

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

A INFLUÊNCIA DE MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS NO AÇO 1045 FORMADORAS  
DE COMPOSTOS DE Fe-Sn QUANTO À PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO.

Marcelo Britto Lisboa

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
2001

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

A INFLUÊNCIA DE MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS NO AÇO 1045 FORMADORAS  
DE COMPOSTOS DE Fe-Sn QUANTO À PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO.

Marcelo Britto Lisboa  
Engenheiro Metalúrgico,

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre  
2001

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Dr<sub>a</sub>. Elida Beatriz Castro  
Prof<sub>a</sub>. Dr<sub>a</sub>. Emilse Maria Agostini Martini  
Prof<sub>a</sub>. Dr<sub>a</sub>. Iduvirges Lourdes Müller

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe  
Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais, Nelson e Lúcia.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos valiosos e pela transmissão de sua experiência.

Aos colegas do Eletrocorr, em especial à Luciana Rodrigues, Valdomiro Noga Jr, Magali da Silva, Pedro Hernandes, Sergio Kucera, Rodrigo Villanova, Luciano Taveira e Jair Beuren pelo conhecimento, incentivo e amizade.

Ao engenheiro Agostinho e ao técnico André do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

Ao Prof. Dr. Gerhard H. Knörnschild pelos conhecimentos valiosos de montagem experimental e programação.

Ao bolsista de iniciação científica Marcos Botega pelo auxílio indispensável.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>RELAÇÃO DE FIGURAS</b>	VIII
<b>RELAÇÃO DE TABELAS</b>	X
<b>SIMBOLOGIA</b>	XI
<b>RESUMO</b>	XIV
<b>ABSTRACT</b>	XV
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>03</b>
2.1 Mecanismos da reação de hidrogênio	03
2.1.1 Reação de desprendimento de hidrogênio (HER)	03
2.1.2 Dependência da densidade de corrente com o sobrepotencial aplicado	04
2.1.3 A reação de difusão de hidrogênio	05
2.2 Concentração e Permeabilidade do Hidrogênio	08
2.3 Técnica de Permeação de Hidrogênio	10
2.4 Técnica de RBS	13
2.4.1 Efeitos da Perda de Energia	15
2.5 Técnica de Impedância (EIS)	16
2.5.1 Análise Vetorial	17
2.5.2 Elementos de circuitos elétricos	18
2.5.3 Modelamento de circuitos para o caso da difusão	20
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Metal utilizado	23
3.2 Eletrodeposição de Sn	23
3.3 Tratamento térmico	24

3.4	Eletrodeposição de Paládio	27
3.5	Ensaio de permeação	27
3.6	Análise de RBS	30
3.7	Técnicas de voltametria	30
3.7.1	Voltametria Potenciodinâmica	30
3.7.2	Voltametria Potenciostática	31
3.8	Técnica de Impedância EIS	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>32</b>
4.1	Resultados de RBS	32
4.2	Resultados de Permeação	40
4.2.1	Medidas de densidade de corrente de permeação	40
4.2.2	Determinação do coeficiente de difusão	42
4.3	Ensaio de Voltametria	53
4.4	Medidas de Impedância	58
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>65</b>

## Relação de Figuras

Fig.1	Densidade de corrente de troca x energia de adsorção	02
Fig.2	Difusão do hidrogênio através da membrana	12
Fig.3	Diagrama esquemático das ligações elétricas	12
Fig.4	Percurso do feixe de partículas	14
Fig.5	Gráfico contagem de partículas x canal do detetor	14
Fig.6	Defasagem no tempo entre corrente e potencia	16
Fig.7	Representação vetorial nos eixos real e imaginário	17
Fig.8	Circuito equivalente de Randles	19
Fig.9	Diagrama de Nyquist	19
Fig.10	Diagrama de Bode	20
Fig.11	Circuito equivalente para difusão e diagrama de Nyquist para impedância de Warburg	21
Fig.12	Circuitos equivalentes para modelar reação de adsorção	22
Fig.13	Tratamento térmico: Forno, bomba e tubo de quartzo	25
Fig.14	Diagrama de Fases Fe-Sn	26
Fig.15	Diagrama de Pourbaix	28
Fig.16	Dupla Célula de Permeação	29
Fig.17	Comparação das curvas de RBS para diferentes condições de superfície e tratamento térmico	36
Fig.18	Espectros de RBS para aço, aço com Sn eletrodepositado e aço com Sn eletrodepositado tratado termicamente	37
Fig.19	Espectro de RBS na energia de 2400KeV para aço com Sn eletrodepositado tratado termicamente	37
Fig.20	Simulação no programa Rump	38
Fig.21	Efeito de Sombra	38
Fig.22	Perfis de Concentração x profundidade para os elementos Fe e Sn	39
Fig.23	Gráficos $i_c$ x E, $i_p$ x E e $i_p/i_c$ para o aço 1045 em NaOH	43
Fig.24	Gráficos $i_c$ x E, $i_p$ x E e $i_p/i_c$ para o aço 1045 em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44
Fig.25	Gráficos $i_c$ x E, $i_p$ x E e $i_p/i_c$ para o aço 1045 modificado com Sn em NaOH	45
Fig.26	Gráficos $i_c$ x E, $i_p$ x E e $i_p/i_c$ para o aço 1045 modificado com Sn em	



	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46
Fig.27	Gráficos $i_p \times i_c$ em pH 7 e pH 13	47
Fig.28	Gráficos $C_H \times i_c$ em pH 7 e pH 13	48
Fig.29	Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 recozido e em NaOH, obtidas a partir do gráfico $\log(i_p * \sqrt{t}) \times 1/t$	49
Fig.30	Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 recozido e em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , obtidas a partir do gráfico $\log(i_p * \sqrt{t}) \times 1/t$	50
Fig.31	Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 modificado com Sn e em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , obtidas a partir do gráfico $\log(i_p * \sqrt{t}) \times 1/t$	51
Fig.32	Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 modificado com Sn e em NaOH, obtidas a partir do gráfico $\log(i_p * \sqrt{t}) \times 1/t$	52
Fig.33	Curvas de varredura potenciodinâmica para o aço, Sn puro e aço modificado com Sn	55
Fig.34	Curva de varredura potenciodinâmica cíclica para o aço modificado com Sn. Na Fig. estão mostrados os ciclos 1, 2, 7, 8, 9 e 10	56
Fig.35	Gráfico $i_c$ (escala log) x E	57
Fig.36	Gráfico $i_c$ (escala log) x E - Dados obtidos das medidas de permeação	57
Fig.37	Simulações em computador com circuito equivalente	60
Fig.38	Circuito Equivalente	60
Fig.39	Digramas de Bode em NaOH para o aço modificado com Sn	61
Fig.40	Digramas de Bode em NaOH para o aço 1045 recozido	62
Fig.41	Imagem em MEV (backscattering) de amostra de aço modificada com Sn	63

## Relação de Tabelas

Tab.1	Elementos dos circuitos equivalentes	18
Tab.2	Fases a partir da superfície obtidas por simulação dos resultados de RBS para aço 1045 com 100nm Sn tratado termicamente a 400°C	33
Tab.3	Valores de capacitância de dupla camada para aço e aço modificado com Sn	59

## Simbologia

$\varepsilon$	potencial
$\eta$	sobretensão
$\alpha$	coeficiente de transferência de carga
$\theta$	ângulo do detetor com relação ao prolongamento do feixe incidente
$\rho$	massa específica
$\eta_C$	sobretensão catódica
$\varepsilon_{CTE}$	potencial constante
A	área
$b_c$	inclinação da reta de Tafel
C	capacitância, concentração
$C_0$	concentração inicial
$C_{ads}$	capacitância de adsorção
$C_{dl}$	capacitância da dupla camada
CE	contra eletrodo
$C_H$	concentração de hidrogênio
$C_p$	capacitância de polarização
CTE	constante
$C_{x=0}$	concentração para $x = 0$
$C_{x=L}$	concentração para $x = L$
D	coeficiente de difusão
E	potencial
e	espessura
$E'$	componente real do potencial
$e^-$	elétron
$E''$	componente imaginário do potencial
$E_0$	energia do feixe incidente de RBS
EH	potencial com relação ao eletrodo de hidrogênio
$E_H$	potencial com relação ao eletrodo de hidrogênio
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
ET	eletrodo de trabalho
F	constante de faraday
f	frequência

$f_{\max}$	frequência máxima
H	hidrogênio
$H^+$	hidrogênio iônico
$H_{\text{ab}}$	hidrogênio absorvido
$H_{\text{ad}}$	hidrogênio adsorvido
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i>
$i$	densidade de corrente
$I'$	componente real da corrente
$I''$	componente imaginário da corrente
$i_0$	densidade de corrente de troca
$I_0$	corrente de troca
$i_c$	densidade de corrente catódica
$i_{\text{CTE}}$	densidade de corrente constante
$i_h$	densidade de corrente de Heyrovsky
$i_p$	densidade de corrente de permeação
$I_t$	corrente no tempo $t$
$i_v$	densidade de corrente de Volmer
J	fluxo de partículas
$J_T$	fluxo de partículas da reação de Tafel
$k$	constante de cinética da reação
K	coeficiente de retroespalhamento
L	espessura
M	massa
$m$	é a inclinação da reta obtida do gráfico $\log(i_p \times \text{sqr}(t)) \times t^{-1}$
$M_1$	massa das partículas do feixe de RBS
$M_2$	massa das partículas da amostra
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	densidade atômica
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i>
$P_H$	permeabilidade de hidrogênio
Q	carga elétrica
R	resistência
$R_\Omega$	resistência ôhmica
RBS	<i>Rutherford backscattering spectroscopy</i>

$R_{CT}$	resistência de transferência de carga
$R_P$	resistência de polarização
$T$	temperatura
$t$	tempo
$V$	volume
$w$	frequência angular
$Z'$	componente real
$Z''$	componente imaginário

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar e desenvolver uma técnica que diminuísse a concentração de hidrogênio absorvido pelo aço SAE 1045. A técnica consistiu na modificação superficial de amostras de aço SAE 1045 através de eletrodeposição de Sn na superfície com posterior tratamento térmico para promover a difusão do Sn para o interior do aço.

Por meio da técnica de RBS, foram caracterizados os perfis de concentração do Sn no aço com a profundidade.

Por outro lado, com o uso da técnica de permeação eletroquímica, aplicada tanto em meio alcalino como neutro, foi avaliada a eficiência das modificações superficiais em inibir a absorção do hidrogênio pelo aço. Foram constatadas significativas reduções da absorção de H em amostras modificadas com a adição de 100nm de Sn eletrodepositado com posterior difusão.

Utilizou-se também medidas de impedância eletroquímica e ensaios de voltametria potencioestática e potenciodinâmica para descrever as influências das modificações superficiais no processo de absorção.

## **Abstract**

The purpose of this work was to study and develop a technique that reduce the absorbed hydrogen concentration by SAE 1045 steel. The technique consisted in a superficial modification on SAE 1045 steel samples by electrodeposition of Sn on the surface followed by heat treatment to promote the Sn diffusion into steel.

Through the technique of RBS, the profiles of concentration of Sn were characterized in the steel with the depth.

On the other hand, with the use of the technique of electrochemical permeation, applied so much in alkaline ambient as neutral, the efficiency of the superficial modifications was evaluated in inhibiting the absorption of the hydrogen by steel. Significant reductions of the absorption of H were verified in samples modified with the addition of 100nm of Sn electrodeposited with subsequent diffusion.

Measurements of electrochemical impedance, potentiostatic and potentiodynamic voltametry were also used to describe the influence of the superficial modifications in the absorption process.

# 1 Introdução

É conhecido o efeito negativo nas propriedades mecânicas dos aços devido à presença do hidrogênio (H) dissolvido nestes materiais. Ensaaios mecânicos de tração indicam uma diminuição de até 40% na ductilidade de aços carregados eletroquimicamente com H [1].

A presença de H nos aços está associada a um conjunto de reações que ocorrem na interface solução aquosa/metal e que é conhecido como reação de desprendimento de hidrogênio - *hydrogen evolution reaction* (HER).

Atuando-se sobre a cinética destas reações na interface é possível diminuir a absorção do H nos aços, e isto pode ser obtido através de modificações superficiais na superfície do aço.

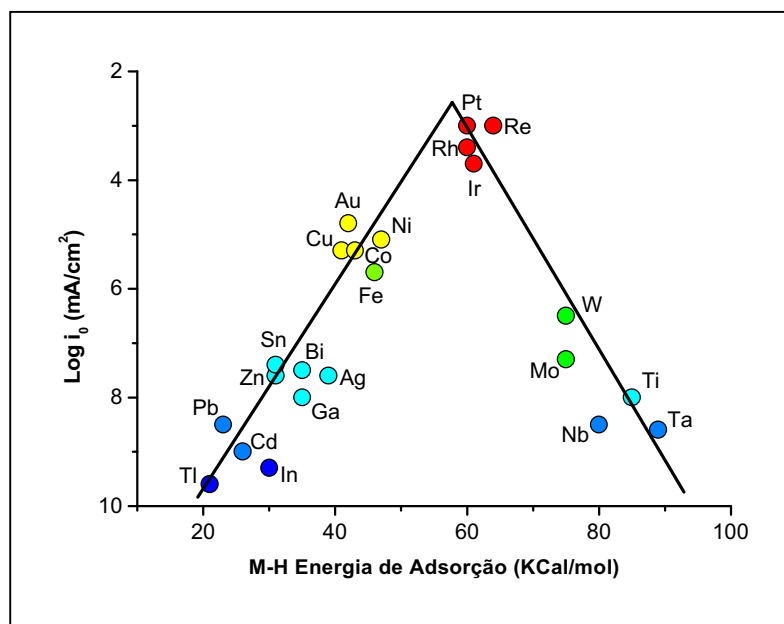
Neste sentido, Zamanzadeh [2] estudou o efeito de platina implantada ionicamente na superfície do ferro (Fe) e obteve consideráveis reduções na entrada de H.

Por outro lado, Luu e Kuo [3] através da deposição de uma camada de níquel na superfície de aços baixo carbono obtiveram uma eficiente barreira para a entrada de H.

Em trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa, Coelho [4] estudou os efeitos de estanho implantado ionicamente na superfície do ferro e verificou uma diminuição de até 50% na concentração de H dissolvido.

No laboratório Eletrocorr foi desenvolvida uma linha de pesquisa que estuda o uso de modificações superficiais, pois sendo a HER uma reação heterogênea, esta pode ser alterada pela presença de adsorbatos ou pela modificação da composição superficial do metal. A técnica de combinação de metais e semi-metais com o Fe leva em consideração dois fatores: a HER no elemento a ser combinado com o aço e a afinidade deste elemento com o H. Na **fig. 1** o diagrama conhecido como Volcano [5] descreve a relação de alguns metais com os fatores citados.





**Fig. 1** Densidade de corrente de troca x energia de adsorção

Observa-se que o Sn tem uma densidade de corrente de troca da ordem de duas décadas inferior à densidade de corrente de troca do Fe, associada a uma menor energia de adsorção.

Para a modificação superficial neste trabalho, levou-se em conta a mais baixa corrente de troca da HER sobre eletrodos de Sn puro quando comparados com os de Fe puro.

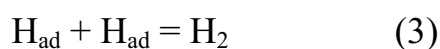
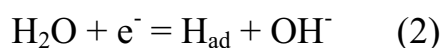
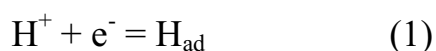
## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Mecanismos da reação de hidrogênio

#### 2.1.1 Reação de desprendimento de hidrogênio (HER)

Quando o ferro é polarizado catodicamente [6] ocorre a produção de átomos de hidrogênio adsorvidos, provenientes da redução do hidrogênio hidratado ou de moléculas de água, que podem se recombinar em moléculas de hidrogênio segundo dois mecanismos:

##### a) Mecanismo de Volmer - Tafel:

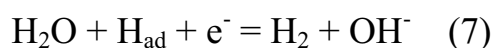
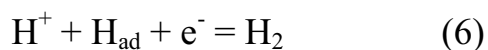
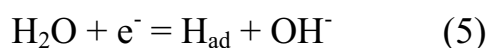


Este mecanismo em série envolve um passo eletroquímico chamado reação de Volmer e, uma recombinação química, ou dessorção química do H, chamada de reação de Tafel.

O hidrogênio iônico solvatado é reduzido pela transferência de um elétron do metal para o íon, formando hidrogênio atômico adsorvido na superfície do metal (1). Para soluções alcalinas [7], onde há falta de  $\text{H}^+$ , a reação de Volmer ocorre a partir da dissociação da água (2).

A partir do hidrogênio adsorvido, produto da reação de Volmer, ocorre a reação de recombinação de Tafel, puramente química (3).

##### b) Mecanismo de Volmer - Heyrovsky:



Neste mecanismo, os átomos de hidrogênio adsorvidos provenientes da reação de Volmer (4) (5) são recombinados segundo a reação de eletroquímica de Heyrovsky (6) (7). Em soluções alcalinas, o mecanismo de Volmer-Heyrovsky ocorre a partir do H<sub>2</sub>O.

Segundo Vetter [7] os dois mecanismos dependem significativamente do metal onde ocorrem as reações, podendo ocorrer simultaneamente com reações em paralelo.

### 2.1.2 Dependência da densidade de corrente com o sobrepotencial aplicado.

A relação entre o sobrepotencial aplicado e a densidade de corrente é descrita pela relação de Tafel e define o quanto uma reação eletroquímica é polarizável, isto é, o quanto de tensão é necessária sobre o potencial de equilíbrio para causar uma certa variação na densidade de corrente. Assim, as reações de Volmer, Tafel e Heyrovsky podem ser estudadas pela relação de Tafel que caracteriza cada uma destas reações, ou, no caso de mecanismos que envolvam reações conjuntas, a relação de Tafel, observada experimentalmente, define a reação que controla o mecanismo.

A relação de Tafel surge da simplificação da equação de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[ e^{\left( \alpha \eta \frac{zF}{RT} \right)} - e^{-\left( (1 - \alpha) \eta \frac{zF}{RT} \right)} \right] \quad (8)$$

onde,

$\eta$  é a sobretensão (V)

$\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga

$i$  é a densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>)

$i_0$  é a densidade de corrente de troca (A/cm<sup>2</sup>)

$z = -1$

$F$  é a constante de Faraday (96487 Coulomb/mol)

$T$  é a temperatura (K)

$R$  é a constante universal dos gases (8,31joule/mol.K)

Para o caso de polarização catódica em um sobrepotencial acima de -59mV, a  $i_c$  será 10 vezes superior à corrente parcial anódica e a equação (8) pode ser simplificada [8]. Para o caso catódico, teremos:

$$i_c = -i_0 \left[ e^{\left( -(1-\alpha)\eta_c \frac{zF}{RT} \right)} \right] \quad (9)$$

ou

$$\eta_c = b_c \cdot \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (10)$$

$$\text{onde } b_c = \frac{-2,303 \cdot RT}{(1-\alpha) \cdot zF} \quad (11)$$

A equação (10) é conhecida como equação de Tafel e quando é plotada em um gráfico de  $\eta \times \log |i|$ , fornece uma reta cuja inclinação é conhecida como inclinação de Tafel, expressa em mV por década de corrente.

Na cinética das reações, a reação parcial mais lenta é o passo determinante na reação total, e a magnitude e o tipo de sobretensão é governada pela reação parcial mais lenta [7].

Para o mecanismo de Volmer-Tafel, as inclinações de Tafel são de 29,6 mV/dec, observada em baixos sobrepotenciais devido a baixa concentração de  $H_{ad}$ , tornado a reação de Tafel o passo controlador, e em 118,4 mV/dec quando então o controle é pela reação de Volmer [7].

Para o mecanismo de Volmer-Heyrovsky, que consiste de duas reações de transferência de carga que ocorrem simultaneamente, uma única sobretensão de transferência de carga aparece e a inclinação de Tafel comumente observada é de 118mV/dec [7].

### 2.1.3 A reação de difusão de hidrogênio

Além das reações acima descritas, pode ocorrer ainda, a absorção do hidrogênio adsorvido na superfície para o interior do metal:

$$H_{ad} = H_{ab} \quad (12)$$

Havendo um gradiente negativo de concentração de hidrogênio a partir da superfície de entrada, ocorrerá a difusão de forma intersticial do hidrogênio atômico para o interior do metal. Da mesma forma, o H que chega até a superfície do metal poderá voltar a se adsorver e ser oxidado a  $H^+$  caso o potencial favoreça esta reação de Volmer no sentido anódico. Quando este processo de redução - absorção - difusão - desorção e reoxidação é feito através de uma membrana, chama-se isto de permeação.

A densidade de corrente catódica total é igual a soma das correntes das reações de Volmer e Heyrovsky:

$$i_c = i_v + i_h \quad (13)$$

Em termos de fluxo de partículas, teremos a expressão para o caso das reações de hidrogênio onde o somatório do fluxo de partículas no sistema deve ser nulo no estado estacionário.

$$\frac{|i_v|}{F} - \frac{|i_H|}{F} - \frac{|i_P|}{F} - J_T = 0 \quad (14)$$

onde:

$i_c$  é a densidade de corrente total catódica,

$i_v$  é a densidade de corrente de Volmer,

$i_H$  é a densidade de corrente de Heyrovsky,

$i_P$  é a densidade de corrente de permeação,

$J_T$  é a taxa da reação química de Tafel em  $\text{móis} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Ao se dividir as correntes  $i_c$ ,  $i_v$ ,  $i_H$  e  $i_P$  por  $z \cdot F$  ( $z = 1$ ) se converte o fluxo de carga (densidade de corrente) em fluxo de partículas em  $\text{móis} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Da expressão acima, temos que o fluxo de permeação é dado por:

$$i_P = i_V - i_H - J_T \cdot F \quad (15)$$

e informa que o fluxo de H no interior do metal é promovido pela reação de Volmer e diminuído pelas reações de Heyrovsky e Tafel.

## 2.2 Concentração e Permeabilidade do Hidrogênio

Para uma membrana de Fe, com H produzido de um lado e extraído de outro, com concentrações mantidas constantes nas superfícies de produção e extração, a concentração superficial de hidrogênio é obtida a partir da 1ª lei de Fick que relaciona o fluxo de partículas (J) com o gradiente de concentração ( $\partial C/\partial X$ ):

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (16)$$

substituindo J por  $i_p/z \cdot F$ ,  $\partial C$  por  $C_H - C_0$  e  $\partial X$  pela espessura (L) temos, para o estado estacionário:

$$\frac{i_p}{z \cdot F} = -D \cdot \frac{C_H - C_0}{L} \quad (17)$$

onde  $i_p$  é a densidade de corrente de permeação [ $A/cm^2$ ]

$C_H$  é a concentração de hidrogênio no lado de produção [ $mol/cm^3$ ]

$C_0$  é a concentração de hidrogênio no lado de extração [ $mol/cm^3$ ]

$z = -1$

F é a constante de Faraday (96487 Coulomb/mol)

D é o coeficiente de difusão do H no Fe ( $6,5 \times 10^{-5} cm^2/s$ ) [9]

Observa-se que a concentração de H na superfície de produção é dada como concentração volumétrica e não como concentração superficial. Na verdade, estas concentrações volumétricas são as concentrações logo abaixo da superfície e que estão em equilíbrio com um dado grau de recobrimento superficial de H.

Durante um ensaio estacionário de permeação, a polarização catódica é mantida constante no lado de produção de H e no lado de extração é mantida com uma sobretensão anódica suficientemente alta para garantir uma concentração próxima de zero. Assim, a expressão para calcular a concentração superficial de hidrogênio será:

$$C_H = \frac{i_P \cdot L}{D \cdot F} \quad [\text{mol/cm}^3] \quad (18)$$

Quando não se conhece o valor do coeficiente de difusão, utiliza-se uma outra grandeza, denominada permeabilidade ( $P_H$ ), dada pela expressão:

$$P_H = C_H \cdot D = \frac{i_P \cdot L}{z \cdot F} \quad [\text{mol/cm.s}] \quad (19)$$

As expressões para  $C_H$  e  $P_H$  permitem calcular valores que podem ser comparados em amostras de diferentes espessuras, pois estas expressões estão normalizadas pela componente  $L$  (espessura). Correntes de permeação, no entanto, dependem da espessura da amostra e só podem ser comparadas entre membranas de mesma espessura.



## 2.3 Técnica de Permeação de Hidrogênio

Desenvolvida em 1962 por Devanathan e Stachurski [10] originalmente em membranas de paládio, a técnica de permeação é utilizada para se medir a difusão e a solubilidade de hidrogênio em membranas metálicas.

A técnica consiste em duas células separadas por uma membrana metálica que é bipolarizada com o uso de dois eletrodos de referência. A membrana é polarizada catódicamente na célula de produção de hidrogênio, onde irão ocorrer reações do tipo Volmer-Tafel e/ou Volmer-Heyrovsky e é polarizada anódicamente na célula de extração de hidrogênio, onde irá ocorrer a reação de oxidação do hidrogênio. Estas polarizações têm por objetivo criar um gradiente de concentração de hidrogênio entre as duas faces da membrana metálica (**figs. 2 e 3**) tendo uma concentração constante na face de entrada e uma concentração nula na face de extração. Por meio de contra-eletrodos de platina, são medidas as correntes catódicas e anódicas. Se os ensaios são de natureza galvanostática, então o contra-eletródo da célula catódica tem a função de aplicar corrente. Com uma polarização potencioestática ou galvanostática, fixas, na célula catódica, espera-se atingir um estado estacionário de corrente de permeação no lado anódico do sistema.

A praticidade desta técnica é devida ao fato de que a corrente anódica medida na célula de extração é uma medida direta da permeação de hidrogênio através da membrana. Dividindo-se a corrente de permeação pela constante de Faraday, obtém-se o número de átomos de hidrogênio que difundiram através da membrana num dado instante. Em função de sua grande sensibilidade, esta técnica é utilizada para estudar a presença de hidrogênio em metais suscetíveis à fragilização por este elemento.

Com a técnica de permeação, Bockris [11] estudou o efeito do contorno de grão e da temperatura do experimento na absorção de H pelo ferro. Tendo comparado amostras de ferro Armco com diferentes tipos de grão, constatou que as fronteiras de grão não afetam a HER na superfície nem a difusão do H para o interior do ferro. Quanto ao efeito da temperatura, foi descrita sua grande influência nas medidas de densidade de corrente de permeação.

Luu e Wu [12] utilizaram a técnica de permeação para estudar a influência da microestrutura de aços carbono na difusão do H, tendo obtido valores para o coeficiente de difusão em diferentes microestruturas, verificando o efeito do aprisionamento do H nas interfaces ferro- $\alpha$ ;cementita para os aços perlíticos e esferoidizados, e nas interfaces distorcidas e nas discordâncias para os aços martensíticos.

Utilizando a técnica de permeação, Casanova et al [13] estudaram a absorção de hidrogênio durante o revestimento de zinco no aço, tendo proposto a hipótese de aprisionamento do hidrogênio entre o metal base e o revestimento de zinco durante o seu processo de formação, afirmando que a camada de zinco atua como um reservatório de H, propiciando a absorção de H pelo aço.

A técnica de permeação também foi utilizada por Noga Junior [14] para avaliar o efeito inibidor da HER do álcool propargílico presente em solução de pH neutro sobre a absorção de H no ferro. Em seus estudos foi observada uma diminuição da reação de desprendimento de hidrogênio em potenciais mais catódicos que -1,25V NHE.

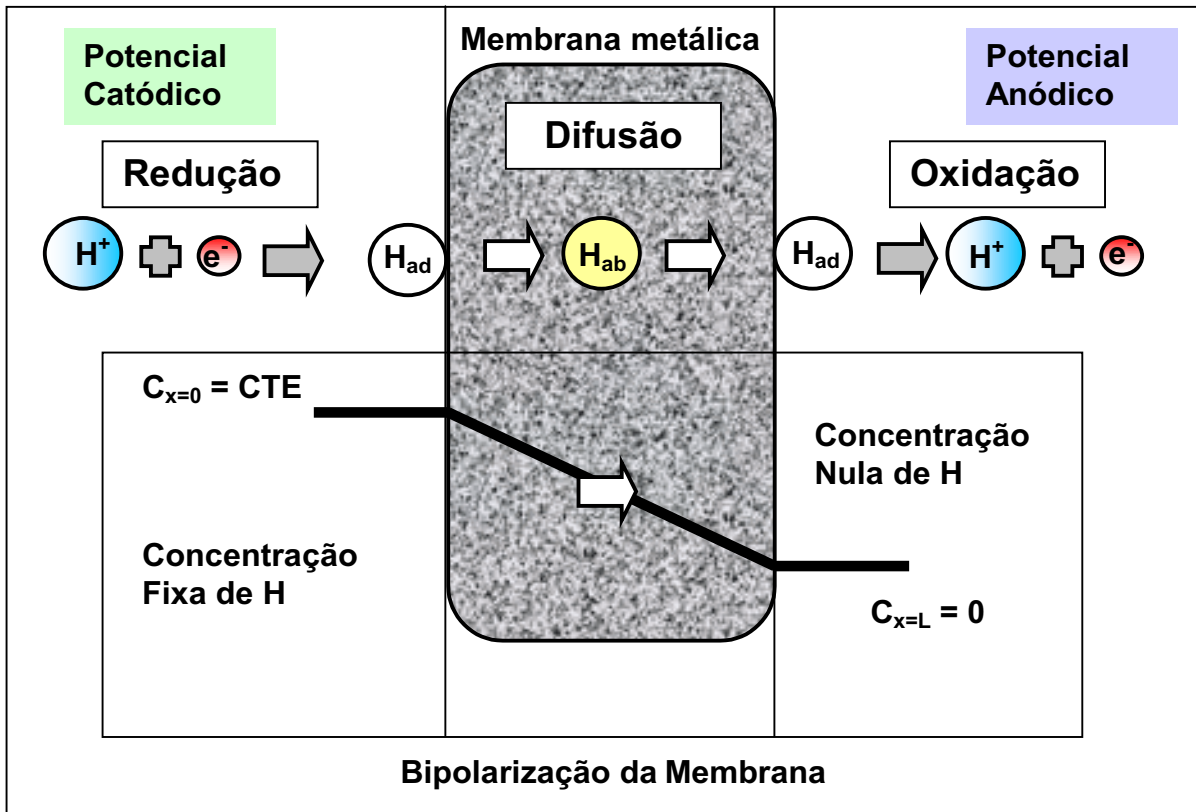


Fig. 2 Difusão do hidrogênio através da membrana.

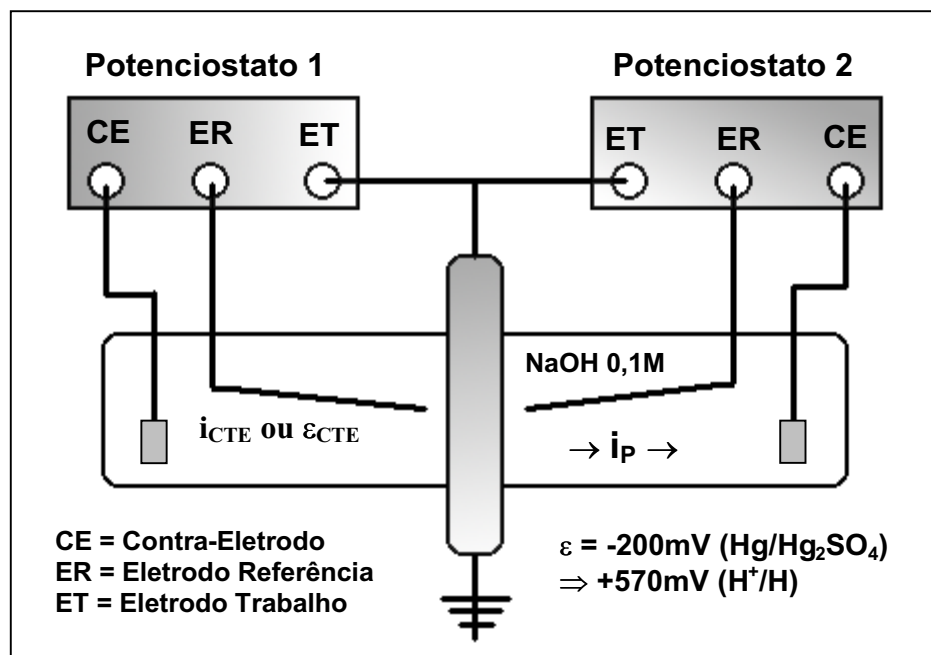


Fig. 3 Diagrama esquemático das ligações elétricas.

## 2.4 Técnica de RBS

Esta técnica é utilizada para identificar filmes finos depositados sob substratos e para identificar e quantificar impurezas em matrizes de semicondutores. Permite a determinação de perfis de concentração, desde que haja diferença significativa entre os pesos atômicos da matriz e do soluto. A técnica de RBS mede a energia de partículas retroespalhadas por uma amostra do material a ser analisado. Antes de colidir com a amostra, o feixe de íons é formado no campo elétrico de um acelerador de partículas, adquirindo energias da ordem de MeV.

O princípio da técnica é baseado no retroespalhamento das partículas incidentes em função da densidade dos elementos contidos na amostra alvo. As interações do feixe de íons com elementos mais densos produzem um retroespalhamento com mais energia do que as interações do feixe com elementos menos densos.

A energia de retroespalhamento é calculada como :

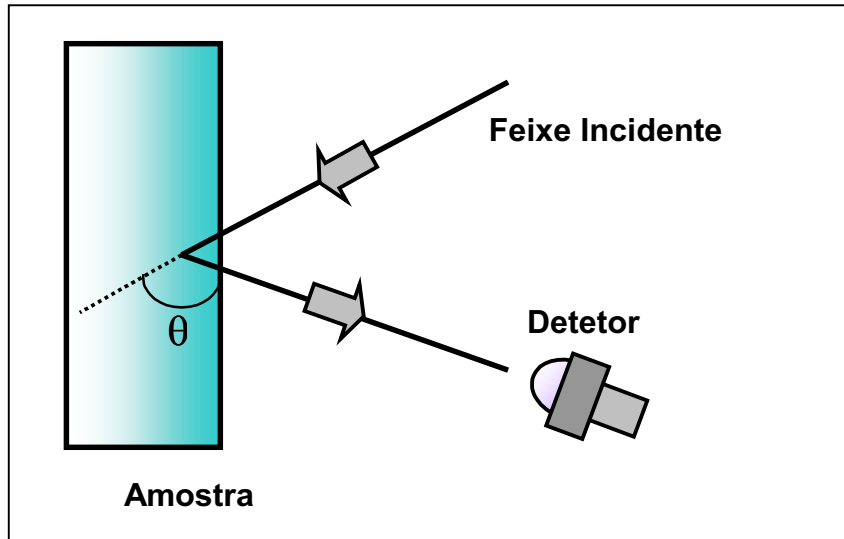
$$E = K \cdot E_0 \quad (20)$$

onde K é o coeficiente de retroespalhamento do elemento nas condições de análise e  $E_0$  é a energia do feixe incidente [15].

O fator cinemático K não depende da energia incidente e é função do ângulo do detetor, da massa do elemento e da massa da partícula usada no feixe e é obtido pela seguinte expressão:

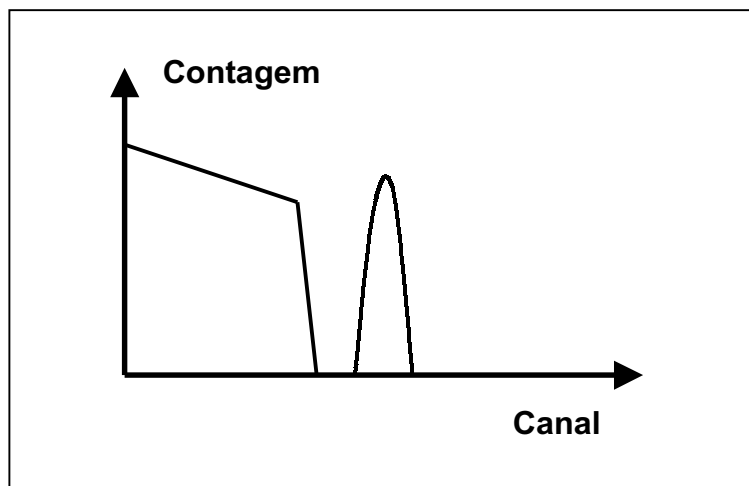
$$K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (21)$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  são as massas das partículas do feixe incidente e das partículas do alvo respectivamente,  $\theta$  é o ângulo entre o prolongamento do feixe incidente e a posição do detetor.



**Fig. 4** Percurso do feixe de partículas.

O equipamento possui um detetor para as partículas retroespalhadas (**fig. 4**) sendo o detetor composto de varios canais de aquisição, cada um deles para uma faixa de energia específica. O sinal típico de resposta da análise de RBS é um gráfico que indica o número de partículas retroespalhadas registrada em cada canal do detetor (**fig. 5**). Como a cada canal corresponde a uma energia, pode-se plotar o gráfico de RBS como uma relação das contagens de partículas pela energia.



**Fig. 5** Gráfico contagem de partículas x canal do detetor

Através de uma reta de calibração é possível relacionar a energia das partículas com o canal correspondente.

Os pontos para se construir a reta de calibração são obtidos a partir de medidas feitas em uma amostra de um elemento em sucessivos níveis de energia, assim para cada energia do

feixe incidente empregada, a amostra terá o pico de energia retroespalhada em um valor de energia, sendo a proporção entre estes valores o fator K.

#### 2.4.1 Efeitos da Perda de Energia

A perda de energia dos íons através do material determina muitas características de um espectro de RBS.

Esta perda de energia "*stopping power*" é definida como a variação da energia de um íon pela distância em que penetrou no material,  $dE/dx$ . Esta grandeza depende do íon acelerado, da energia do íon e do material.

A seção de freamento "*stopping cross*"  $\epsilon$ , é definida como a perda de energia pela densidade superficial atômica do material atravessado pelo feixe. A relação entre a perda de energia e a seção de freamento é dada pela expressão:

$$\frac{dE}{dx} = N \cdot \epsilon \quad (22)$$

onde N é a densidade atômica em átomos/cm<sup>3</sup>.

Sendo  $\epsilon$  e N valores tabelados, a expressão acima permite obter o perfil de energia de um elemento com a profundidade.

## 2.5 Técnica de Impedância (EIS)

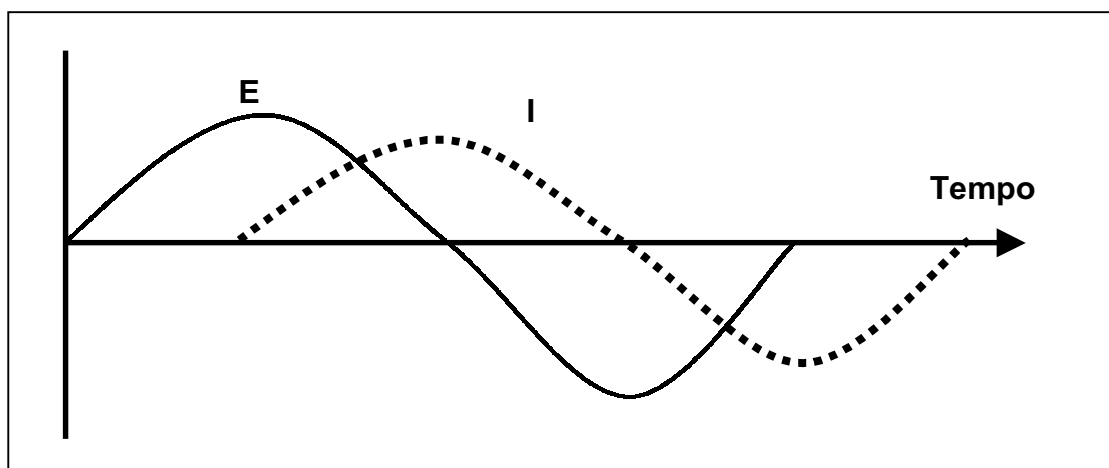
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é baseada na resposta no domínio de frequência de um sistema eletroquímico. O sistema responde às oscilações de sinal elétrico com impedâncias de natureza ôhmica, capacitiva e indutiva. Esta técnica é utilizada para estudar a cinética das reações eletroquímicas, estimar a rugosidade de superfícies e caracterizar o crescimento de filme de óxidos, entre outros.

A vantagem de EIS é que os fenômenos eletroquímicos podem ser modelados por circuitos elétricos equivalentes constituídos de resistores, capacitores e indutores. Assim os sistemas eletroquímicos podem ser interpretados em função da teoria dos circuitos elétricos, relacionando propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito que tem o seu comportamento quantificado através da representação gráfica dos dados do sistema, ajustados pela resposta do circuito equivalente.

Na teoria dos circuitos elétricos de corrente alternada, a expressão dos fasores:

$$\vec{E} = \vec{I} * \vec{Z} \quad (23)$$

relaciona potencial, corrente e impedância [16]. Na impedância está a resistência ao fluxo de elétrons que tem uma componente de natureza resistiva, a qual independe da variação do potencial ao longo do tempo e uma componente reativa, a qual sofre influência da variação do potencial com o tempo. Assim, além de ser influenciado no seu módulo, a corrente gerada pelo potencial oscilante em uma impedância, sofre uma defasagem no tempo (**fig. 6**). tendo picos de máximos e mínimos em instantes diferentes dos valores máximos e mínimos de potencial.



**Fig. 6** Defasagem no tempo entre corrente e potencial

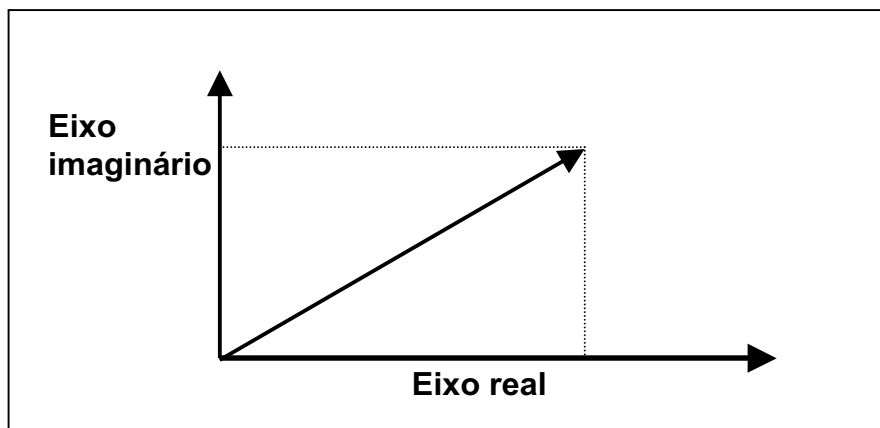
### 2.5.1 Análise Vetorial

Para os casos de corrente alternada, a onda de corrente senoidal é descrita como:

$$I_{(t)} = I_0 \sin (wt + \theta) \quad (24)$$

onde  $I_0$  é a amplitude da onda,  $w$  é a velocidade angular em radianos por segundo,  $t$  é o tempo e  $\theta$  é o ângulo de fase em radianos.

A análise vetorial é um método conveniente para o caracterizar uma onda e comparar ondas entre si, pois permite descrevê-las em termos do seu módulo e ângulo de fase característicos. A maneira mais utilizada para se descrever os vetores das ondas é utilizando números complexos e representando estes num plano formado de um eixo real e um eixo imaginário (fig. 7).



**Fig. 7** Representação vetorial nos eixos real e imaginário

Alem disso, para representar o vetor, utiliza-se a notação de números complexos em vez de sua forma senoidal, pois é mais conveniente operar separadamente os componentes real e imaginário em equações complicadas. Assim, a impedância é um vetor expresso por:

$$Z = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} = Z' + Z''j \quad (25)$$

onde:  $E'$  e  $E''$  são as componentes real e imaginária do potencial;

$I'$  e  $I''$  são as componentes real e imaginária da corrente;

$Z'$  e  $Z''$  são as componentes real e imaginária da impedância.



O módulo da impedância é obtido de  $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$  (26) e o ângulo

de fase de  $\tan \theta = \frac{Z''}{Z'}$  (27)

### 2.5.2 Elementos de circuitos elétricos




Estes elementos são utilizados para representar e simular, através de um modelo elétrico, impedâncias provenientes de experimentos em sistemas eletroquímicos, mecânicos e etc. São basicamente 3 componentes:

Resistor: representa uma impedância constituída unicamente do componente real, não causa alterações no ângulo de fase da corrente e da impedância.

Capacitor: representa uma impedância constituída somente de um componente imaginário negativo. Causa um adiantamento da corrente em relação ao potencial.

Indutor: representa uma impedância constituída de um componente imaginário positivo. Causa um atraso da corrente com relação ao potencial.

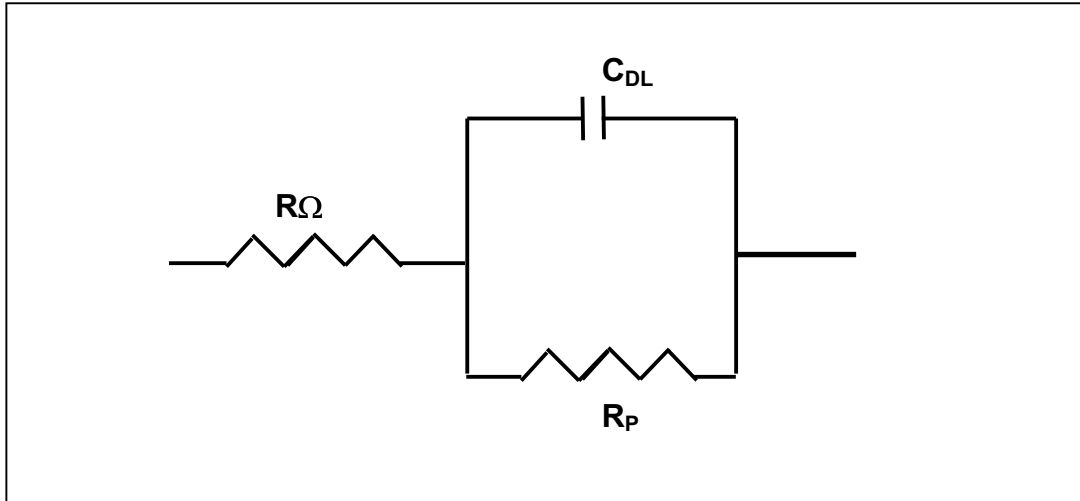
Abaixo, na tabela 1, estão descritos os elementos de circuitos elétricos equivalentes:

Componente	Símbolo	Notação em números complexos
RESISTOR		$Z = R + 0j$
CAPACITOR		$Z = 0 - j/\omega C$
INDUTOR		$Z = 0 + j\omega L$

**TABELA 1** Elementos dos circuitos equivalentes.

Quando se mede uma seqüência de valores de impedância numa faixa de freqüência, são obtidas informações que permitem modelar os dados medidos, segundo um circuito equivalente e avaliar estes dados através de gráficos.

O assim chamado circuito equivalente da célula de Randles (**fig. 8**) simula muitos sistemas eletroquímicos e serve de base para a construção de modelos mais complexos.



**Fig. 8** Circuito equivalente de Randles

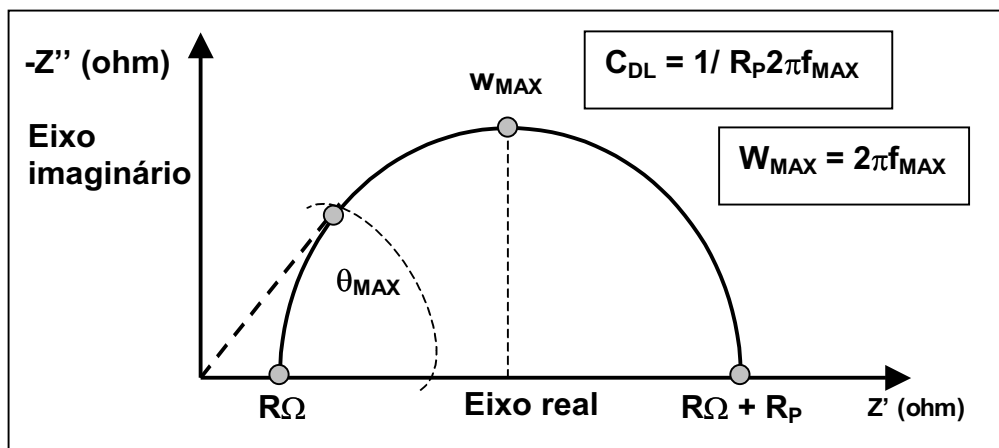
Para um sistema constituído apenas de uma reação de eletrodo temos o circuito da **fig. 8**.

$R_{\Omega}$  é a resistência ôhmica do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

$R_P$  é a resistência de polarização e está associada à cinética das reações químicas.

$C_{DL}$  é a capacitância da dupla camada da interface eletrodo/solução e é influenciada por fenômenos de adsorção e dessorção superficiais pois espécies adsorvidas alteram a carga da dupla camada. A formação de filmes também altera a capacitância da dupla camada pois causa o desaparecimento de uma interface original e gera duas novas interfaces com características superficiais distintas da superfície original.

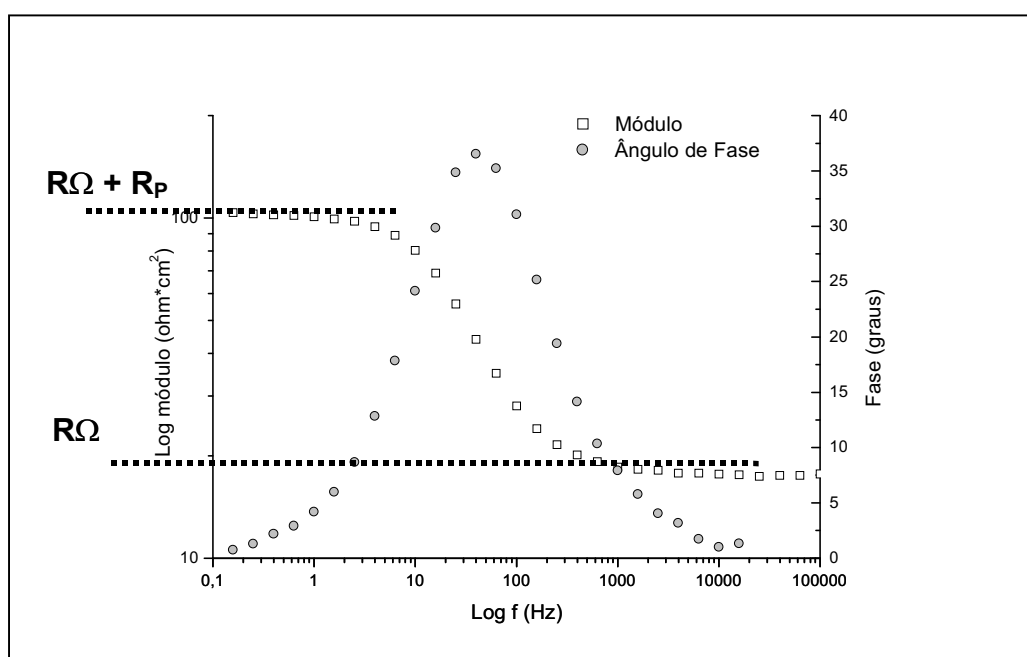
Os dados de impedância são graficamente expressos através do diagrama de Nyquist e do diagrama de Bode. No diagrama de Nyquist (**fig. 9**) os dados são plotados em um plano formado pelos eixos real e imaginário.



**Fig. 9** Diagrama de Nyquist

A identificação da queda ôhmica neste gráfico é direta e a resistência de polarização é obtida a partir dos dados de baixa frequência. Além disso, o diagrama de Nyquist permite comparar experimentos realizados em condições diferentes de distância entre eletrodo de trabalho e referência, pois a queda ôhmica não interfere na forma da curva.

O Diagrama de Bode (**fig. 10**) é formado por 2 gráficos: o módulo da impedância e o ângulo de fase ambos como função da frequência. Este diagrama utiliza o logaritmo da frequência para que esta seja visualizada em todas as décadas de grandeza com a mesma definição. Aplicando o logaritmo ao módulo, pode-se plotar uma curva que indica os valores de  $R\Omega$ ,  $R\Omega + R_P$  e  $1/C_{DL}$ . Este tipo de representação tem a vantagem de apresentar os componentes da impedância identificando claramente a frequência, enquanto que no diagrama de Nyquist a frequência das medidas não aparece diretamente.



**Fig. 10** Diagrama de Bode

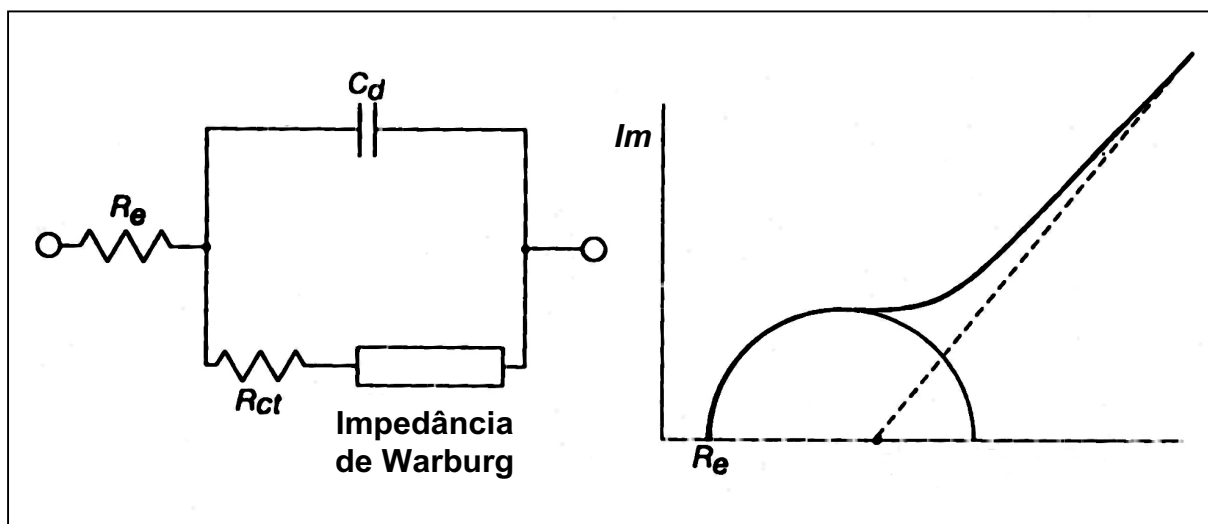
### 2.5.3 Modelamento de circuitos para o caso da difusão.

A difusão de elementos pode ser modelada em termos de circuito equivalente e estudada segundo a técnica de EIS.

O elemento utilizado no circuito equivalente para simular o efeito da difusão é conhecido como impedância de Warburg (W) [17], e sua notação em números complexos é do tipo:

$$Z_W = \frac{\lambda}{\sqrt{j \cdot \omega}} \quad (28)$$

onde  $\lambda$  é a constante que relaciona a constante cinética da reação e o coeficiente de difusão D no meio. Na **fig. 11** estão mostrados o circuito equivalente que simula uma impedância de difusão e o diagrama de Nyquist com o correspondente gráfico de impedância, mostrando a manifestação da impedância de Warburg caracterizada por uma reta com a inclinação de 45°.

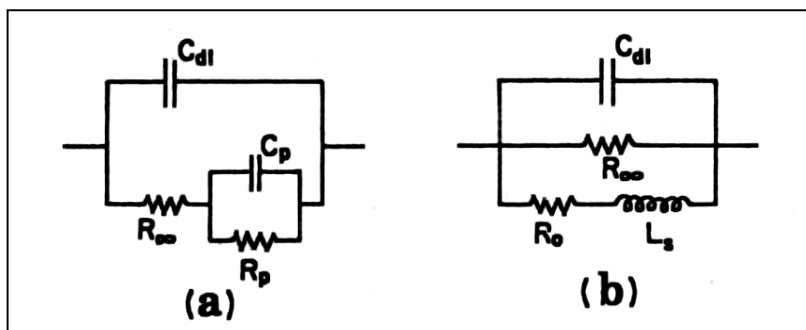


**Fig. 11** Circuito equivalente para difusão e diagrama de Nyquist para impedância de Warburg

O modelo de circuito equivalente proposto em Pyun [18] foi utilizado para simular a absorção de hidrogênio por um metal incluindo uma etapa intermediária de adsorção, descrevendo assim, além da absorção, o comportamento da HER. No mesmo trabalho [18] e em trabalho posterior [19] em estudos de difusão de H em membranas de paládio foi proposto um modelo alternativo, denominado difusão direta e que é observada em baixos sobrepotenciais catódicos, em que o H não passa pela etapa intermediária de adsorção, combinando-se com o metal sob a forma de hidreto. Tal mecanismo pode ser levado em consideração para o caso de metais com alta afinidade pelo hidrogênio.

Em seu trabalho sobre o modelamento de circuitos equivalentes para a HER, Conway [20] discute a utilização de circuitos equivalentes para simular mecanismos de várias etapas com formação de fase adsorvida e demonstra que os modelos, apesar de gerarem resposta de impedância equivalentes, podem representar um fenômeno diverso do estudado, induzindo a interpretações equivocadas dos elementos do circuito equivalente, sendo necessária uma criteriosa observação das medidas para avaliar quais elementos de circuito melhor representam os mecanismos eletroquímicos a serem estudados.

Comparando o modelo matemático da impedância ( $Z = E / I$ ) obtido da HER com alguns circuitos equivalentes utilizados para modelar fisicamente a impedância, Conway indica como pontos a serem observados na incompatibilidade do modelo físico com o matemático, o fato dos componentes do circuito equivalente (resistores, capacitores e indutores) terem sinais positivos, e o modelo matemático que representa os passos das reações ter, em seus componentes, sinais positivos indicando um aumento de velocidade de reação num sentido e sinais negativos indicando uma diminuição de velocidade de reação neste mesmo sentido, que é o caso onde o aumento do grau de recobrimento diminui a velocidade do passo produtor de espécie adsorvida, promovendo a reação de retorno e inibindo a reação de ida. Logo, se numa certa faixa de potenciais a cinética das reações é alterada, os componentes do modelo do circuito equivalente podem não expressar de forma coerente os passos da reação eletroquímica, mesmo tendo este modelo ajustado bem as curvas de impedância. Assim, mais de um modelo de circuito equivalente pode ajustar uma curva experimental, mas o significado físico dos componentes do modelo pode ser diverso do significado matemático que representa os passos químicos e eletroquímicos da reação estudada. Na **fig. 12** os circuitos capacitivo (a) e indutivo (b) são utilizados para modelar a reação de adsorção.



**Fig. 12** Circuitos equivalentes para modelar reação de adsorção [20]

## 3 Procedimento Experimental

### 3.1 METAL UTILIZADO

Foram utilizados, nos ensaios, chapas de aço AISI 1045 (0,45% C ; 99,55% Fe) . A escolha deste metal se deve à sua possibilidade de ser suscetível à fragilização por H e pela possibilidade de ser laminado até as espessuras necessárias para o ensaio de permeação, além de não apresentar elementos de liga que poderiam interferir na análise e interpretação das medidas. As chapas de aço AISI 1045 recozido foram fornecidas pela empresa Panatlantica S.A. na espessura de 2,5mm e posteriormente laminadas até atingirem a espessura de 1mm. As amostras foram ainda desgastadas com lixa até atingirem uma espessura de 0,5mm. Após isso, as amostras foram cortadas nas dimensões de 2,5cm x 1,5cm. Nestas dimensões as amostras foram polidas até lixa #2400 em ambos os lados. Para os testes de impedância e voltametria cíclica, foram amostras de espessura de 2,5mm e de dimensões de 1,0cm x 1,0cm. Estas foram polidas em apenas uma face até lixa #2400.

### 3.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE Sn

As amostras foram recobertas numa face com laca para eletrodepositar em apenas uma face. Após desengraxe eletrolítico em solução de NaOH da marca Merck 0,1M com uma densidade de corrente catódica de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  por 10 minutos, as amostras foram eletrodepositadas com camadas de aproximadamente 100nm e 50nm de Sn, sendo aplicada nas amostras de aço uma densidade de corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  num banho ácido [21] contendo solução de 100ml/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 30g/l  $\text{SnSO}_4$  da marca Vetec mais aditivos abrillantadores da marca Rocco. Além da solução, foi utilizado um ânodo de Sn de 99,99% de pureza.

Foram utilizadas outras densidades de corrente para a eletrodeposição, mas abaixo de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  , apesar de se ter mais tempo para controlar a eletrodeposição em função de uma baixa densidade de corrente, foram obtidos filmes foscos e mais porosos. Em densidades de corrente mais altas que  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  foram obtidos filmes de baixa aderência na superfície da amostra além de se ter que trabalhar com pouco tempo de eletrodeposição em função da alta densidade de corrente.

A determinação do tempo para a eletrodeposição foi obtida a partir das seguintes expressões:

$$Q = Z \cdot F \cdot n^{\circ} \text{ m\u00f3is} \quad (29) ; \quad n^{\circ} \text{ m\u00f3is} = m/M \quad (30); \quad Q = I \cdot t \quad (31);$$

$$\text{substituindo (30) e (31) em (29) obtemos: } m = (I \cdot t \cdot M) / Z \cdot F \quad (32)$$

$$\text{onde } m = \rho \cdot \text{Volume} \quad (33) \quad \text{e} \quad \text{Volume} = \text{\u00c1rea} \cdot \text{espessura} \quad (34);$$

com as devidas substitui\u00e7\u00f5es, obteremos:

$$e_{(cm)} = ((i_{(A/cm^2)} \cdot t_{(s)}) / (96470 \cdot Z)) \cdot M / \rho \quad (35);$$

no caso do Sn, teremos:  $M = 118,7$   $\rho = 7,3$  e  $Z = 2$ ;

$$\text{assim, } e_{(cm)} = i_{(A/cm^2)} \cdot t_{(s)} \cdot 8,428 \cdot 10^{-5} \quad (36),$$

e convertendo as unidades:

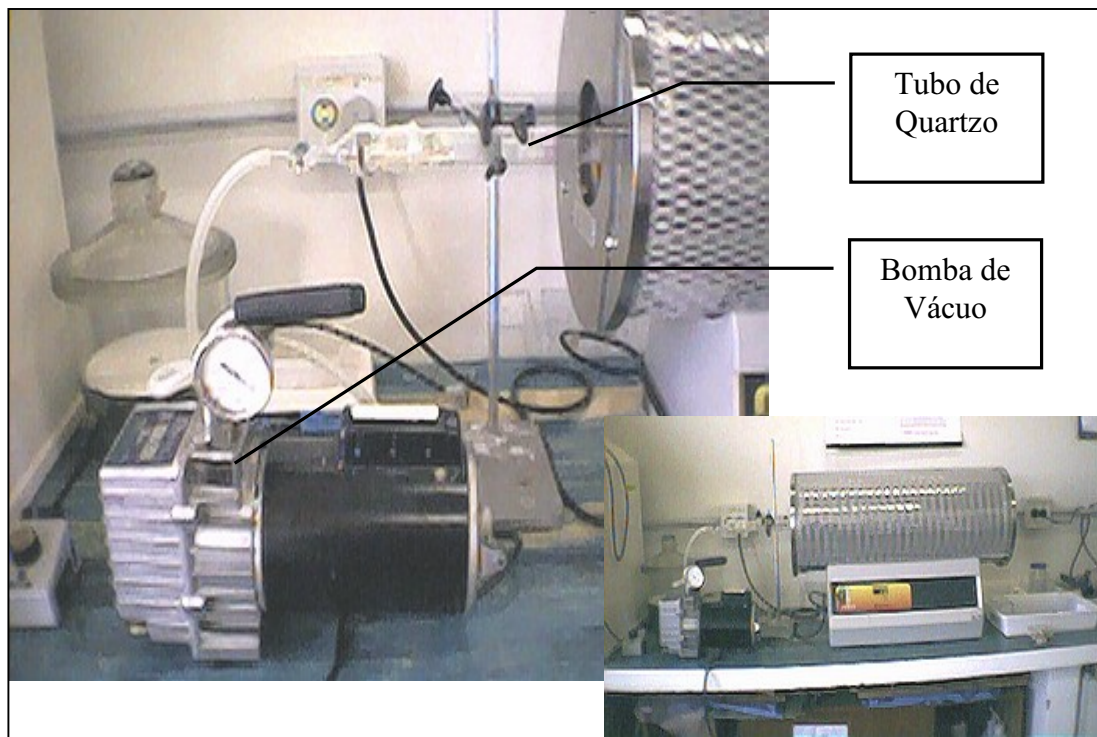
$$e_{(nm)} = i_{(mA/cm^2)} \cdot t_{(s)} / 1.19 \quad (37)$$

Para 100nm, em uma densidade de corrente de 30mA/cm<sup>2</sup> o tempo foi de 4 segundos.

Ap\u00f3s, removeu-se a cobertura de laca com acetona, lavou se as amostra e estas foram colocadas em um dessecador com v\u00e1cuo.

### 3.3 TRATAMENTO T\u00c9RMICO

As amostras de a\u00e7o com Sn eletrodepositado e as amostras sem Sn foram tratadas termicamente num forno Carbolite (**fig. 13**) por 120 minutos numa temperatura de 400\u00b0C [22] sob v\u00e1cuo de 10<sup>-2</sup> atm obtido por meio de um tubo de quartzo ligado a uma bomba de v\u00e1cuo Fast Vac J/B Industries Incv. O objetivo do tratamento t\u00e9rmico foi promover a difus\u00e3o dos \u00e1tomos de Sn do filme eletrodepositado para dentro da amostra de a\u00e7o, o que causou a forma\u00e7\u00e3o de compostos de Fe e Sn al\u00e9m da forma\u00e7\u00e3o de solu\u00e7\u00e3o s\u00f3lida de Sn em Fe que conforme o diagrama de equil\u00edbrio Fe-Sn \u00e9 de aproximadamente 6% at\u00f4mico em temperaturas abaixo de 200\u00b0C (**fig. 14**). O tratamento t\u00e9rmico foi realizado tamb\u00e9m nas amostras de a\u00e7o 1045 puro com o prop\u00f3sito de submet\u00ea-lo \u00e0s mesmas condi\u00e7\u00f5es do a\u00e7o com Sn e com isso poder comparar materiais com estruturas semelhantes.



**Fig. 13** Tratamento térmico: Forno, bomba e tubo de quartzo



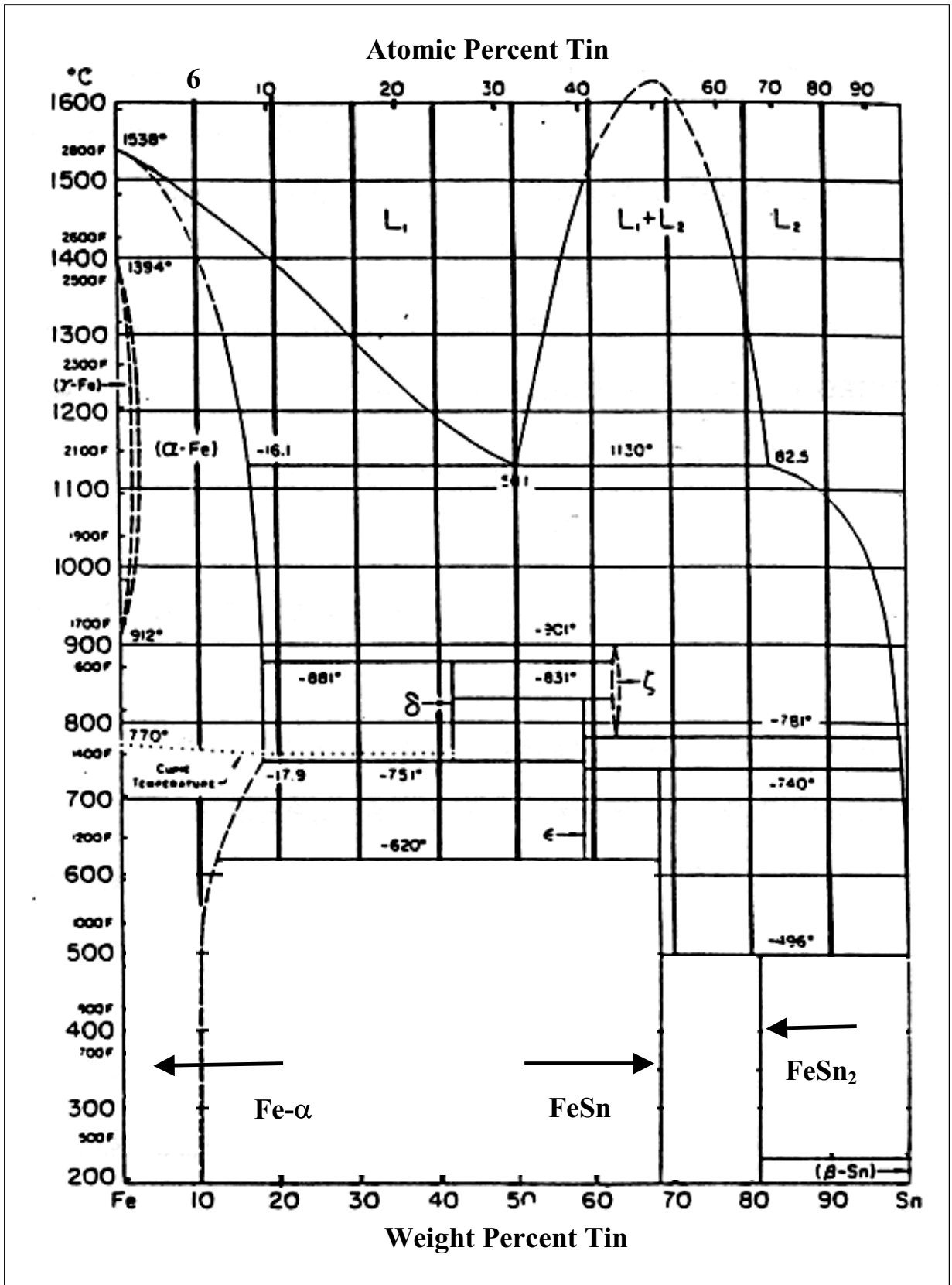


Fig. 14 Diagrama Fases Fe-Sn

### 3.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE PALÁDIO

A paladinização tem a finalidade de inibir reações de passivação e de dissociação do Fe sem alterar a permeabilidade do H no aço, sendo necessária em ensaios de permeação [23] Para a deposição da camada de Pd foi utilizada uma solução composta de:

13g Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - DimindinitritoPaládioII (Sigma Aldrich)

1g NaNO<sub>2</sub> - Nitrito de Sódio

10g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - Nitrato de Amônia

Após misturados os reagentes, a solução é completada com água até 100ml e depois o pH da solução é ajustado até o valor de 9,5. Segundo Driver [24] este valor de pH é o mais adequado e durante as paladinizações foi observado a grande influência do pH no sucesso desta eletrodeposição.

O procedimento para a paladinização foi o seguinte:

Após um desengraxe eletrolítico por 10 minutos em solução de NaOH 0,1M e densidade de corrente de -10mA/cm<sup>2</sup> a amostra foi colocada na solução de paládio, junto com um eletrodo de platina e foi polarizada catódicamente, sendo aplicada uma densidade de corrente de -20mA/cm<sup>2</sup> por 30 segundos. Depois a densidade de corrente foi reduzida durante um intervalo de 30 segundos até -5mA/cm<sup>2</sup> e foi mantida neste valor por 18 minutos. Terminada a eletrodeposição, as amostras foram lavadas e a laca foi removida com acetona.

Nestas condições, a espessura da camada de Pd obtida é de aproximadamente 1,6µm.

### 3.5 ENSAIO DE PERMEAÇÃO

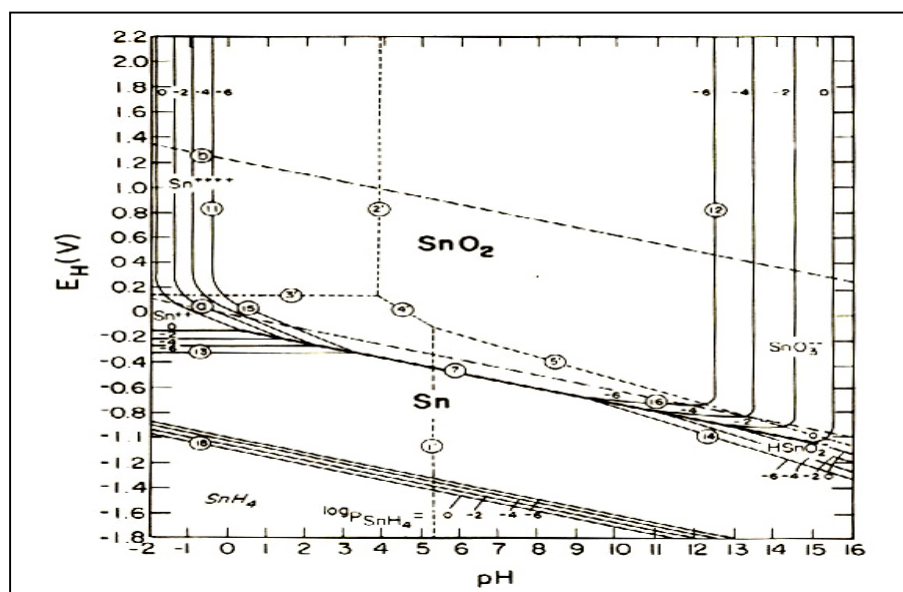
As medidas eletroquímicas de fluxo de hidrogênio foram realizadas em uma dupla célula, com um contra eletrodo e um eletrodo de referência em cada compartimento. O eletrodo de trabalho que separa os dois compartimentos foi mantido num potencial de terra, tendo sido polarizado anódicamente com relação a um eletrodo de referência no lado de extração de H e polarizado catódicamente com relação ao outro eletrodo de referência, no lado de produção de H, conforme a Fig. 16. Foi utilizada solução de NaOH 0,1M no lado de extração e soluções de NaOH 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M no lado de produção de H para medidas em meios de pH 13 e pH 7, respectivamente. Foram utilizados 2 potenciostatos Bank para a polarização de cada compartimento do sistema de células de permeação. Em ambos os

compartimentos do sistema foi usado o borbulhamento de nitrogênio para evitar a presença de oxigênio.

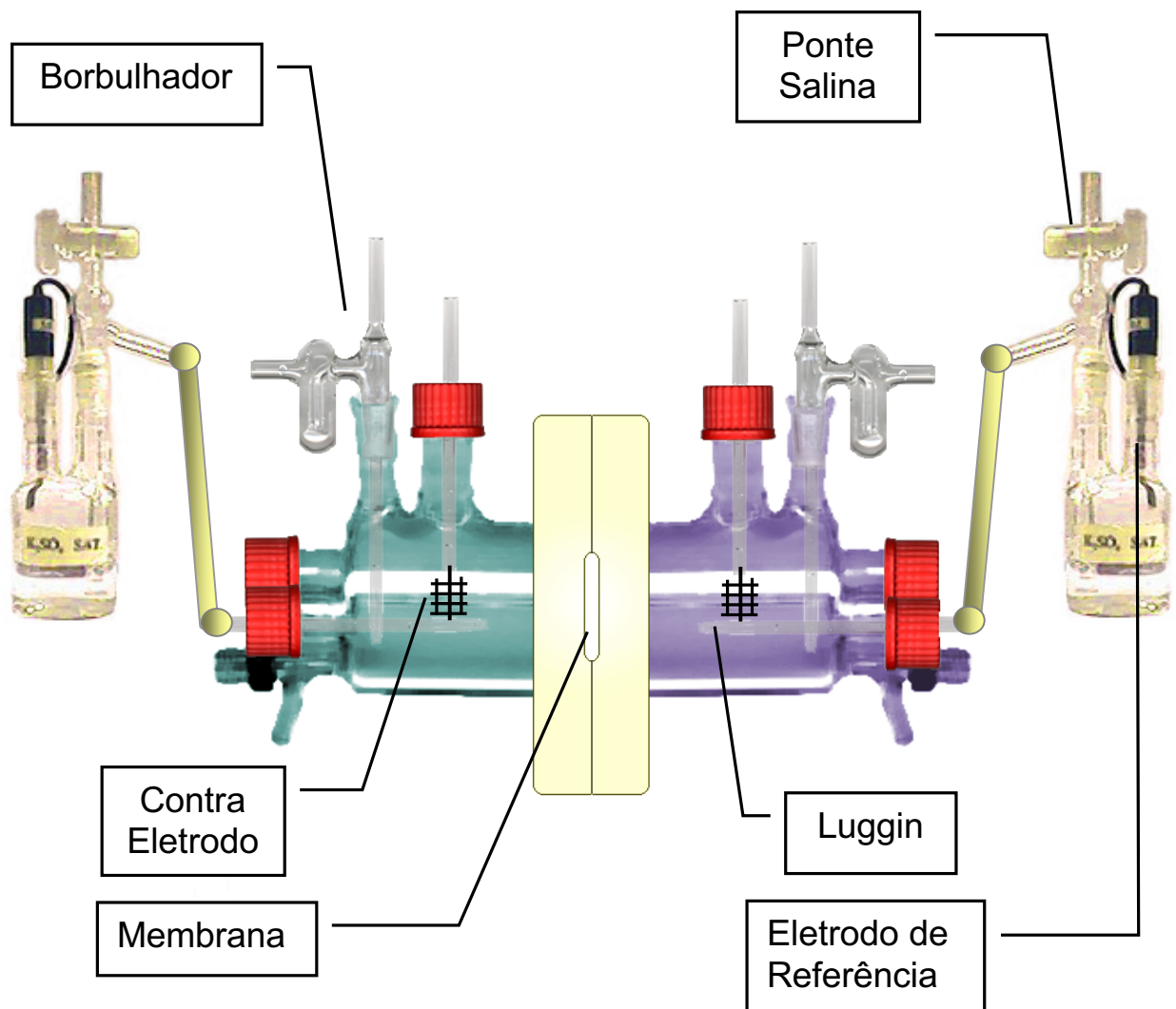
O procedimento para os ensaios de permeação foi realizado, montando a dupla célula com a amostra entre os dois compartimentos sendo primeiramente enchido o compartimento de extração de H com a solução de NaOH 0,1M e aplicado nesta, um potencial anódico de +200mv (EH) através de um eletrodo de referência de sulfato de mercúrio saturado. Este potencial foi aplicado até que se atingisse uma densidade de corrente inferior a  $0,1\text{nA}/\text{cm}^2$ .

Nesta extração inicial, todo H da membrana é removido e pode-se, então, determinar pelo valor da corrente de fundo se o recobrimento de Pd está íntegro ou não. Este estado foi geralmente atingindo após 8 horas de polarização para amostras de 0,5mm.

Após ter atingido a densidade de corrente de fundo, foi preenchido o compartimento de produção de hidrogênio com a amostra previamente polarizada catódicamente a fim de evitar que esta ficasse desprotegida durante o preenchimento do compartimento com a solução. Foram aplicados potenciais catódicos de  $-1350\text{mV}$  (EH) até  $-1100\text{mV}$  (EH) seguindo as regiões do diagrama de Pourbaix (**fig. 15**) [25] para que não ocorresse a passivação ou a dissolução do Fe e do Sn (no caso do Sn, poderia ocorrer também a sua hidretação). A cada potencial aplicado no lado de produção foi medida a corrente catódica e a correspondente corrente de permeação no lado anódico, obtida quando esta entrava em estado estacionário, geralmente obtido após 3 horas depois de aplicado o salto de potencial no lado de produção de hidrogênio. Os eletrodos de referência usados em ambos os compartimentos eram de  $\text{HgSO}_4$  em solução saturada de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  cujo potencial a  $25^\circ\text{C}$  com relação ao hidrogênio é de +650mV.



**Fig. 15** Diagrama de Pourbaix



**Fig. 16** Dupla Célula de Permeação

### **3.6 ANÁLISE DE RBS**

As amostras para RBS foram feitas nas dimensões de 1,0cm x 1,0 cm por 2,5mm de espessura. Estas amostras foram feitas em 3 grupos: aço 1045 recozido, aço 1045 recozido com Sn eletrodepositado e aço 1045 com Sn eletrodepositado e tratado termicamente.

O equipamento utilizado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS foi um Acelerador de Partículas Tandentron com capacidade de aceleração de 3,0 MeV. A partícula utilizada para a análise foi  $\text{He}^+$ , tendo sido a energia de aceleração de 1,4 MeV e o ângulo do detector de partículas retroespalhadas de  $15^\circ$ . Antes de terem sido feitas as medidas nas amostras, realizou-se 4 medidas em 4 diferentes energias (1,0 MeV ; 1,2MeV ; 1,4MeV e 1,6MeV) em uma amostra de ouro e foi obtida uma reta que relaciona canal e energia para conversão destas grandezas nas amostras, pois o equipamento responde com uma relação de contagens de partículas retroespalhadas (eixo y) e o canal que fez a medida (eixo x). Existem para cada detector 512 canais e cada canal corresponde a detecção de uma energia de partícula retroespalhada. Para se comparar gráficos de RBS e identificar elementos em um mesmo gráfico é necessário converter os canais em sua energia correspondente.

### **3.7 TÉCNICAS DE VOLTAMETRIA**

#### **3.7.1 Voltametria Potenciodinâmica**

As amostras para ensaios de voltametria potenciodinâmica foram feitas nas dimensões de 1,0cm x 1,0 cm por 2,5mm de espessura. Foram feitas medidas nas amostras de Sn puro, aço 1045 recozido e aço 1045 com Sn eletrodepositado tratado termicamente. Cada amostra foi colocada numa célula com solução de NaOH 0,1M com borbulhamento de nitrogênio prévio de 10 minutos para retirar o oxigênio da célula. Foi utilizado um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de óxido de mercúrio. Foram realizadas varreduras de potenciais na faixa de +900mV a -1500mV com relação ao eletrodo de hidrogênio na velocidade de 50mV/s. Os resultados foram plotados em um registrador gráfico e posteriormente transferidos para o computador.

### 3.7.2 Voltametria Potenciostática

Nos ensaios de voltametria potenciostática, as amostras foram feitas nas dimensões de 1,0cm x 1,0cm por 2,5mm de espessura. Mediu-se em amostras de aço 1045 recozido e aço 1045 com Sn eletrodepositado tratado termicamente. As amostras foram colocadas numa célula com solução de NaOH 0,1M e foi feito um borbulhamento prévio de nitrogênio de 10 minutos para retirar o oxigênio da célula. Utilizou-se um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de sulfato de mercúrio (+650mV EH). Durante as medidas, cada potencial aplicado foi mantido até que a corrente atingisse o estado estacionário. Os potenciais aplicados estavam na faixa de -900mV a -1500mV com relação ao eletrodo de hidrogênio e resultados foram plotados em gráficos de  $\log i \times E$  a fim de se obter as inclinações para constantes de Tafel.

### 3.8 Técnica de Impedância EIS

As amostras para ensaios de impedância foram feitas nas dimensões de 1,0cm x 1,0 cm por 2,5mm de espessura. Foram feitas amostras de 2 tipos: aço 1045 recozido e aço 1045 com Sn eletrodepositado tratado termicamente.

Ambas amostras foram polidas até lixa 2400 mesh, sendo que as amostras com Sn eletrodepositado foram polidas antes da eletrodeposição.

As amostras foram colocadas em uma célula contendo NaOH 0,1 M a 25°C, sendo utilizado um eletrodo de referência de Óxido de MercúrioII, com potencial em relação ao hidrogênio (EH) de +0,170mV em pH 13. Também foi utilizado um contra-eletrodo de platina e um capacitor de 10 $\mu$ F em paralelo com o eletrodo de referência para diminuir a interferência de ruídos nas medidas de alta frequência.

Foi utilizado um gerador de frequências Solartron SI1255 e um potenciostato EG&G Model 273.

As medidas foram realizadas entre os potenciais de -850mV até -1500mV na região de imunidade do Sn no diagrama de Pourbaix afim de evitar a dissolução deste elemento. A faixa de frequências utilizada foi de 10<sup>-3</sup>Hz a 10<sup>5</sup>Hz e os resultados foram plotados em gráficos de Nyquist e Bode. A amplitude da onda em cada potencial foi de 10mV.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 RESULTADOS DE RBS

Foram realizados ensaios de RBS em amostras com diferentes tratamentos de modificação superficial com o objetivo de determinar as melhores condições de tratamento térmico e espessura de camada eletrodepositada. Para que o processo de modificação superficial do aço com Sn produzisse uma camada homogênea, de espessura apreciável e com efetiva difusão dos átomos de Sn para o interior da matriz.

Na **fig. 17** são apresentados, num gráfico de Energia *versus* contagem de partículas retroespalhadas, diversos espectros de RBS medidos na energia de feixe incidente de 1400keV que indicam os resultados da combinação dos fatores envolvidos no processo de modificação superficial. Estes fatores são a temperatura do tratamento térmico, o tempo de tratamento e a espessura da camada de Sn eletrodepositada previamente.

Observa-se para o aço 1045 sem modificação superficial apenas uma borda de energia, referente ao Fe, a qual, para uma energia de feixe incidente de 1400keV, é encontrada em 1056,3keV.

Para as amostras de aço 1045 eletrodepositadas com 100nm de Sn e tratadas termicamente a 150°C não são observadas bordas de energia na região do Fe (1056,3keV) o que indica a ausência deste elemento na superfície. Ocorre também, nestas amostras, a formação de ligas Fe-Sn abaixo da camada de Sn puro, o que é indicado pelo degrau na região do espectro correspondente ao Fe (abaixo dos 1056,3keV). A amostra que foi tratada termicamente por 20h apresentou uma maior quantidade de formação de liga Fe-Sn do que a amostra tratada por 6h e isto é verificado por um degrau mais acentuado na região do ferro para a amostra de 20h.

Para as amostras de aço 1045 com Sn eletrodepositado em camadas de 50 e 100nm e tratadas termicamente a 400°C observa-se a presença de Fe e Sn na superfície, o que é indicado pelo pico de Sn, deslocado para a região do Fe (1170keV ao invés de 1226keV). São observados degraus nos espectros na região do Fe maiores que os degraus dos tratamentos térmicos a 150°C, indicando que o processo de formação de compostos foi muito mais intenso a 400°C, apesar do tempo de tratamento ter sido bem inferior.

A **fig. 18** compara os espectros de RBS do aço, aço com 100nm de Sn eletrodepositado e aço com 100nm de Sn eletrodepositado e tratado termicamente a 400°C por duas horas. A energia utilizada no feixe incidente foi de 1400keV.

Nestas medidas foi observada a borda de energia do Ferro em 1061keV para a amostra de aço 1045 puro. Para a amostra de aço com Sn eletrodepositado foi observada uma borda de 1228keV para o pico de Sn e uma borda de 1025keV para a borda de energia do Ferro. Este deslocamento da borda de energia do Ferro do valor de 1056keV para 1025keV é explicado pela presença da camada de Sn sobre a superfície do aço, fazendo com que a resposta em energia de espalhamento referente ao ferro contido no aço seja menor.

Na amostra de aço com Sn tratado termicamente, observa-se que a borda de energia do pico de Sn desloca-se para o valor de 1180keV e a borda de energia do Fe volta a aparecer próxima a 1056keV, que é o valor de energia espalhada por átomos de Fe na superfície da amostra. Estes são indicativos de que coexistem na superfície da amostra, átomos de Fe e Sn. O deslocamento da borda de energia do pico de Sn e o degrau observado na região de energia do Fe indicam que ocorreu formação de ligas do sistema Fe-Sn devido à difusão dos átomos de Sn para o interior do aço até uma profundidade que será descrita posteriormente.

Na **fig. 19** observa-se o espectro de RBS da mesma amostra de aço com Sn tratado termicamente por duas horas a 400°C apresentada na **fig. 18** numa energia de 2400keV. Os espectros de RBS em energias mais altas separam os picos, facilitando a identificação das bordas de energia de cada elemento. Este espectro mais apurado foi utilizado para comparação com as simulações em computador que informam as prováveis fases presentes na liga e o perfil de concentração dos elementos com a profundidade.

A partir da simulação feita no programa RUMP (**fig. 20**) [17] e com a utilização do diagrama de fases (**fig. 14**) [18] concluiu-se que a distribuição e composição das fases com a espessura que melhor se enquadra nos resultados de simulação é a apresentada na **tab. 2**.

Ordem a partir da superfície	Espessura (nm)	Composição empregada na simulação	Fases segundo o diagrama Fe-Sn
1	80	2Fe 1Sn 2O	63% FeSn + 27% Fe- $\alpha$
2	30	3Fe 1Sn	44% FeSn + 56% Fe- $\alpha$
3	50	20Fe 1Sn	100% Fe- $\alpha$
4	10 <sup>5</sup>	1Fe	100% aço 1045 puro

**Tabela 2** Fases a partir da superfície obtidas por simulação dos resultados de RBS para aço 1045 com 100nm Sn tratado termicamente a 400°C.



Sendo que o limite de solubilidade para o Sn em Fe no sistema Fe-Sn é de 6% à temperatura ambiente, os compostos possíveis são FeSn e FeSn<sub>2</sub>.

A simulação se aproximou mais do perfil real quando foram utilizadas proporções atômicas correspondentes a fases mais ricas em Fe, o que levou a conclusão de que a fase predominante é Fe- $\alpha$  e que existem precipitados de FeSn e talvez uma muito pequena quantidade do composto FeSn<sub>2</sub>. O perfil de RBS utilizado indicou também uma pequena camada de oxigênio na superfície, confirmada pela simulação e que vai desaparecendo a medida que aumenta a profundidade.

Tendo em vista que as amostras de RBS estavam nas mesmas condições que as amostras de permeação, isto é, lixadas até 2400mesh (granulometria de 6 $\mu$ m) não polidas, a melhor explicação para a presença de composições não previstas no diagrama Fe-Sn é a excessiva rugosidade. Esta rugosidade causa um efeito de sombra, ou seja, o feixe retroespalhado de um ponto num vale da rugosidade pode atravessar um pico da superfície, tendo sua energia diminuída, criando a impressão que o ponto deste vale não está na superfície, mas mais abaixo (**fig. 21**)

Dionísio [13] descreve em seu trabalho a presença de 86% de FeSn e 14% de FeSn<sub>2</sub> em uma amostra com um filme de 80nm de Sn eletrodepositado e tratado termicamente a 420°C por uma hora. Observou-se de suas medições em sucessivas temperaturas de tratamento térmico que a quantidade de FeSn<sub>2</sub> diminui ao passo que a quantidade de FeSn aumenta a medida que o processo de difusão vai ocorrendo. A comparação com resultados de RBS para tratamentos térmicos semelhantes [13] em que foi obtida uma composição de aproximadamente 3Fe para 1 Sn nos primeiros 100nm a partir da superfície, indicam que a composição mais provável é a de FeSn oxidada, isto é, a presença de uma fina camada de alguns nanômetros de FeO-SnO proveniente da reação com oxigênio residual que não pode ser removido totalmente com o vácuo da bomba. A mudança de coloração após a polarização catódica, com a recuperação de superfície com aspecto metálico brilhante, corrobora estas afirmações.

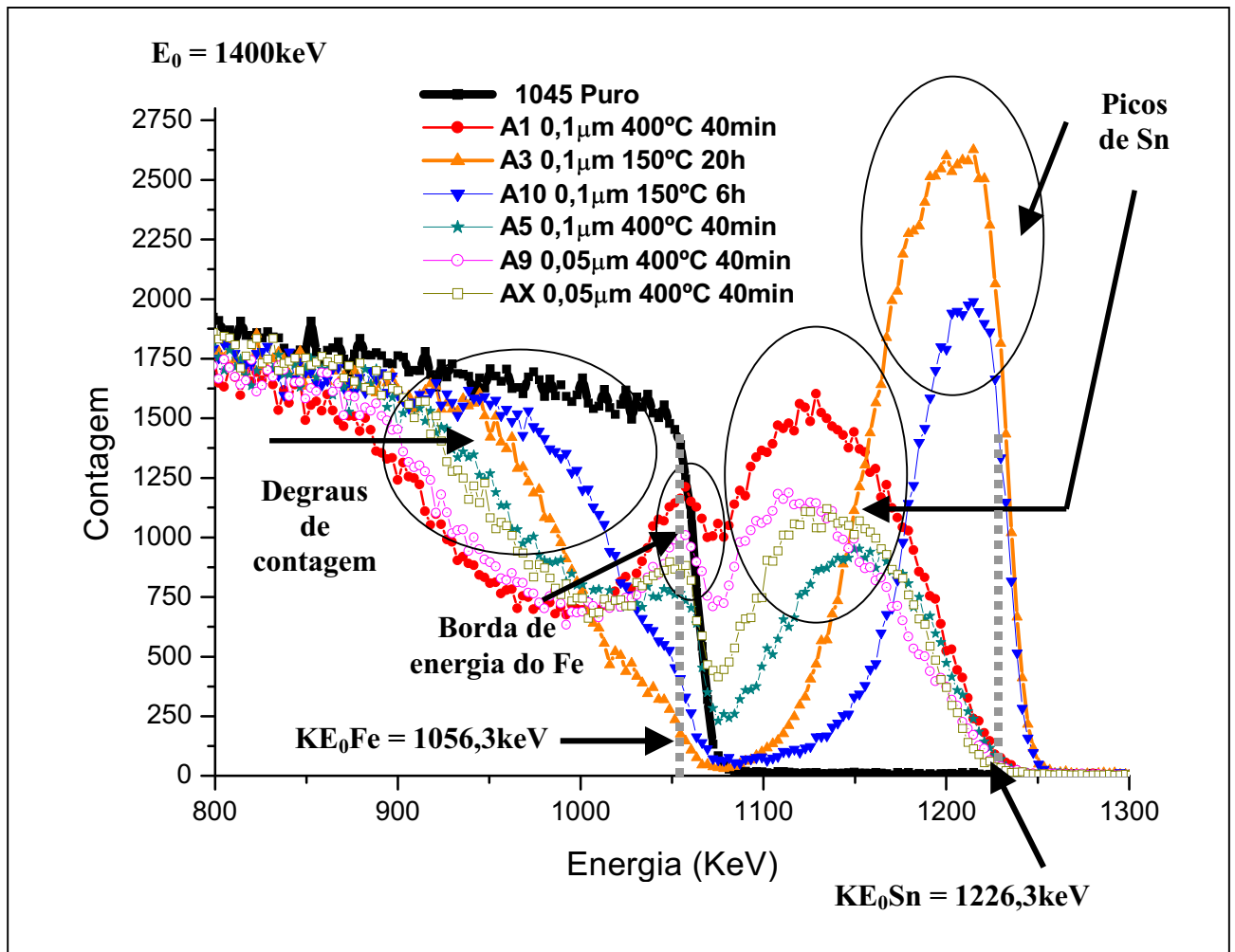
Neste trabalho, as simulações dos perfis de concentrações (**fig. 22**) dos elementos com a profundidade podem ser divididas em 3 regiões distintas:

**Região A** - Ocorrência de compostos de Fe-Sn e Fe- $\alpha$ : A partir da superfície da amostra, ocorre a presença de uma camada de 0 aos 80nm de profundidade e com concentração de 22% de Sn e 40% de Fe (A1). Nesta camada inicial, a porcentagem atômica que falta para completar 100% é devido a uma pequena camada superficial de oxigênio encontrada na

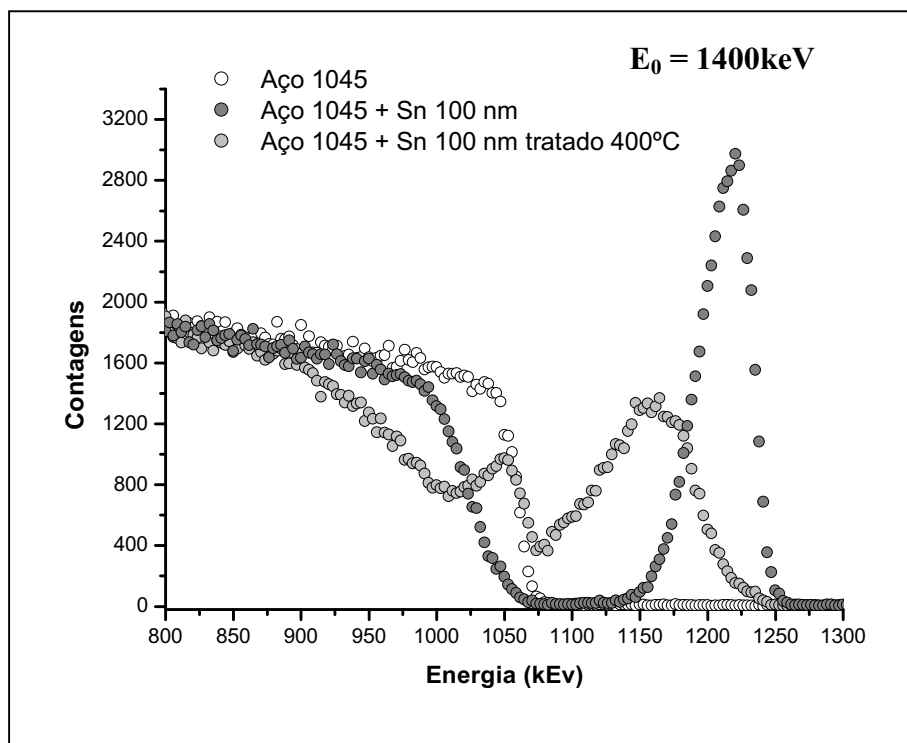
superfície. Uma segunda camada (A2), com 23% de Sn e 76% de Fe de 80 aos 100nm de profundidade é encontrada logo abaixo. O breve incremento na concentração de Sn logo abaixo da primeira camada superficial indica uma possível sublimação deste elemento na superfície durante o tratamento térmico à vácuo em temperaturas quase 200°C acima do ponto de fusão. Na bibliografia [13] são encontrados perfis de RBS que ilustram a evaporação do Sn em tratamentos térmicos a temperaturas elevadas. Mais adentro da amostra (A3) há uma camada que vai dos 100nm até os 150nm de profundidade com um decaimento da concentração de Sn até 6% e com o aumento da concentração de Fe até aproximadamente 90%, sendo que até esta profundidade é encontrada a presença de compostos de Sn.

**Região B** - Ocorrência unicamente de Fe- $\alpha$ : Dos 150nm aos 230nm ocorre o decaimento da concentração de Sn até 0% e o respectivo aumento na concentração de Fe até 100% sendo que, nesta região, presume-se a presença de Sn unicamente em solução sólida no ferro.

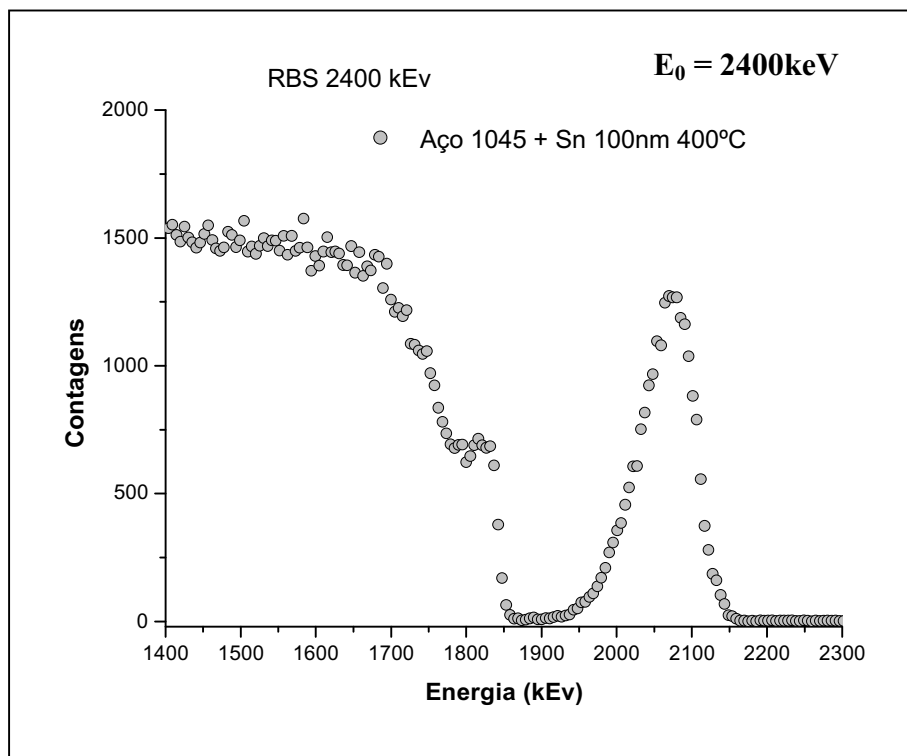
**Região C** – Ferro puro: A partir dos 230nm a concentração de Sn é 0% e a de Fe é de 100%, indicando o alcance máximo da camada superficial modificada.



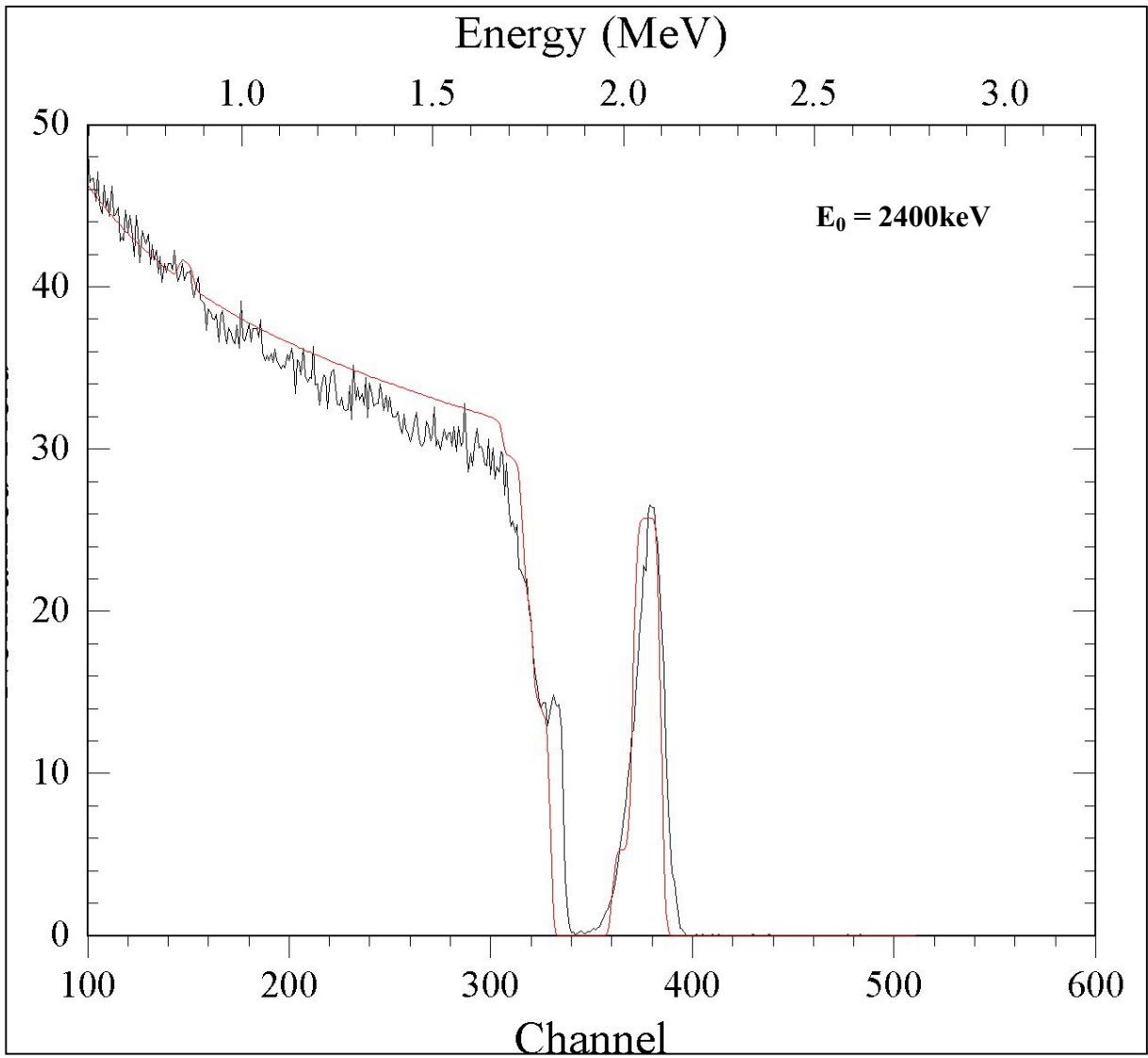
**Fig. 17** Comparação das curvas de RBS para diferentes condições de superfície e tratamento térmico



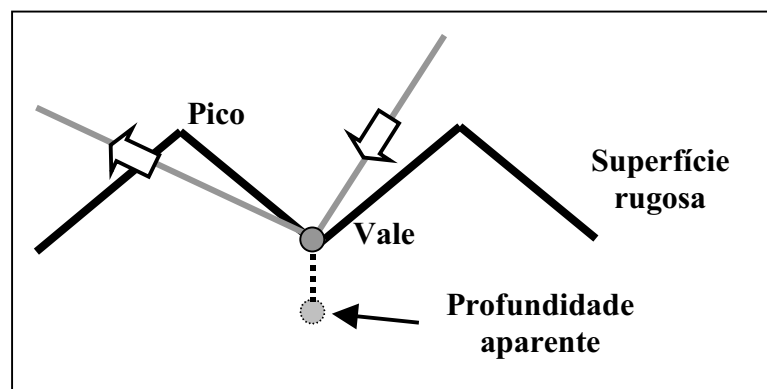
**Fig. 18** Espectros de RBS para aço, aço com Sn eletrodepositado e aço com Sn eletrodepositado tratado termicamente.



**Fig. 19** Espectro de RBS na energia de 2400keV para aço com Sn eletrodepositado tratado termicamente



**Fig.20** Simulação no programa Rump



**Fig. 21** Efeito de sombra.

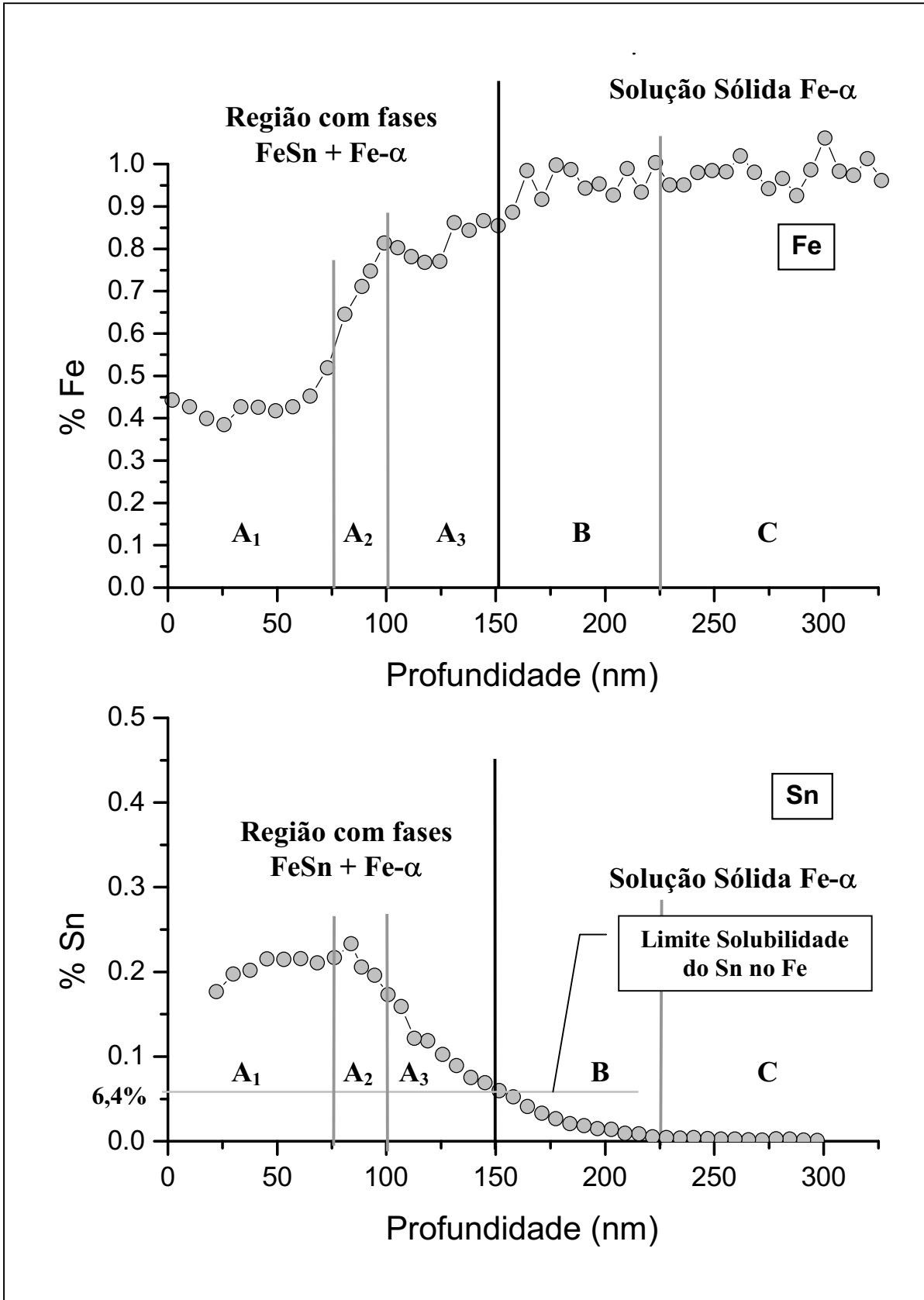


Fig. 22 Perfis de Concentração x profundidade para os elementos Fe e Sn

## 4.2 Resultados de Permeação

### 4.2.1 Medidas de densidade de corrente de permeação

Os resultados de permeação foram obtidos a partir dos ensaios realizados na dupla-célula com corpo de prova bipolarizado. Inicialmente, se procedeu à aplicação unicamente de polarização anódica no lado de extração de H com o objetivo de retirar o hidrogênio residual existente na amostra. Quando a corrente anódica referente à oxidação do hidrogênio atingia o valor mínimo ( $0,1...0,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) então iniciava-se as medidas de permeação.

Após atingir-se o estado estacionário de corrente mínima de extração de hidrogênio, foram realizados ensaios de permeação eletroquímica em regime potencioestático, ou seja, um potencial era aplicado no lado de produção de H e, no lado de extração, era medida a densidade de corrente de permeação quando esta entrava no estado estacionário. As medidas foram feitas em amostras de aço 1045 laminado tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por duas horas e amostras de aço 1045 laminado e modificado superficialmente com Sn segundo tratamento já descrito.

Os ensaios foram feitos em meio neutro (pH 7) e alcalino (pH 13) nos potenciais da região de imunidade do Sn afim de evitar o risco de deterioração da camada superficial de Fe modificado por Sn pelas reações de dissociação e passivação.

Para a **fig. 23**, nas medidas em aço 1045 em NaOH 0,1M, observamos para o gráfico E vs  $i_c$ , o valor de densidade de corrente catódica atingida potencioestaticamente de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  para o potencial de  $-1300\text{mV}$ . O  $i_p \cdot L$  máximo obtido dos diagramas  $i_p \cdot L$  vs  $i_c$  e  $i_p \cdot L$  vs E foi de  $0,85\mu\text{A}/\text{cm}$  na densidade de corrente catódica de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  e potencial de  $-1300\text{mV}$ .

A **fig. 24**, com medidas em aço 1045 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M, mostra para o gráfico E vs  $i_c$ , o valor de densidade de corrente catódica atingida potencioestaticamente de  $0,58\text{mA}/\text{cm}^2$  no potencial de  $-1300\text{mV}$ . O  $i_p \cdot L$  obtido dos diagramas  $i_p \cdot L$  vs  $i_c$  e  $i_p \cdot L$  vs E foi de  $1,07\mu\text{A}/\text{cm}$  na densidade de corrente catódica de  $0,58\text{mA}/\text{cm}^2$  e potencial de  $-1300\text{mV}$ .

Na **fig. 25**, nas medidas em aço 1045 modificado com Sn, em NaOH 0,1M, observamos para o gráfico E vs  $i_c$ , o valor de densidade de corrente catódica atingida potencioestaticamente de  $2,0\text{mA}/\text{cm}^2$  para o potencial de  $-1300\text{mV}$ . O  $i_p \cdot L$  obtido dos diagramas  $i_p \cdot L$  vs  $i_c$  e  $i_p \cdot L$  vs E foi de  $0,46\mu\text{A}/\text{cm}$  na densidade de corrente catódica de  $2,0\text{mA}/\text{cm}^2$  e potencial de  $-1300\text{mV}$ .

Para a **fig. 26**, nas medidas em aço 1045 modificado com Sn em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M, observamos para o gráfico E vs  $i_c$ , o valor de corrente catódica atingida potencioestaticamente

em torno de  $0,52\text{mA}/\text{cm}^2$  para o potencial de  $-1300\text{mV}$ . O  $i_p \cdot L$  máximo obtido dos diagramas  $i_p \cdot L$  vs  $i_c$  e  $i_p \cdot L$  vs  $E$  foi de  $0,42\text{uA}/\text{cm}$  na densidade de corrente catódica de  $0,52\text{mA}/\text{cm}^2$  e potencial de  $-1300\text{mV}$ .

A partir das **figs.** citadas, quando as medidas são comparadas nos mesmos potenciais, verificou-se uma significativa diminuição de até 60% da densidade de corrente de permeação  $i_p$  nas amostras de aço modificado com Sn em pH 7 e pH 13.

Na **fig. 27** as medidas de permeação para aço puro e aço modificado com Sn são comparadas num mesmo gráfico em pH 7 e pH 13, evidenciando a diferença de densidade de corrente de permeação entre as amostras modificadas e as sem modificação. Na **fig. 28** estão expressos os valores da **fig. 27** em termos de concentração de hidrogênio, ( $C_H$ ) obtidos a partir da  $i_p$  conforme a expressão (18) na seção 2.2.

Em pH 13, o aço modificado com estanho apresentou medidas de densidades de corrente catódicas maiores e  $i_p$  significativamente inferiores, com até 60% de redução da absorção de H. É possível que presença de Sn no aço em pH 13 aumente a densidade de corrente catódica na superfície e diminua a absorção de H devido ao aumento da reação de Heyrovsky, que promove a recombinação do  $H_2$  e diminui a concentração do  $H_{ad}$ , um dos fatores que, segundo a expressão de equilíbrio químico (38) contribui para a entrada de H no metal:

$$[H_{ab}] = [H_{ad}] \cdot k \quad (38)$$

Onde:

$[H_{AB}]$  é a concentração de hidrogênio para a região imediatamente abaixo da superfície da amostra.

$[H_{ad}]$  é a concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície.

$k$  é a constante cinética da reação.

Em pH 7 observou-se que as densidades de corrente catódicas no aço e no aço modificado com Sn são semelhantes. A relação  $i_c$  versus  $E$  não apresentou grandes diferenças nestas medidas, no entanto, as densidades de corrente de permeação foram consideravelmente menores no aço modificado com Sn, tendo atingido uma redução de até 50% dos valores de  $i_p$  do aço puro.



#### 4.2.2 Determinação do coeficiente de difusão

A partir do método gráfico para determinação do coeficiente de difusão a partir da mudança de estado estacionário por meio de saltos da corrente de permeação descrito em [28] obteve-se o valor de D nas **figs 29, 30, 31 e 32** partir da expressão:

$$m = \frac{e^2}{9,21 \cdot D} \Rightarrow D = \frac{e^2}{9,21 \cdot m} \text{ [cm}^2\text{/s]} \quad (39)$$

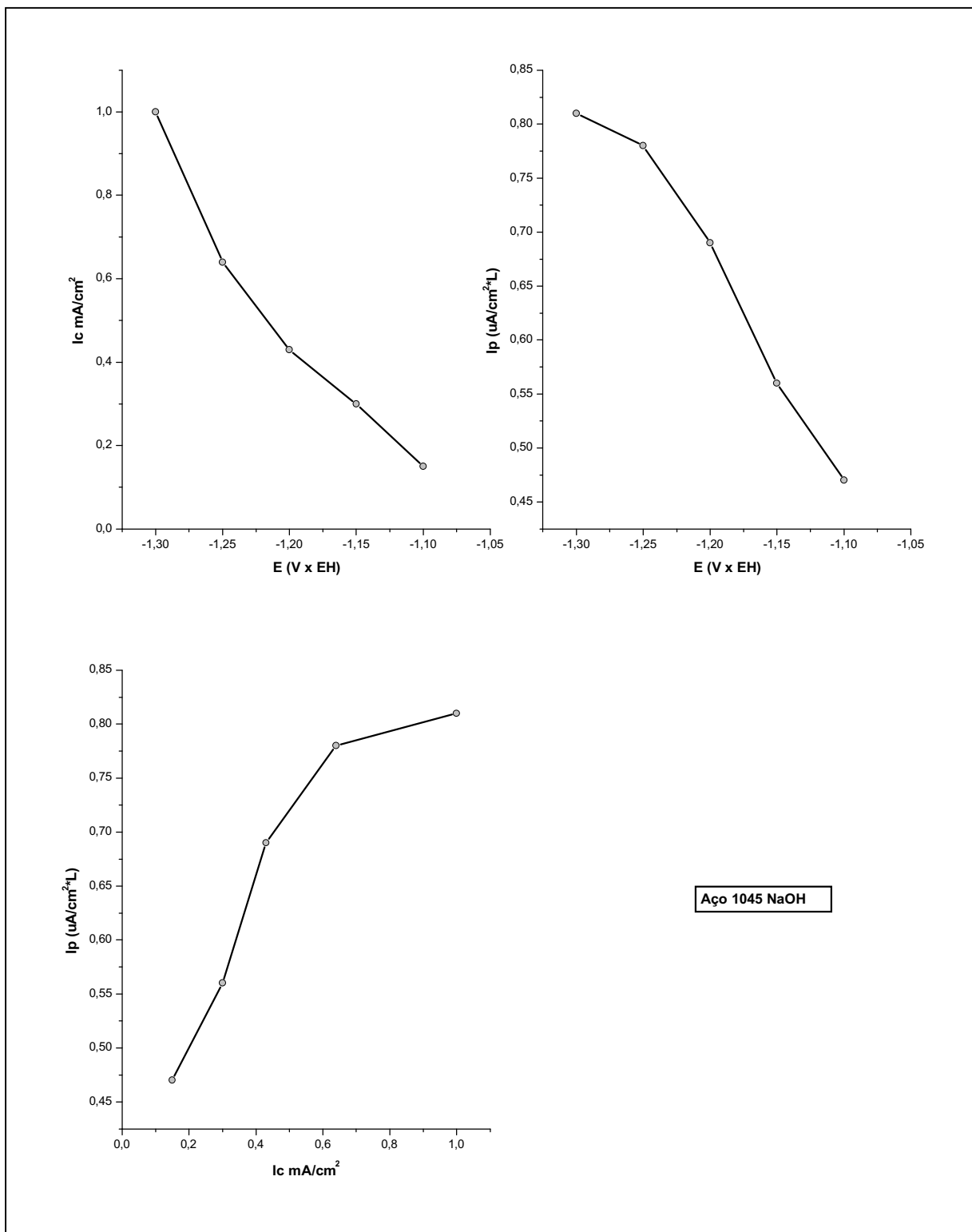
onde :

**m** é a inclinação da reta obtida do gráfico  $\log(i_p \times \text{sqr}(t)) \times t^{-1}$

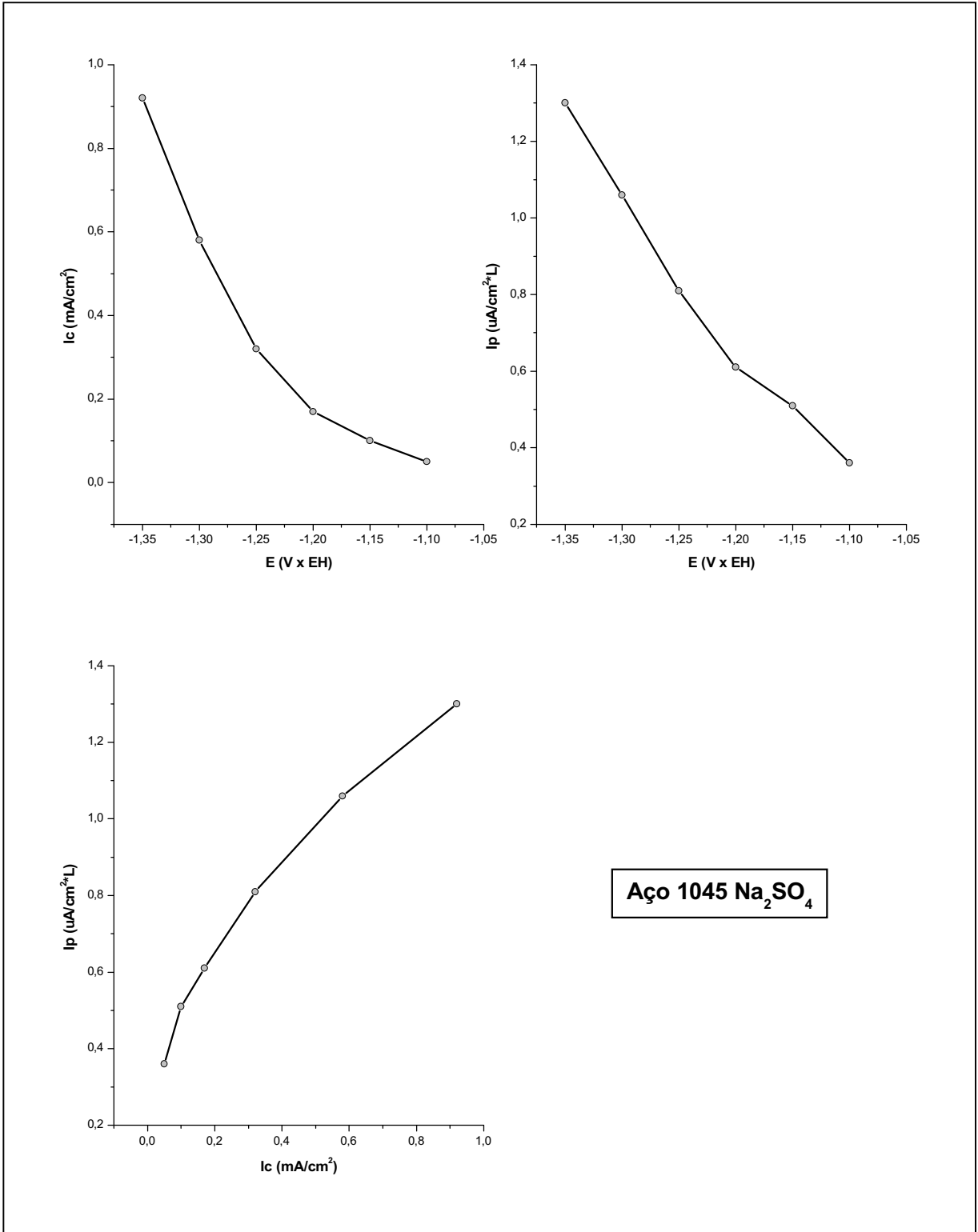
**e** é a espessura da amostra [cm]

**D** é o coeficiente de difusão

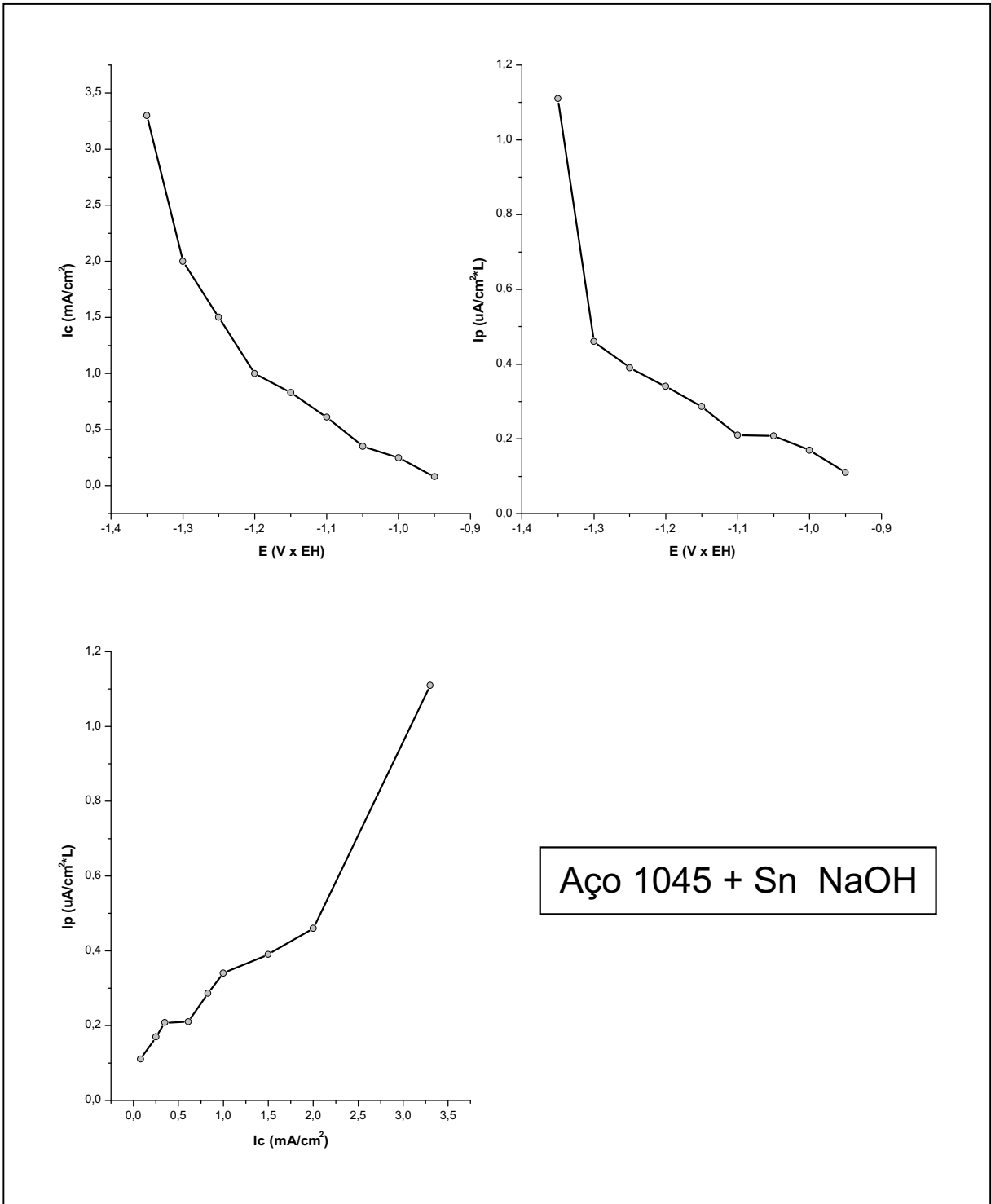
foram obtidos os valores do coeficiente de difusão D entre  $7,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{/s}$  e  $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{/s}$  que estão de acordo com os valores encontrados na bibliografia (  $D = 1,05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{/s}$  para aço baixo carbono recozido,  $D = 2,96 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{/s}$  para aço médio carbono recozido) [12] para aços baixo e médio carbono recozidos, e indica que a modificação superficial com Sn não causa sensíveis alterações no coeficiente de difusão efetivo de H, isto é, a camada de compostos de Sn criada na superfície do Fe não altera sensivelmente o fluxo de H através do metal.



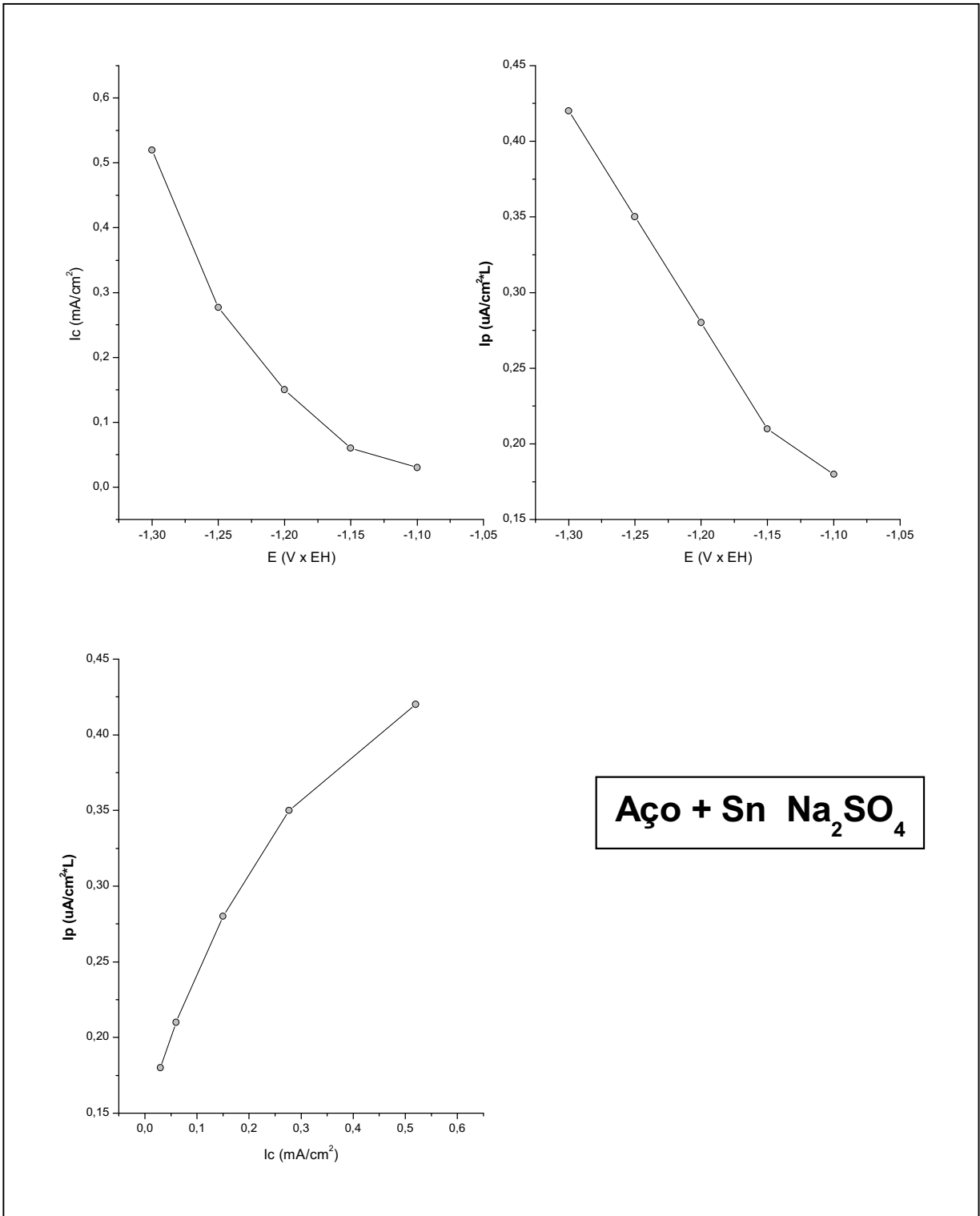
**Fig. 23** Gráficos  $i_c$  x  $E$ ,  $i_p$  x  $E$  e  $i_p$  x  $i_c$  para o aço 1045 em NaOH.



**Fig. 24** Gráficos  $i_c$  x  $E$ ,  $i_p$  x  $E$  e  $i_p$  x  $i_c$  para o aço 1045 em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Fig. 25** Gráficos  $i_c$  x  $E$ ,  $i_p$  x  $E$  e  $i_p$  x  $i_c$  para o aço 1045 modificado com Sn em NaOH.



**Fig. 26** Gráficos  $i_c \times E$ ,  $i_p \times E$  e  $i_p \times i_c$  para o aço 1045 modificado com Sn em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

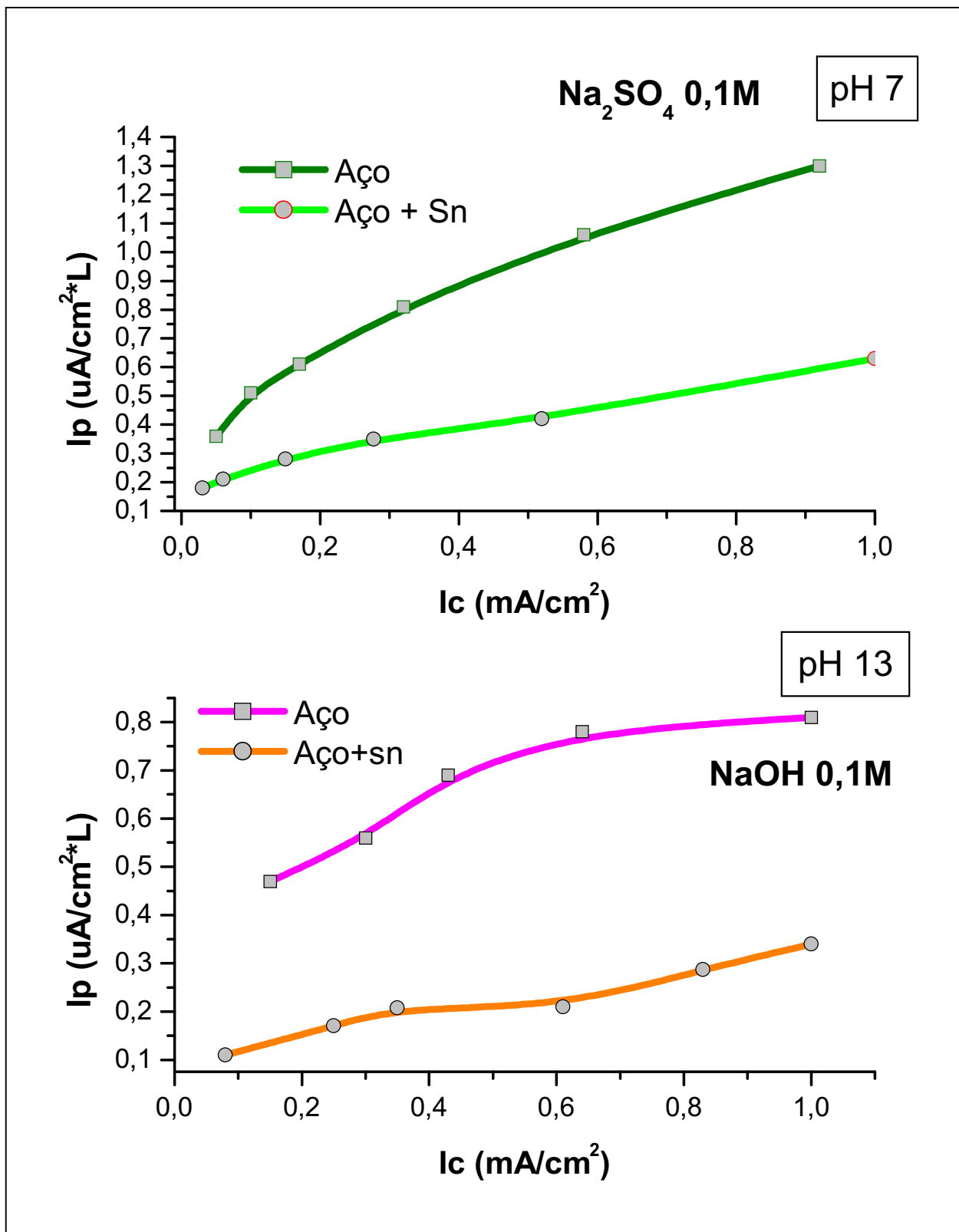


Fig. 27 Gráficos ip x ic em pH 7 e pH 13.

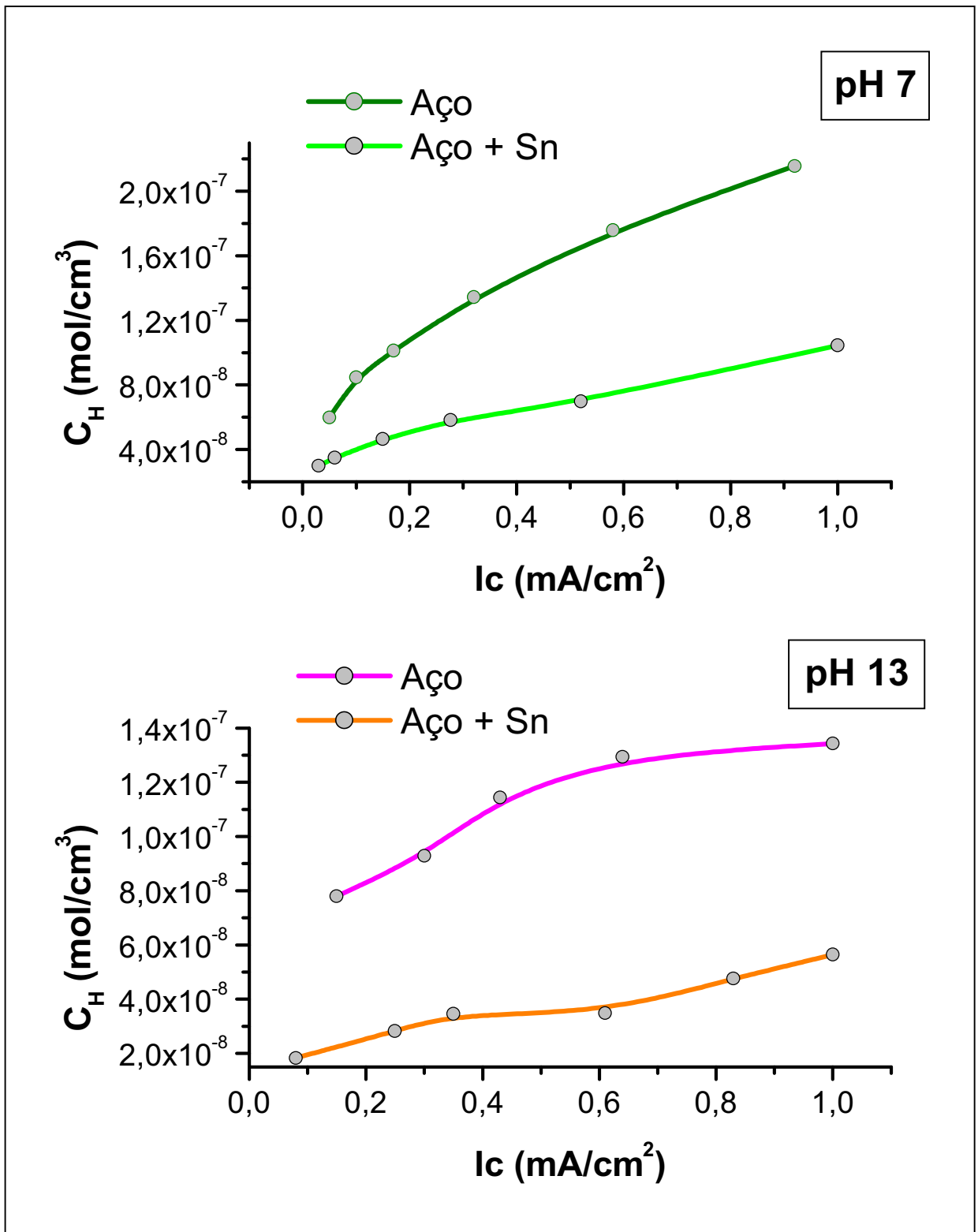
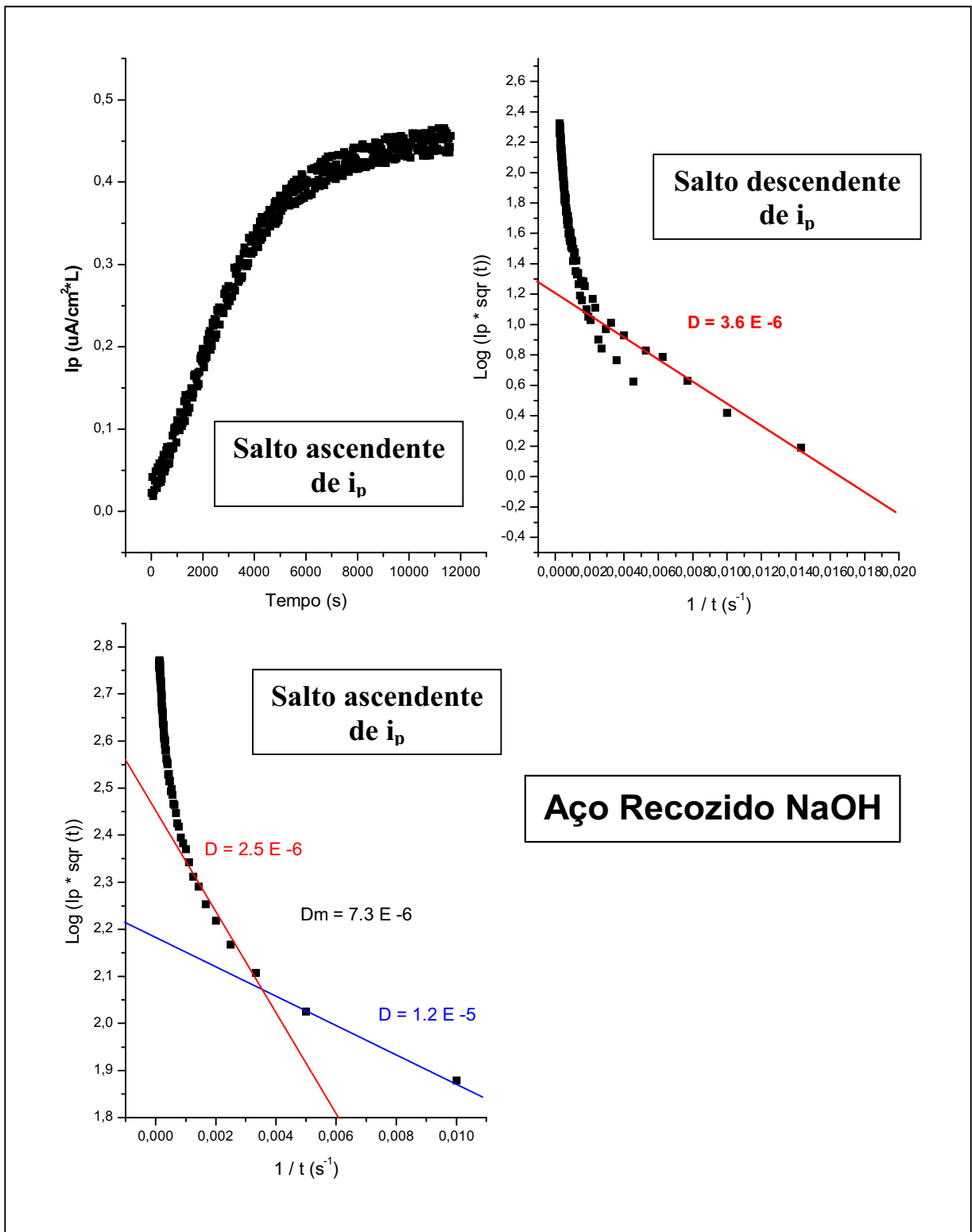
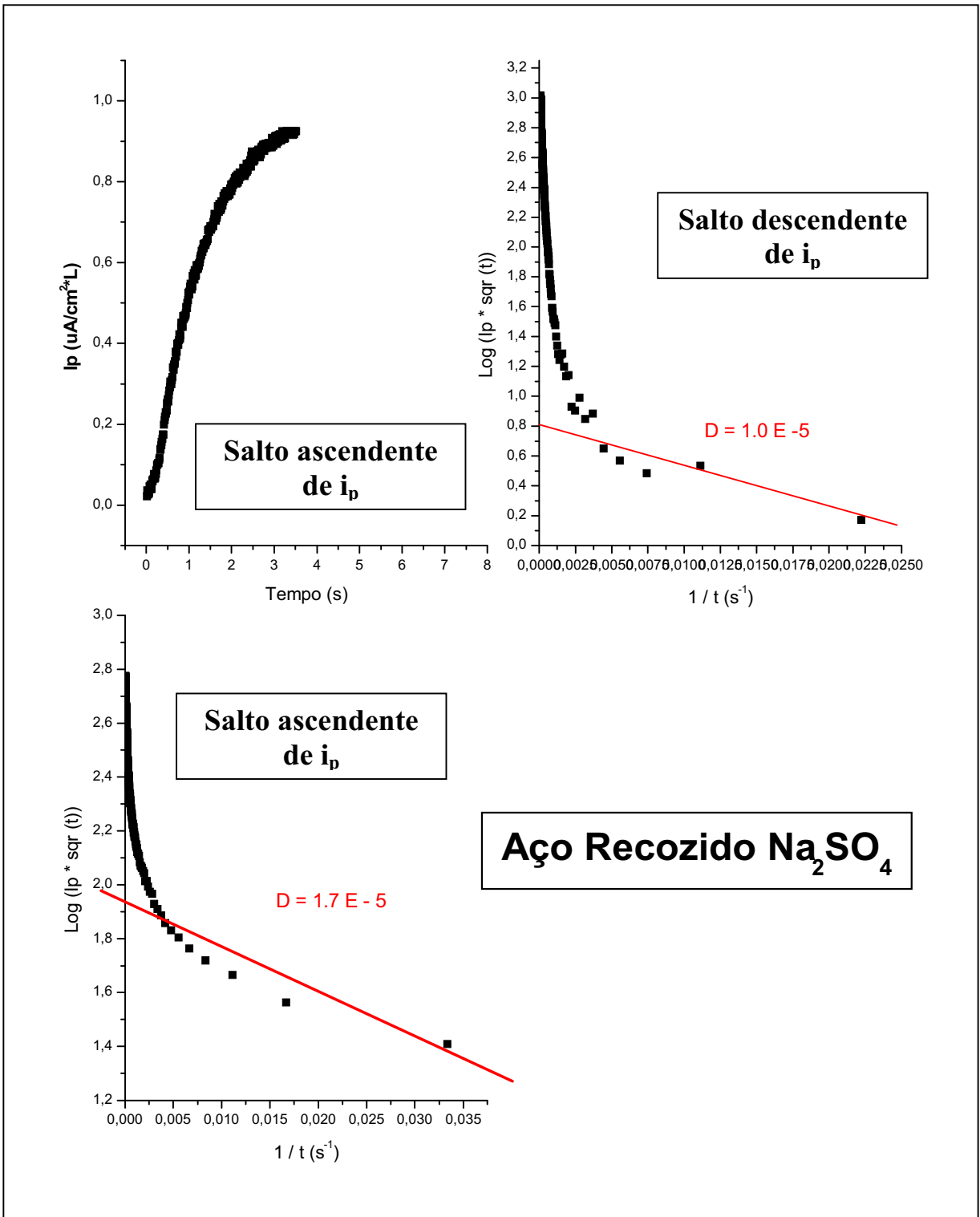


Fig. 28 Gráficos  $C_H$  x  $i_c$  em pH 7 e pH 13.

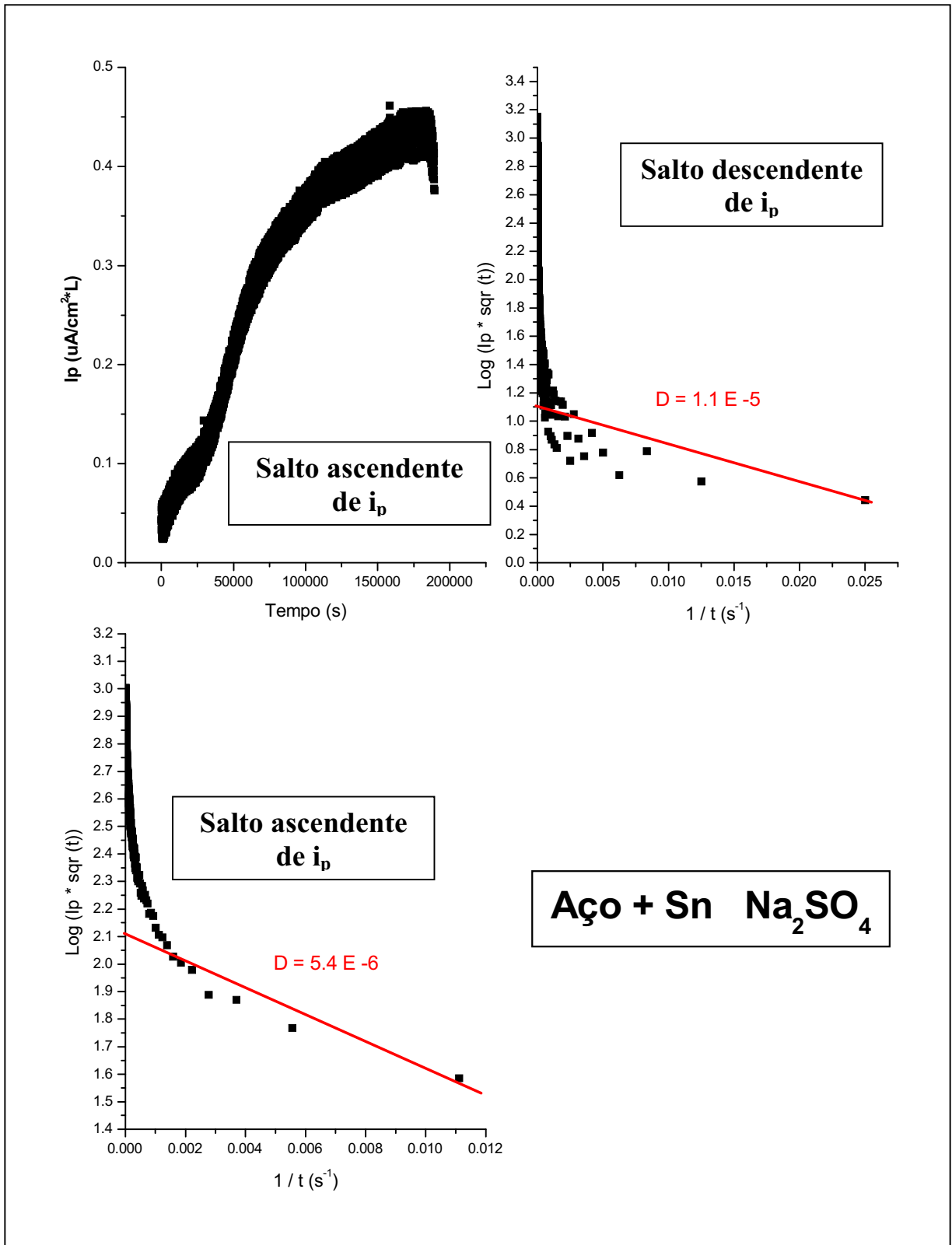


**Fig. 29** Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 recozido e em NaOH, obtidas a partir do gráfico  $\text{log}(i_p \cdot \text{sqr}(t)) \times 1/t$

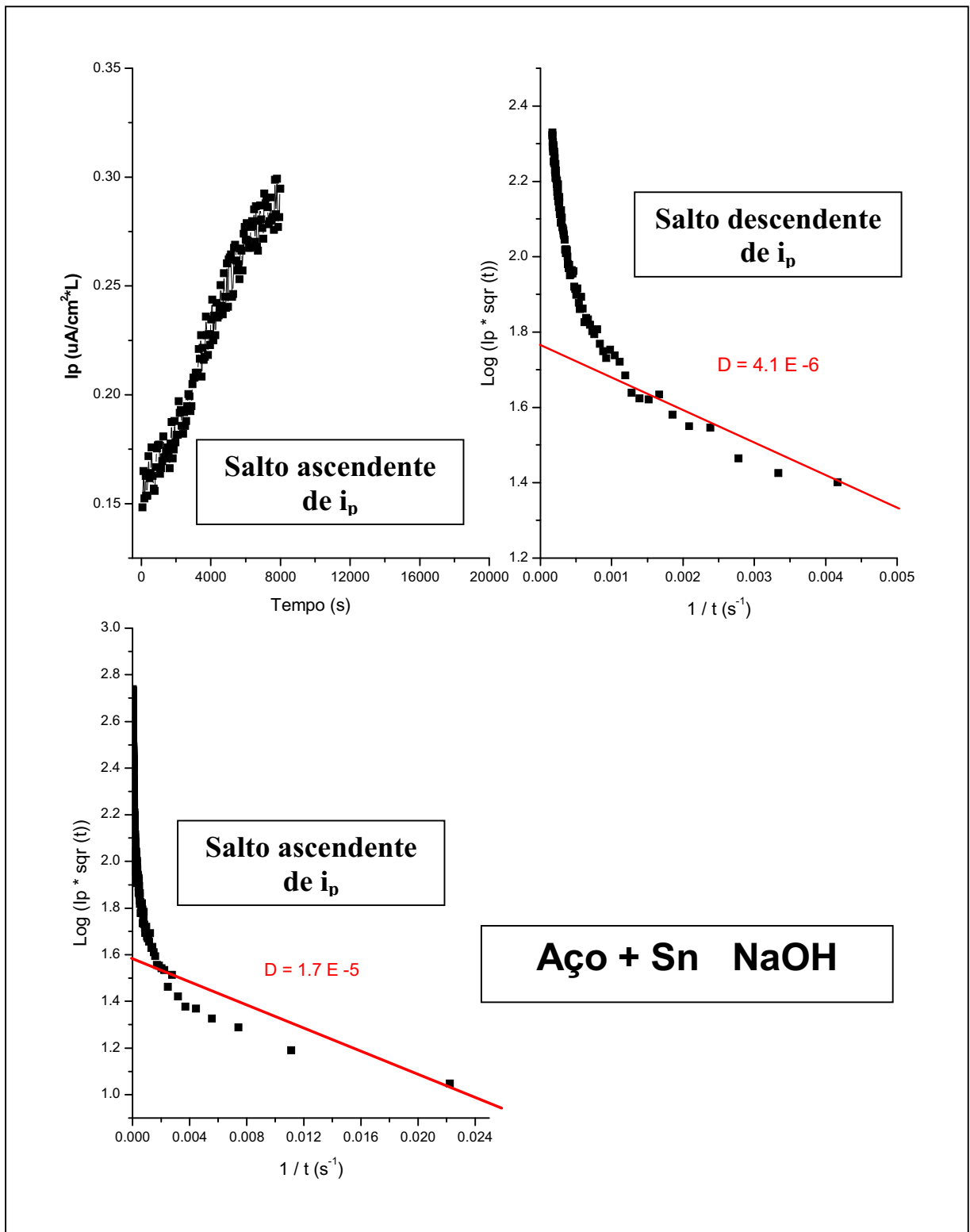




**Fig. 30** Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 recozido e em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtidas a partir do gráfico  $\text{log}(i_p \cdot \sqrt{t}) \times 1/t$



**Fig. 31** Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 modificado com Sn e em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtidas a partir do gráfico  $\text{log}(i_p * \text{sqr}(t)) \times 1/t$



**Fig. 32** Retas de coeficiente de difusão do H no aço 1045 modificado com Sn e em NaOH, obtidas a partir do gráfico  $\log(i_p \cdot \sqrt{t}) \times 1/t$

### 4.3 Ensaios de Voltametria

Foram realizados ensaios de voltametria potenciodinâmica, voltametria potencioestática e foram utilizados os valores de  $E$  versus  $i_c$  das medidas de permeação, sendo que estes valores são provenientes de ensaios em que o tempo para cada medida é relativamente grande, em torno de 8 horas, o que possibilita a remoção mais completa de camadas de óxido da superfície das amostras.

Na **fig. 33** estão apresentados, de forma sobreposta, os resultados dos ensaios de voltametria potenciodinâmica realizados com amostras de Sn, Aço e Aço + Sn.

Observou-se correntes catódicas na região entre -900mV e -1250mV maiores no aço puro do que no Sn e no aço modificado com Sn. Por outro lado, que nos dados provenientes dos ensaios de permeação (**fig. 36**) e nos testes potencioestáticos (**fig. 35**) nesta mesma faixa de potenciais, a  $I_c$  do aço modificado com Sn é maior que no aço puro. Esta diferença é possivelmente devido ao fato de haver uma camada de óxido na superfície do aço modificado com Sn e que não tenha tido tempo suficiente para se reduzir durante o ensaio potenciodinâmico, tendo limitado assim a passagem de corrente.

No Sn puro foi verificado o início da oxidação em -700mV (**fig. 33**) esperado para o pH13 segundo o diagrama de Pourbaix. Os picos de formação de óxido do Sn ocorreram em -580mV e -400mV. O pico de redução ocorreu no potencial de -1180mV. Foram observados picos de reação do ferro no aço puro em -350mV para oxidação e em -700mV para a redução. No aço modificado com Sn, o pico de oxidação do Fe ocorreu em -380mV e o de redução não pode ser observado no primeiro ciclo. Observa-se, ainda, para o aço modificado com Sn, no final do ciclo, um patamar de corrente no potencial de -1100 mV que é possivelmente a redução do Sn.

Na **fig. 34** é apresentado um gráfico de voltametria potenciodinâmica cíclica que foi utilizado para visualizar o crescimento e a diminuição dos picos de oxidação e redução. Estes picos foram numerados para facilitar a identificação durante a explicação.

Foi observado que a camada de Sn sobre o aço dissociou-se formando menos óxido a cada ciclo no potencial de -700mV e -500mV (picos 1 e 2). A respectiva redução, observada no pico que ocorreu no potencial de -1150mV (pico 5) também diminui com os ciclos, indicando com isso, que o Sn está se dissolvendo, demonstrando uma fraca tendência à passivação estável em pH13. Para o Fe, é observado um pico de oxidação crescente mas com diminuição da taxa de crescimento a cada ciclo (pico 3). O pico de redução está em -900mV (pico 4) e também cresce de forma desacelerada. O fato dos picos aumentarem mas

convergindo para uma corrente limite (em torno de  $7\text{mA}/\text{cm}^2$  para a oxidação e  $-6\text{mA}/\text{cm}^2$  para a redução) a cada ciclo indica a formação de óxido estável de ferro. É de se observar também que em pH 13 o Fe é mais nobre que o Sn.

Das curvas da **fig. 35** se obtiveram as inclinações de Tafel para as amostras de aço e aço modificado com Sn.

Foram encontrados os seguintes valores:

$$\text{aço} = 180\text{mV/década } i$$

$$\text{aço}+\text{Sn} = 120\text{mV/década } i$$

Na **fig. 35** e na **fig. 36**, para pH 13, observa-se, que os potenciais de redução de H para uma mesma densidade de corrente catódica são mais positivos na amostra de aço modificado com Sn, sendo necessário menor polarização para que a reação ocorra. Possivelmente isto seja consequência da promoção da reação de Heyrovsky, responsável pela diminuição da quantidade de hidrogênio superficial adsorvido.

As inclinações de Tafel medidas nas retas da **fig. 36** são as seguintes:

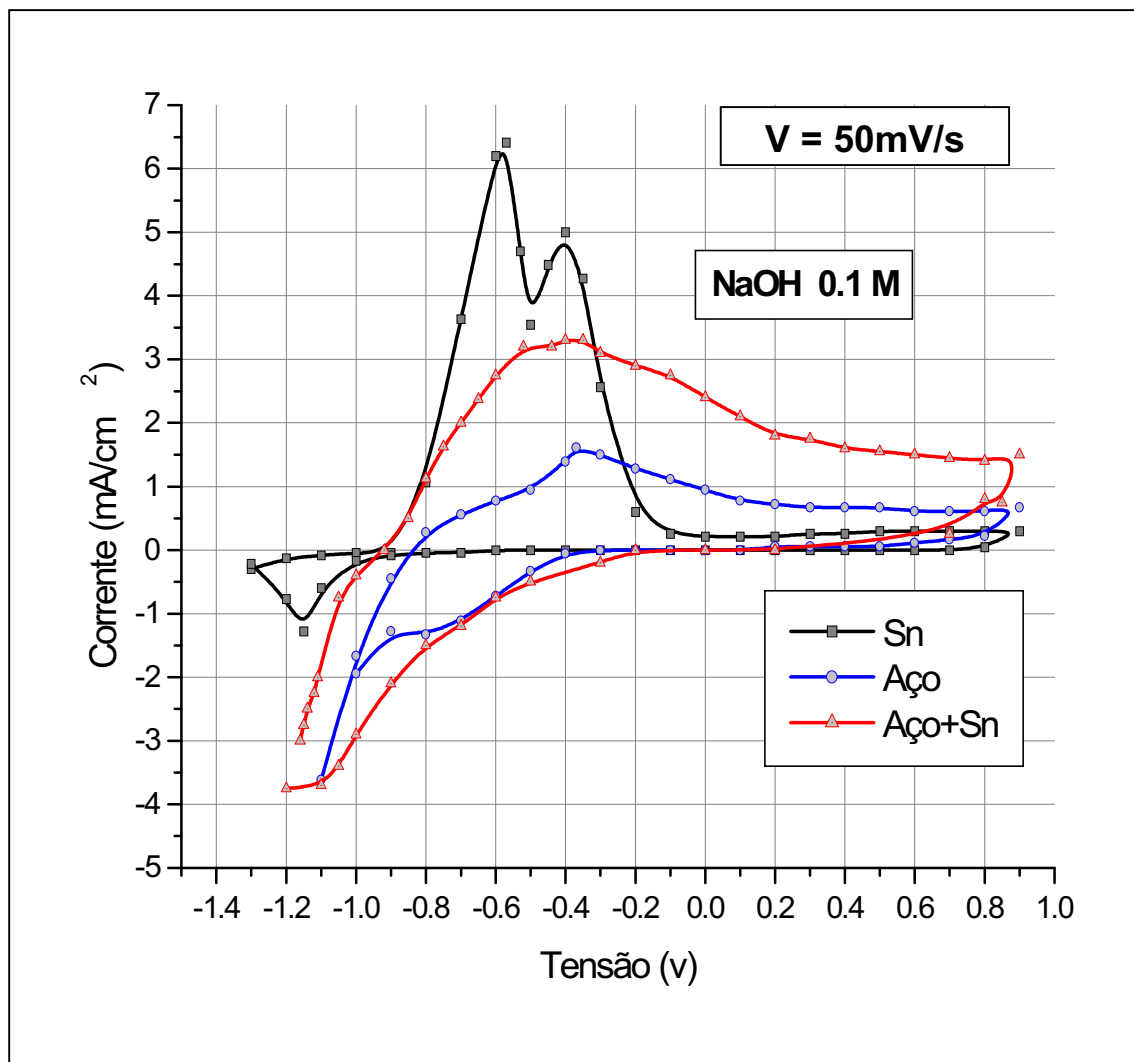
$$\text{aço pH13} \quad 225\text{mV/década } i$$

$$\text{aço}+\text{Sn pH13} \quad 210\text{mV/década } i$$

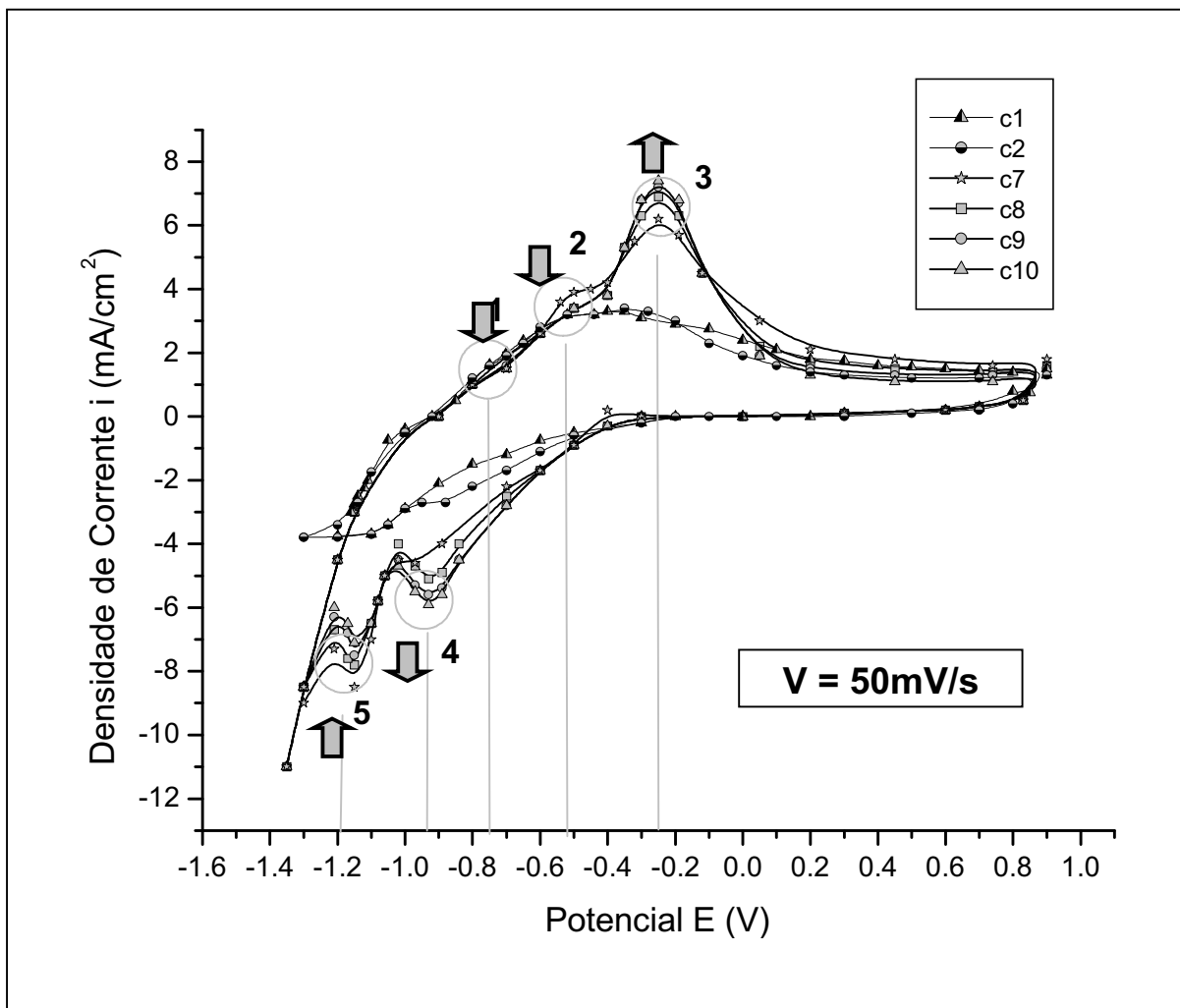
$$\text{aço pH 7} \quad 190\text{mV/década } i$$

$$\text{aço}+\text{Sn pH 7} \quad 150\text{mV/década } i$$

Observa-se destes dados e dos dados obtidos da **fig. 35** que as inclinações de Tafel do aço modificado com Sn tem valores menores que no aço, indicando que a HER sobre a superfície das amostras modificadas é mais favorecida a medida que a sobretensão aumenta, promovendo a diminuição de hidrogênio na superfície pela reação de Heyrovsky.



**Fig. 33** Curvas de varredura potenciodinâmica para o aço, Sn puro e aço tratado termicamente com Sn



**Fig. 34** Curva de varredura potenciodinâmica cíclica par o aço modificado com Sn.  
Na Fig. estão mostrados os ciclos 1,2, 7, 8, 9 e 10.

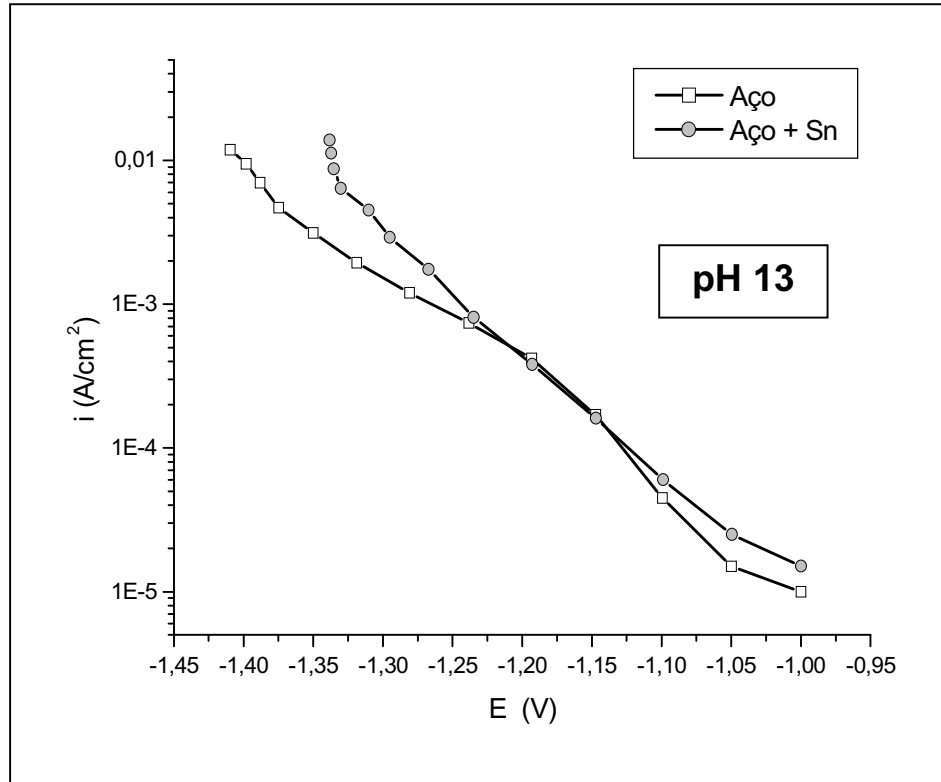


Fig. 35 Gráfico  $i_c$  (escala log) x E

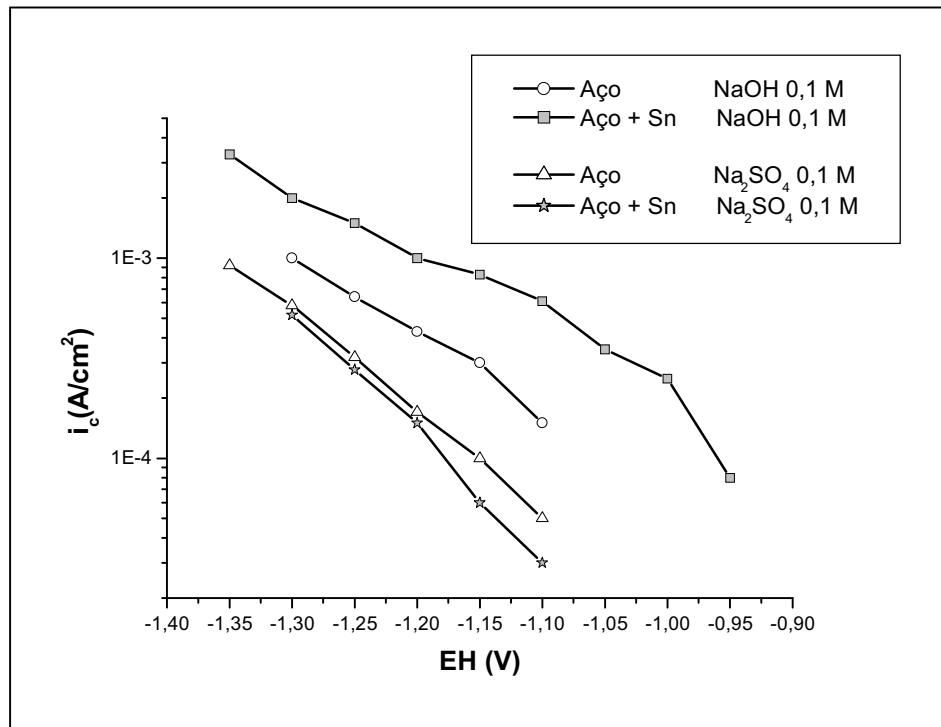


Fig. 36 Gráfico  $i_c$  (escala log) x E - Dados obtidos das medidas de permeação [29].



#### 4.4 Medidas de Impedância

Foram feitas simulações (**fig. 37**) utilizando o programa Equivalent Circuit [30] para ajuste de circuitos equivalentes com o circuito descrito na **fig. 38** e cuja notação é  $R(C(R(CR(RW))))$  obtido de um modelo adaptado da bibliografia [17] para a caso onde ocorre difusão de H durante a HER com a formação de hidrogênio adsorvido em etapa intermediária e que também pode ser utilizado para um modelamento com difusão direta de H sem etapa intermediária, mas se constata que esta interpretação ocorrerá somente nas situações em que se trabalhe com metais com forte tendência à formação de hidreto como é o caso do paládio e titânio.

Basicamente, o circuito faradaico tem um capacitor que equivale à reação de adsorção, uma resistência para simular a reação de recombinação do hidrogênio e um componente de Warburg acoplado a uma resistência em série para modelar a absorção do hidrogênio para o interior do metal.

Após comparação das simulações em computador com medidas no potencial de -1000mV em pH 13, constatou-se que para o referido modelo, o componente de Warburg (difusão) apresentava um erro de 202,9% para o diagrama de Nyquist do aço modificado com Sn, enquanto que para o aço puro o erro foi de 9,92%. Isto indica uma diferença de mecanismo de HER e absorção de H entre o aço puro e o aço modificado superficialmente com Sn.

Nos diagramas de Bode das **figs. 39 e 40**, foram comparadas as capacitâncias da dupla camada no aço e no aço modificado com Sn na faixa de potenciais de -850mV a -1150mV em medidas realizadas em pH 13. Na intercessão da reta vertical na frequência de 0,16Hz com a curva do módulo da impedância, é obtido o inverso da  $C_{DL}$ .

Para o aço modificado com Sn foram encontrados valores da ordem de 8 vezes a capacitância do aço, indicando que a amostra de Aço-Sn possui uma área superficial maior, devido a uma rugosidade possivelmente originada pelas imperfeições microscópicas que o processo de eletrodeposição de Sn, seguido de tratamento térmico, tenha causado no aço. Na tabela 2 estão relacionados os valores de capacitância das amostras de aço e aço modificado com Sn nos potenciais de -850mV a -1150mV.

<b>potencial eh (mv)</b>	<b>Capacitância aço (F)</b>	<b>Capacitância aço + Sn (F)</b>
<b>-850</b>	<b>8,3E-4</b>	<b>2,86E-3</b>
<b>-950</b>	<b>1,39E-3</b>	<b>9,09E-3</b>
<b>-1050</b>	<b>1,54E-3</b>	<b>1,67E-2</b>
<b>-1150</b>	<b>5,0E-3</b>	<b>4,0E-2</b>

**TABELA 3** Valores de capacitância de dupla camada para aço e aço modificado com Sn.

A Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (**fig. 41**) ilustra as condições de superfície de uma amostra de aço após a modificação superficial com a referida técnica de eletrodeposição e tratamento térmico, demonstrando a rugosidade referente aos valores de capacitância mais elevados do aço modificado com Sn com relação ao aço puro.

Esta rugosidade é devida a defeitos na camada superficial e à porosidade característica da eletrodeposição do filme de Sn.

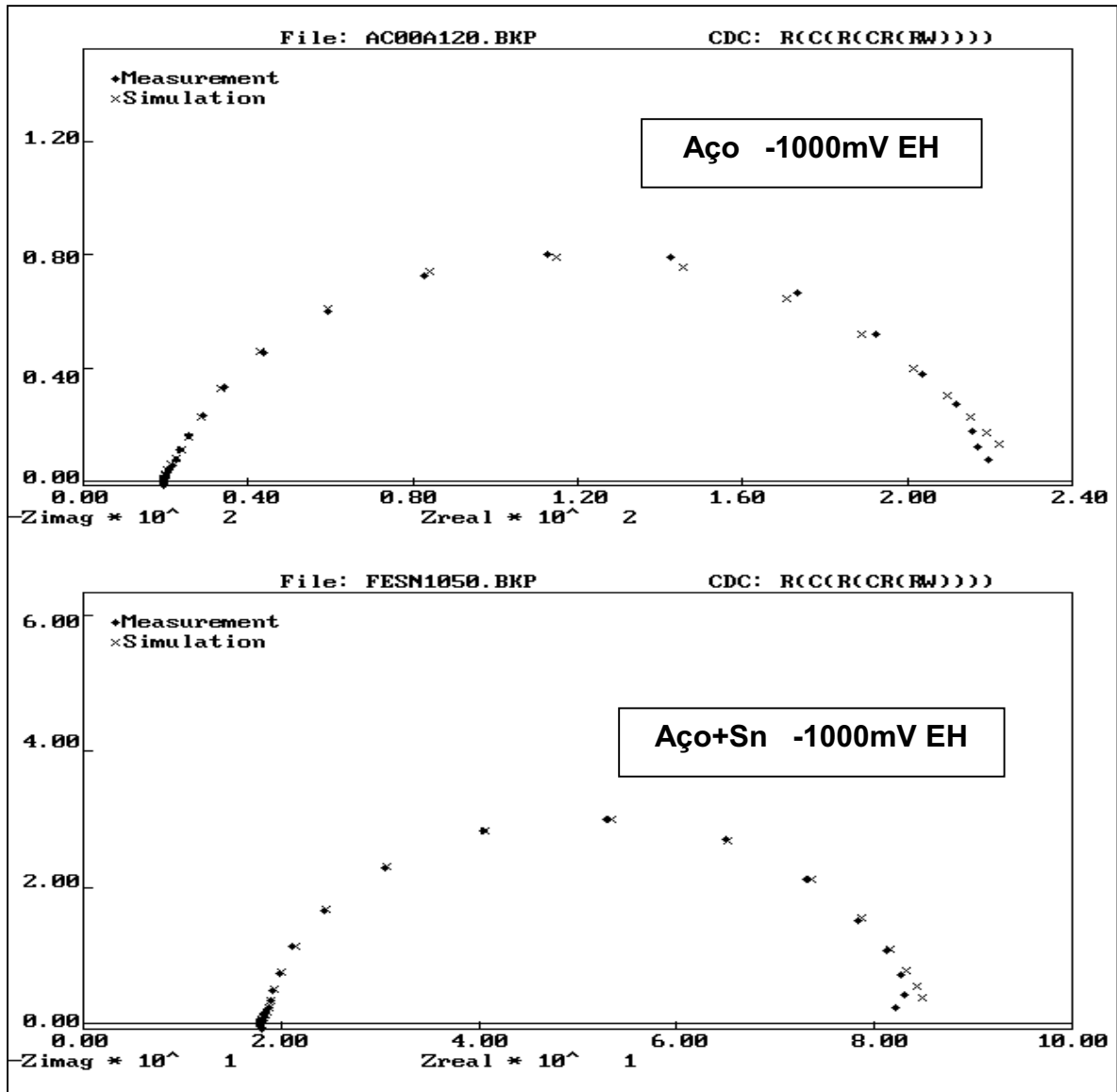


Fig. 37 Simulações em computador com circuito equivalente

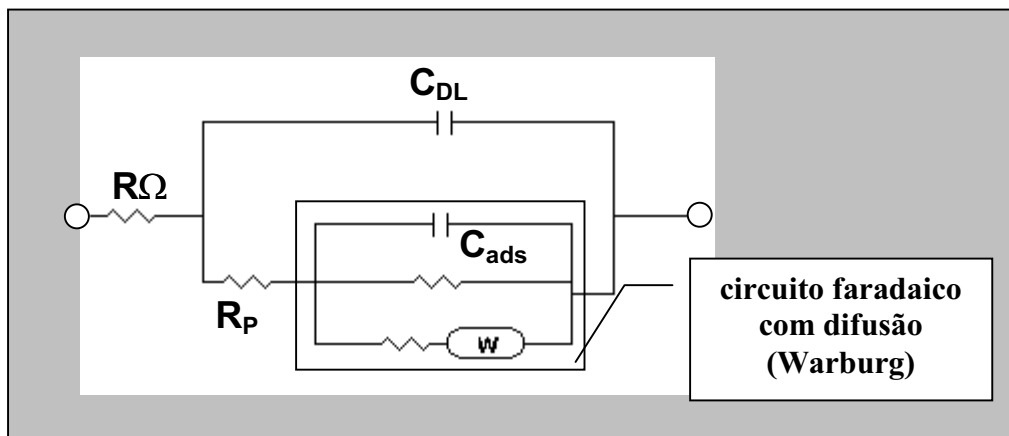
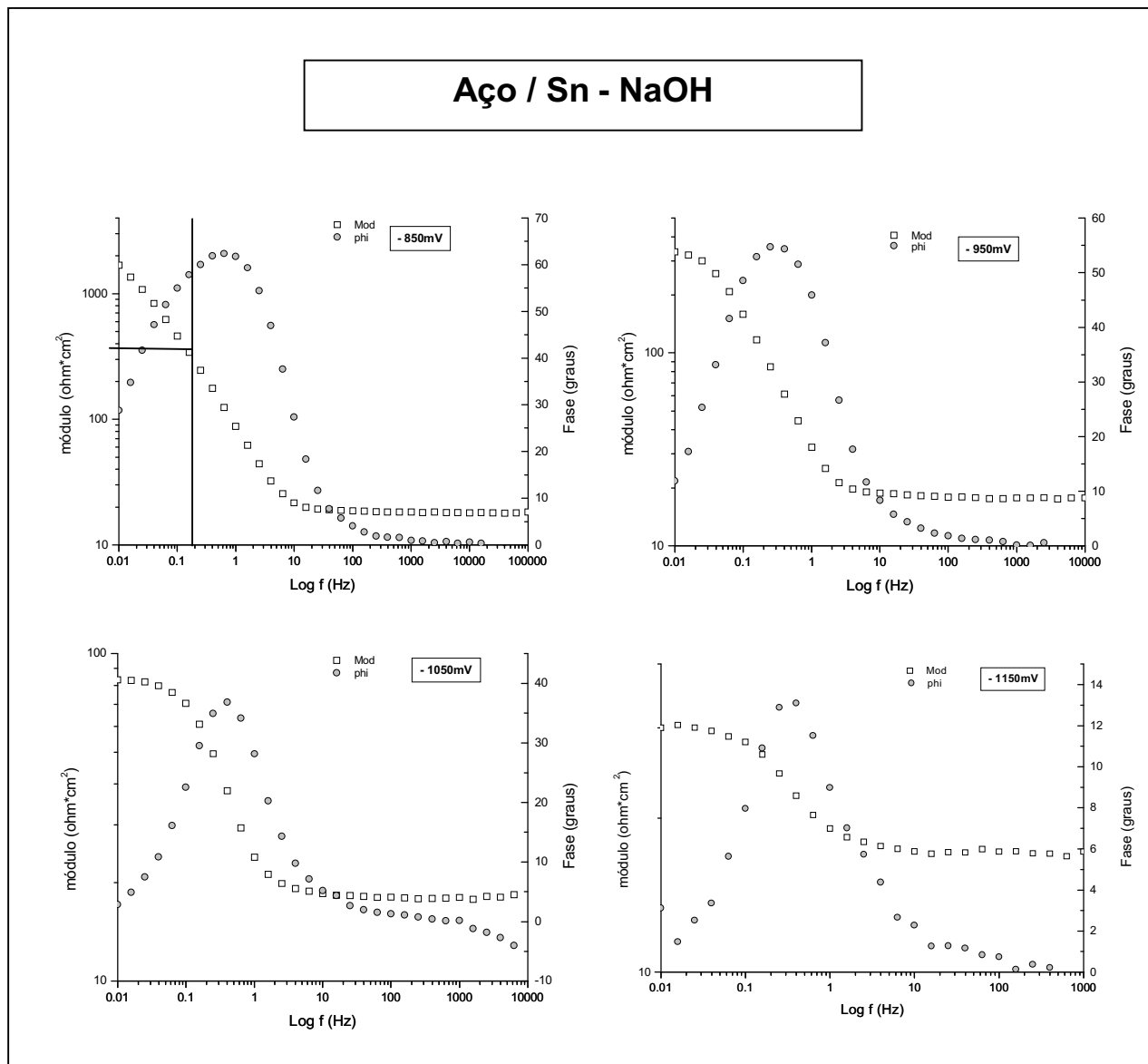


Fig. 38 Circuito Equivalente



**Fig. 39** Digramas de Bode em NaOH para o aço modificado com Sn [29]

# Aço1045 - NaOH

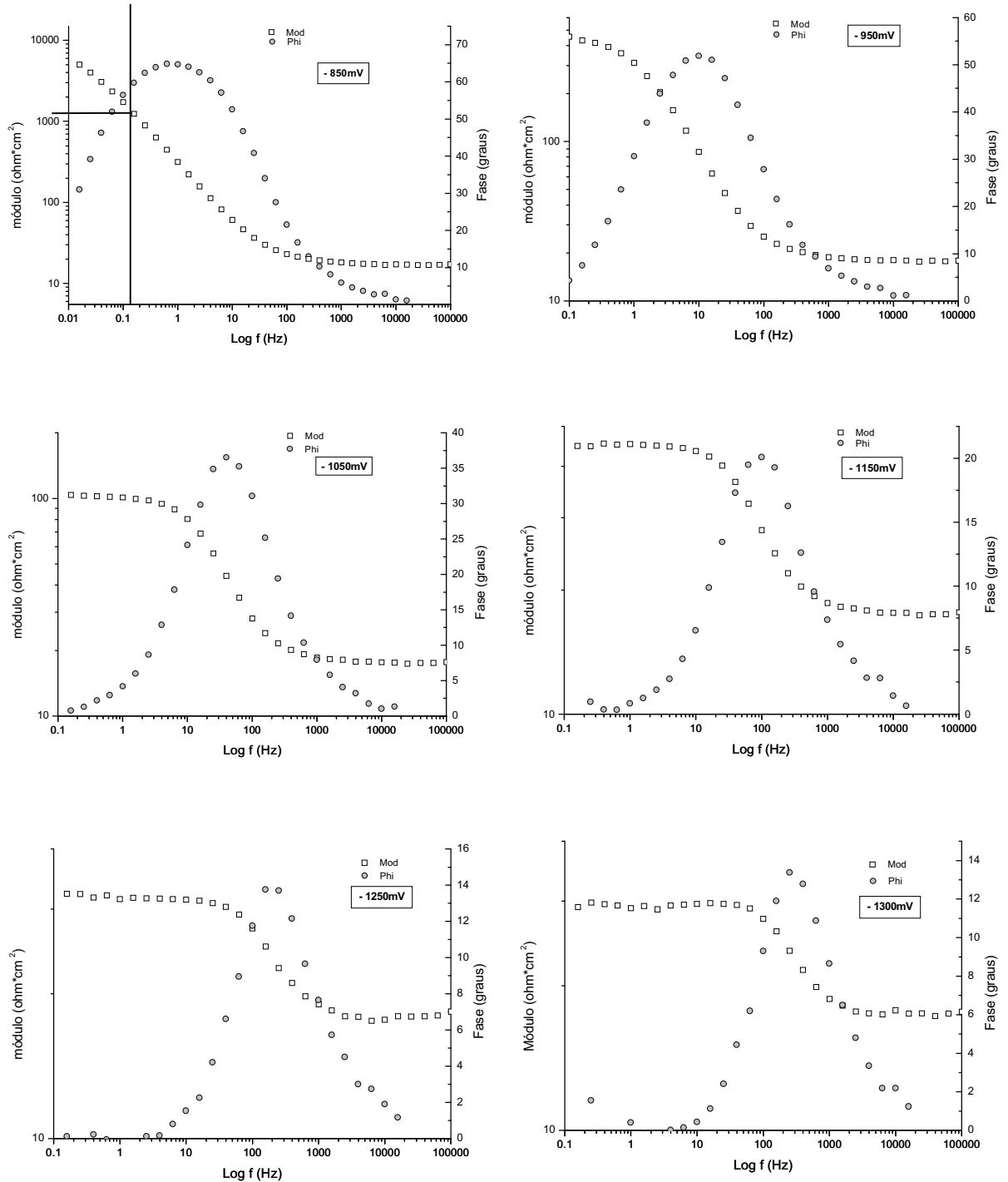
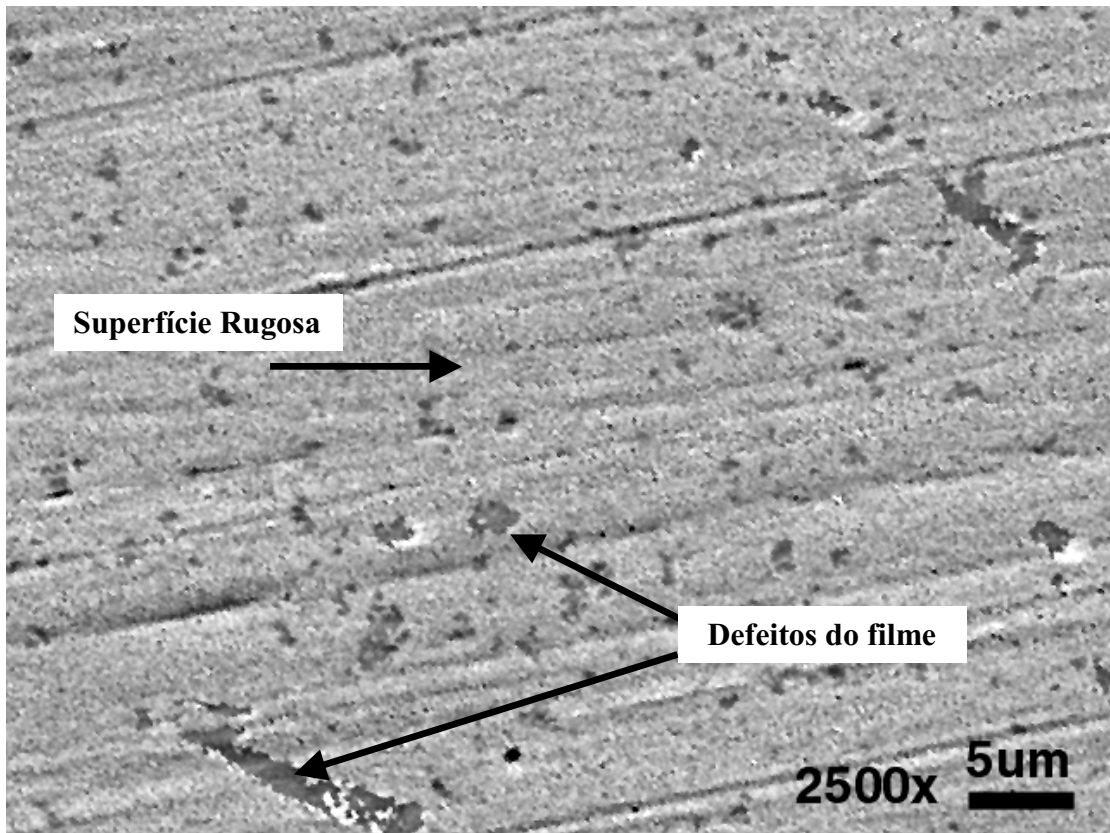


Fig. 40 Digramas de Bode em NaOH para o aço 1045 recozido.



**Fig. 41** Imagem em MEV (backscattering) de amostra de aço modificada com Sn.

## 5 Conclusões

1) A técnica de eletrodeposição e tratamento térmico a vácuo se mostrou eficaz em criar modificações superficiais no aço com o uso de Sn.

2) O processo de modificação superficial através da eletrodeposição de Sn com posterior tratamento térmico mostrou-se efetivo na diminuição da presença de hidrogênio no aço 1045, sendo um possível método aplicável na produção industrial onde se deseje evitar a fragilização de aços devido ao hidrogênio.

3) As modificações superficiais causadas pela adição de Sn eletrodepositado e tratado termicamente sobre o aço, diminuem a absorção de hidrogênio neste metal. Este efeito foi constatado tanto em meio alcalino (pH 13) com redução de até 50% na concentração de hidrogênio e em meio neutro (pH 7) - redução de até 60% na concentração de hidrogênio no aço.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAESCHE, H; MAIER, H.J. Hydrogen effects on material behavior: Neville R. Moody and Anthony W. Thompson. **Aspects of hydrogen effects on fracture processes in low alloy steel**. The minerals, metals & materials society, p.736 (1990).
2. 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, vol.127, n.8, p.1688-1693, (1980).
3. LUU, W.C; KUO, H. S; WU, J.K. **Hydrogen Permeation through Nickel-Plated Steels**. Corrosion science, vol39, n.6, p.1051-1059, (1997).
4. COELHO, M.V.F. **Estudo 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).
5. TRASSATI, S. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering: H. Gerischer, C.W. Tobias. **Electrocatalysis of hydrogen evolution: Progress in cathode activation**. New York, vol.2, p.1-85, (1993).
6. DAFFT, E.G; BOHNENKAMP, K; ENGELL, H.J. **Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization**. Corrosion Science, vol.19, p.591-612, (1979).
7. VETTER, K.J. **Electrochemical kinetics**. Theoretical and experimental aspects. Academic press, London, (1967).
8. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, V1**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo. (1993).
9. 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 Eng. Metalúrgica, Minas e Materiais - PPGEM - UFRGS, (1986).

10. DEVANATHAN, M.A.V; STACHURSKY,Z. **The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium**. Proc. R. Soc. London, 270A, p.90-102, (1962).
11. BOCKRIS, J. O'M; McBreen, J; Nanis, L. **The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into  $\alpha$ -iron**. Journal of the Electrochemical Society, 112, p.1025-1031. (1965).
12. LUU, W.C; WU, J.K. **The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels**. Corrosion Science, Vol.38, n.2, p.239-245. (1996).
13. CASANOVA, T; Soto F; Eyraud M; Crousier J. **Hydrogen absorption during zinc plating on steel**. Corrosion Science, Vol.39, p.529-537. (1997).
14. NOGA, V. J; GONÇALVES, R. S; DICK, L. F. P. **Influência do álcool propargílico na reação de redução de hidrogênio no ferro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>**. Sociedade Brasileira de Química, vol. 3, EQ-107. (2000).
15. CHU, W.K; MAYER. S.M; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry**. Academic Press, New York, (1978).
16. EG&G. Princeton Applied Research. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Application note AC-1.
17. GABRIELLI, C. **Identification of electrochemical processes by frequency response analysis**. Technical report number 004/83. Centre national de la recherche scientifique. Paris. (1984).
18. CHAM, L; PYUN, S. **Theoretical approach to faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode**. Electrochimica Acta, Vol.38, n.18, p 2645-2652, (1993).

19. YANG, T; PYUN, S. **Hydrogen absorption and diffusion into and in palladium: ac impedance analysis under impermeable boundary conditions.** *Electrochimica Acta*, Vol.41, n.6, p.843-848.(1996).
20. HARRINGTON, D. A.; CONWAY, B. E. **ac Impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates - I. Kinetic theory.** *Electrochimica Acta*, Vol.32, n.12, p.1703-1712. (1987).
21. LOWENHEIM, FREDERICK A. **Modern Electroplating.** The Electrochemical Society, inc. p. 401-412. 1973.
22. DIONISIO, P. H; SCHERER, C; TEIXEIRA, S.R; BAUMVOL, I.J.R. Elsevier Science Publishers B.V. **Direct ion Implantation and radiation enhanced diffusion of tin into iron.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* (1986).
23. MANOLATOS, P; JEROME, M; DURET-THUAL, C; LE COZE, J. **The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part 1: Interpretation difficulties.** *Corrosion Science*, Vol.37, n.11, p.1773-1783, (1995).
24. DRIVER, R. **Electrodeposition of palladium on iron and steels for eletrochemical hydrogen permeation studies.** *Journal of the electrochemical society*, vol.128, n.11, p.2367-2369, (1981).
25. POURBAIX, M. **Atlas D'Equilibries Électrochimiques.** Grutier Villars C, Paris, p.476-484, (1980).
26. Rutherford Backscattering Data Analysis, Plotting and Simulation Package. **Rump.** Computer Graphic Service. (1985-1999).
27. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook.** 8.ed. Metals Park, Ohio, (1973).
28. SAKAMOTO, Y. 7 MANTANI, T. **Effect of quenching and tempering on diffusion of hydrogen in carbon steel.** *Trans. JIM*, 17: 743-8, 1976.

29. DICK, L. F. P.; LISBOA, M. B; CASTRO, E. B. **An eletrochemical impedance study of hydrogen evolution and absorption on Sn modified steel electrodes.** 5<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Trento, Itália. 2001.
30. BOUCKAMP, B.A. AC immittance analysis system. **Equivalent Circuit.** Faculty of Chemical Technology University of Twente, Netherlands.(1989).