PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE A FORMAÇÃO DE DEFEITOS CAUSADOS PELO HIDROGENIO EM PRODUTOS METALICOS ESMALTADOS".

A presente invenção é composta pelo método para qualificação de aço para esmaltagem vítrea e pelo equipamento utilizado para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em aço no estado sólido. O método consiste em qualificar metalograficamente a chapa de aço e medir o coeficiente de difusão do hidrogênio em chapa nua (sem esmalte). O equipamento consiste de uma célula eletroquímica (1) de dois compartimentos (A e B), de parede dupla (2) estabilizadora da temperatura, cuja parede divisória é obtida com o corpo de prova (3) que impede contato entre a solução de hidrogenação de (A) e a solução básica de B; a instrumentação da célula (1) é composta de uma fonte geradora de sinal eletrônico (8) (potenciostato-galvanostato) incluída num conjunto (9) que incorpora um módulo de controle e amplificação de sinal para temperatura (10), tensão (11) e corrente (12), e de um computador (6) que fornece um gráfico

3702766

$E = f(t)$ , determina o coeficiente de difusão e monitora o processo do ensaio.