

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGEM

**Desenvolvimento de método de permeação de hidrogênio com
entrada oscilante.**

Luciano Vieceli Taveira
Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia.

Porto Alegre - RS
- 1998 -

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGEM

**Desenvolvimento de método de permeação de hidrogênio com
entrada oscilante.**

Luciano Vieceli Taveira
Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Porto Alegre - RS
- 1998 -

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^o. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
UFRGS

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörschild
PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
Coordenador do PPGEM

À Glebi Teresinha Lemos Fontoura
pelo amor, carinho e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof^o Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos, amizade e oportunidade da realização deste trabalho;

A Mauro Finn pelo auxílio prestado na elaboração da parte experimental;

Aos colegas do LPFH pela amizade, auxílio e companheirismo;

Aos funcionários do PPGEM, DEMET pela colaboração;

À Escola de Engenharia pela oportunidade oferecida;

À Biblioteca da UFRGS pela colaboração;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

A minha família pelo apoio, auxílio, amizade e carinho.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS	VIII
RELAÇÃO DE TABELAS	XII
SIMBOLOGIA	XIII
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Solubilidade do Hidrogênio na Rede Metálica.....	2
2.2 Geração de Hidrogênio.....	3
2.2.1 Reação Catódica de Hidrogênio.....	3
2.2.2 Concentração de Hidrogênio Atômico Adsorvido sobre a Superfície.....	6
2.3 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio.....	7
2.4 Difusão do Hidrogênio.....	7
2.4.1 Difusão Intersticial.....	8
2.4.2 Transporte por discordâncias.....	9
2.4.3 Transporte por caminhos de curto-circuito.....	9
2.4.4 Influência de armadilhas na difusão do hidrogênio.....	9
2.5 Métodos de Medida de Difusão de Hidrogênio.....	13
2.5.1 Método do “time-lag” galvanostático.....	13
2.5.2 Método do passo.....	15
2.5.3 Método do “time-lag” potencioestático (salto de concentração).....	15
2.5.4 Método de pulso.....	16
2.5.5 Método de Oscilação Forçada.....	17
2.5.6 Método de oscilação auto-excitada.....	19
2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	20
2.6.1 Análise vetorial.....	21
2.6.2 Elementos de circuito equivalente.....	23
2.6.3 Análise gráfica.....	24
2.6.4 Gráficos de impedância.....	26
2.6.4.1 Gráfico de Nyquist.....	27

2.6.4.2	Gráfico de Bode.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	Materiais.....	31
3.2	Métodos.....	31
3.2.1	Técnica de Eletrodeposição de Paládio.....	31
3.2.2	Técnica de Permeação de Hidrogênio.....	32
3.2.2.1	Densidade de Corrente de Fundo ($i_{p\text{fundo}}$).....	35
3.2.2.2	Permeação com Entrada Oscilante.....	35
3.2.3	Métodos matemáticos.....	36
3.2.3.1	Equações de difusão.....	36
3.2.3.2	Solução das equações de difusão.....	39
3.2.3.3	Funções de transferência.....	42
3.2.3.4	Pontos característicos.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Simulação das equações de difusão.....	45
4.2	Resultados Experimentais.....	56
5	CONCLUSÕES.....	65
6	SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG. 1.	Solubilidade do hidrogênio em diversos metais.....	2
FIG. 2.	Representação esquemática das possíveis reações do hidrogênio em um metal.....	4
FIG. 3.	Coefficientes de difusão do hidrogênio no ferro obtidos por diferentes pesquisadores.....	8
FIG. 4.	Armadilhas reversíveis e irreversíveis.....	10
FIG. 5.	Esquema dos saltos de energia necessários para a difusão do hidrogênio através da rede cristalina quando há a existência de (a) uma força atrativa e (b) uma rede cristalina distorcida.....	11
FIG. 6.	Esquema representando armadilhas (a) atrativas, (b) físicas e (c) mistas....	12
FIG. 7.	Princípio do método de “time-lag” galvanostático.....	13
FIG. 8.	Princípio do método de pulso.....	17
FIG. 9.	Princípio do método de oscilação.....	18
FIG. 10.	Gráfico típico de uma onda senoidal de potencial aplicada em um dado circuito e a resultante onda de corrente.....	21
FIG. 11.	Vetor em termos das coordenadas reais e imaginárias.....	21
FIG. 12.	Circuito eletrônico equivalente para uma célula eletroquímica simples.....	25
FIG. 13.	Gráfico de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	27
FIG. 14.	Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples.....	29
FIG. 15.	Desenho da célula de permeação eletroquímica.....	34
FIG. 16.	Gráfico de Nyquist simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	45
FIG. 17.	Gráfico de Bode simulado para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	46
FIG. 18.	Gráfico de Nyquist com seus respectivos pontos característicos para a difusão sem armadilhas.....	47
FIG. 19.	Gráfico de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase com os seus respectivos pontos característicos para a difusão sem armadilhas.....	48

FIG. 20.	Gráficos de (a) Nyquist e de (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$, $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para os casos sem armadilha e com armadilhas com e sem equilíbrio. Faixa de frequência - 10^{-5} a 7.10^{-2} Hz49
FIG. 21.	Gráfico de Bode (diferença de fase) simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$, $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para os casos sem armadilha e com armadilhas com e sem equilíbrio. Faixa de frequência - 10^{-5} a 7.10^{-2} Hz50
FIG. 22.	Influência do aumento da constante de captura. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $10 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, respectivamente.....51
FIG. 23.	Influência do aumento da constante de captura. Gráfico de Bode (diferença de fase) simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $10 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, respectivamente.....52
FIG. 24.	Influência da diminuição da constante de liberação. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $r = 10^{-3}$ e 10^{-4} s^{-1} , respectivamente.....53
FIG. 25.	Influência da diminuição da constante de liberação. Gráficos de Bode (diferença de fase) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $r = 10^{-3}$ e 10^{-4} s^{-1} , respectivamente.....54
FIG. 26.	Influência do aumento dos tipos de armadilhas. Gráfico de Nyquist simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ e $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ (para qualquer uma das curvas) para o caso sem armadilhas (Curva 1), com 1 tipo de armadilha com $k = 1$ e $r = 3.10^{-3}$ (Curva 2) e com 2 tipos de armadilhas com $k_1 = 2$, $r_1 = 3.10^{-3}$, $k_2 = 3$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 3) e com $k_1 = 2$, $r_1 = 3.10^{-3}$, $k_2 = 5$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 4), respectivamente.54

FIG. 27.	Influência do aumento dos tipos de armadilhas. Gráfico de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ e $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ (para qualquer uma das armadilhas) para o caso sem armadilhas (Curva 1), com 1 tipo de armadilha com $k = 1$ e $r = 3 \cdot 10^{-3}$ (Curva 2) e com 2 tipos de armadilhas com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 3$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 3) e com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 5$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 4), respectivamente.....55
FIG. 28.	Permeação com entrada oscilante para corpos de prova de diferentes espessuras. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência). Corpo de prova de ferro ARMCO de espessura 0,565 mm (Curva 1) e 0,613 mm (Curva 2) $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Faixa de frequência – $5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz57
FIG. 29.	Permeação com entrada oscilante para corpos de prova de diferentes espessuras. Gráfico de Bode (diferença de fase). Corpo de prova de ferro ARMCO de espessura 0,565 mm (Curva 1) e 0,613 mm (Curva 2), $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Faixa de frequência – $5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz58
FIG. 30.	Influência da amplitude na permeação com entrada oscilante para um corpo de prova de ferro de espessura de 0,613 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ (Curva 2) e $A = 5\%$ (Curva 3). Gráfico de Nyquist. Faixa de frequência – $5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz59
FIG. 31.	Influência da amplitude na permeação com entrada oscilante para um corpo de prova de ferro de espessura de 0,613 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ (Curva 2) e $A = 5\%$ (Curva 3). Gráficos de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase. Faixa de frequência – $5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz60
FIG. 32.	Reprodutibilidade do teste de permeação com entrada oscilante para um corpo de prova com $L = 0,565 \text{ mm}$. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência). Faixa de frequência – 10^{-4} e 10^{-2} Hz61
FIG. 33.	Reprodutibilidade do teste de permeação com entrada oscilante para um corpo de prova com $L = 0,565 \text{ mm}$. Gráficos de Bode (diferença de fase). Faixa de frequência – 10^{-4} e 10^{-2} Hz62

FIG. 34.	Permeação com entrada oscilante para corpo de platina com espessura de 0,3 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Gráfico de Nyquist. Faixa de frequência – 10^{-4} e $5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	63
FIG. 35	Permeação com entrada oscilante para corpo de platina com espessura de 0,3 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Gráficos de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase. Faixa de frequência – 10^{-4} e $5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	64

RELAÇÃO DE TABELAS

Tab. 1.	Equações de impedância para elementos de circuito equivalentes.....	23
----------------	---	----

SIMBOLOGIA

A	amplitude
C	concentração de hidrogênio
C_n	concentração de hidrogênio nas armadilhas
C_0	concentração média de hidrogênio
C_{DL}	capacitância da dupla-camada
$C_{x=L}$	concentração de hidrogênio no lado de extração
D	coeficiente de difusão do hidrogênio
D_{ef}	coeficiente de difusão efetivo
D_i	diâmetro da armadilha
E	potencial
E'	parte real do potencial
E''	parte imaginária do potencial
E_a	energia
E_d	energia necessária para um átomo difundir
E_T	energia de ligação com a armadilha
f	freqüência
F	constante de Faraday 96487 Coulombs/equivalente
H_{ab}	hidrogênio absorvido
H_{ad}	hidrogênio adsorvido
$H_{intersticial}$	hidrogênio intersticial
i	densidade de corrente
i_c	densidade de corrente catódica total
i_H	densidade de corrente de Heyrovsky
i_p	densidade de corrente de permeação
$i_{Pfundado}$	densidade de corrente de fundo
i_0	densidade de corrente de troca
$i_{0,V}$	densidade de corrente de troca da reação de Volmer
$i_{0,H}$	densidade de corrente de troca da reação de Heyrovski
i_{c0}	densidade de corrente média
i_V	densidade de corrente de Volmer
I	corrente
I'	parte real da corrente

I''	parte imaginária da corrente
J	fluxo
J_0	fluxo médio
J_T	velocidade da reação de Tafel
k	constante de captura
k_n	constante de captura da armadilha reversível do tipo n
k_T	constante de Tafel
K	constante de captura
L	espessura
n	fração de armadilhas ocupadas
n_n	fração de armadilhas ocupadas do tipo n
N_n	concentração de armadilhas do tipo n
r	constante de liberação
r_n	constante de liberação da armadilha reversível do tipo n
R	resistência
R'	constante universal dos gases
R_p	resistência de polarização na interface eletrodo/solução
R_Ω	resistência ôhmica da solução entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho
S	solubilidade
t_b	“break-through time”
t_i	tempo de inflexão
t_L	“time-lag”
T	temperatura
z	número de elétrons
Z	impedância
Z'	parte real da impedância
Z''	parte imaginária da impedância
Z^*	função de transferência
$ Z $	módulo da impedância
α_V	coeficiente de transferência da reação de Volmer
α_H	coeficiente de transferência da reação de Heyrovski
ΔE	variação de energia
η	sobretensão
θ_0	grau de recobrimento de H_{ad} sobre a superfície do metal no equilíbrio

θ_H	grau de recobrimento da superfície pelo hidrogênio adsorvido
ϕ	diferença de fase
ω	frequência angular

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo método para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio sem a influência de armadilhas (defeitos cristalinos que reagem com o hidrogênio). Para tal objetivo, foi proposto um método de permeação eletroquímica no qual aplica-se uma corrente catódica senoidal no lado de entrada e mede-se o fluxo no lado de extração.

Para avaliar o método, as equações, que descrevem o sistema e suas respectivas condições de contorno, foram simuladas. Pela simulação da difusão sem armadilhas, foi obtida uma relação simples entre o coeficiente de difusão e a diferença de fase. Na presença de armadilhas, observou-se um desvio do comportamento ideal (sem armadilhas) a frequências baixas (até 10^{-2} Hz). Esse desvio desaparece para frequências suficientemente altas. Dessa forma, a difusão com armadilhas recai na difusão sem armadilhas, sendo possível, pelo método proposto, determinar o coeficiente de difusão sem a influência de armadilhas.

Os experimentos realizados com amostras de ferro e de platina comprovaram o comportamento proposto. Os resultados obtidos para o ferro evidenciam uma difusão com a presença de armadilhas.

ABSTRACT

The aim of this work was to develop a new method to determine the hydrogen diffusion coefficient without the influence of traps (lattice defects which react with hydrogen). For this purpose, a electrochemical permeation method was proposed in which a sinusoidal cathodic current is applied at the hydrogen entrance side and the flux at the extraction side is measured.

To evaluate the method, the equations, which describe the system and its boundary conditions, were simulated. For the simulation of diffusion without traps, a simple relationship between the diffusion coefficient and the phase shift was obtained. In the presence of traps, a deviation of the ideal behaviour (without traps) at low frequencies (until 10^{-2} Hz) was observed. This deviation vanishes at sufficiently high frequencies. Thus, the diffusion in the presence of traps falls back into the diffusion without traps, being possible, for the proposed method, to determine the diffusion coefficient without trap influence.

The experiments with iron and platinum samples confirmed the proposed behaviour. The results obtained for iron show the evidence of the diffusion in the presence of traps.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ferrosos têm grande importância em vários setores da atividade industrial. Esses materiais costumam sofrer um fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio, que é a diminuição da resistência mecânica destes metais devido à absorção de hidrogênio. Em vista disso, o entendimento de como o hidrogênio é absorvido e se difunde no ferro é essencial.

A maioria dos métodos de permeação eletroquímica, utilizados para determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro, é baseado em saltos de concentração no lado de entrada e na medida do fluxo de hidrogênio na saída. Entretanto, quando há no material defeitos na rede cristalina que capturam o hidrogênio absorvido no metal (armadilhas), esses métodos levam a um coeficiente de difusão que, aparentemente, varia com a concentração do hidrogênio.

A proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de um novo método de permeação, para se obter o coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro (ou em outros metais) sem a influência de armadilhas. O método proposto é a aplicação de uma concentração senoidal na entrada e a medida do fluxo na saída. Pretende-se, também, analisar a possibilidade de aplicar-se o método para a obtenção dos parâmetros cinéticos das armadilhas (constante de captura e de liberação).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Solubilidade do Hidrogênio na Rede Metálica

Os metais podem ser classificados em dois grupos quanto a solubilidade do hidrogênio na rede cristalina (Fig. 1)[1]:

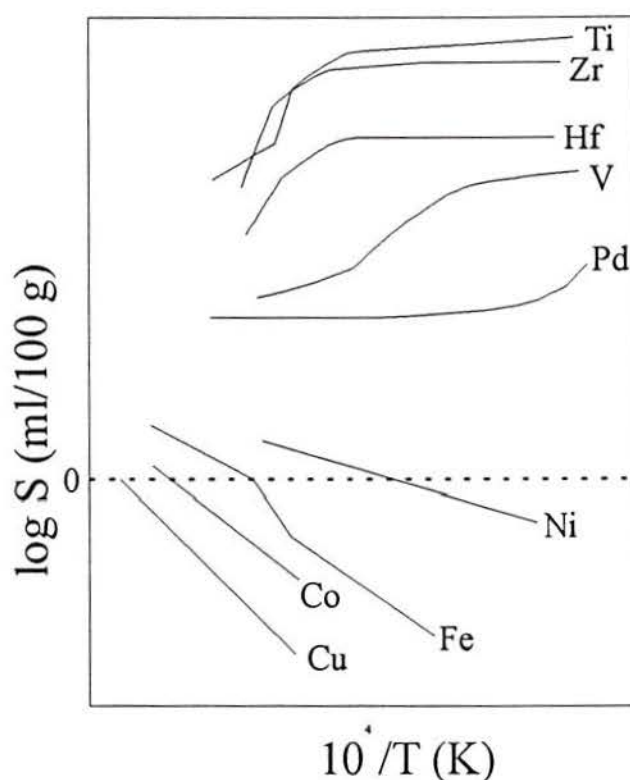


Fig. 1 Solubilidade do hidrogênio em diversos metais.

O primeiro grupo é constituído pelos metais que não formam hidretos em temperaturas e pressões normais: Pt, Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Cr, Mo, W, Al [1, 2]. Para estes o hidrogênio está presente na forma de átomos dissolvidos intersticialmente na rede, com baixa solubilidade a qual aumenta com a temperatura.

O segundo grupo é constituído pelos metais que formam hidretos estáveis: La, Ce, Ti, Zr, Th, V, Na, Ta, Hf, Nb, Pd [1, 2]. Neste grupo a solubilidade é alta e aumenta com o decréscimo da temperatura. O metal, à pressão atmosférica e baixas temperaturas, tende à saturação com uma composição da forma de hidreto ou pseudo-hidreto.

A solubilidade do hidrogênio depende também da estrutura cristalina do metal. Uma estrutura cúbica de face centrada pode conter muito mais hidrogênio dissolvido que uma cúbica de corpo centrado.

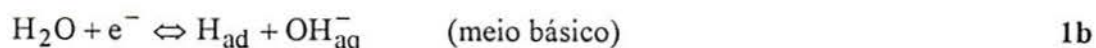
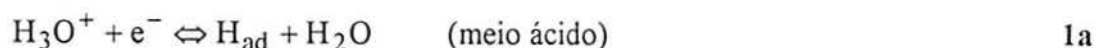
Além da estrutura cristalina e formação de hidreto, influenciam na solubilidade do hidrogênio em metais as tensões que atuam no metal [3, 4] (uma tensão de extensão aumenta a solubilidade do hidrogênio no metal; uma tensão de compressão diminui) e a presença de armadilhas (Ver seção 2.4.4).

2.2 Geração de Hidrogênio

O hidrogênio que se dissolve e difunde nos metais pode ser proveniente de processos de eletrodeposição, fundição, decapagem ácida ou eletrolítica, desengraxe eletrolítico, tratamentos térmicos e corrosão com geração catódica de hidrogênio [5, 6]. Em ensaios de permeação (Ver seção 3.2.2), a reação catódica do hidrogênio é utilizada para gerar o hidrogênio que difundirá através do metal.

2.2.1 Reação Catódica de Hidrogênio

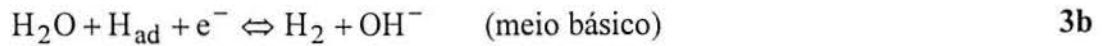
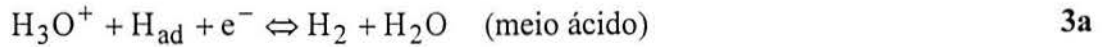
Quando se polariza catodicamente um eletrodo, são produzidos, por redução eletroquímica dos íons hidratados de hidrogênio ou de moléculas de água, átomos de hidrogênio que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo [7]. Esta reação é conhecida como reação de Volmer ou descarga eletroquímica:



Os átomos de hidrogênio produzidos pela reação de Volmer podem se combinar formando moléculas de hidrogênio pela reação química de Tafel:



Por outro lado, os átomos adsorvidos de hidrogênio podem reagir com íons de hidrogênio hidratado, presentes na solução, através da reação eletroquímica de Heyrovsky:



As reações com moléculas da água **1b** e **3b** acontecem particularmente em soluções neutras e alcalinas.

Existe ainda a possibilidade do hidrogênio (se este for solúvel no metal) ser absorvido e posteriormente difundir dentro do metal:



A absorção e difusão do hidrogênio no metal se dá sempre na forma atômica [7, 8] e é conhecida como permeação (**Fig. 2**).

1. Reação de Volmer
2. Difusão superficial
3. Reação de Tafel
4. Reação de Heyrovsky
5. Reação de absorção
6. Difusão intersticial
7. Aprisionamento reversível
8. Aprisionamento irreversível

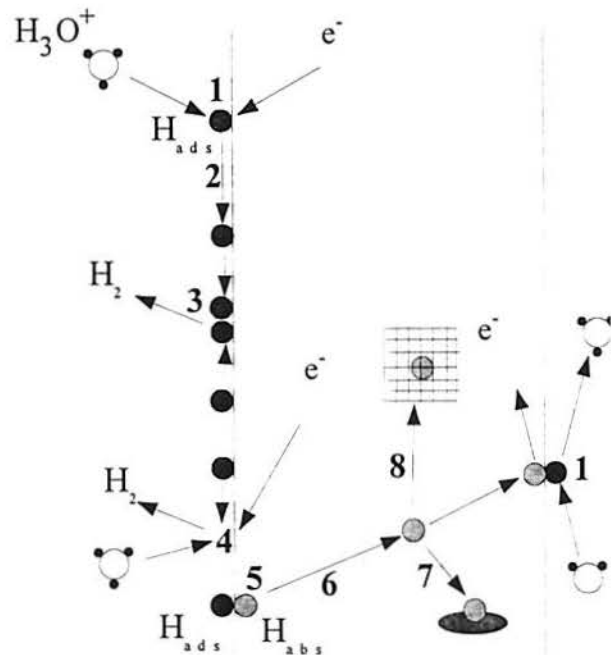


Fig. 2 Representação esquemática das possíveis reações do hidrogênio em um metal

A reação de desprendimento de hidrogênio envolve reações eletroquímicas que contribuem para a corrente catódica total e, uma reação puramente química que não entra na corrente total. A densidade de corrente catódica total (i_C) é igual à soma das densidades de corrente de Volmer (i_V) e Heyrovsky (i_H) [2]:

$$i_C = i_V + i_H \quad (1)$$

O fluxo de massa no estado estacionário é zero [7]:

$$\frac{|i_V|}{zF} - \frac{|i_H|}{zF} - |J_T| - \frac{|i_P|}{zF} = 0 \quad (2)$$

onde J_T é a velocidade da reação de Tafel em mol/cm²s e i_P é a densidade de corrente de permeação em A/cm².

Pela relação entre a sobretensão (η) e a densidade de corrente (inclinação de Tafel), $\frac{\partial \eta}{\partial \log i}$, é possível determinar o mecanismo que controla a redução do hidrogênio. Para uma inclinação de Tafel de aproximadamente 120 mV/década, predomina o mecanismo Volmer-Tafel com a reação de Tafel mais lenta do que a de Volmer. Por outro lado, se a inclinação de Tafel estiver em torno de 40 mV/década, predomina o mecanismo Volmer-Heyrovsky [2].

Quase todos os metais seguem o mecanismo de Volmer-Tafel na temperatura ambiente. No ferro, geralmente, ocorrem simultaneamente as reações de recombinação química e eletroquímica [7, 8]; usualmente, uma das reações de recombinação predomina, dependendo acentuadamente da composição da solução e do potencial ou densidade de corrente catódica. Em meios ácidos, predomina a reação de Tafel, até mesmo para potenciais muito negativos. Em meios básicos, com potenciais negativos altos (menores do que -1100 mV), começa a prevalecer a reação de Heyrovsky. Soluções neutras se comportam de maneira semelhante às soluções básicas, pois, devido à polarização catódica, há um aumento na quantidade de oxidrilas, fazendo com que o pH da solução se torne mais alto.

É possível interferir na cinética da evolução de hidrogênio alterando as características do meio ou da superfície do metal. Entre as modificações do meio pode ser citado o uso de inibidores ou promotores na fase aquosa. Em estudos de permeação em alumínio, Trassati e Onuchucwu observaram que os íons OH⁻, NO₂⁻, S²⁻ e CN⁻ aumentam a taxa de permeação de hidrogênio [9]. Os autores atribuem esse fenômeno ao aumento da concentração média de hidrogênio adsorvido, na presença dos ânions, devido a uma aceleração na descarga do hidrogênio (reação de Volmer). Muralidharan analisou a influência de derivados de triazol na permeação de hidrogênio em aço [10]. Os derivados de triazol se comportam como inibidores da permeação de hidrogênio, devido à enorme

facilidade que esses compostos têm de se adsorver sobre a superfície do metal, formando filmes protetores insolúveis. Juang e Wu estudaram o efeito de diversos aditivos químicos na absorção do hidrogênio no aço [11]. Entre as modificações superficiais, pode-se citar a implantação iônica e a eletrodeposição de outro material sobre o metal. Coelho verificou a influência da implantação de estanho no ferro, constatando a diminuição da absorção de hidrogênio, provavelmente, devido à catálise da reação de Heyrovsky [12]. Zamanzadeh também observou uma diminuição na absorção do hidrogênio em ferro implantado com platina [13]. Casanova e Soto estudaram o problema da dissolução de hidrogênio no aço durante a eletrodeposição de zinco [14], e Luu determinou a permeação de hidrogênio em aços com coberturas de níquel [15].

2.2.2 Concentração de Hidrogênio Atômico Adsorvido sobre a Superfície

A concentração do hidrogênio atômico na superfície do ferro pode ser expressa em mol/cm² ou, também, pelo grau de recobrimento do hidrogênio, θ_H , sobre o metal, que é a fração da superfície ocupada por uma camada monoatômica (concentração superficial sobre concentração máxima). O equilíbrio entre o hidrogênio molecular dissolvido no eletrólito e o hidrogênio atômico adsorvido pode ser representado por uma isoterma de adsorção de Langmuir se a superfície for uniforme [2].

O grau de recobrimento, θ_H , está relacionado com as densidades de corrente parciais de Volmer (i_V) e Heyrovsky (i_H) e, com a velocidade de reação de Tafel (J_T) [2]:

$$i_V = i_{0,V} \left[\frac{\theta_H}{\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_V F}{R'T} \eta\right) - \frac{1-\theta_H}{1-\theta_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{R'T} \eta\right) \right] \quad (3)$$

$$i_H = i_{0,H} \left[\frac{1-\theta_H}{1-\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_H F}{R'T} \eta\right) - \frac{\theta_H}{\theta_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{R'T} \eta\right) \right] \quad (4)$$

$$J_T = k_T \theta_H^2 \quad (5)$$

O grau de recobrimento de hidrogênio, θ_H , também, está diretamente relacionado com a quantidade de hidrogênio absorvido pelo material. Portanto, ao se promover as reações de Tafel ou de Heyrovsky, diminui-se o grau de recobrimento e, conseqüentemente,

a absorção de hidrogênio; por outro lado, quando a reação de Volmer é incentivada, ocorre o efeito contrário [7].

2.3 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio

A técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio desenvolvida por Devanathan e Stachurski é empregada para estudar a difusão, permeação e solubilidade do hidrogênio em metais [16].

Para se aplicar esta técnica, é necessário que o recobrimento da membrana (θ_H) com hidrogênio atômico adsorvido em um dos lados seja mantido em um nível fixo, enquanto que, no lado oposto, este recobrimento seja igual a zero. Essas condições são facilmente satisfeitas por polarização catódica de um lado e por polarização anódica do lado oposto. A simplicidade desta técnica é devida ao fato de que a corrente no lado anódico da membrana (recobrimento igual a zero) é uma medida direta da taxa de permeação instantânea de hidrogênio. Dessa forma, é possível obter um registro contínuo da taxa instantânea de permeação do hidrogênio com toda a sensibilidade associada a uma medida de corrente [16]. A taxa de entrada de hidrogênio no metal é determinada pelo grau de recobrimento de hidrogênio [8, 16, 17].

A eletropermeação é uma técnica bastante versátil, permitindo a variação das condições de contorno no lado de produção e de extração da membrana, de inúmeras maneiras conforme mostrado por Boes e Züchner [18] ao estudar a difusão e a permeação de hidrogênio em V, Nb, Pd e suas ligas, Ta, Ti e outros metais.

2.4 Difusão do Hidrogênio

O hidrogênio pode se mover pela rede metálica, por difusão intersticial, transporte por discordâncias ou transporte por caminhos de curto-circuito [19].

2.4.1 Difusão Intersticial

Na difusão intersticial, os átomos de hidrogênio se movem pela rede metálica, através de saltos ativados termicamente entre um interstício e outro vizinho. A energia de ativação necessária para um salto entre dois interstícios da rede é 0,08 eV no ferro [19]. Apesar da difusão intersticial ser de natureza fickiana [20], vários autores observaram coeficientes de difusão de hidrogênio que, aparentemente, dependem de sua concentração no ferro [21]. Quando se compara o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio obtido por diferentes pesquisadores a temperaturas inferiores a 200°C (**Fig. 3**), se observa divergências de até 3 ordens de grandeza [20]. Essas diferenças podem ser explicadas pela influência exercida pelas armadilhas na difusão (Ver seção 2.4.4). A temperaturas mais altas, a energia de interação entre hidrogênio e as armadilhas presentes no metal é desprezível, desaparecendo o efeito das armadilhas [20].

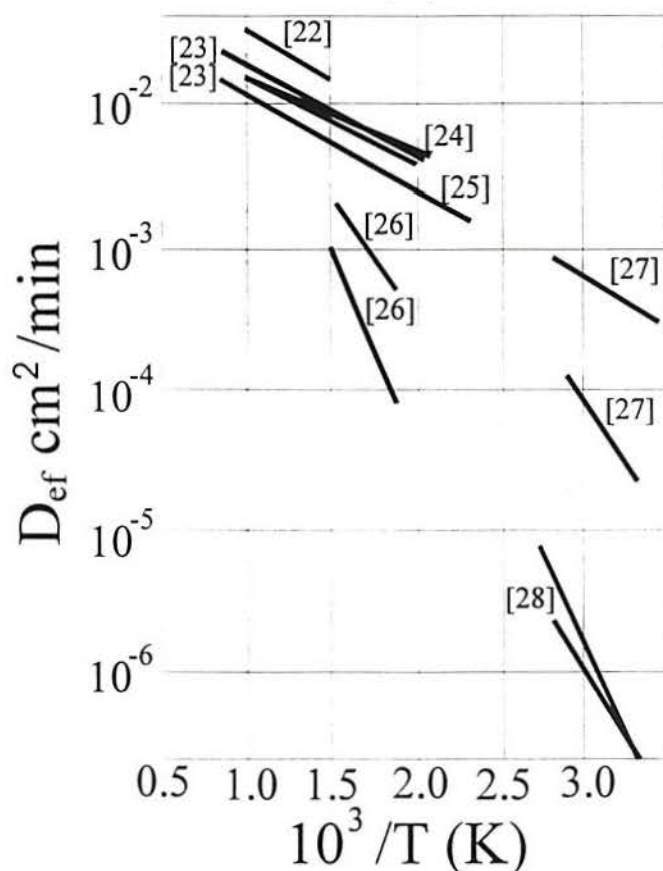


Fig. 3 Coeficientes de difusão do hidrogênio no ferro obtidos por diferentes pesquisadores

2.4.2 Transporte por discordâncias

Os átomos de hidrogênio interagem com discordâncias presentes no metal. A energia de ligação entre o hidrogênio e a discordância para o ferro é 0,25 eV [19]. Como a energia de interação entre o hidrogênio e a discordância é maior do que a energia necessária para que ocorra a difusão intersticial, os átomos de hidrogênio se ligam preferencialmente às discordâncias ao invés de difundir no metal. O transporte de hidrogênio por discordâncias ocorre na forma de atmosferas de Cottrell associadas às discordâncias produzidas e deslocadas, quando ocorre deformação plástica do metal [29]. Portanto, quando a permeação ocorre junto com a deformação plástica, observa-se um fluxo de hidrogênio maior, devido à contribuição das discordâncias no transporte do hidrogênio [29].

2.4.3 Transporte por caminhos de curto-circuito

Os caminhos de curto-circuito são a terceira maneira pela qual o hidrogênio se move dentro do material. São exemplos de caminhos de curto-circuito armadilhas como contornos de grão ou interfaces matriz-inclusão, quando estão orientadas paralelamente ao fluxo de hidrogênio [19]. Essas armadilhas, se estiverem saturadas com hidrogênio, agem como caminhos preferenciais ao deslocamento do hidrogênio ou promovem a entrada deste no metal. Em aços contendo inclusões alongadas de (FeMn)S, observa-se taxas de permeação maiores quando essas inclusões estão em uma direção paralela ao fluxo de hidrogênio [30]. Luu e Wu observaram, nos seus estudos, que a interface carbeto-ferrita em aços perlíticos e esferoidizados se comporta como caminhos de curto-circuito [31].

2.4.4 Influência de armadilhas na difusão do hidrogênio

Muitos trabalhos têm mostrado a ineficácia das Leis de Fick [32] em descrever a difusão de hidrogênio no ferro. McNabb e Foster [20] propuseram um modelo no qual os átomos de hidrogênio andam de uma maneira aleatória através da rede cristalina, mas podem ser capturados ou liberados em certos sítios distribuídos uniformemente através do

metal. Esses sítios, chamados de armadilhas, são simplesmente poços de potencial de profundidade significativamente maior do que aqueles encontrados em regiões regulares da rede cristalina. As armadilhas podem ser discordâncias, contornos de grão, vazios, impurezas [33]. Classificam-se as armadilhas em reversíveis ou irreversíveis (**Fig. 4**). As armadilhas reversíveis são aquelas nas quais o hidrogênio tem curto tempo de residência com uma energia de interação baixa; já as armadilhas irreversíveis são aquelas com probabilidade de liberação do hidrogênio negligenciável [33]. Variações na temperatura podem converter uma armadilha irreversível em reversível.

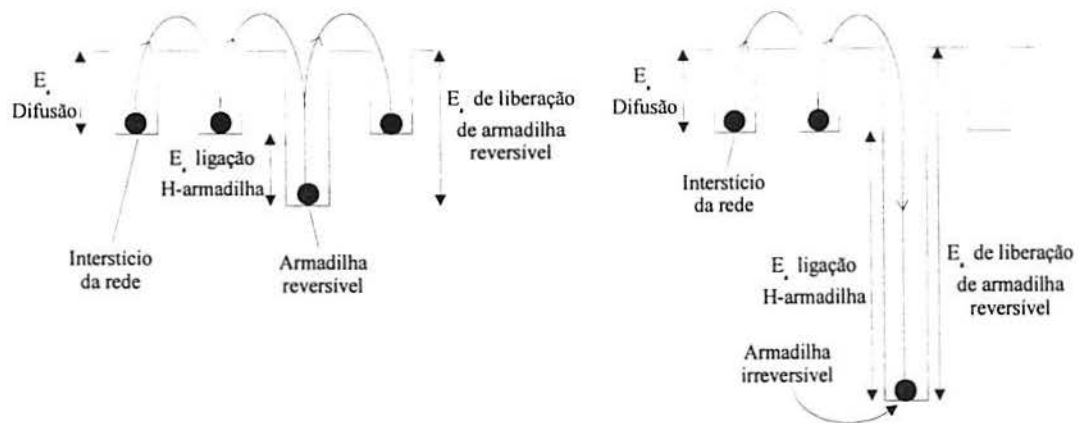


Fig. 4 Armadilhas reversíveis e irreversíveis

Quando o átomo de hidrogênio salta de um sítio normal para dentro da armadilha, a probabilidade de um eventual retorno para o sítio normal diminui. Existem duas principais razões para que, em uma rede cristalina, as probabilidades de saltos sofram modificações. Uma das razões é que pode existir uma força que conduz os átomos de hidrogênio em uma direção preferencial (**Fig. 5**) e, nesse caso, não há modificação na rede cristalina (a altura média do salto permanece inalterada), porém é mais fácil e mais provável para um átomo no sítio B pular para o sítio A do que para o sítio C. Pode-se dizer que o átomo é atraído para o sítio A. A outra razão é que a rede cristalina pode ser distorcida ou completamente modificada (**Fig. 5**). Nesse caso, a altura média do salto é alterada de sítio para sítio.

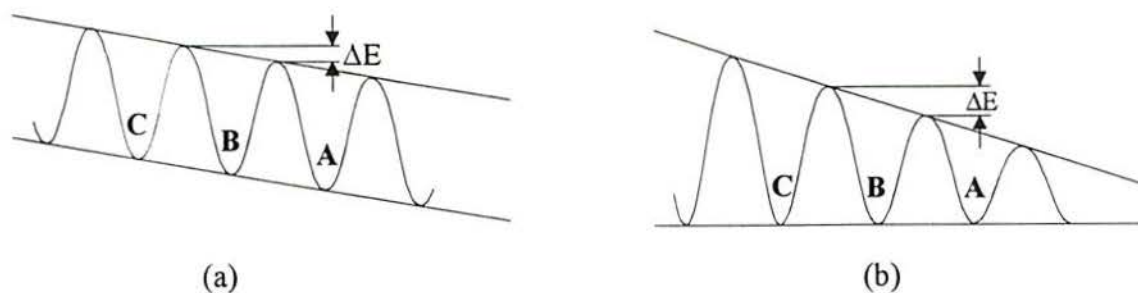


Fig. 5 Esquema dos saltos de energia necessários para a difusão do hidrogênio através da rede cristalina quando há a existência de (a) uma força atrativa e (b) uma rede cristalina distorcida.

Baseado nas razões pelas quais a probabilidade de salto é modificada, Pressouyre [34] classificou as armadilhas em atrativas, físicas e mistas. As armadilhas atrativas (**Fig. 6**) são uma região da rede, de dimensão D_i , onde os átomos de hidrogênio são submetidos a uma força atrativa. As forças que podem agir em um átomo que difunde são devidas a campos elétricos, campos de tensão, gradientes de temperatura ou a uma parte não ideal de um gradiente de potencial químico. São exemplos de armadilhas atrativas impurezas (as quais introduzem vacâncias eletrônicas), contornos de grão coerentes e semicoerentes e a extremidade de fraturas. Nas armadilhas físicas (**Fig. 6**), o átomo de hidrogênio, ao invés de ser atraído para o centro da armadilha, cai aleatoriamente dentro dessas armadilhas. Tais armadilhas existem devido a modificações da rede cristalina ideal, que são energeticamente mais favoráveis para a permanência do hidrogênio. Exemplos dessas situações são contornos de grão de alto ângulo, interfaces incoerentes partícula-matriz, vazios. As armadilhas são denominadas mistas (**Fig. 6**) quando possuírem tanto as características de armadilhas físicas como as de armadilhas atrativas. Um bom exemplo desse tipo de armadilha é a margem de uma discordância que possui a característica atrativa devido à força mecânica induzida pelo campo de tensões e, a característica física devido à região de extensão do núcleo, onde a rede cristalina é distorcida.

De acordo com alguns autores, as armadilhas irreversíveis influenciam na difusão de hidrogênio até que atinjam a saturação, ou seja, enquanto puderem capturar hidrogênio. Após isso, a difusão ocorre como se não houvesse a presença dessas armadilhas [20, 33].

No modelo proposto por McNabb e Foster [20], considerando-se o equilíbrio do hidrogênio intersticial com aquele preso na armadilha reversível, aparece pela primeira vez o conceito de coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}). O coeficiente de difusão efetivo (também chamado de aparente) depende das constantes de captura e liberação das armadilhas (Ver seção 3.2.3.1) e é utilizado pelos autores para explicar as discrepâncias de resultados obtidos por vários autores. Posteriormente Iino [35, 36] propôs um modelo mais completo no qual é considerado o efeito exercido pela velocidade de saturação e o grau de irreversibilidade, indicado pela relação k/r das armadilhas. Os resultados obtidos por Iino mostram que para baixas velocidades de saturação, a corrente de permeação sobe até atingir um patamar intermediário e, depois que as armadilhas atingem a saturação, cresce, de novo, até o valor estacionário

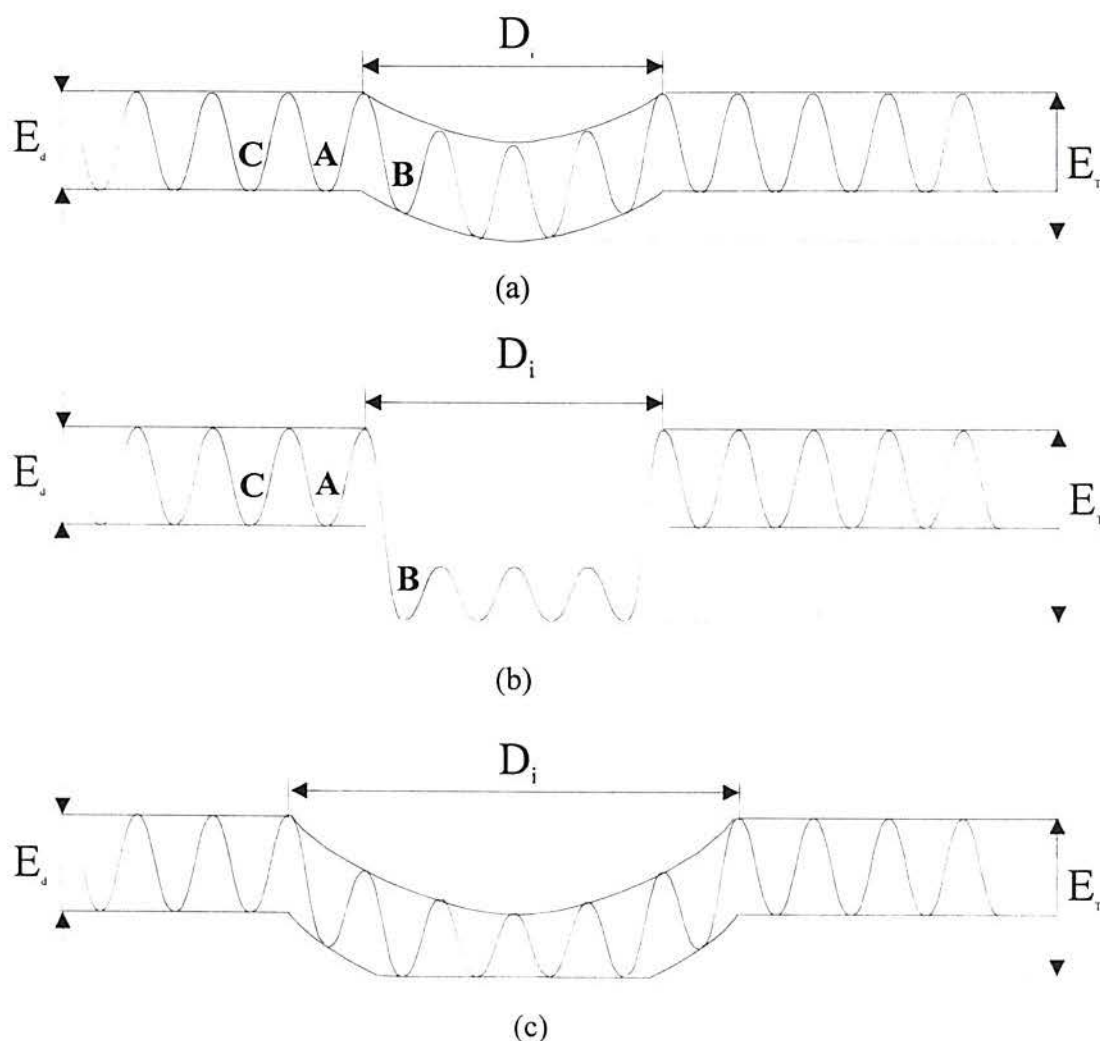


Fig. 6 Esquema representando armadilhas (a) atrativas, (b) físicas e (c) mistas.

Obtém-se baixas velocidades de saturação através de baixas concentrações de hidrogênio e altas concentrações de armadilhas com alto grau de irreversibilidade (constante de captura muito maior que a constante de liberação).

O modo como o hidrogênio interage com os defeitos na rede cristalina afeta, também, a natureza, extensão e cinética do fenômeno da fragilização por hidrogênio [37].

2.5 Métodos de Medida de Difusão de Hidrogênio

Existem vários métodos de medida do coeficiente de difusão de hidrogênio. Todos são baseados na solução da segunda Lei de Fick [32], que, conforme dito na seção 2.4.1, não pode ser aplicada quando há a presença de armadilhas [20].

2.5.1 Método do “time-lag” galvanostático

Nesta técnica, um fluxo de hidrogênio constante, iniciando a $t = 0$, é estabelecido no lado de entrada por uma corrente catódica constante, enquanto que no lado de detecção, a $t > 0$ a corrente anódica, mantendo $C = 0$ na superfície, é medida. Na Fig. 7, os perfis de concentração em vários tempos e uma típica variação da corrente anódica são mostrados.

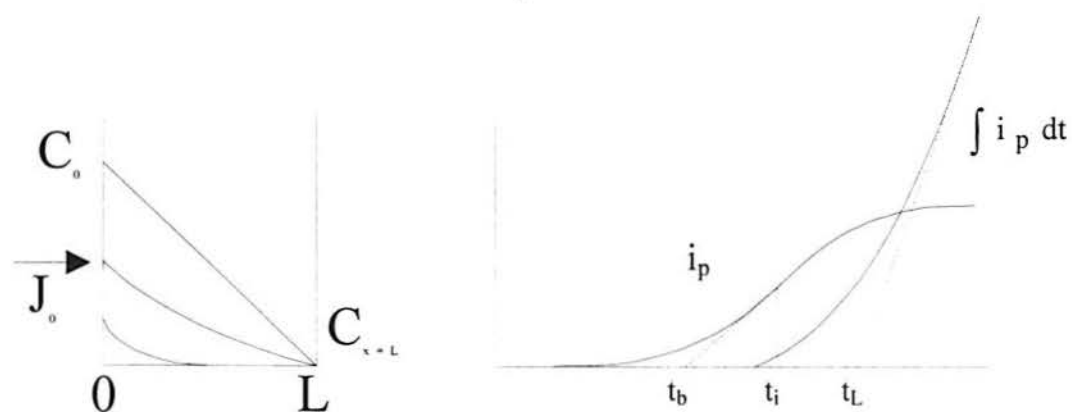


Fig. 7 Princípio do método de “time-lag” galvanostático.

Assumindo as condições iniciais e de contorno como sendo:

$$t = 0: C = 0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq L \quad (6)$$

$$t > 0: \begin{cases} J_0 = D \frac{C_0}{L} = \text{const.} \\ C_{x=L} = 0 \end{cases}$$

a solução do problema é:

$$c(x,t) = \frac{J_0(L-x)}{D} - \frac{8J_0L}{D\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (7)$$

A equação para corrente na saída é:

$$i_{x=L} = i_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right) \quad (8)$$

Isso corresponde a uma curva em forma de s para corrente na saída como indicado esquematicamente na **Fig. 7**.

O tempo do ponto de inflexão (t_i) fica:

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{2} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (9)$$

A interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial, $i_{x=L}=0$, leva ao “break-through time”, t_b :

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (10)$$

pelo qual o coeficiente de difusão pode ser calculado.

Calculando a integral da corrente, isto é, a quantidade total de hidrogênio emergindo do lado de detecção, a inclinação da curva torna-se constante quando um gradiente de concentração linear estacionário é estabelecido na membrana, como mostrado na **Fig. 7**. A interseção, através de extrapolação, da linha reta com o eixo t dá o chamado “time lag” (t_L).

$$t_L = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D} \quad (11)$$

de onde o coeficiente de difusão pode ser obtido.

2.5.2 Método do passo

Iniciando com uma quantidade de hidrogênio constante na amostra, a concentração de hidrogênio é acrescida por um salto, ΔC , no tempo $t = 0$ no lado de entrada da membrana e após é mantido constante (conexão potenciostática). No lado de detecção, o fluxo é mantido no valor zero.

As condições iniciais e de contorno são:

$$t = 0: C = C_0 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq L$$

$$t > 0: \begin{cases} C_1 = C_0 + \Delta C \\ \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \end{cases} \quad (12)$$

A mudança de concentração que satisfaça estas condições pode ser descrita por:

$$C(x,t) - C_0 = \Delta C \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \operatorname{sen} \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \right) \quad (13)$$

e a $x = L$ por:

$$C_{x=L} - C_0 = \Delta C \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \right) \quad (14)$$

A expressão (14) é igual a equação (8). Isso significa que a dependência de $C_{x=L} - C_0$ é a mesma da técnica descrita anteriormente. Dessa forma, os valores experimentais t_i e t_b são relacionados com o coeficiente de difusão pelas equações (9) e (10), respectivamente.

2.5.3 Método do “time-lag” potenciostático (salto de concentração)

Nesse método, primeiramente desenvolvido por Devanathan e Stachursky [16], as condições de contorno do Método 2.5.2 no lado de entrada são combinadas com aquelas do método 2.5.1 no lado de saída. A concentração é inicialmente uniforme através da membrana. No tempo $t = 0$, a concentração de hidrogênio, C_0 , é estabelecida no lado de entrada e mantida constante para $t > 0$; no lado de detecção a corrente e a integral da corrente são registradas enquanto $C_{x=L} = 0$ é mantida.

A solução que satisfaz as condições de contorno:

$$t = 0: C = 0 \text{ para } 0 \leq x \leq L$$

$$t > 0: C_{x=0} = C_0 \text{ e } C_{x=L} = 0 \quad (15)$$

é:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{L} \right) + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{-C_1}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right) \quad (16)$$

e para a corrente:

$$i_{x=L} = i_0 \left(1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right) \right) \quad (17)$$

A relação para t_i é obtida finalmente como:

$$t_i = \frac{\ln 16}{3} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (18)$$

e para t_b :

$$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (19)$$

O “time-lag”, t_L , definido do mesmo modo que no método 2.5.1, é dado por:

$$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D} \quad (20)$$

O coeficiente de difusão pode ser determinado pela equação (19) assim como pela equação (20).

2.5.4 Método de pulso

O método do pulso difere da técnica do passo na maneira como a membrana é carregada com hidrogênio. Iniciando novamente com uma concentração uniforme, a membrana é submetida a um pulso de corrente catódica curto pelo qual um pico de hidrogênio é forçado dentro da amostra (**Fig. 8**). Esse pico inicialmente pequeno, suaviza para dentro da amostra por difusão, e a concentração no lado de detecção aumenta, tão logo a primeira quantidade de hidrogênio apareça nesse lado. A curva de concentração com o tempo é obtida pela medida do potencial.

Se as condições iniciais e de contorno são:

$$t = 0: C_0 = f(x') = g(x') + C_1$$

$$t > 0: \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0,L} = 0 \quad (21)$$

a solução das Leis de Fick com estas condições é:

$$C(x,t) = \frac{1}{L} \int f(x') dx' + \sum_1^{\infty} \cos n\pi \frac{x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right) \cdot \frac{2}{L} \int f(x') \cos \frac{n\pi x'}{L} dx' \quad (22)$$

Dessa expressão, a curva de concentração com o tempo a $x = L$ é obtida como:

$$C_{x=L} - C_1 = \Delta C \left(1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right) \right) \quad (23)$$

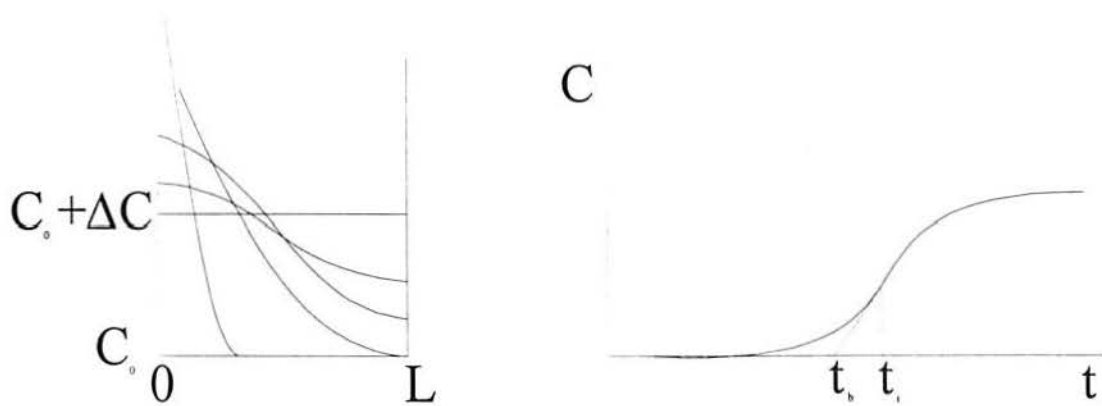


Fig. 8 Princípio do método de pulso.

A expressão (23) é idêntica àquela da relação (17). Dessa forma, os coeficientes de difusão podem ser calculados dos valores medidos de t_0 por meio da equação (19).

2.5.5 Método de Oscilação Forçada

Nesta técnica, o lado de entrada da membrana é conectado a um potenciostato suprido com um gerador de onda senoidal. Este arranjo permite que a concentração no lado de entrada oscile em torno de um valor pré-selecionado, C_0 , com amplitude, A , e, com frequência, ω . Depois de um curto período, a concentração no lado de extração atinge um

regime de oscilações estacionárias (**Fig. 9**). Entretanto, as amplitudes são abafadas e a fase é defasada com referência à oscilação no lado de entrada. Ambos os valores, o abafamento da amplitude e a diferença de fase, podem ser usados para obter um coeficiente de difusão.

Nesse caso as condições de contorno são:

$$C(x=L,t) - C_0 = A \cdot e^{i\omega t}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=0} = 0 \quad (24)$$

As oscilações estacionárias na membrana podem ser descritas por:

$$C(x,t) - C_0 = A \frac{\cosh \frac{x}{l}(1+i)}{\cosh \frac{L}{l}(1+i)} e^{i\omega t}, \text{ com } l = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (25)$$

Desta equação, se obtém a razão das amplitudes a $x=L$ e $x=0$:

$$\frac{A_{x=0}}{A_{x=L}} = \frac{2}{\cos 2\sigma + \cosh 2\sigma}, \text{ com } \sigma = \frac{L}{l} \quad (26)$$

A diferença de fase resulta em:

$$-\phi = \frac{\Delta\tau}{\tau} 2\pi = \arctan(\tanh \sigma \cdot \tan \sigma) \quad (27)$$

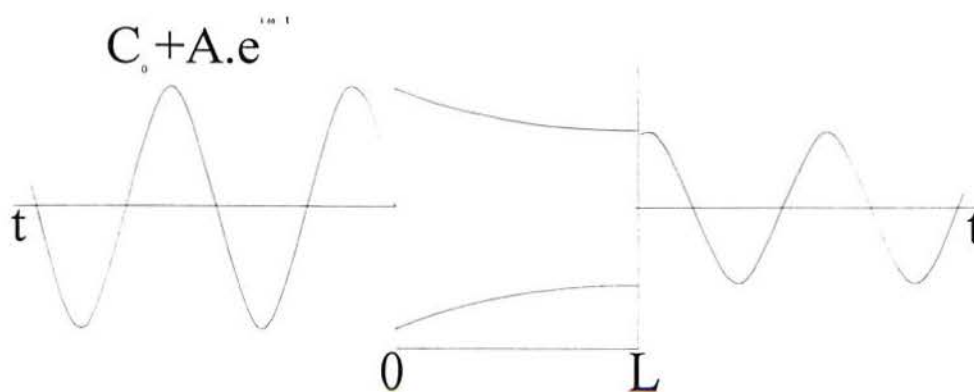


Fig. 9 Princípio do método de oscilação.

Se $\sigma \gg 1$, então $\sigma = -\phi$; dessa forma uma relação simples é obtida:

$$\omega = \frac{2D(-\phi)^2}{L^2} \quad (28)$$

2.5.6 Método de oscilação auto-excitada

Neste método, o potenciostato age de uma maneira não-usual: ele é conectado com o contra-eletrodo no lado de entrada e, ao contrário do método do passo, com o eletrodo de referência no lado de detecção. Se a diferença de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência no lado de detecção difere do valor pré-selecionado ajustado pelo potenciostato, uma corrente flui no lado de entrada, de maneira a igualar as diferenças de voltagem. Mas o hidrogênio deve primeiro passar através da membrana, porque a membrana está interposta no circuito potenciostático. O sinal para o potenciostato, entretanto, é atrasado pela difusão através da membrana. Além disso, esse atraso de tempo leva o potencial a atingir um valor além do que o necessário no lado de entrada. A retroalimentação, por outro lado, produz oscilações estacionárias no potencial do lado de extração.

De maneira a derivar uma relação simples entre o período de oscilação e o coeficiente de difusão, uma condição de contorno adicional que descreva o modo de ação do potenciostato tem de ser considerada (além daquela do método 2.5.5):

$$C(x=0,t) - C_0 = -a \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} \quad (29)$$

O sinal negativo corresponde a diferença de fase de π entre o potencial no lado de extração e a corrente no lado de entrada. Essa condição de contorno adicional leva ao resultado:

$$\tanh \frac{L}{l} + \tan \frac{L}{l} = 0 \quad (30)$$

Levando em conta somente a solução para a oscilação com o menor abafamento, obtém-se:

$$\tau_1 = 0,56 \frac{L^2}{D} \quad (31)$$

2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) [38]

Quando usada para estudar sistemas eletroquímicos, a EIS dá informações acuradas e livre de erros sobre o mecanismo e a cinética do sistema utilizando uma grande variedade de técnicas. Por essa razão, EIS é um poderoso instrumento no estudo de corrosão, semicondutores, baterias, eletrodeposição e síntese eletro-orgânica.

A teoria de impedância eletroquímica é um ramo bem desenvolvido da teoria da corrente alternada que descreve a resposta de um circuito a uma corrente ou voltagem alternada como uma função da frequência. Na teoria da corrente contínua (um caso especial de teoria da corrente alternada onde a frequência é nula, a resistência é definida pela Lei de Ohm:

$$E = I \cdot R \quad (32)$$

Usando a Lei de Ohm, é possível aplicar um potencial contínuo (E) para o circuito, medindo a corrente resultante (I), e computar a resistência (R) ou determinar qualquer termo da equação se os outros dois são conhecidos.

Na teoria da corrente alternada, onde a frequência não é zero, a equação análoga é:

$$E = I \cdot Z \quad (33)$$

Como na equação (32), E e I são respectivamente definidos como potencial e corrente, Z é definido como impedância, que é a resistência equivalente para uma corrente alternada. A impedância, assim como a resistência, é medida em ohms (Ω). Em um circuito de corrente alternada, além dos resistores, os capacitores e os indutores impedem o fluxo de elétrons. A **Fig. 10** apresenta um gráfico típico de uma onda senoidal de potencial aplicada em um dado circuito e a corrente senoidal resultante. Percebe-se que os dois gráficos são diferentes não somente em amplitude, mas, também, na existência de uma diferença de fase entre um e outro gráfico. No caso de um circuito puramente resistivo, as duas ondas não estariam defasadas, diferindo somente na amplitude.

A onda senoidal de corrente pode ser descrita pela equação:

$$I(t) = A \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (34)$$

onde $I(t)$ é a corrente instantânea, A é amplitude máxima, ω é a frequência angular em rad/s, t é o tempo em s e ϕ é a diferença de fase em radianos.

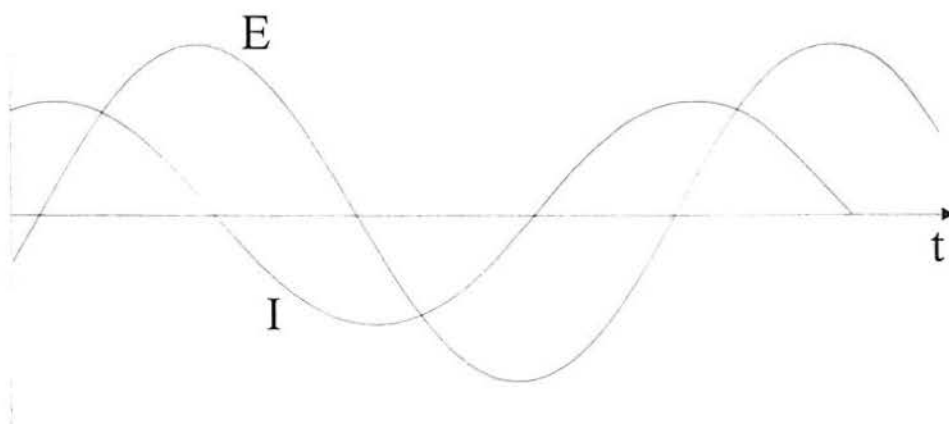


Fig. 10 Gráfico típico de uma onda senoidal de potencial aplicada em um dado circuito e a resultante onda de corrente.

2.6.1 Análise vetorial

A análise vetorial determina um método conveniente de caracterizar corrente alternada senoidal. Na análise vetorial a onda é descrita em termos de sua amplitude e características de fase. A **Fig. 11** mostra a análise vetorial de uma corrente senoidal.

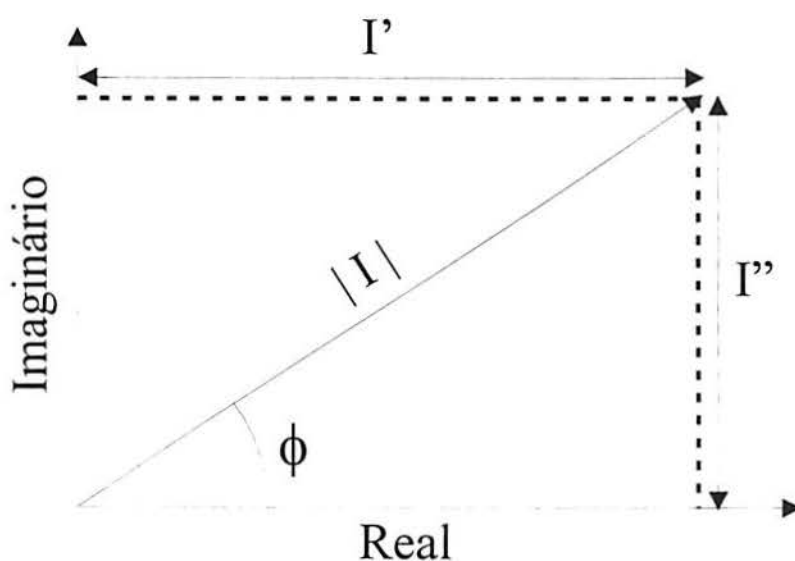


Fig. 11 Vetor em termos das coordenadas reais e imaginárias.

O vetor da corrente senoidal pode ser descrito de várias maneiras. Pode-se descrevê-lo por um par coordenado formado pelos componentes x e y do gráfico, ou pelo ângulo de fase e pela magnitude da corrente. Entretanto, a maneira mais conveniente, para a análise numérica, de se representar o vetor da corrente é definir o eixo x como sendo a parte real e o eixo y como a parte imaginária. Os componentes reais e imaginários podem ser trabalhados como um único número em equações, se a forma de número complexo for utilizada. Usando a forma de número complexo, um vetor de corrente alternada pode ser definido como a soma de seus componentes reais e imaginários:

$$I = I' + I'' \cdot j \quad (35)$$

Obs.: Normalmente os matemáticos utilizam i para representar $\sqrt{-1}$; entretanto, para evitar confusão com o símbolo de densidade de corrente (i), será utilizado j .

Os componentes reais e imaginários de uma corrente ou potencial senoidal são definidos com respeito a uma onda de referência. O componente real está em fase com a onda de referência, e o componente imaginário está defasado exatamente 90° . A onda de referência permite expressar as ondas de potencial e de corrente como vetores relacionados com os mesmos eixos coordenados. Isto facilita a manipulação matemática desses vetores. Especificamente, isso permite usar a equação (33) para calcular o vetor de impedância como uma razão entre os vetores de corrente e de voltagem:

$$Z = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (36)$$

A expressão do vetor para a impedância é:

$$Z = Z' + Z'' j \quad (37)$$

De acordo com a **Fig. 11**, a magnitude da impedância, ou seja, o comprimento do vetor pode ser expresso como:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (38)$$

e o ângulo de fase pode ser definido por:

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (39)$$

2.6.2 Elementos de circuito equivalente

Na **Tabela 1** está a impedância para alguns circuitos elétricos simples.



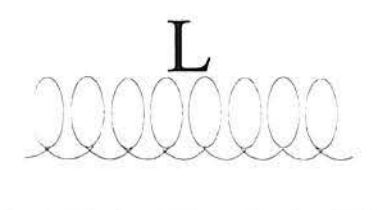
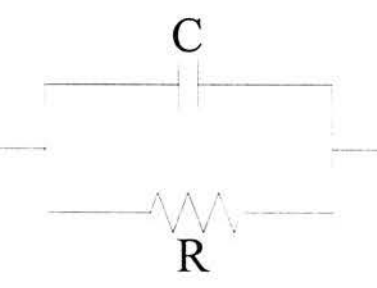
Elemento do Circuito	Equação de Impedância
 <p style="text-align: center;">R</p>	$Z = R + 0 \cdot j$
 <p style="text-align: center;">C</p>	$Z = 0 - \frac{1}{\omega C} \cdot j$
 <p style="text-align: center;">L</p>	$Z = 0 + \omega L \cdot j$
 <p style="text-align: center;">C</p> <p style="text-align: center;">R</p>	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \cdot j$

Tabela 1 Equações de impedância para elementos de circuito equivalentes

A impedância para um resistor não tem componente imaginário. A diferença de fase é 0° , ou seja, a corrente está em fase com o potencial. Tanto a corrente como a impedância são independentes da frequência. Por outro lado, a impedância para um capacitor não tem um componente real. Seu componente imaginário é função tanto da capacitância quanto da

frequência. A corrente que passa pelo capacitor é sempre defasada 90° em relação ao potencial, com a corrente precedendo o mesmo. Já que a impedância do capacitor é inversamente proporcional à frequência, a altas frequências um capacitor age como um curto circuito, isto é, a impedância tende a zero. A baixas frequências, o capacitor age como um circuito aberto e a impedância tende a infinito. O terceiro componente elétrico simples é o indutor. Como em um capacitor, a corrente que passa pelo indutor está sempre defasada 90° com relação a voltagem. Entretanto, a diferença de fase é na direção oposta, e a corrente está atrás do potencial. Quando a frequência cresce, a impedância do indutor aumenta. O indutor age como um curto-circuito em baixas frequências e como um circuito aberto em frequências altas.

Para determinar a impedância total da combinação de elementos simples, combinam-se os valores de impedância dos componentes individuais de acordo com regras simples. Para dois elementos do circuito em série, a impedância combinada é simplesmente o vetor soma dos valores de impedância individual.

$$Z_S = Z_1 + Z_2 \Rightarrow Z_S' + Z_S'' \cdot j = (Z_1' + Z_2') + (Z_1'' + Z_2'') \cdot j \quad (40)$$

Para elementos do circuito em paralelo, deve-se adicionar os valores da admitância (que é o inverso da impedância). Dessa forma, para dois valores de impedância em paralelo:

$$\frac{1}{Z_P} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (41)$$

2.6.3 Análise gráfica

É possível estudar um circuito equivalente pela sua equação de impedância. Por outro lado, é simples fazer uma medida no circuito e analisar o gráfico resultante. Para isso, é necessário ter um gráfico claro dos componentes reais e imaginários e das características da diferença de fase como uma função da frequência.

A célula de Randles (**Fig. 12**) modela a impedância eletroquímica de uma interface e se ajusta a muitos sistemas químicos. Se equaciona facilmente os componentes do circuito na célula de Randles com fenômenos físicos, tais como a adsorção ou formação de filme.

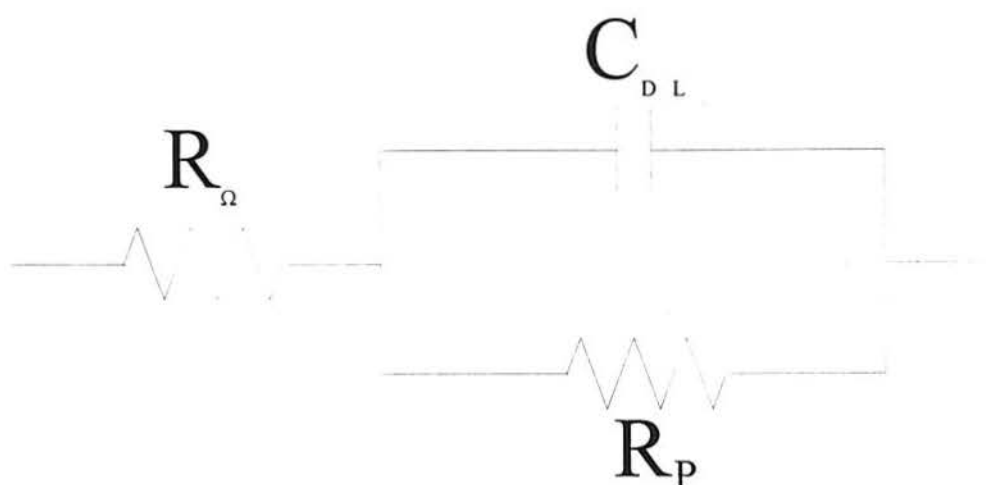


Fig. 12 Circuito eletrônico equivalente para uma célula eletroquímica simples.

Na figura acima R_{Ω} é a resistência ôhmica ou não-compensada da solução entre os eletrodos de referência e de trabalho, R_P é a resistência de polarização ou de transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DL} é a capacitância da dupla camada nesta interface.

Se for conhecida a resistência de polarização ou transferência de carga, é possível calcular as taxas de reação eletroquímicas. As medidas de capacitância da dupla camada podem dar informações sobre os fenômenos de adsorção e dessorção. Em alguns sistemas, uma medida de C_{DL} pode não representar a capacitância da dupla camada. Ao invés disso, ela pode indicar o grau de formação do filme ou a integridade da cobertura orgânica.

A impedância do capacitor diminui com o aumento da frequência, enquanto que a impedância do resistor se mantém constante. Dessa forma, acima de certas frequências, a impedância do capacitor, C_{DL} , torna-se muito menor do que a impedância do resistor, R_P . Uma vez que C_{DL} está em paralelo com R_P , o capacitor age como um curto-circuito e remove efetivamente a resistência deste circuito. A altas frequências, a impedância do capacitor também se tornará muito menor do que R_{Ω} . Dessa forma, o comportamento da célula de Randles, a altas frequências, é controlado inteiramente por R_{Ω} .

Por outro lado, a frequências baixas, o capacitor age como um circuito aberto e é efetivamente removido do circuito. A impedância da célula de Randles é então a combinação dos valores de resistência dos dois resistores em série R_{Ω} e R_p . Dessa forma, tanto nos limites de alta, como no de baixa frequência, a célula de Randles se comporta como um resistor. O componente imaginário é muito pequeno, o ângulo de fase é muito próximo de 0° , e a impedância não muda com a frequência. A frequências intermediárias, a impedância do capacitor começa a ter efeito e a célula torna-se mais capacitiva. O componente imaginário torna-se significativo, o ângulo de fase se aproxima de 90° e a impedância da célula torna-se dependente da frequência.

Para determinar qual circuito equivalente melhor descreve o comportamento de um sistema eletroquímico, deve-se medir a impedância sobre uma faixa de frequências. A técnica padrão é aplicar uma corrente ou potencial alternado sobre uma grande faixa de frequências e medir a resposta de potencial ou corrente do sistema eletroquímico. Calcula-se a impedância do sistema pela análise do sinal de resposta a cada frequência. Para descrever completamente o comportamento de um sistema eletroquímico, deve-se conhecer os componentes em fase e fora de fase da impedância, a um certo número de frequências na faixa de interesse. Calcula-se esses valores pela aplicação da equação (36) aos componentes reais e imaginários das ondas de excitação e resposta. Caracteriza-se vários sistemas eletroquímicos de maneira adequada tomando os dados de impedância na faixa de frequência de 10^{-3} Hz até 10^4 Hz.

2.6.4 Gráficos de impedância

Terminado o experimento, os dados de cada frequência medida consistem desses componentes:

- O componente real do potencial (E');
- O componente imaginário do potencial (E'');
- O componente real da corrente (I');
- O componente imaginário da corrente (I'').

Com esses dados é possível determinar a diferença de fase (ϕ) e a impedância total (Z) para cada frequência aplicada, assim como outras funções de impedância. Usam-se

diversos formatos para plotar esses dados. Cada formato oferece vantagens específicas para revelar certas características de um dado sistema químico. Descobre-se o comportamento real de um sistema químico por simples inspeção visual dos formatos gráficos avaliáveis.

2.6.4.1 Gráfico de Nyquist

A Fig. 13 mostra um formato bastante comum para avaliar os dados de impedância, o gráfico de Nyquist. Nesse formato, plota-se o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z') a cada frequência de excitação. O gráfico da Fig. 13 mostra a resposta esperada para o circuito simples da Fig. 12.

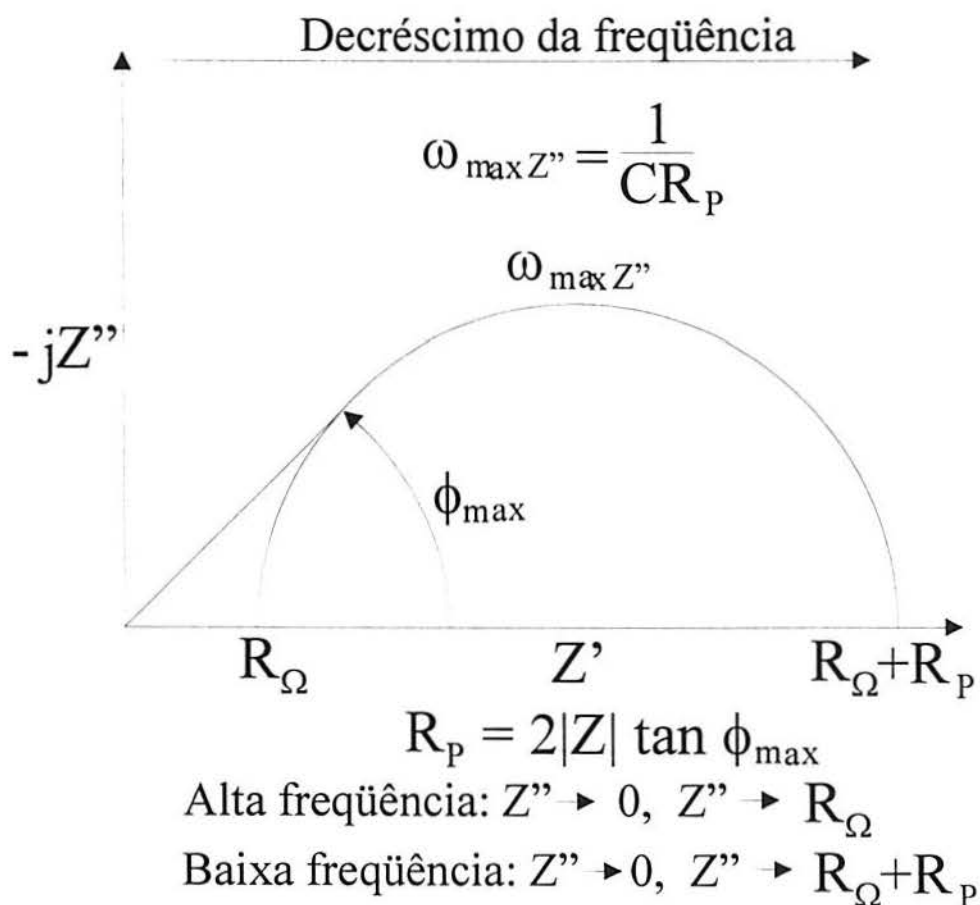


Fig. 13 Gráfico de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

No gráfico, vê-se claramente que, a altas frequências, a impedância da célula de Randles é inteiramente devido à resistência ôhmica, R_{Ω} . A frequência atinge o seu limite superior no extremo esquerdo do semi-círculo, onde este toca o eixo x. No limite para frequências baixas, a célula de Randles também se aproxima de uma resistência pura, mas agora o seu valor é $(R_{\Omega}+R_p)$. A frequência atinge o seu limite inferior no fim do semi-círculo.

O gráfico de Nyquist tem muitas vantagens. A primeira é que o formato do gráfico permite verificar facilmente os efeitos da resistência ôhmica. Se forem tomados dados a frequências suficientemente altas, é fácil extrapolar o semi-círculo para a esquerda, lendo no eixo x a resistência ôhmica. O formato da curva (normalmente um semi-círculo) não muda quando a resistência ôhmica muda. Conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos distintos que diferem somente na posição do eletrodo de referência. Outra vantagem desse formato é que ele enfatiza os componentes do circuito que estão em série, tais como a resistência ôhmica.

O gráfico de Nyquist tem algumas desvantagens também. Por exemplo, a frequência não aparece explicitamente. Outro problema é que, embora a resistência ôhmica e a resistência de polarização possam ser lidas facilmente do gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente depois que a frequência for conhecida. Como mostrado na **Fig.13**, a frequência correspondente ao topo do semi-círculo pode ser usada para calcular a capacitância, se R_p é conhecida. Embora o gráfico de Nyquist enfatize os elementos do circuito em série, se redes de alta ou baixa impedância estiverem em série, provavelmente não será possível ver os circuitos de impedância baixa, uma vez que os circuitos de grande impedância controlarão a escala gráfica.

2.6.4.2 Gráfico de Bode

A **Fig. 14** mostra um gráfico de Bode para os mesmos dados plotados no gráfico de Nyquist da **Fig. 13**. O gráfico de Bode permite examinar a impedância absoluta, $|Z|$, conforme calculado pela equação (38), e, a diferença de fase, ϕ , da impedância, cada uma como função da frequência. O gráfico de Bode tem algumas vantagens distintas sobre o gráfico de Nyquist. Uma vez que a frequência aparece como um dos eixos, torna-se fácil

entender, pelo gráfico, como a impedância depende da frequência. O gráfico usa o logaritmo da frequência para permitir que se pegue uma faixa de frequência bem maior, mas com cada década tendo igual tamanho. O gráfico de Bode também mostra a magnitude ($|Z|$) como um eixo logarítmico. Isso pode ser uma vantagem quando a impedância varia muito com a frequência, como no caso de um capacitor. Da curva $\log |Z|$ versus $\log \omega$ obtém-se os valores de R_p e R_Ω . A altas frequências, conforme mostrado na **Fig. 14**, a resistência ôhmica domina a impedância e o $\log(R_\Omega)$ pode ser lido do “platô” horizontal que aparece em altas frequências. A baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, e $\log(R_\Omega + R_p)$ pode ser lido do “platô” horizontal que aparece em baixas frequências. A frequências intermediárias, a curva é uma linha reta com inclinação de -1 . Extrapolando esta linha para o eixo do $\log |Z|$ a $\omega = 1$, obtém-se o valor de C_{DL} pela relação:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \quad (42)$$

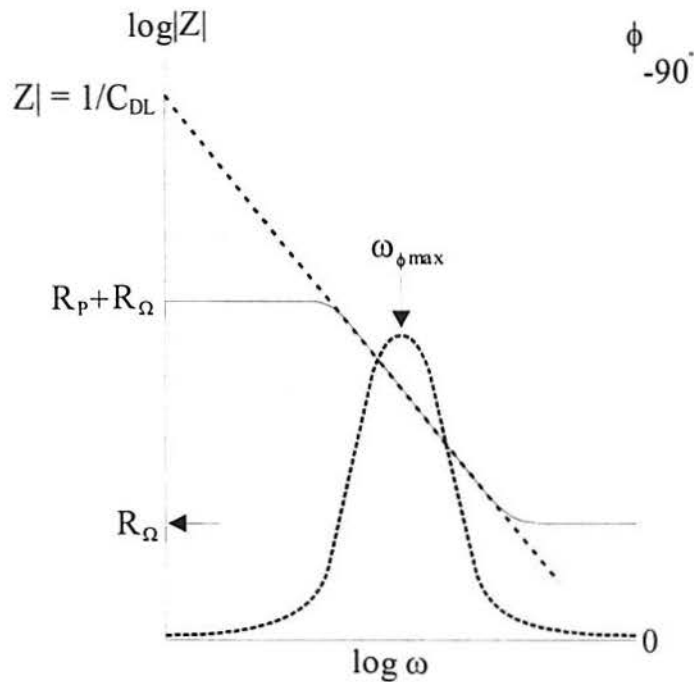


Fig. 14 Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples.

O gráfico de Bode também mostra o ângulo de fase, ϕ . Nos limites de alta e baixa frequência, onde o comportamento da célula de Randles é como o de um resistor, o ângulo de fase é aproximadamente zero. A frequências intermediárias, ϕ aumenta a medida que o componente imaginário da impedância aumenta. O gráfico de ϕ versus $\log \omega$ leva a um pico na frequência, onde a diferença de fase é máxima ($\omega_{\phi \max}$). A capacitância da dupla camada (C_{DL}) pode ser calculada por:

$$\omega_{\phi \max} = \sqrt{\left(1/C_{DL}R_P\right)\left(1 + R_P/R_{\Omega}\right)} \quad (43)$$

Tanto R_P quanto R_{Ω} aparecem na equação (43). É importante lembrar que essa frequência não é a mesma na qual o gráfico de Nyquist atinge o seu máximo.

O gráfico de Bode é uma alternativa ao gráfico de Nyquist. Ele permite evitar longos tempos de medida associados com a determinação de R_P a baixas frequências, conforme dito na referência [38]. Além do mais, o gráfico de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ permite uma extrapolação mais efetiva para altas frequências. De maneira geral, o gráfico de Bode dá uma descrição clara da influência da frequência sobre o sistema eletroquímico, de uma maneira melhor do que o gráfico de Nyquist, no qual os valores de frequência são implícitos. Outra vantagem apresentada pelo gráfico de Bode ocorre quando o processo eletroquímico estudado apresenta mais de um passo determinante da velocidade. Nesse caso, cada passo representa um componente da impedância e contribui com a velocidade de reação total. Em certos casos, torna-se difícil, através do gráfico de Nyquist, determinar as constantes de tempo; entretanto, essa mesma informação aparece claramente no gráfico de Bode.

O gráfico de Bode tem algumas desvantagens. A principal é que a forma das curvas pode mudar se os valores do circuito mudarem.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para realização dos ensaios de permeação, utilizou-se ferro puro (ARMCO 99,9%). O material foi obtido de uma chapa de 1 mm de espessura a qual foi cortada em tiras menores, medindo aproximadamente 15×30 mm. Com o objetivo de diminuir a presença de defeitos, homogeneizar a composição e aliviar tensões internas do material, os corpos de prova, após o corte, foram tratados termicamente a vácuo ($2 \cdot 10^{-5}$ bar), na temperatura de 600°C , durante uma hora. Terminado o tratamento térmico, lixaram-se as amostras até a granulometria # 1000. As amostras foram, então, lavadas com água destilada e deionizada, álcool e acetona, secadas com ar quente e imediatamente colocadas em um dessecador com sílica-gel, obtendo-se, assim, uma superfície polida e limpa. A espessura final das amostras ficou entre 0,5 e 0,7 mm. Utilizou-se, também, nos testes de permeação, um corpo de prova de platina de espessura 0,3 mm e medindo 15×30 mm. O corpo de platina não foi lixado, pois este já apresentava uma superfície bastante lisa.

As soluções de hidróxido de sódio 0,1 M (NaOH 0,1 M) foram preparadas com reagentes de marca Merck p. a. e água destilada e deionizada. Para a preparação da solução de eletrodeposição de paládio utilizou-se as seguintes soluções: 0,1 M de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (marca Johnson Matthey), 100 g/l de NH_4NO_3 , 10 g/l de NaNO_2 com pH mantido entre 8 e 10 por adição ou evaporação de amônia [39].

3.2 Métodos

3.2.1 Técnica de Eletrodeposição de Paládio

Nos ensaios de permeação eletroquímica, é necessário que a única reação que ocorra no lado de extração seja a reação de oxidação de hidrogênio ($\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$). Para tal, deve-se bloquear todas as outras reações possíveis, como por exemplo, a redução de oxigênio (O_2) e a oxidação do ferro (Fe). Para atingir esses objetivos, deposita-se sobre a

superfície de extração de hidrogênio uma fina camada de paládio. Por ser um material inerte e altamente permeável, o paládio praticamente não interfere na taxa total de transporte de hidrogênio [39].

Utilizou-se neste trabalho a técnica de eletrodeposição de paládio descrita por Driver [39], com algumas modificações. Primeiramente, isolou-se a superfície na qual não seria eletrodepositada a camada de paládio, utilizando-se laca cetônica. Depois, lixou-se rapidamente a superfície que seria paladinizada com lixa #1000, eliminando-se qualquer tipo de óxido espesso, gordura ou substâncias não desejadas que tenham aderido à superfície. Antes de ser paladinizado, realizou-se um desengraxe eletrolítico no corpo de prova com solução 5% de Extran, aplicando-se uma densidade de corrente catódica de 10 mA/cm² durante 10 min. A eficácia do desengraxe foi verificada visualmente através da molhabilidade da superfície pela água. Por fim, depositou-se eletroliticamente a camada de paládio aplicando-se uma densidade de corrente de 20 mA/cm² por 30 s e, a seguir, diminuiu-se esta corrente, em 30 s, até atingir o valor de 5 mA/cm². A densidade de corrente foi mantida em 5 mA/cm² durante 18 min. Feita a eletrodeposição, a superfície da amostra foi lavada com água destilada e deionizada e secada com ar quente. Verificou-se, então, o sucesso da eletrodeposição por inspeção visual, sendo descartados os corpos de prova cujas camadas depositadas apresentassem bolhas ou má aderência. Por fim, as membranas foram armazenadas, cuidadosamente, em um dessecador evitando o contato das mãos com a superfície para que não haja deposição de gorduras. Realizado esse procedimento, obtém-se um filme com aproximadamente 1,6 μm de espessura [39], sem porosidades e que não influi na difusão de hidrogênio no lado de extração. Na técnica descrita por Driver [39], o corpo de prova é, antes de se depositar o paládio, ativado com uma polarização anódica a 5 mA/cm² por 30 s, em uma solução de H₂SO₄. Não utilizou-se esse processo, já que pode resultar em depósitos não-aderentes [40].

3.2.2 Técnica de Permeação de Hidrogênio

Os métodos de investigação de permeação podem ser eletroquímicos ou volumétricos. Devido a sua simplicidade, melhor controle das variáveis das condições

experimentais e melhor sensibilidade a pequenas quantidades de hidrogênio permeado [18], optou-se por utilizar neste trabalho o método de permeação eletroquímico.

As medidas de permeação de hidrogênio foram executadas utilizando-se a técnica desenvolvida por Devanathan e Stachursky [16], por causa da grande sensibilidade que esta técnica apresenta no monitoramento da difusão de hidrogênio em metais. Neste método, uma membrana atua como um eletrodo bipolar numa célula de dois compartimentos. Gera-se eletroquimicamente H atômico em um dos lados da chapa metálica. Uma fração do hidrogênio produzido no lado catodicamente polarizado (lado de produção) é absorvido e, devido ao gradiente de concentração, se difunde através da membrana, sendo oxidado assim que atinge o lado polarizado anodicamente (lado de extração) [39]. Utilizou-se uma dupla célula eletrolítica de vidro conforme esquematizado na **Fig. 15** para realização dos ensaios de permeação. Ambos os lados da célula foram preenchidos com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M). O valor alto de pH desta solução deve garantir a repassivação do ferro exposto em eventuais furos na camada de paládio, assim como manter a corrente de redeposição de H ($H^+ + e^- = H_{ad}$) em valores insignificantes para o potencial de extração aplicado. Os ensaios de permeação foram realizados em ambiente termostatizado (25°C).

Fez-se a junção da célula de permeação com duas peças de teflon e vedação “o-ring”, apertadas por quatro parafusos. O corpo de prova foi preso entre as peças de teflon e duas peças de borracha vulcanizada. O contato entre a amostra e as peças de borracha foi evitado utilizando-se fita teflon, o qual, por ser um material hidrofóbico, impede a entrada de solução em áreas não desejadas, não permitindo o surgimento de frestas [40, 41]. Para que a corrente de permeação não fosse diminuída devido a uma possível reação de redução de O_2 , realizou-se borbulhamento de nitrogênio (N_2) no lado de extração. Na etapa inicial do experimento, foi montado somente o lado anódico, extraindo, assim, todo o hidrogênio residual que tenha sido absorvido pela membrana durante o tratamento térmico e paladinização.

Célula de permeação eletroquímica

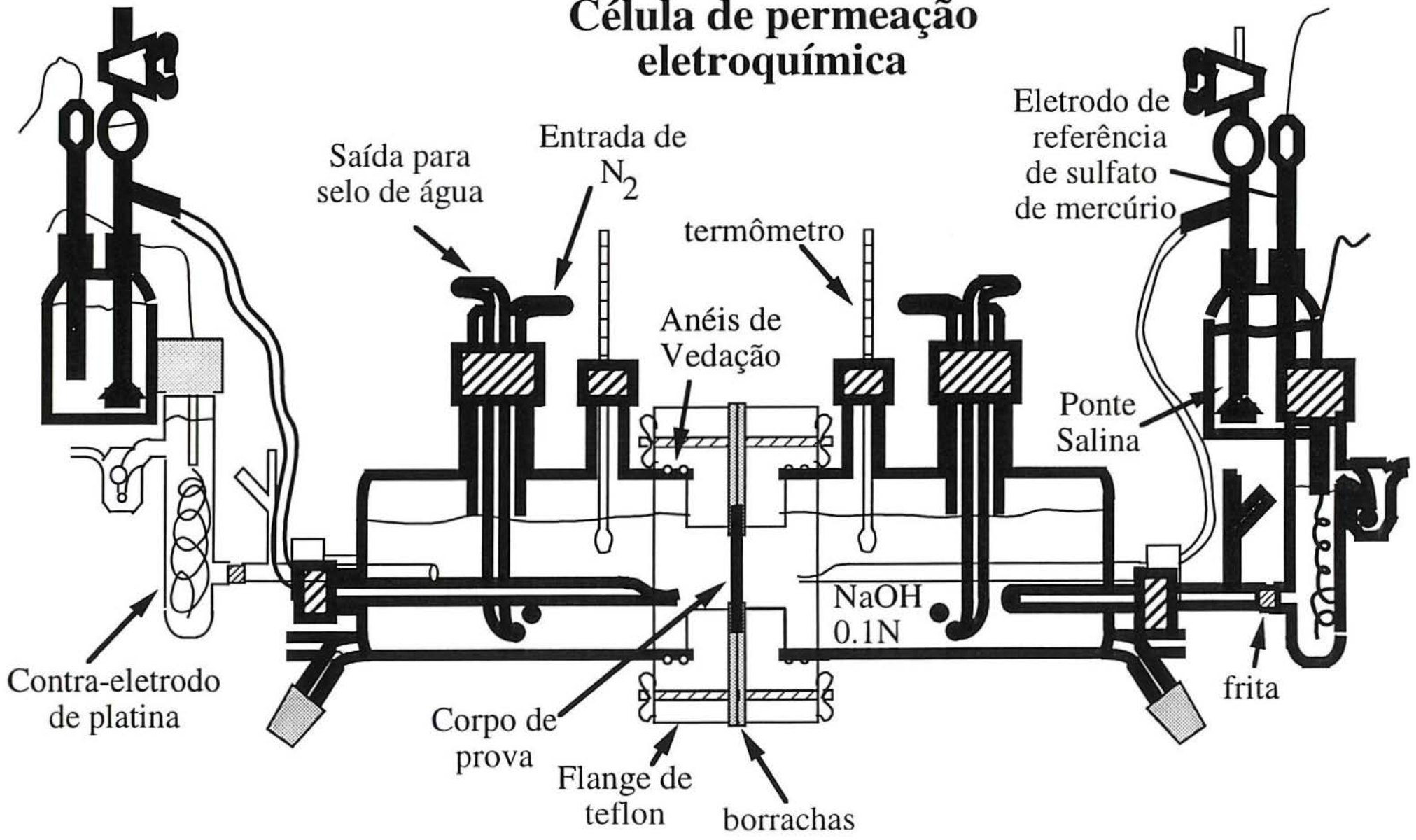


Fig. 15. Desenho da célula de permeação eletroquímica

3.2.2.1 Densidade de Corrente de Fundo ($i_{p\text{fundo}}$)

A primeira parte do ensaio de permeação consistiu em se polarizar o lado de extração a um potencial de +250 mV em relação ao potencial de hidrogênio sem que o lado catódico estivesse conectado. Dessa maneira, o hidrogênio contido na amostra foi extraído até se obter correntes de permeação estáveis menores do que $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (chamada de densidade de corrente de fundo). Se, em menos de 30 horas, a corrente de permeação não atingisse um valor menor que $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, então, a camada de paládio ou o sistema de vedação estava com problemas. O lado de extração foi polarizado com um potenciostato marca Wenking LB94L. Foram ligados ao potenciostato, o corpo de prova (eletrodo de trabalho), o eletrodo de referência de sulfato de mercúrio e o contra-eletrodo de platina.

3.2.2.2 Permeação com Entrada Oscilante

Para a realização dos testes de permeação com entrada oscilante, foi construído um aparelho que converte uma onda triangular em uma onda senoidal (conversor de onda). Na entrada do conversor aplica-se a onda triangular (é necessário que o potencial aplicado varie entre +1 V e -1 V) e obtém-se uma corrente que varia senoidalmente em torno de uma corrente média (i_0). A amplitude da corrente na saída pode assumir valores entre 0% a 10% da corrente média. Quando nenhuma onda é aplicada no conversor, este produz uma corrente constante (i_0), a qual pode ser escolhida entre os valores de 100 μA , 1 mA ou 10 mA. A onda triangular aplicada ao aparelho foi obtida através de uma placa de controle e aquisição de dados Keithley Adwin 4L.

Uma vez atingida a corrente de fundo esperada, colocou-se o outro lado da célula (lado catódico). Feito isso, foram ligados o corpo de prova (eletrodo de trabalho) e o contra-eletrodo de platina respectivamente à saída negativa e positiva do conversor de onda, obtendo-se, assim, uma corrente negativa. O eletrodo de referência não foi utilizado no lado de produção, pois, em ensaios galvanostáticos, ele se torna desnecessário. Com o corpo de prova polarizado, preencheu-se o compartimento com solução de NaOH 0,1 M. Retirou-se o oxigênio da solução com borbulhamento de nitrogênio. Foi aplicada na amostra uma corrente constante até que fosse atingido um fluxo estacionário de hidrogênio.

Satisfeita essa condição, a corrente passou a ser variada senoidalmente. Tanto a corrente na entrada (corrente catódica), quanto a corrente na saída (corrente de permeação) foram medidas com a mesma placa que aplica a onda triangular.

Como a placa de aquisição de dados mede potenciais foi necessário colocar uma resistência de 1 k Ω entre o conversor e o contra-eletrodo no lado de produção para se realizar a medida da corrente catódica.

A solução de hidróxido de sódio contida no lado de extração foi a mesma utilizada no lado de produção, pois não estava nos objetivos deste trabalho estudar a influência da solução na difusão, mas simplesmente a difusão de hidrogênio nas condições propostas.

Inicialmente, foi utilizado o aparelho Prodis 1/161 para a aplicação da onda triangular, entretanto, esse equipamento se mostrou limitado para a aplicação de ondas com frequência superior a 5.10⁻² Hz.

3.2.3 Métodos matemáticos

3.2.3.1 Equações de difusão

As equações de difusão para o sistema proposto são, na sua forma mais generalizada, as seguintes [32]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_1^n \frac{\partial C_n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 0 < x < L, t > 0 \quad (44a)$$

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = N_n \frac{\partial n_n}{\partial t} = N_n [k_n \cdot C(1 - n_n) - r_n \cdot n_n] \quad (44b)$$

Condições de contorno:

$$C = C_0 + A \cdot \text{sen} \omega t \quad x = 0, t > 0 \quad (44c)$$

$$C = 0 \quad x = L, t > 0 \quad (44d)$$

$$C = C_0 - \frac{C_0}{L} x \quad t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (44e)$$

onde

C = concentração de hidrogênio (móis/cm³)

t = tempo (s)

x = espessura (cm)

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

C_n = concentração de hidrogênio nas armadilhas reversíveis do tipo n ($\text{móis}/\text{cm}^3$)

N_n = concentração de armadilhas reversíveis do tipo n ($\text{móis}/\text{cm}^3$)

n_n = fração de armadilhas reversíveis do tipo n ocupadas

k_n = constante de captura da armadilha reversível do tipo n ($\text{cm}^3/\text{móis}\cdot\text{s}$)

r_n = constante de liberação da armadilha reversível do tipo n (s^{-1})

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (44f)$$

$$i = F \cdot J \quad (44g)$$

onde

J = fluxo ($\text{móis}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)

i = densidade de corrente (A/cm^2)

F = constante de Faraday (96487 C/mol)

C_0 = concentração média ($\text{móis}/\text{cm}^3$)

ω = frequência (Hz)

A = amplitude ($\text{móis}/\text{cm}^3$)

O problema inicial, foi dividido nas seguintes situações:

Caso 1: Difusão ideal, sem armadilhas (2ª Lei de Fick)

Nesse caso, N é aproximadamente igual a zero e, portanto, as equações (44) recaem na 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 0 < x < L, t > 0 \quad (45a)$$

$$C = C_0 + A \cdot \text{sen}\omega t \quad x = 0, t > 0 \quad (45b)$$

$$C = 0 \quad x = L, t > 0 \quad (45c)$$

$$C = C_0 - \frac{C_0}{L} \cdot x \quad t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (45d)$$

Caso 2: Difusão com reações “laterais” (armadilhas) e com baixa fração de armadilhas ocupadas

Nesse caso, n possui um valor muito menor que 1 e o termo $1-n$ pode ser considerado aproximadamente igual a 1. A equação fica da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_1^n \frac{\partial C_n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 0 < x < L, t > 0 \quad (46a)$$

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = N_n \frac{\partial n_n}{\partial t} = N_n [k_n C - r_n n_n] \quad (46b)$$

$$C = C_0 + A \cdot \text{sen} \omega t \quad x = 0, t > 0 \quad (46c)$$

$$C = 0 \quad x = L, t > 0 \quad (46d)$$

$$C = C_0 - \frac{C_0}{L} \cdot x \quad t = 0, 0 < x < L \quad (46e)$$

Para resolução do problema é necessária mais uma condição inicial. Essa condição é obtida considerando que as reações de captura e liberação estão em equilíbrio no estado estacionário inicial ($t = 0$). Dessa forma as velocidades de captura e liberação são iguais e portanto:

$$\bar{v} = \bar{v} \Rightarrow N \cdot k \cdot C = r \cdot n \cdot N \Rightarrow n = \frac{k}{r} \cdot C \quad (47)$$

ou ainda,

$$n = \frac{k}{r} \cdot \left(C_0 - \frac{C_0}{L} \cdot x \right) \quad t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (46f)$$

onde

\bar{v} = velocidade de captura (móis/cm³s)

\bar{v} = velocidade de liberação (móis/cm³s)

A difusão com a presença de armadilhas foi subdividida em 2 situações:

Caso 2a: reações rápidas, controle difusional

Quando as reações são rápidas podemos considerar que há equilíbrio. Portanto, a velocidade de captura e liberação são iguais, recaindo na equação (47).

Substituindo a equação (47) na equação (46a), para o caso de se ter apenas uma armadilha, obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{N \frac{k}{r} + 1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (48)$$

A razão $\frac{k}{r}$ pode ser substituída por K.

K = constante de equilíbrio (cm³/móis)

Nessa situação tem-se controle difusional. O termo $\frac{D}{N \frac{k}{r} + 1}$ é conhecido como

coeficiente de difusão aparente ou efetivo.

Quando as reações laterais são lentas, tem-se controle cinético. Não há simplificações e as equações são iguais às equações (46).

Caso 3: Difusão com reações “laterais”

Como não há simplificações, as equações são iguais às equações (44). As equações, nesse caso, não são lineares e, portanto, tem apenas solução numérica.

3.2.3.2 Solução das equações de difusão

As equações (45) podem ser resolvidas aplicando o teorema de Duhamel [42]. A solução obtida foi:

$$C(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L}\right) \cdot (C_0 + A \cdot \text{sen}\omega t) - \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}\beta_n x}{\beta_n} \left[\frac{A\omega(D\beta_n^2 \cos\omega t + \omega \text{sen}\omega t)}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} - \frac{A\omega D\beta_n^2 e^{-D\beta_n^2 t}}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \right] \quad (49)$$

$$J_{x=L} = \frac{D}{L} (C_0 + A \cdot \text{sen}\omega t) - \frac{2D}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{A\omega(D\beta_n^2 \cos\omega t + \omega \text{sen}\omega t)}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} - \frac{A\omega D\beta_n^2 e^{-D\beta_n^2 t}}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \right] \quad (50)$$

onde $\beta_n = \frac{n\pi}{L}$

Para tempos muito grandes o termo exponencial tende a zero e a equação (50), com alguns rearranjos, se reduz à:

$$J_{x=L} = \frac{D}{L}C_0 + \left[\frac{DA}{L} + \frac{2DA\omega^2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \right] \text{sen}\omega t + \frac{2D^2A\omega}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n\beta_n^2}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \text{cos}\omega t \quad (51)$$

A equação (51) que se apresenta na forma de $C_1 \text{sen}\omega t + C_2 \text{cos}\omega t$ pode ser reduzida à $\sqrt{C_1^2 + C_2^2} \cdot \text{sen}(\omega t + \arctan(C_2/C_1))$. Com isso, tem-se a seguinte situação:

$$C_1 = \frac{DA}{L} + \frac{2DA\omega^2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \quad (52)$$

$$C_2 = \frac{2D^2A\omega}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n\beta_n^2}{D^2\beta_n^4 + \omega^2} \quad (53)$$

As séries acima apresentam convergência lenta. A resolução do problema se torna mais simples se acharmos o valor exato para onde convergem as séries.

Utilizando as seguintes relações:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{4n^4x^4 + y^4} = \frac{1}{2}y^{-4} \left[1 + u \left(\frac{\text{senh } u + \text{sen } u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\text{senh } 2u + \text{sen } 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right) \right] \quad (54)$$

$$\text{onde } u = 2^{-1/2} \frac{\pi y}{x}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n n^2}{(n^2x^2 + y^2)^2 - n^2z^2} = \frac{\pi}{2wz} x^{-2} \left[\left(zx^{-2} \text{senh} \frac{w\pi}{2} - w \text{senh} \frac{z\pi}{2x^2} \right) \left(\cosh \frac{w\pi}{2} - \cos \frac{z\pi}{2x^2} \right)^{-1} - \left[zx^{-2} \text{senh}(w\pi) - w \text{sen}(x^{-2}z\pi) \right] \left[\cosh(w\pi) - \cos(x^{-2}z\pi) \right]^{-1} \right] \quad (55)$$

$$\text{onde } w = x^{-2} (4x^2y^2 - z^2)^{1/2}$$

Fazendo as transformações e os rearranjos necessários, obtém-se as seguintes relações:

$$C_1 = \frac{A\sqrt{2D\omega}}{2} \left(\frac{\text{senh } u + \text{sen } u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\text{senh } 2u + \text{sen } 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right) \quad (56)$$

$$C_2 = \frac{A\sqrt{2D\omega}}{2} \left(\frac{\sinh u - \sin u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\sinh 2u - \sin 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right) \quad (57)$$

Com isso a diferença de fase (ϕ) que é igual à $\arctan(C_2/C_1)$ fica:

$$\phi = \arctan \left[\frac{\left(\frac{\sinh u - \sin u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\sinh 2u - \sin 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right)}{\left(\frac{\sinh u + \sin u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\sinh 2u + \sin 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right)} \right] \quad (58)$$

Por outro lado, como a amplitude A' é igual a $\sqrt{C_1^2 + C_2^2}$, tem-se:

$$A' = \frac{A\sqrt{2D\omega}}{2} \left(\left(\frac{\sinh u + \sin u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\sinh 2u + \sin 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right)^2 + \left(\frac{\sinh u - \sin u}{\cosh u - \cos u} - \frac{\sinh 2u - \sin 2u}{\cosh 2u - \cos 2u} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (59)$$

Uma maneira melhor de se determinar a solução das equações (45) é tomando a condição de contorno (45b) na forma exponencial:

$$C(x=0, t) = C_0 + A \cdot e^{i\omega t} \quad (60)$$

Nessa situação, o problema foi resolvido aplicando a transformada de Laplace [32] (com a condição de contorno na forma senoidal, também seria possível resolver o problema por transformada de Laplace, porém, mais complexo). Aplicando a transformada obtém-se a seguinte relação:

$$\bar{C} = \frac{A}{s - i\omega} \cdot \frac{\sinh \lambda(L-x)}{\sinh \lambda L} + \frac{C_0}{s} \left(1 - \frac{x}{L} \right) \quad (61)$$

A transformada é da forma $\frac{P(s)}{Q(s)}$, onde $P(s)$ é um polinômio de grau menor do que

$Q(s)$. Logo, $C(x, t) = \sum_{k=1}^n \frac{P(a_k)}{Q'(a_k)} \cdot e^{a_k t}$, onde a_k são raízes de $Q(s)$ todas distintas. A solução

obtida foi:

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A \cdot \sinh \frac{n\pi}{L}(L-x)}{(-D\beta_n^2 - i\omega) \cdot (-1)^n \cdot \frac{L}{2D\lambda}} \cdot e^{-D\beta_n^2 t} + \frac{A \cdot \sinh \lambda(L-x)}{\sinh \lambda L} \cdot e^{i\omega t} \quad (62)$$

$$+ C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)$$

onde $\lambda = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$

Para tempos grandes $e^{-D\beta_n^2 t} \approx 0 \Rightarrow$

$$C = \frac{A \cdot \sinh \lambda(L-x)}{\sinh \lambda L} \cdot e^{i\omega t} + C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (63)$$

Substituindo (63) na expressão (44f), obtém-se:

$$J = \frac{C_0 D}{L} + \frac{AD\lambda \cosh \lambda(L-x)}{\sinh \lambda L} \cdot e^{i\omega t} \quad (64)$$

em $x = L$, a equação (64) fica:

$$J = \frac{C_0 D}{L} + \frac{AD\lambda}{\sinh \lambda L} \cdot e^{i\omega t} \quad (65)$$

As equações (46) e (48), também foram resolvidas por transformada de Laplace, obtendo-se, para concentração e fluxo respectivamente, soluções similares às equações (63) e (65), porém com o termo λ diferente. Para o caso 2 obtém-se:

$$\lambda = \sqrt{\frac{i\omega}{D} \left(1 + \sum_1^n \frac{N_n k_n}{i\omega + r_n}\right)} \quad (66)$$

Para o caso 2a a expressão para λ é:

$$\lambda = \sqrt{\frac{i\omega}{D} \left(1 + \frac{Nk}{r}\right)} \quad (67)$$

3.2.3.3 Funções de transferência

Como se deseja obter uma relação entre a diferença de fase e a amplitude da onda aplicada e da onda medida com o coeficiente de difusão, torna-se necessário definir uma função de transferência. Uma vez que em eletropermeação se tem uma célula bipolar, não

tem muito sentido utilizar a função de transferência da impedância clássica [38]. Em vista disso, define-se a função de transferência Z^* como a relação entre a corrente aplicada no lado catódico e corrente medida no lado de extração:

$$Z^* = \frac{i_c(t)}{i_p(t)} \quad (68)$$

A densidade de corrente catódica (i_c) está relacionada com a concentração de hidrogênio na entrada pela expressão:

$$i_c = K' \cdot C_{x=0} \quad (69)$$

a constante K' é dada em A.cm/mol

Substituindo as relações (44g) e (69) na função de transferência (68), obtém-se:

$$Z^* = \frac{K' \cdot \sinh(\lambda L)}{FD\lambda} \quad (70)$$

A relação entre a impedância clássica e a função de transferência clássica é dada pela seguinte expressão:

$$Z = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{E_C}{I_p} \quad (71)$$

onde E_C é o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência no lado catódico e I_p é a corrente no lado de extração. A função de transferência Z^* não possui unidades, pois é o resultado de uma divisão entre duas densidades de corrente.

3.2.3.4 Pontos característicos

Um ponto característico é obtido quando ω tende a zero:

$$Z^* = \frac{K'L}{FD} \quad (72)$$

A relação (72) é válida para qualquer um dos casos citados na seção 3.2.3.1.

A diferença de fase, calculada com a equação (70), para o caso 1 e para o caso 2a é dada por:

$$\tan \phi = \frac{\cosh L \theta \sin L \theta - \sinh L \theta \cos L \theta}{\cosh L \theta \sin L \theta + \sinh L \theta \cos L \theta} \quad (73)$$

$$\text{onde } \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\omega}{D}}$$

No caso 2a, θ é o mesmo, sendo que a única diferença é que no lugar do coeficiente de difusão intersticial tem-se o coeficiente de difusão efetivo.

Obtém-se outro ponto característico, considerando $\tan \phi = 1$ na expressão (73):

$$D = \frac{4fL^2}{(2n+1)^2\pi} \quad (74)$$

Para um ϕ de $\frac{\pi}{4}$ a expressão (74) recai em:

$$D = \frac{4fL^2}{\pi} \quad (75)$$

A diferença de fase para o caso 2 é:

$$\tan \phi = \frac{\cosh cL \operatorname{sen} dL \cos \frac{\theta}{2} - \sinh cL \cos dL \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}}{\cosh cL \operatorname{sen} dL \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} + \sinh cL \cos dL \cos \frac{\theta}{2}} \quad (76)$$

onde

$$c = \left(\sqrt{a^2 + b^2} \right)^{1/2} \cdot \cos \left(\frac{\arctan(b/a)}{2} \right) \quad (77)$$

$$d = \left(\sqrt{a^2 + b^2} \right)^{1/2} \cdot \cos \left(\frac{\arctan(b/a)}{2} \right) \quad (78)$$

$$\theta = \arctan(b/a) \quad (79)$$

$$b = \frac{1}{D} \left(\omega + \sum_1^n \frac{N_n k_n r_n \omega}{r_n^2 + \omega^2} \right) \quad (80)$$

$$a = \frac{\omega^2}{D} \sum_1^n \frac{N_n k_n}{r_n^2 + \omega^2} \quad (81)$$

Ainda, não foi encontrada nenhuma relação simples entre a diferença de fase e os parâmetros cinéticos utilizando-se a expressão (76). Entretanto, quando a frequência angular (ω) tende a valores altos a relação (76) recai na (73) e, conseqüentemente, o coeficiente de difusão pode ser calculado pela expressão (74).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação das equações de difusão

Simulou-se a função de transferência (70) para os diversos casos apresentados na Seção 3.2.3.1. Com a equação (70) obteve-se os valores da parte real e da parte imaginária da função de transferência, bem como, da diferença de fase e do módulo da função de transferência. Os parâmetros utilizados na simulação não fogem daqueles obtidos por outros pesquisadores [20, 40]. Na **Fig. 16** é apresentado um gráfico de Nyquist simulado para a situação em que não há armadilhas, no qual o valor utilizado para D é 10^{-5} cm^2/s , L é 0,5 mm, K' é 10^3 A.cm/mol. A faixa de frequência vai de 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2}$ Hz.

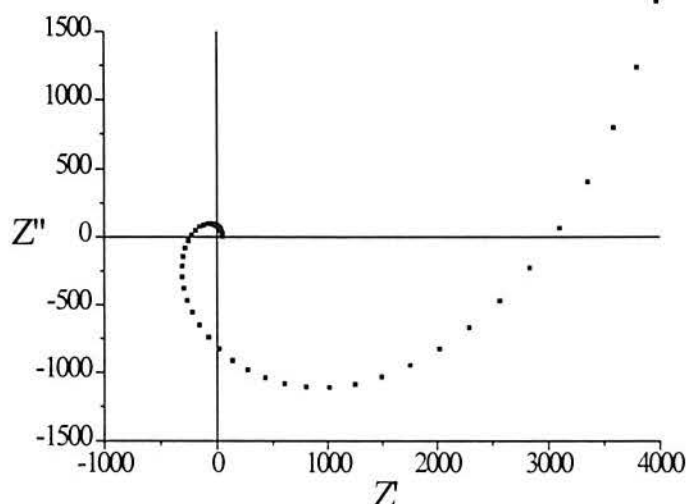


Fig. 16 Gráfico de Nyquist simulado com $D = 10^{-5}$ cm^2/s , $L = 0,5$ mm, $K' = 10^3$ A.cm/mol. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2}$ Hz.

Na **Fig. 17** estão plotados os gráficos de Bode correspondentes ao módulo da impedância e a diferença de fase para a mesma situação apresentada na **Fig. 16**. Pela análise dos gráficos percebe-se claramente que a medida que aumenta a frequência aumenta o módulo da impedância de tal forma que a curva espirala infinitamente. A região de baixa frequência do gráfico de Nyquist não aparece claramente na **Fig. 16**, sendo melhor

apresentada na Fig. 18. O módulo da impedância assume um valor característico para baixas frequências correspondente aquele da equação (72). Para altas frequências o módulo da impedância vai para um valor infinito. Por outro lado, a diferença de fase varia de 0° até 360° a medida que a frequência aumenta e, depois, vai novamente de 0° até 360° e assim sucessivamente.

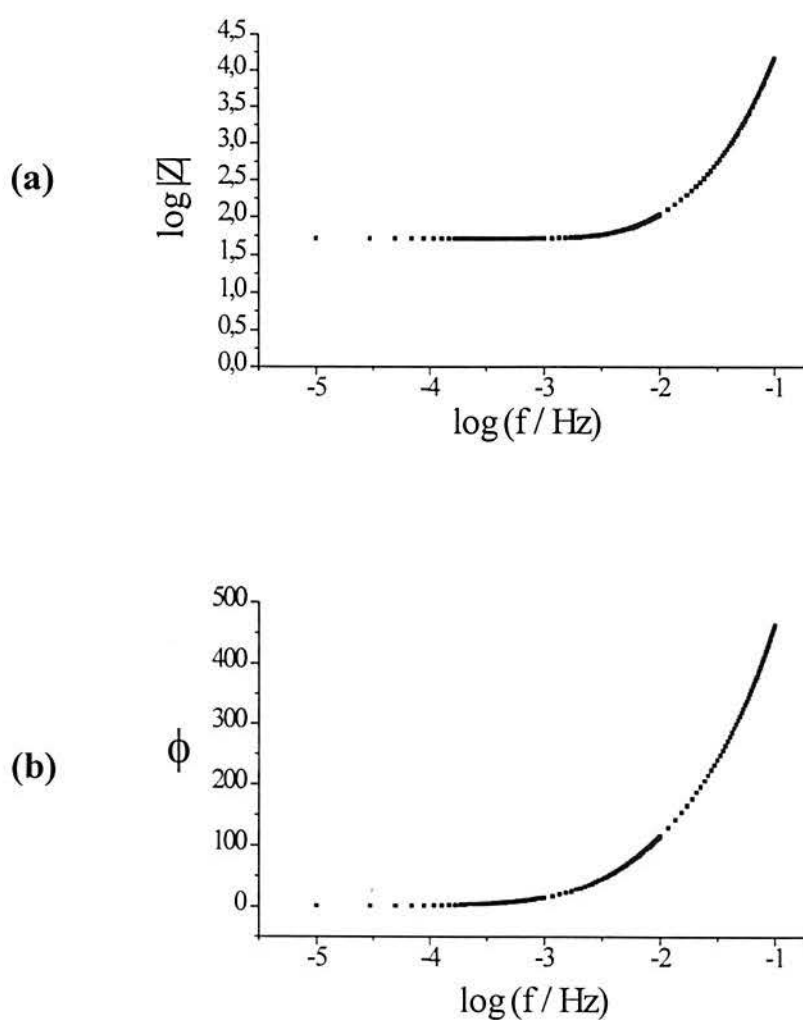


Fig. 17 Gráfico de Bode simulado para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$.

Conforme dito na seção 3.2.3.4 as curvas representativas da equação (70) apresentam alguns pontos característicos. Na **Figs. 18 e 19** estão apresentadas curvas de Bode e de Nyquist genéricas e seus respectivos pontos característicos para a situação sem armadilhas. Do gráfico de Nyquist é possível se obter o módulo da função de transferência quando ω tende a zero, simplesmente extrapolando a curva para o eixo real, no início desta. Esse ponto também está indicado no gráfico de Bode (**Fig. 19a**). Em um experimento real, obtendo-se este ponto, é possível calcular a razão K'/D pela equação (72), e, se for conhecido o coeficiente de difusão, calcula-se também o valor de K' . A frequência na qual a diferença de fase é 45° está representada na **Fig. 19b** (no gráfico de Nyquist, também). Com esse ponto, utilizando a expressão (75), calcula-se o coeficiente de difusão intersticial para o caso sem armadilhas. É importante frisar que a expressão (75) permite calcular o coeficiente de difusão a partir da frequência correspondente a qualquer ângulo cuja tangente seja 1, e não apenas 45° .

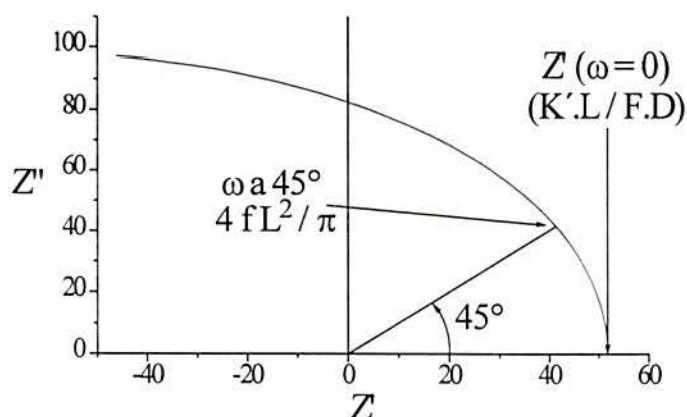


Fig. 18 Gráfico de Nyquist com seus respectivos pontos característicos para a difusão sem armadilhas.

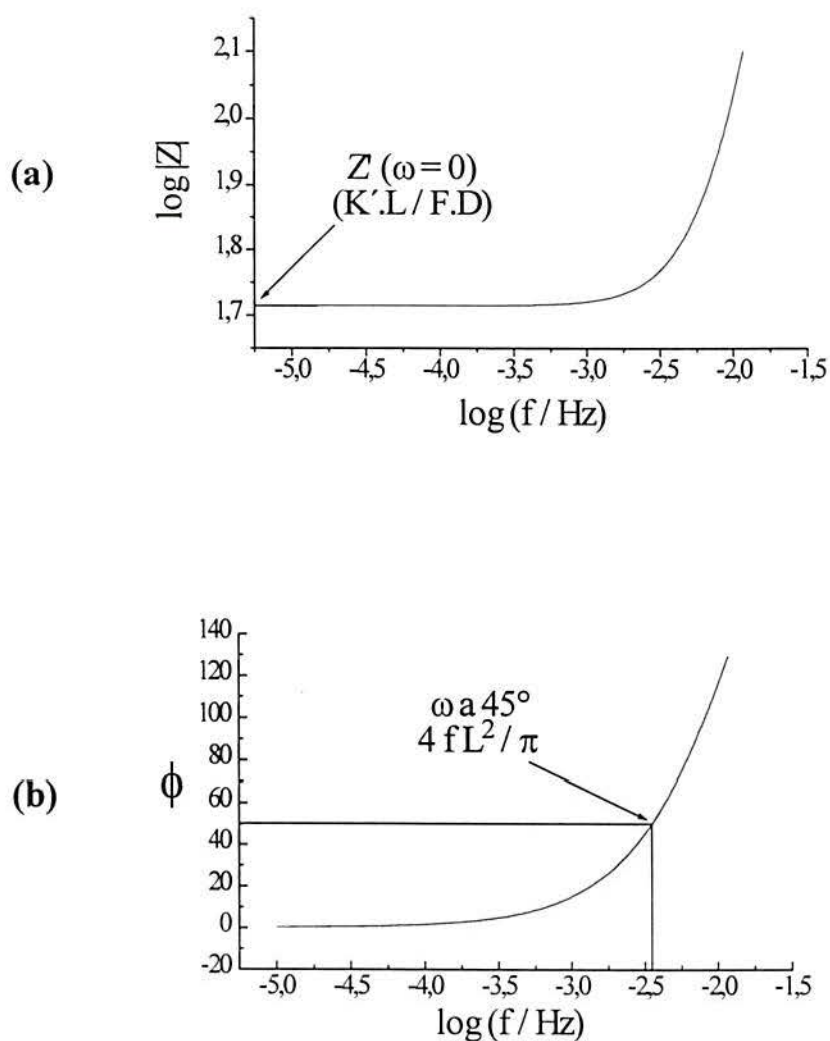


Fig. 19 Gráfico de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase com os seus respectivos pontos característicos para a difusão sem armadilhas.

Em situações reais, dificilmente uma membrana metálica, utilizada para o estudo da difusão do hidrogênio, não apresenta armadilhas. Por esse motivo, torna-se necessário analisar a situação com armadilhas e compará-la com o caso ideal (sem armadilhas). Na **Figs. 20** e **Fig. 21** estão apresentadas as curvas simuladas de Nyquist e de Bode para o caso sem armadilhas, com armadilhas em equilíbrio e com armadilhas. Foi considerado somente

um tipo de armadilha. Os valores utilizados para o coeficiente de difusão, a constante K' e a espessura são os mesmos da **Fig. 16**. É arbitrado para o número de armadilhas (N) o valor 10^{-3} mol/cm^3 ; para a constante de captura (k), $1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e para a constante de liberação, 10^{-3} s^{-1} . A curva obtida para a situação com armadilhas fora do equilíbrio apresenta um desvio do comportamento ideal. Por outro lado a curva correspondente a armadilhas em equilíbrio não apresenta esse desvio, porém para uma mesma frequência tem-se uma diferença de fase maior que no caso com armadilhas em equilíbrio.

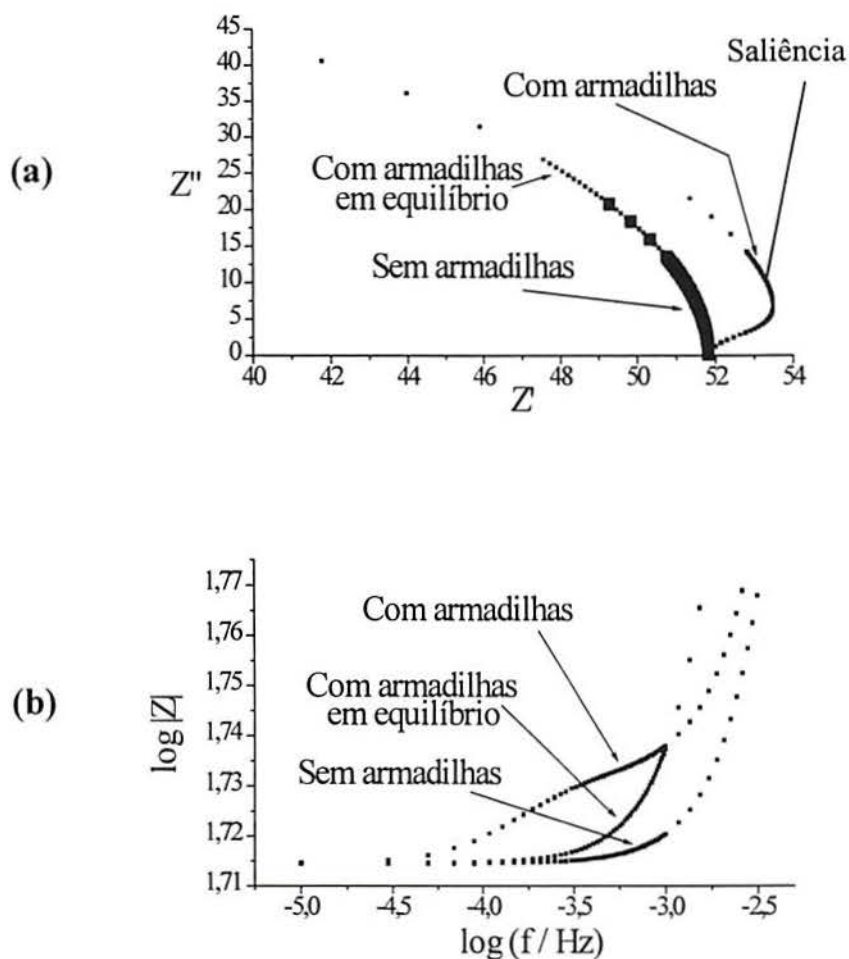


Fig. 20 Gráficos de (a) Nyquist e de (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$, $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para os casos sem armadilha e com armadilhas com e sem equilíbrio. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$.

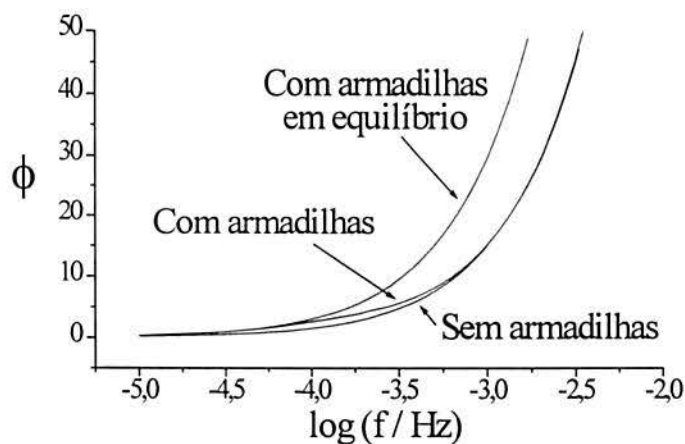


Fig. 21 Gráfico de Bode (diferença de fase) simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$, $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para os casos sem armadilha e com armadilhas com e sem equilíbrio. Faixa de frequência - 10^{-5} a $7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$.

Não foi possível, ainda, obter uma relação simples para determinação dos parâmetros cinéticos das armadilhas.

Pelas **Fig. 20** e **Fig. 21** vê-se que com o aumento da frequência a difusão com e sem armadilhas convergem, ou seja, com um valor suficientemente alto de frequência é possível determinar o coeficiente de difusão para o caso com armadilhas utilizando a expressão (74), também. Portanto, determina-se o coeficiente de difusão do hidrogênio sem a influência de armadilhas. Por outro lado, analisando-se os mesmos gráficos percebe-se que quando se tem armadilhas em equilíbrio ocorre um desvio dos outros dois casos. Pela análise das equações (66) e (67), percebe-se claramente o porquê deste desvio. A expressão (67), correspondente a armadilhas em equilíbrio, recai na (66) somente quando ω é muito pequeno; como o caso 2a foi simulado também para frequências altas, ocorre um desvio, pois nessa faixa de frequências a expressão não é mais válida.

Nas **Figs. 22** e **Fig. 23** aparecem a influência do aumento da constante de captura. Como era de se esperar, a medida que k aumenta, a “saliência” do gráfico também aumenta.

Utilizou-se os mesmos valores arbitrados para **Fig. 20**. Os valores de k utilizados foram, respectivamente 0, 1 e 10 $\text{cm}^3/\text{mol.s}$.

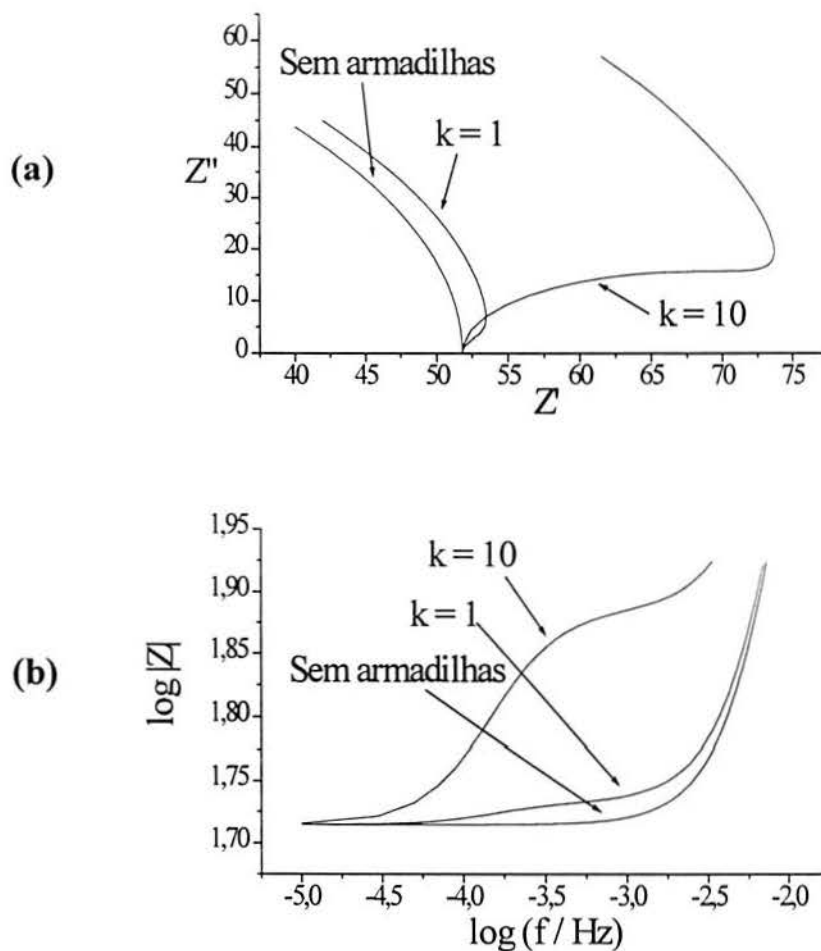


Fig. 22 Influência do aumento da constante de captura. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $10 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, respectivamente.

Conforme visto no gráfico de Bode para o módulo da “impedância”, há a presença de um “platô”. Essa característica é que denuncia o desvio da idealidade. Os gráficos convergem para o mesmo ponto, sendo mais lenta essa convergência à medida que k aumenta.

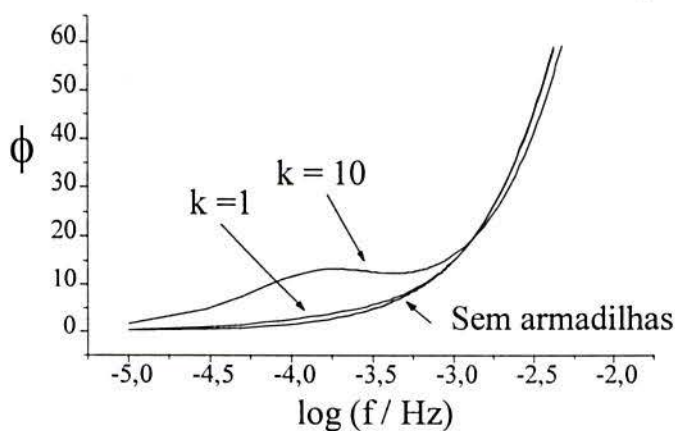


Fig. 23 Influência do aumento da constante de captura. Gráfico de Bode (diferença de fase) simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $10 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$, respectivamente.

A influência do decréscimo da constante de liberação nos gráficos aparece nas **Figs. 24 e 25**. Os valores de D , L , N são os mesmos da **Fig. 22**. Utilizou-se um k de $1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e as constantes de liberação foram 10^{-3} e 10^{-4} s^{-1} . Fez-se uma simulação com uma constante de liberação de 10^{-1} s^{-1} , mas como a curva resultante ficava muito próxima da curva para o caso 1, esta não foi mostrada na figura. Com a diminuição da constante de liberação ocorre uma aproximação da curva do eixo x (real). Se o valor de r for suficientemente pequeno a curva praticamente encosta no eixo x, ou seja, ela aparentemente teria um coeficiente de difusão diferente do real. A diminuição de r corresponde a um aumento no grau de irreversibilidade da reação de captura de hidrogênio. Essa situação só seria possível se as armadilhas irreversíveis não se saturassem nunca. De acordo com Iino [35] as armadilhas irreversíveis só tem influência prolongada se houver uma grande quantidade de armadilhas com baixas velocidades de saturação e alto grau de irreversibilidade. Mesmo que essa situação ocorra, o método proposto neste trabalho, parte do pressuposto que o teste tem início quando a corrente de permeação tiver atingido o estado estacionário. Antes de ser atingida essa condição, não se inicia as medidas. Por isso, não tem sentido falar na influência de armadilhas irreversíveis, uma vez que elas já terão atingido a sua saturação.

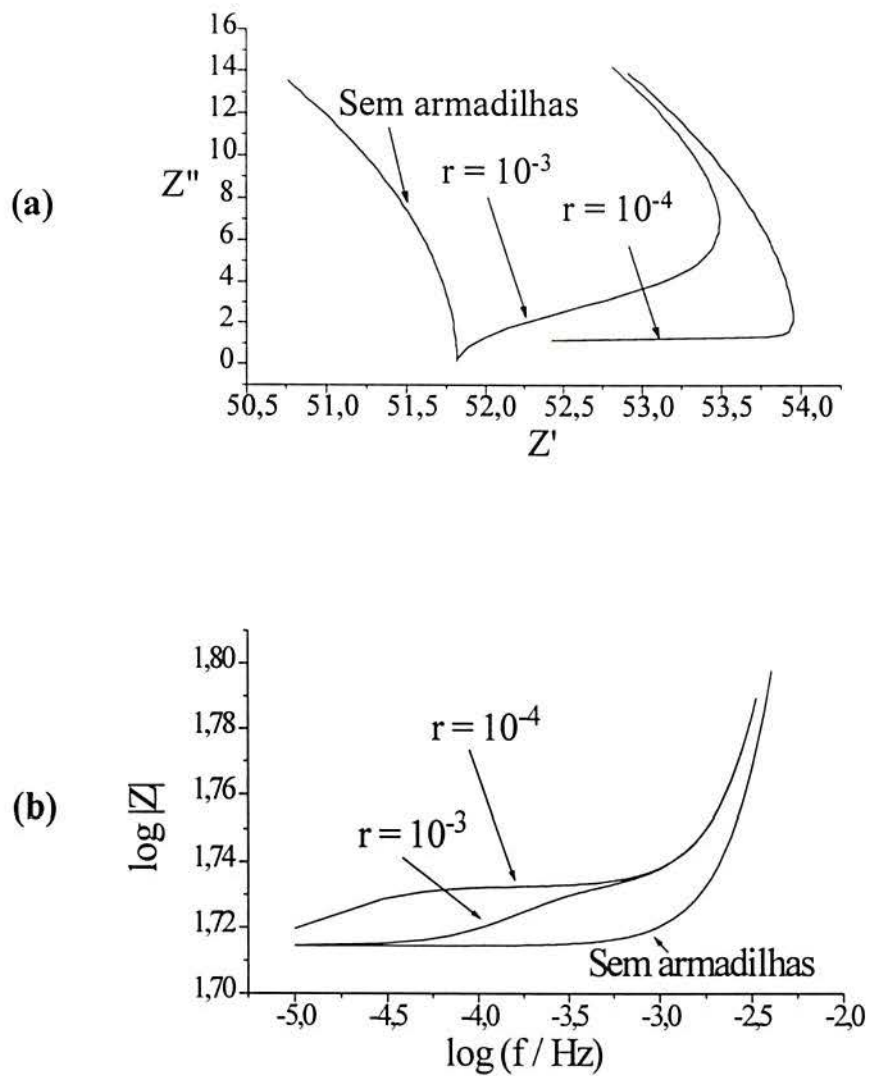


Fig. 24 Influência da diminuição da constante de liberação. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $r = 10^{-3}$ e 10^{-4} s^{-1} , respectivamente.

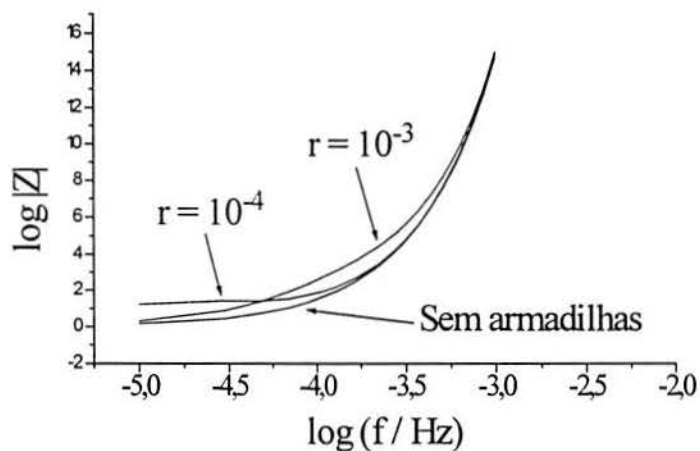


Fig. 25 Influência da diminuição da constante de liberação. Gráficos de Bode (diferença de fase) simulados com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ para os casos sem armadilhas e com armadilhas utilizando $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $k = 1 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $r = 10^{-3}$ e 10^{-4} s^{-1} , respectivamente.

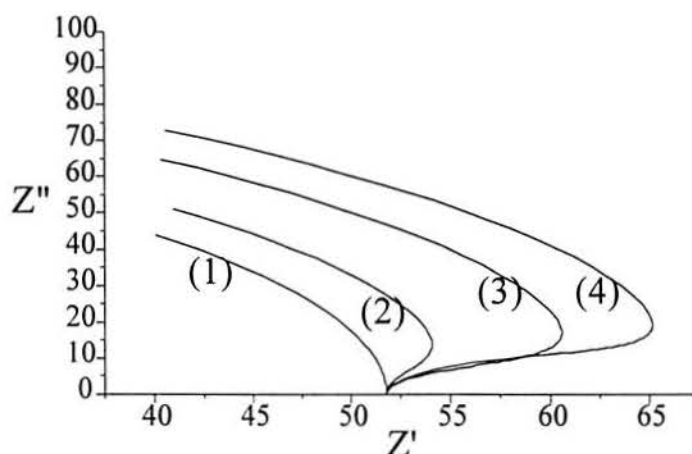


Fig. 26 Influência do aumento dos tipos de armadilhas. Gráfico de Nyquist simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ e $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ (para qualquer uma das curvas) para o caso sem armadilhas (Curva 1), com 1 tipo de armadilha com $k = 1$ e $r = 3 \cdot 10^{-3}$ (Curva 2) e com 2 tipos de armadilhas com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 3$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 3) e com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 5$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 4), respectivamente.

Até agora foram simuladas somente situações em que existem apenas um tipo de armadilha, entretanto muitas vezes num material podem haver duas ou mais armadilhas. Esse caso é apresentado nas **Figs. 26 e 27**.

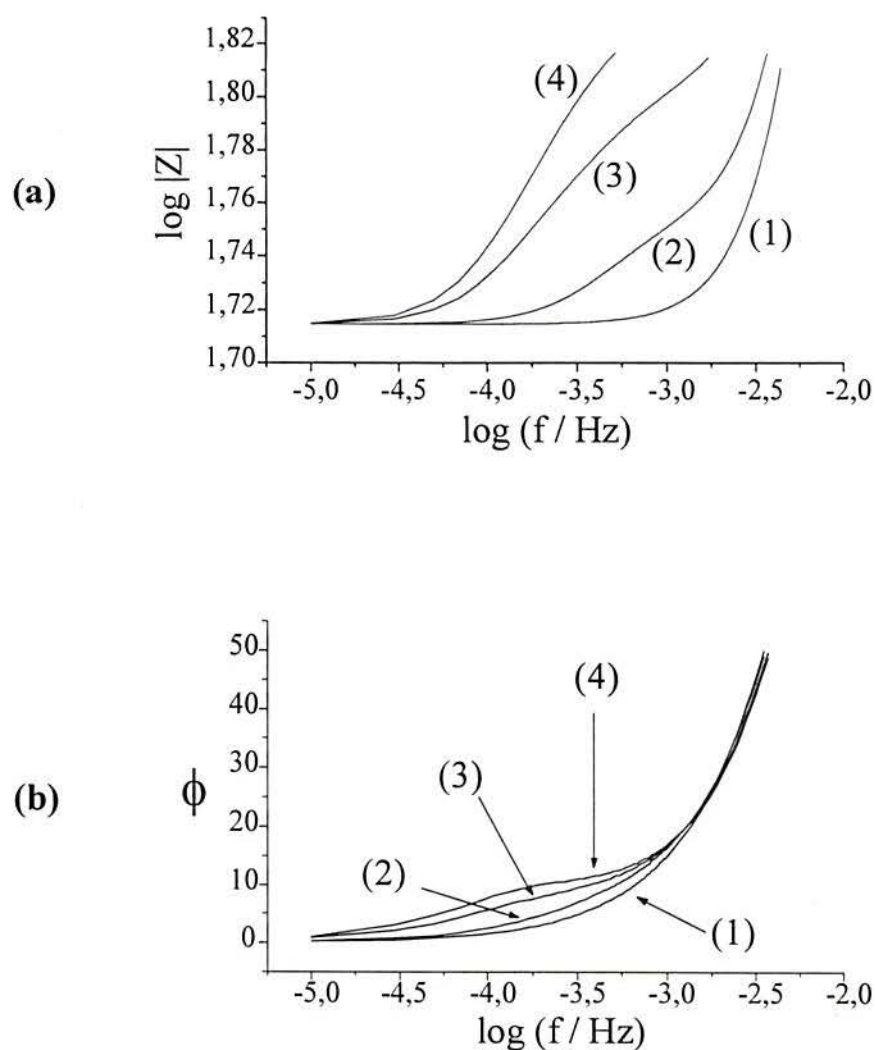


Fig. 27 Influência do aumento dos tipos de armadilhas. Gráfico de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase simulado com $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, $K' = 10^3 \text{ A.cm/mol}$ e $N = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ (para qualquer uma das armadilhas) para o caso sem armadilhas (Curva 1), com 1 tipo de armadilha com $k = 1$ e $r = 3 \cdot 10^{-3}$ (Curva 2) e com 2 tipos de armadilhas com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 3$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 3) e com $k_1 = 2$, $r_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 5$, $r_2 = 10^{-3}$ (Curva 4), respectivamente.

Nos gráficos acima, utilizou-se os mesmos parâmetros dos outros gráficos. Foram analisadas quatro situações, numa delas não havia armadilhas, na outra, um tipo de armadilha apenas com uma constante de captura de $2 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e a de liberação, 3.10^{-3} s^{-1} , e nas outras duas, dois tipos de armadilhas com constantes de captura de $2 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $3 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e de liberação, 3.10^{-3} s^{-1} e 10^{-3} s^{-1} para uma das curvas. Para a outra curva as constantes de captura são $2 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e $5 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ e a de liberação, 3.10^{-3} s^{-1} e 10^{-3} s^{-1} . O efeito de incluir mais uma armadilha na simulação é aditivo. Quanto maior o número de armadilhas reversíveis, tanto maior será o desvio da idealidade. Pela forma dos gráficos se vê que independentemente do número de armadilhas só há um patamar. Isso quer dizer que não é possível determinar a constante de captura e de liberação para cada uma das armadilhas. Na verdade, quando se tem mais de uma armadilha, elas se comportam como se fossem uma só e o que seria determinado é o k e o r médios. Já o coeficiente de difusão do hidrogênio no metal pode ser determinado, conforme visto anteriormente.

4.2 Resultados Experimentais

Foram realizados alguns experimentos (Na seção 3 está uma descrição detalhada do procedimento experimental). Foram feitos dois testes com corpo de prova de ferro de diferentes espessuras os quais são apresentados nas **Figs. 28 e 29**. Em um dos ensaios (Curva 1) a espessura do corpo de prova é $0,565 \text{ mm}$, a corrente catódica média é $0,40 \text{ mA/cm}^2$, amplitude da corrente catódica é 10% da corrente catódica média (i_0), ou $0,04 \text{ mA/cm}^2$, a área do corpo de prova no lado de produção é $2,5081 \text{ cm}^2$ e no lado de extração é $2,6676 \text{ cm}^2$, a faixa de frequência vai de 10^{-4} até $9,1.10^{-3} \text{ Hz}$. No outro ensaio (Curva 2), a espessura do corpo de prova é $0,613 \text{ mm}$, a corrente catódica média é $0,41 \text{ mA/cm}^2$ e a amplitude da corrente catódica, também, é 10% de i_0 , a área do corpo é $2,4144 \text{ cm}^2$ no lado de produção e $2,5096 \text{ cm}^2$ no lado de extração, a faixa de frequência vai de 5.10^{-5} até 10^{-2} Hz .

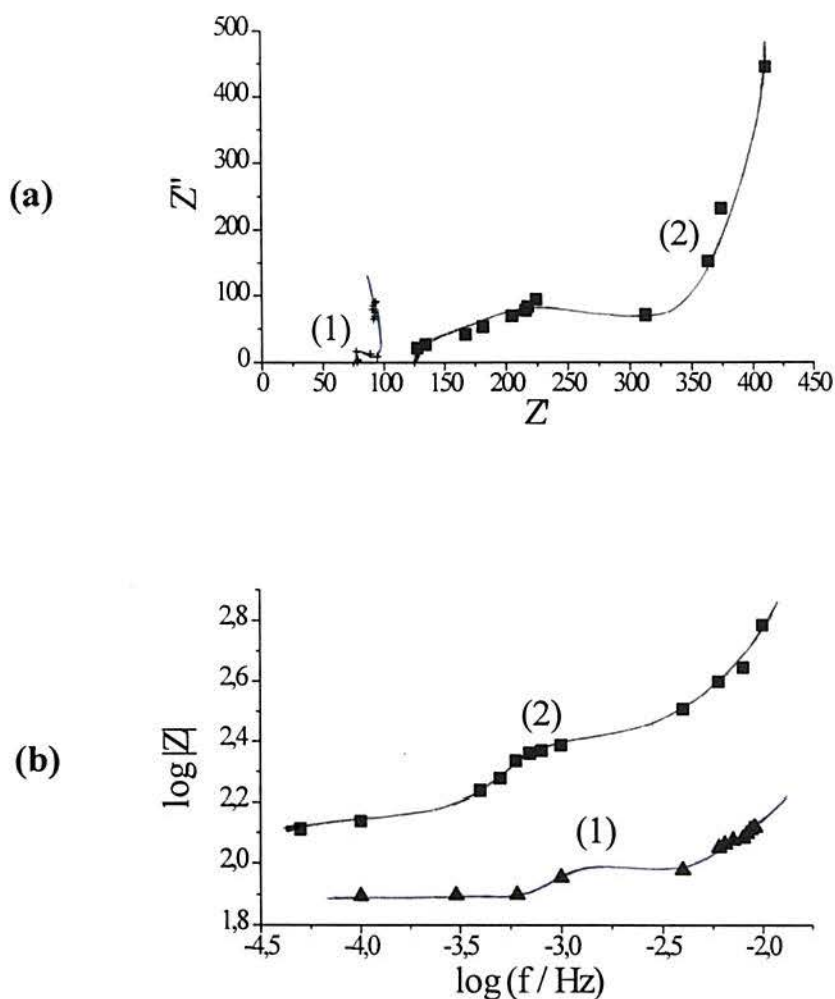


Fig. 28 Permeação com entrada oscilante para corpos de prova de diferentes espessuras. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência). Corpo de prova de ferro ARMCO de espessura 0,565 mm (Curva 1) e 0,613 mm (Curva 2) $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Faixa de frequência $- 5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz.

Analisando os gráficos anteriores pode-se afirmar que os corpos de prova utilizados nos testes apresentam armadilhas. Isso é constatado pela presença de um desvio acentuado na curva apresentada na **Fig. 28a** e pelo “platô” das **Figs. 28b** e **29**. As curvas obtidas experimentalmente possuem o mesmo formato das curvas simuladas, ou seja, o experimento comprova a validade do modelo proposto. No teste representado pelas curvas (2), a espessura do corpo de prova é maior. Pelo modelo, quando se utiliza um mesmo

material, mas com espessuras diferentes, tanto maior será a “impedância” quanto maior for a espessura do corpo de prova.

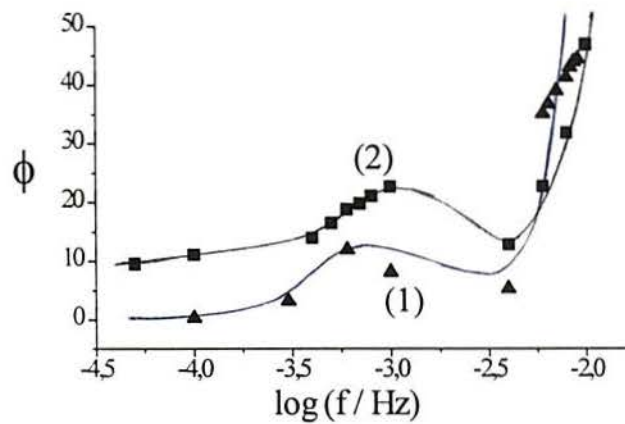


Fig. 29 Permeação com entrada oscilante para corpos de prova de diferentes espessuras. Gráfico de Bode (diferença de fase). Corpo de prova de ferro ARMCO de espessura 0,565 mm (Curva 1) e 0,613 mm (Curva 2), $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Faixa de frequência $- 5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz.

Na **Fig. 28b** a curva (2) apresenta “impedâncias” maiores do que as da curva (1). Esse resultado está de acordo com o modelo, visto que à curva (2) corresponde uma maior espessura. Percebe-se, também, que a curva (2) apresenta “impedâncias” muito superiores às da curva (1), embora a espessura do corpo de prova tenha variado apenas 20%. Isso ocorre porque a função de transferência está diretamente relacionada com o quadrado da espessura. Além do mais, os testes de permeação são muito dependentes da condição superficial do corpo de prova. Como não há garantia que a condição superficial das amostras em ambos os testes é idêntica, pode haver uma grande diferença entre a “impedância” de um teste e do outro. Devido às limitações no equipamento em nenhum dos testes foi possível chegar à frequências maiores do que $5 \cdot 10^{-2}$ Hz. Em ambos os testes, com uma frequência dessa ordem não se consegue obter uma diferença de fase superior a 60° . Por esse motivo não se calcula o coeficiente de difusão intersticial, uma vez que com uma diferença de fase inferior a 60° ainda se tem influência de armadilhas. Se for tomada a frequência para o ângulo de fase de 45° é obtido um coeficiente de difusão efetivo de $3,90 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a curva (1) e de $4,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a curva (2). Esses coeficientes de

difusão estão em concordância com os coeficientes obtidos da literatura [20, 40]. Comparando as **Figs. 28 e 29**, com as **Figs. 22 e 23**, também pode se afirmar que a constante de captura das armadilhas é alta, pois o desvio da idealidade tanto para a curva (1) quanto para a curva (2) é bastante acentuado.

O teste com o corpo de prova de espessura 0,613 mm foi realizado, primeiramente utilizando-se uma amplitude de 10% do valor de i_0 . Com o objetivo de descobrir se a amplitude exerce alguma influência sobre o valor da função de transferência, ou ainda, se com amplitudes baixas se recai na situação em que as armadilhas estão em equilíbrio, realizou-se também um ensaio com uma amplitude cujo valor é 5% do valor de i_0 . O resultado desse ensaio está nas **Figs. 30 e 31**.

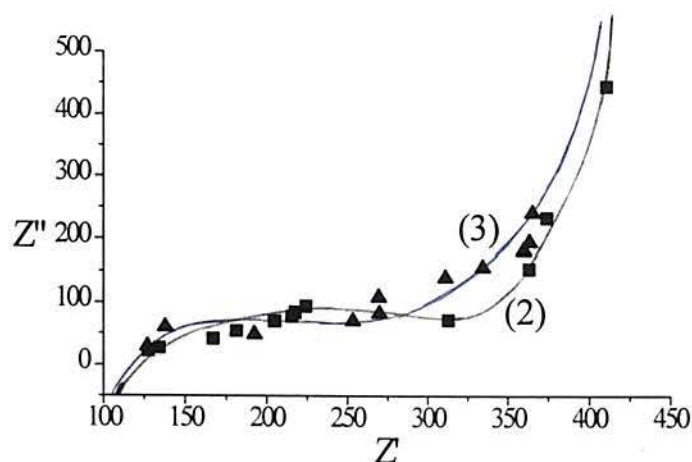


Fig. 30 Influência da amplitude na permeação com entrada oscilante para um corpo de prova de ferro de espessura de 0,613 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ (Curva 2) e $A = 5\%$ (Curva 3). Gráfico de Nyquist. Faixa de frequência – $5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz.

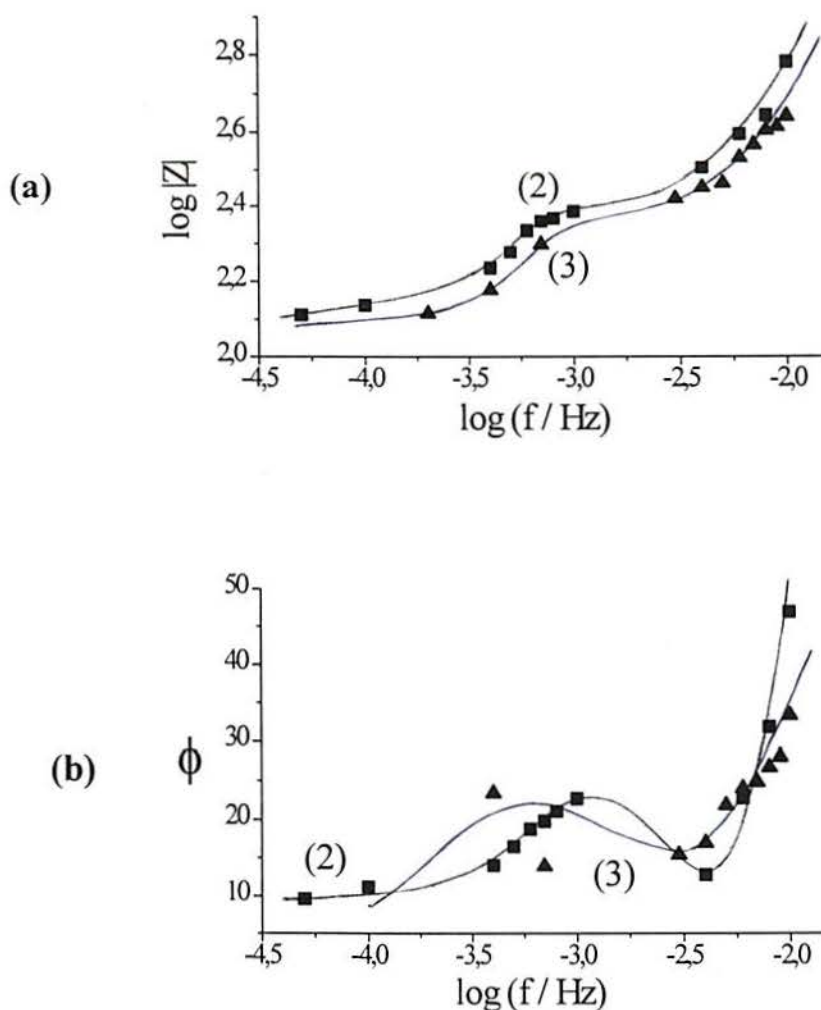


Fig. 31 Influência da amplitude na permeação com entrada oscilante para um corpo de prova de ferro de espessura de 0,613 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ (Curva 2) e $A = 5\%$ (Curva 3). Gráficos de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase. Faixa de frequência $-5 \cdot 10^{-5}$ e 10^{-2} Hz.

Na **Fig. 30** a curva (2) é aquela na qual a amplitude é 10% de i_0 e a curva (3) corresponde a uma amplitude de 5% de i_0 . As curvas (2) e (3) não são as mesmas, o que caracteriza uma influência da amplitude na função de transferência. De acordo com a equação (70) a amplitude não deveria interferir no valor da função de transferência. No modelo utilizado, considera-se a corrente catódica diretamente proporcional à concentração de hidrogênio na entrada (equação (69)). Na realidade essa simplificação só é válida para

pequenas variações de corrente; caso contrário, a corrente catódica é uma função quadrática da concentração de hidrogênio:

$$i_C = K' \cdot C_{x=0}^2 \quad (82)$$

A aplicação da equação (82) no cálculo da função de transferência, resulta em uma “impedância” dependente da amplitude.

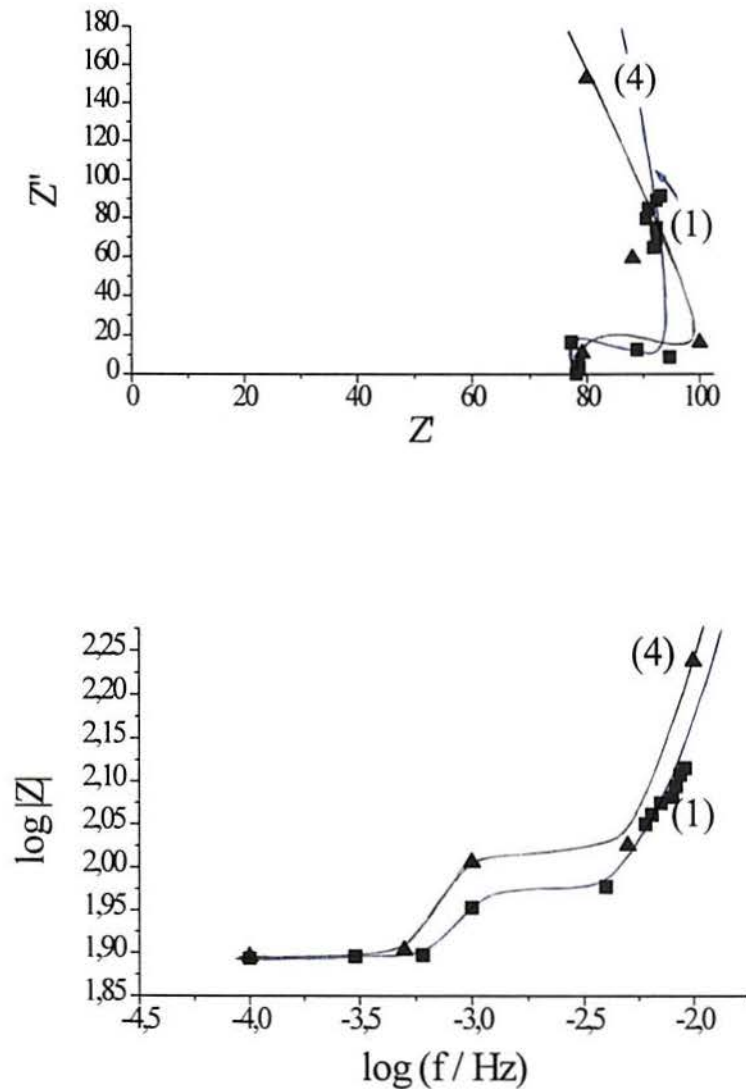


Fig. 32 Reprodutibilidade do teste de permeação com entrada oscilante para um corpo de prova com $L = 0,565$ mm. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo da função de transferência). Faixa de frequência 10^{-4} e 10^{-2} Hz.

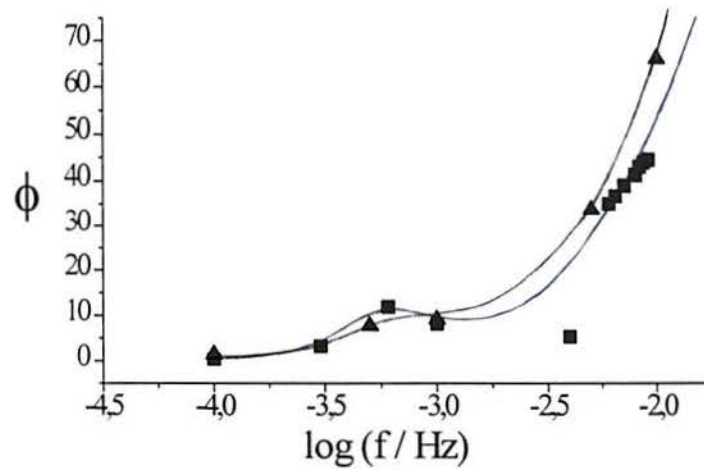


Fig. 33 Reprodutibilidade do teste de permeação com entrada oscilante para um corpo de prova com $L = 0,565$ mm. Gráficos de Bode (diferença de fase). Faixa de frequência – 10^{-4} e 10^{-2} Hz.

Nos testes foram utilizadas amplitudes com valores entre 20 e 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Essas amplitudes podem significar uma variação muito brusca na corrente o que torna a equação (69) inválida; conseqüentemente a função de transferência dependeria da amplitude. Esta é uma possível explicação da dependência do teste com relação à amplitude.

Nas **Figs. 32 e 33** está a comparação entre dois testes realizados com um mesmo corpo de prova. O teste representado pelas curvas (4) tem todos os parâmetros idênticos ao da curva (1), exceto que a faixa de frequência vai de 10^{-4} até $5 \cdot 10^{-2}$. Vê-se claramente a semelhança entre as duas curvas, o que caracteriza uma boa reprodutibilidade do teste empregado.

Nas **Fig. 34 e 35** está a curva experimental obtida para a platina. A espessura do corpo de prova de platina é 0,3 mm. A faixa de frequência utilizada vai de 10^{-4} Hz a $5 \cdot 10^{-2}$ Hz. A corrente catódica aplicada foi $0,41 \text{ mA/cm}^2$, a amplitude da onda foi da ordem de 10% de i_0 .

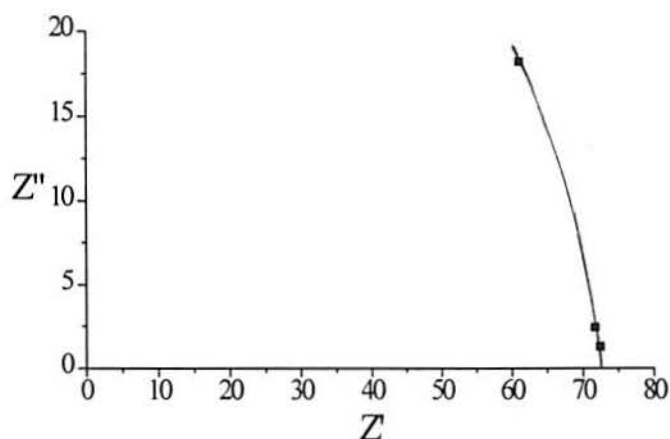


Fig. 34 Permeação com entrada oscilante para corpo de platina com espessura de 0,3 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Gráfico de Nyquist. Faixa de frequência – 10^{-4} e $5 \cdot 10^{-2}$ Hz.

A platina de acordo com as curvas das **Fig.34 e 35** apresenta uma concentração de armadilhas baixíssima, praticamente nula. O coeficiente de difusão intersticial poderia ser determinado se houvesse dados sobre a frequência em 45° . Pelas limitações experimentais não foi possível determinar essa frequência, pois os aparelhos utilizados no teste não atingem essa frequência.

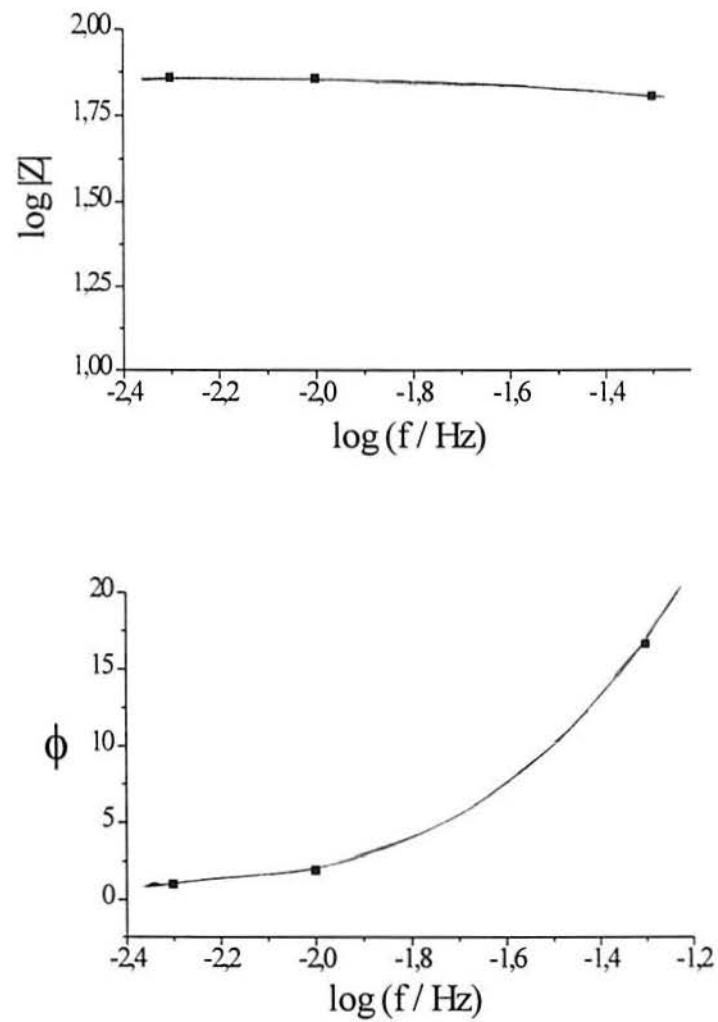


Fig. 35 Permeação com entrada oscilante para corpo de platina com espessura de 0,3 mm, $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $A = 10\%$ de i_0 . Gráficos de Bode para (a) módulo da função de transferência e (b) diferença de fase. Faixa de frequência 10^{-4} e $5 \cdot 10^{-2}$ Hz.

5. CONCLUSÕES

1) Com o método proposto é possível determinar o coeficiente de difusão intersticial de hidrogênio sem a influência das armadilhas.

2) Não é possível determinar a constante de captura e de liberação para cada tipo de armadilha, mas sim determinar uma constante de captura e de liberação global das armadilhas presentes no corpo de prova.

3) A presença de armadilhas é caracterizada pelo aparecimento de uma saliência no gráfico de Nyquist. Quanto maior a constante de captura da armadilha, mais acentuada é essa saliência. Quanto menor a constante de liberação, mais essa saliência se aproxima do eixo real.

4) A existência de mais de um tipo de armadilha faz com que a saliência se torne mais acentuada, ou seja, o efeito da adição de mais de uma armadilha é aditivo.

5) As armadilhas irreversíveis não tem influência no teste, já que ele tem início quando essas já atingiram a saturação. Logo, não se pode obter os parâmetros cinéticos dessas armadilhas por esse método.

6) Os resultados experimentais mostram que há dependência entre a função de transferência e a amplitude, indicando ser necessário utilizar uma amplitude menor nos testes.

6. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

1) Resolução e simulação das equações de difusão sem considerar a fração de armadilhas ocupadas baixas. Sem essa simplificação, as equações não são lineares e a equação só pode ser resolvida numericamente.

2) Resolução e simulação das equações não considerando a densidade de corrente catódica diretamente proporcional à concentração ($i_C = K' \cdot C_{x=0}$), mas sim diretamente proporcional ao quadrado da concentração, como é na realidade.

3) Utilizar a técnica para outros tipos de membranas permeáveis não somente ao hidrogênio como a qualquer outro tipo de material.

4) Estudar o efeito da temperatura nos testes de permeação com entrada oscilante.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LYNCH, S.. **Mechanism of hydrogen-assisted cracking**. Metals Forum 2, n. 3, p 189-200 (1979).
- [2] VETTER, K. J.. **Electrochemical kinetics – Theoretical and experimental aspects**. Academic Press, Londres (1967).
- [3] RAZZINI, G.; MAFFI, S.; MUSSATI, G.. **Photo-electrochemical imaging of hydrogen induced damage in stainless steel**. Corrosion Science 39, n. 4, p 613-625 (1997).
- [4] BOCKRIS, J.; BECK, W.; GENSHAW, M. A.. **The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel**. Acta Metallurgica 19, p. 1209-1218 (1971)
- [5] CRAIG, B.. **Hydrogen damage**. Metals Handbook 13, 9ª Ed., p. 163-166, ASM International Handbook Comitee, Ohio (1987).
- [6] RAYMOND, L. et. all. **Evaluation of hydrogen embrittlement**. Metals Handbook 13, 9ª Ed., p. 283-290, ASM International Handbook Comitee, Ohio (1987).
- [7] DAFT, E. G.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H. J.. **Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrods during cathodic polarization**. Corrosion Science 19, p. 591-612 (1979).
- [8] BOCKRIS, J.; MC BREEN, J.; NANIS, L.. **The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into alfa iron**. J. Electrochemical Society 112, p. 1025-1031 (1965).
- [9] ONUCHUKWU, A. I.; TRASATTI, S. P.. **Hydrogen permeation into aluminium AA1060 as a result of corrosion in an alkaline medium. Influence of anions in solution and of temperature**. Corrosion Science 36, n. 11, p. 1815-1824 (1994).
- [10] MURALIDHARAN, S.; QURAIISHI, M. A.; IYER, S. V. K.. **The effect of molecular structure on hydrogen permeation and the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions**. Corrosion Science 37, n. 11, p. 1739-1750 (1995).
- [11] JUANG, C. C.; WU, J. K.. **The effect of chemical additives on the kinetics of the absorption of hydrogen in steel**. Corrosion Science 36, n. 10, p. 1727-1733 (1994).
- [12] COELHO, M. V. F.. **Estudos da absorção de hidrogênio em superfícies de ferro modificadas pela implantação iônica de estanho**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Eng. Metalúrgica, Minas e Materiais – PPGEM – UFRGS (1998).

- [13] ZAMANZADEH, M.; ALLAM, A.; PICKERING, H. W.; HUBLER, G. K.. **Effect of helium, iron and platinum implantation on the absorption of hydrogen by iron.** Journal of Electrochemical Society 127, n. 8, p. 1688-1693 (1980).
- [14] CASANOVA, T.; SOTO, F.; EYRAUD, M.; CROUSIER, J.. **Hydrogen absorption during zinc plating on steel.** Corrosion Science 39, n. 3, p. 529-537 (1997).
- [15] LUU, W. C.; KUO, H. S.; WU, J. K.. **Hydrogen permeation through nickel-plated steels.** Corrosion Science 39, n. 6, p. 1051-1059 (1997).
- [16] DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z.. **The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium.** Proc. Roy. Soc. 270A, p. 90-102, London (1962).
- [17] MANOLATOS, P.; JEROME, M.; DURET-THUAL, C.; LE COZE, J.. **The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties.** Corrosion science 37, n. 11, p.1773-1783 (1995).
- [18] BOES, N.; ZÜCHNER, H.. **Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals.** Journal of the less-common metals 49, p. 223-240 (1976).
- [19] PRESSOUYRE, G. M.. **Trap theory of hydrogen embrittlement.** Acta Metallurgica 28, p. 895-911 (1980).
- [20] MCNABB, A.; FOSTER, P. K.. **A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels.** Trans. AIME 227, p. 618-627 (1963).
- [21] NAMBOODHIRI, T.K.G; NANIS, L.. **Concentration dependence of hydrogen diffusion in Armco iron.** Acta Metallurgica 21, p. 663-672 (1973).
- [22] GELLER, W.; SUN, T. H.. Arch. Eisenhüttenw. v. 21 (1950) citado em [20].
- [23] STROSS, T. M.; TOMPKINS, F. C.. J. Electrochemical Society, p. 230 (1956) citado em [20].
- [24] SYKES, C.; BURTON, H. H.; GEGG, C. C.. J. Iron Steel Inst., v. 156, p. 155 (1947) citado em [20].
- [25] KUNZIG, H.; EICHENHAUER, W., PEBLER, A.. Met. Abst., v. 26 (1958) citado em [20].
- [26] HILL, M. L.; JOHNSON, E. W.. Trans. Met. Soc. AIME, v. 215 (1959) citado em [20].

- [27] FRANK, R. C.; SWETS, D. E.; FRY, D. L.. J. Appl. Phys., v. 29, p. 892 (1958) citado em [20].
- [28] BARRER, R. M.. Trans. Faraday Soc., v. 36, p. 1242 (1940) citado em [20].
- [29] SCULLY, J.; MORAN, P.. **The influence of strain on hydrogen entry and transport in a high strength steel in sodium chloride solution.** J. Electrochemical Society 135, n. 6, p. 1337-1348 (1988).
- [30] PUMPHREY, P. H.. **The role of sulfide inclusions in hydrogen entry during the exposure of steels to acids.** Corrosion 36, n. 10, p. 537-543 (1980).
- [31] LUU, W. C.; WU, J. K.. **The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels.** Corrosion Science 38, n. 2, p. 239-245 (1996).
- [32] CRANK, J.. **The mathematics of diffusion.** 2^a Ed., Oxford University Press, Nova Iorque (1975).
- [33] PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, J. M.. **A quantitative analysis of hydrogen trapping.** Metallurgical Transactions A 9A, p. 1571-1580 (1978).
- [34] PRESSOUYRE, G. M.. **A classification of hydrogen traps in steel.** Metallurgical Transactions A 10A, p. 1571-1573 (1979).
- [35] IINO, M.. **Analysis of irreversible hydrogen trapping.** Acta metallurgica 30, p. 337-383 (1982).
- [36] IINO, M.. **A more generalized analysis of hydrogen trapping.** Acta metallurgica 30, p. 367-375 (1982).
- [37] PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M.. **An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement.** Metallurgical Transactions A 12A, p. 835-844 (1981).
- [38] EG&G Princeton Applied Research Application Note AC-1. **Basis of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).**
- [39] DRIVER, R.. **Electrodeposition of palladium on iron and steels for electrochemical hydrogen permeation studies.** J. Electrochemical Society 128, n. 11, p. 2367-2369 (1981).

- [40] DICK, L. F. P.. **Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais – PPGEM - UFRGS (1986).
- [41] ATZ, N. R.. **Absorção de hidrogênio na corrosão por fresta de aço baixo carbono.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais – PPGEM – UFRGS (1997)
- [42] OZISIK, M.. **Heat conduction.** John Wiley, Nova Iorque (1980).