

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

**Estudo da Absorção de Hidrogênio em Superfícies de Ferro  
Modificadas pela Implantação Iônica de Estanho.**

*Marcus Vinicius Farret Coelho*

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

**Estudo da Absorção de Hidrogênio em Superfícies de Ferro  
Modificadas pela Implantação Iônica de Estanho**

*Marcus Vinicius Farret Coelho*  
*Engenheiro Químico*

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-RS

- 1998 -

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a 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<sup>o</sup>.Dr.Luis Frederico Pinheiro Dick  
UFRGS

Banca Examinadora:

Prof<sup>o</sup> Dr. Marcos José Hoffmann Senna  
Doutor em Engenharia  
Instituto de Química - PUCRS

Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Emílio Valadão de Miranda  
Doutor em Engenharia  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais - COPPE-UFRJ

Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner  
Doutor em Física  
Departamento de Física - UFRGS

Prof<sup>o</sup>.Dr.Luis Frederico Pinheiro Dick  
Coordenador do PPGEM

À Ana Paula Rivelli Dian  
pela cumplicidade, carinho e apoio.

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos, amizade e pela oportunidade da realização deste trabalho;

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Paulo Fernando Papalaeo Fichtner pela colaboração nos ensinamentos sobre Implantação lônica e RBS;

Ao Instituto de Física da UFRGS pelas implantações e ensaios de RBS;

Aos amigos do LPFH pela amizade, auxílio e companheirismo;

Aos colegas do LAPEC pela amizade;

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;

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

## SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS.....	IX
RELAÇÃO DE TABELAS.....	XI
SIMBOLOGIA.....	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Mecanismos de reação do hidrogênio.....	19
2.2. Concentração de hidrogênio atômico adsorvido sobre a superfície.....	22
2.3. A influência de um elemento implantado na reação de desprendimento de hidrogênio.....	24
2.4. Permeação de hidrogênio.....	25
2.4.1. Técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio no ferro.....	25
2.4.2. Difusão do hidrogênio.....	26
2.5. Fragilização pelo hidrogênio.....	27
2.6. Implantação iônica.....	28
2.6.1. Princípios básicos.....	28
2.6.2. Mecanismos de perda de energia.....	31
2.6.3. Distribuição dos íons implantados.....	32
2.6.3.1. Alcance dos íons implantados.....	32
2.6.3.2. Danos gerados pelos íons implantados.....	34
2.6.3.3. Programa de simulação TRIM - Método Monte Carlo.....	34
2.7. Técnica de análise → Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford- RBS.....	35
2.7.1. Princípios básicos.....	35
2.7.2. Fator cinemático $\Rightarrow K$ .....	36
2.7.3. Seção de poder freamento $\Rightarrow \epsilon$ .....	37
2.7.3.1. Relação energia - profundidade.....	38

2.7.4.	Seção de choque para espalhamento $\Rightarrow \sigma$ .....	41
2.7.5.	Determinação da relação de concentração.....	42
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>44</b>
3.1.	Materiais.....	44
3.1.1.	Testes eletroquímicos.....	44
3.1.2.	Implantação iônica e RBS.....	44
3.2.	Métodos.....	45
3.2.1.	Preparação das amostras.....	45
3.2.2.	Seleção do elemento a ser implantado.....	46
3.2.3.	Escolha da energia de implantação.....	47
3.2.4.	Eletrodeposição de paládio.....	47
3.2.5.	Permeação de hidrogênio.....	48
3.2.5.1.	Técnica de permeação de hidrogênio.....	48
3.2.5.2.	Densidade de corrente de fundo.....	51
3.2.5.3.	Ensaio de permeação.....	51
3.2.5.4.	Cálculo da densidade de corrente de permeação.....	52
3.2.5.5.	Cálculo da permeabilidade e da concentração de hidrogênio.....	53
3.3.	Ensaio galvanostáticos.....	55
<b>4.</b>	<b>DISCUSSÃO E RESULTADOS</b> .....	<b>57</b>
4.1.	Implantação de estanho.....	57
4.2.	Análise pela técnica de RBS.....	58
4.2.1.	Espectro Contagens <i>versus</i> Canal.....	58
4.2.2.	Espectros Contagens <i>versus</i> Energia.....	59
4.2.3.	Cálculo da concentração de estanho.....	62
4.2.4.	Perfis de concentração de estanho.....	67
4.2.5.	Valores da concentração de estanho.....	69
4.3.	Permeação de hidrogênio.....	70
4.3.1.	Transiente inicial.....	71
4.3.2.	Densidade de corrente de permeação <i>versus</i> densidade de corrente catódica aplicada - $i_p$ <i>versus</i> $i_c$ .....	72
4.3.2.1.	Ensaio de permeação em pH 7,0.....	72
4.3.2.2.	Ensaio de permeação em pH 13,0.....	73
4.3.3.	Cálculo das permeabilidades e das concentrações de hidrogênio.....	74

4.3.4	Avaliação do erro no valor de $C_H$ calculado.....	77
4.3.4.1	A influência do coeficiente de difusão do hidrogênio na camada implantada.....	77
4.3.4.2	A influência da incerteza no valor da espessura.....	78
4.3.4.3	A influência da incerteza no valor da densidade de corrente de permeação, $i_p$ .....	79
4.3.4.4	A influência da incerteza no coeficiente de difusão do hidrogênio, $D$ .....	79
4.3.5	Concentração de hidrogênio ( $C_H$ ) <i>versus</i> densidade de corrente catódica ( $i_c$ ).....	80
4.4.	Ensaio galvanostáticos.....	83
4.4.1	Amperogramas $\log  i_c $ <i>versus</i> potencial catódico $E$ .....	83
4.4.2	Espectros de RBS (pH 7,0).....	84
4.4.3	Espectros de RBS (pH 13,0).....	86
4.5	A influência do estanho na solubilidade do hidrogênio no ferro.....	89
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	93
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	94
7.	<b>SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS</b> .....	100
8.	<b>APÊNDICE A</b> .....	101

## RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG. 1.	Densidade de corrente de troca em função da energia de adsorção M-H [2] .....	17
FIG. 2.	Representação das reações de hidrogênio ( <b>a1</b> , <b>a2</b> e <b>a3</b> ) sobre uma superfície metálica durante o ensaio de permeação.....	20
FIG. 3.	Processos básicos de modificação do material [32].....	30
FIG. 4.	Processos de interação entre íon-sólido [32].....	31
FIG. 5.	Esquema do sistema de espectroscopia por retroespalhamento [44].....	36
FIG. 6.	Esquema do processo de entrada e saída do feixe iônico [44].....	40
FIG. 7.	Diagrama de fases Sn-Fe [47].....	46
FIG. 8.	Desenho da célula de permeação eletroquímica [17].....	50
FIG. 9.	Representa a produção e a difusão do hidrogênio através da membrana na célula de permeação, conforme a 1ª lei de Fick [17].....	54
FIG. 10.	Célula eletroquímica para os ensaios galvanostáticos.....	56
FIG. 11.	Coeficiente de sputtering em função da energia de implantação. Resultado da simulação realizada com o programa TRIM.....	57
FIG. 12.	Espectro mostra o número de contagens de íons de estanho retroespalhados e detectados pelos canais do detector.....	59
FIG. 13.	Curva contagens versus energia ( $E_1$ ) da amostra de ferro não-implantada e a borda (ou a posição de superfície) do ferro.....	60
FIG. 14.	Representação dos espectros de RBS mostrando a posição de superfície do ferro e do estanho.....	62
FIG. 15.	Esquema dos parâmetros de análise de RBS.....	63
FIG. 16.	Curvas de concentração de estanho (%Sn) versus a profundidade (x) dos íons de estanho no interior da amostra de ferro. a) $5 \times 10^{15}$ (at.Sn/cm <sup>2</sup> ), b) $10^{16}$ (at.Sn/cm <sup>2</sup> ), c) $2 \times 10^{16}$ (at.Sn/cm <sup>2</sup> ), d) $3 \times 10^{16}$ (at.Sn/cm <sup>2</sup> ).....	68
FIG. 17.	Gráfico que representa uma relação linear de concentração máxima (no pico) e a concentração na superfície (%at.Sn) versus a dose implantada de estanho.....	70

FIG. 18.	Esquema que representa a densidade de corrente de permeação versus tempo. Transiente inicial nos ensaios de permeação.....	71
FIG. 19.	Representação de densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) versus densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) em pH 7,0.....	72
FIG. 20.	Representação da densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) versus densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) em pH 13,0.....	73
FIG. 21.	Ilustração da membrana de ferro implantada.....	77
FIG. 22.	Ilustração da relação linear entre $C_H$ e a espessura $L$ .....	79
FIG. 23.	Concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) em pH 7,0.....	81
FIG. 24.	Concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) em pH 13,0.....	81
FIG. 25.	Representa $\log  i_c $ versus potencial, $E$ , para pH 13,0 e 7,0 respectivamente.....	83
FIG. 26.	Curvas contagens por canal versus energia detectada nos canais para as amostras implantadas e não implantadas com estanho, após os testes galvanostáticos em pH 7,0.....	86
FIG. 27.	Curvas contagens por canal versus energia detectada nos canais para as amostras implantadas e não implantadas com estanho, após os testes galvanostáticos em pH 13,0.....	89
FIG. 28.	Representa concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus concentração de estanho na superfície, para $i_c$ constantes: a) - $50\mu A/cm^2$ , b) $-100\mu A/cm^2$ e c) $-250\mu A/cm^2$ em pH 13,0.....	91

## RELAÇÃO DE TABELAS

<b>Tab.1.</b>	Valores da energia de implantação e das doses de implantação.....	45
<b>Tab.2.</b>	Relação dos dados e dos parâmetros RBS.....	65
<b>Tab.3.</b>	Valores calculados e corrigidos das concentrações máximas e superficiais de estanho no ferro.....	69
<b>Tab.4.</b>	Valores das concentrações de hidrogênio ( $C_H$ ) em relação a concentração de estanho na superfície do ferro em pH diferentes.....	82

## SIMBOLOGIA

A	número total de partículas detectadas
CE	contra eletrodo
$C_H$	concentração de hidrogênio
$C_p$	concentração máxima dos íons implantados
$C(x)$	concentração dos íons implantados em uma profundidade (x)
D	Coefficiente de difusão
$(dE/dX)_n$	poder de freamento nuclear (stopping power nuclear)
$(dE/dX)_e$	poder de freamento eletrônico (stopping power eletrônico))
e	elemento químico
$E_A$	potencial anódico
$E_C$	potencial catódico
$E_d$	energia limite de deslocamento efetivo
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
$E_0$	energia incidente do íon
$E_1$	energia detectada da partícula retroespalhada
F	constante de Faraday 96487 Coulombs/equiv.
FHE	fragilização por hidrogênio externa
FHI	fragilização por hidrogênio interna
Fig.	figura
$H_{ab}$	hidrogênio absorvido
$H_{ad}$	hidrogênio adsorvido
$H_{ip}$	contagens do íon implantado
$H_m$	contagens da matriz
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
$i_{p\ fundo}$	densidade de corrente de fundo

$i_V$	densidade de corrente de Volmer
$i_0$	densidade de corrente de troca
J	fluxo de hidrogênio
$J_{TAFEL}$	velocidade da reação de Tafel
K	fator cinemático
$k_T$	constante de Tafel
L	espessura do corpo de prova
m	massa da matriz
$M_1$	massa da partícula $\alpha$ ( $He^+$ )
$M_2$	massa do elemento implantado
N	densidade atômica da amostra
$N(E_0)$	número de átomos deslocados em função da energia do íon incidente
$N_{ip}$	concentração do elemento implantado em profundidade determinada
$N_m$	concentração da matriz na mesma profundidade do íon implantado
$N_t$	número de átomos do alvo por unidade de área
Q	número total de partículas incidentes
RBS	Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford
RDH	reação de desprendimento de hidrogênio
$R_p$	alcance médio
$R_t$	extensão total do caminho de penetração do íon no sólido
[S]	fator de perda de energia
t	tempo
Tab.	tabela
x	trajeto percorrido durante a penetração do íon no sólido
z	número de elétrons
$\alpha$	coeficiente de transferência
$\Delta R_p$	desvio padrão do alcance médio
$\varepsilon$	Seção de poder de freamento
[ $\varepsilon$ ]	fator seção de poder de freamento

$[\varepsilon_0]_{ip}^m$	fator seção de poder de freamento para o elemento implantado em uma matriz
$[\varepsilon_0]_m^m$	fator seção de poder de freamento para matriz
$\eta$	sobretensão
$\Theta$	densidade de energia acumulada
$\Theta_c$	densidade de energia acumulada crítica
$\theta$	ângulo de espalhamento
$\theta_H$	grau de recobrimento da superfície pelo hidrogênio adsorvido
$\theta_M$	grau de recobrimento da superfície por ad-átomos
$\theta_0$	grau de recobrimento de $H_{ad}$ sobre a superfície do metal no equilíbrio
$\theta_1$	ângulo entre a normal da amostra e a direção do feixe incidente
$\theta_2$	ângulo entre a normal da amostra e a direção da partícula espalhada
$\sigma$	Seção de choque para o espalhamento
$\sigma_{ip}$	seção de choque a cada colisão do feixe de $He^+$ com o elemento implantado
$\sigma_m$	seção de choque a cada colisão do feixe de $He^+$ com o elemento da matriz
$\Phi$	fluxo dos íons incidentes $/cm^2$
$\Omega$	ângulo sólido do detector

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do estanho na absorção de hidrogênio pelo ferro.

Para este objetivo, as concentrações atômicas de estanho na região superficial da membrana de ferro variaram entre 1 e 11%. Isto foi obtido pela utilização da implantação de estanho no interior do ferro com doses entre  $5 \times 10^{15}$  e  $3 \times 10^{16}$  e uma energia de 80 keV.

A técnica de permeação eletroquímica, em condições estacionárias, foi utilizada para avaliar a absorção de hidrogênio em meios alcalino e neutro.

As concentrações de estanho tão baixas quanto 1% são capazes de reduzir a absorção de hidrogênio consideravelmente numa ampla faixa de potencial em ambas soluções estudadas. Isto resultou, normalmente, em uma diminuição das concentrações de hidrogênio em até 50% comparados àqueles obtidos para o ferro puro.

A redução da taxa de absorção de hidrogênio está necessariamente associada a uma diminuição da concentração de hidrogênio na superfície. Este fato e um observado aumento das densidades de corrente catódica, quando o estanho está presente, pode ser melhor explicado por uma promoção da reação de dessorção eletroquímica (Heyrovsky).

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the influence of tin on the hydrogen absorption by iron.

For this purpose, Sn atomic concentrations in the surface region of an iron membrane were varied in the range between 1 and 11%. This was achieved by means of tin implantation into iron with fluences between  $5 \times 10^{15}$  and  $3 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> and an energy of 80 keV.

The electrochemical permeation method under stationary conditions was used to evaluate the hydrogen absorption in alkaline and neutral media.

Tin concentrations as low as 1% are able to reduce the hydrogen absorption markedly in a large potential range in both media studied. This resulted, usually, in hydrogen concentrations up to 50% lower compared to the ones obtained for pure iron.

The reduction of the hydrogen absorption rate is necessarily associated to a lower hydrogen surface concentration.

This fact and an observed increase of cathodic current densities, when tin is present, can be better explained by a promotion of the electrochemical desorption reaction (Heyrovsky).

# 1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que o hidrogênio (H) dissolvido no ferro e em aços provoca a diminuição da resistência mecânica destes materiais, verificada pela diminuição da energia necessária à Fratura (Tenacidade).

O H pode ser absorvido pelo ferro de várias formas, sendo a principal aquela que envolve a reação de redução do  $H^+$  em soluções aquosas. As atividades de H equivalentes às pressões de  $H_2$  de até  $10^5$  atm podem ser facilmente provocadas por reações eletroquímicas [1].

Geralmente, a redução de  $H^+$  é a reação catódica que acompanha a oxidação do ferro, porém outros processos podem envolver a redução de  $H_2$ , e.g., proteção por corrente impressa, ou na utilização de anodo de sacrifício.

Através de modificações superficiais pode-se alterar a cinética das reações envolvidas na redução de  $H^+$ , procurando-se reduzir a absorção de H pelo ferro (Fe).

O estanho puro (Sn) comparado ao ferro, possui uma baixa densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) para a reação de redução de  $H^+$ , conforme ilustrado na Fig. 1 abaixo [2], indicando que as reações eletroquímicas na redução de  $H^+$  [3] sobre este metal são inibidas. (Hydrogen Evolution Reaction / HER - Reação de Desprendimento de Hidrogênio / RDH).

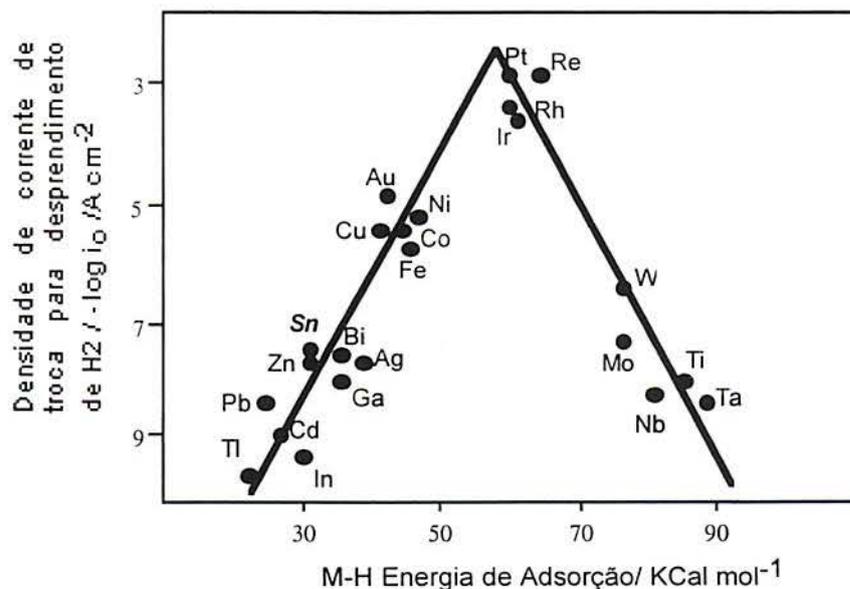


FIG.1. Densidade de corrente de troca em função da energia de adsorção M-H [2].

A proposta deste trabalho foi a de verificar se modificações superficiais do Fe, pela introdução de Sn por implantação iônica [4], permitem a diminuição da taxa de absorção de H pelo Fe e, se possível, determinar os mecanismos envolvidos.

Como várias reações participam da RDH deve-se observar que, por enquanto, não é possível dizer, a partir de uma  $i_0$  menor, se o Sn terá efeito de diminuir ou de aumentar a taxa de absorção de H.

Mesmo não sendo atualmente aplicado na fabricação industrial de materiais estruturais, a implantação iônica é proposta aqui como método adequado para a fabricação laboratorial de ligas superficiais.

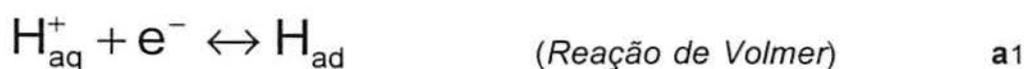
## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Mecanismos de Reação do Hidrogênio.

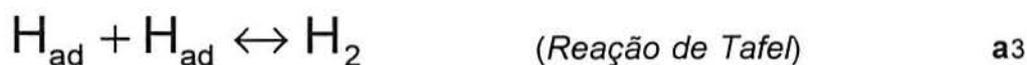
A determinação do mecanismo de desprendimento de hidrogênio sobre membranas de ferro tem importância aplicada além do interesse acadêmico. Em termos práticos, pode-se, a partir dos mecanismos conhecidos propor formas de evitar a absorção de hidrogênio. A cinética da redução eletroquímica dos íons hidrônio, ou de moléculas da água, é classicamente descrita em dois mecanismos [3,5]:

#### a) Mecanismo de Volmer-Tafel

Se a membrana de ferro é polarizada catodicamente, átomos de hidrogênio ( $H_{ad}$ ) são produzidos na superfície (reação de transferência de carga), que combinada a uma reação de recombinação puramente química, produz moléculas de hidrogênio ( $H_2$ ):



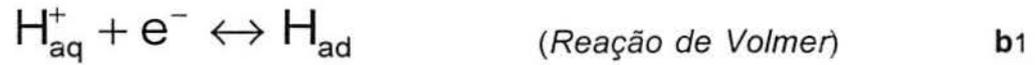
ou



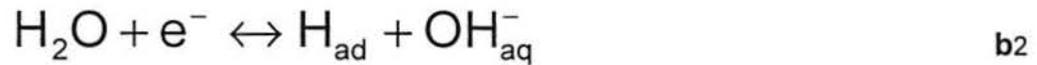
#### b) Mecanismo de Volmer - Heyrovsky

Neste caso, átomos de hidrogênio ( $H_{ad}$ ) produzidos pela redução eletroquímica (reação de Volmer) estão adsorvidos na superfície e sofrem com o  $H^+$  uma reação de recombinação eletroquímica (reação de Heyrovsky), formando a

molécula de hidrogênio ( $H_2$ ). Como a reação de Volmer, esta é uma reação de transferência de carga.

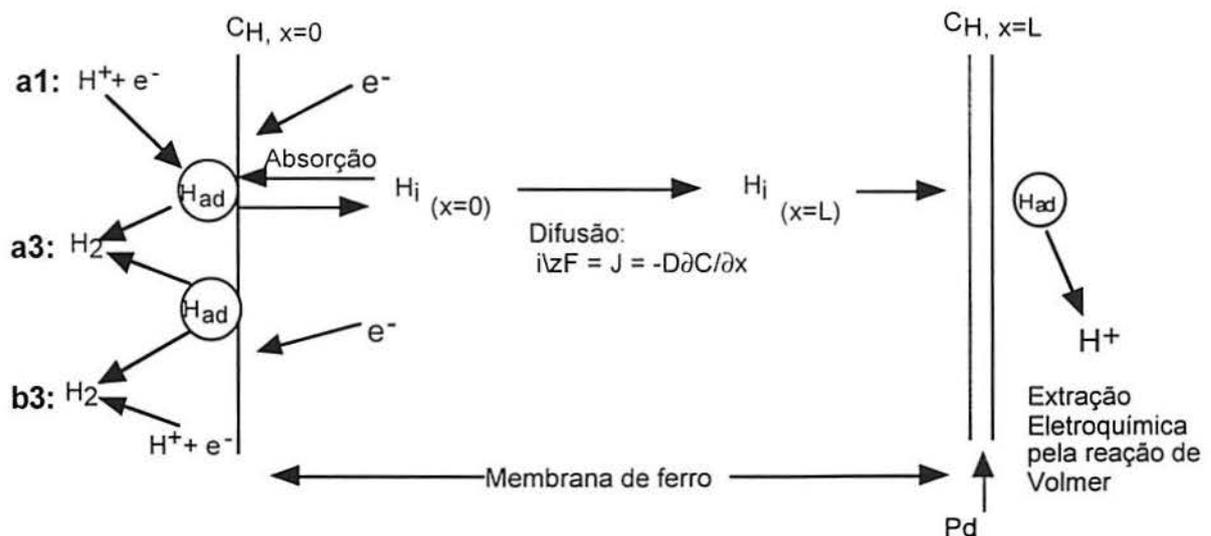


ou



Obs: As reações (a2) e (b2) ocorrem, principalmente, a partir da água, devido à escassez de  $H^+$  [3]. Acontecem particularmente em soluções alcalinas ou neutras.

Caso o  $H_{ad}$  tenha uma solubilidade superior a zero no metal, onde está ocorrendo a RDH, então deve-se considerar, também, a absorção de H (na sua forma atômica) e sua difusão no metal, atribuindo-se a este fenômeno o nome genérico de permeação (**Fig. 2**).



**FIG.2.** Representação das reações de hidrogênio (**a1, a3 e b3**) sobre uma superfície metálica durante o ensaio de permeação.

Conforme a **Fig.2** mostrada, se a difusão é lenta, então a permeação não altera a concentração de  $H_{ad}$ , e a reação de absorção estará em equilíbrio.

A RDH envolve reações eletroquímicas, as quais contribuem para a corrente total de redução e, também para uma reação apenas química. A densidade de corrente catódica total é dada pela soma das densidades de correntes de Volmer ( $i_V$ ) e Heyrovsky ( $i_H$ ), i.e: [3]

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

Por outro lado, considerando-se o balanço de massa envolvido, teremos:[3]

$$\frac{|i_V|}{zF} = \frac{|i_H|}{zF} + \frac{i_P}{zF} + J_{TAFEL} \text{ (mols*cm}^{-2}\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

O termo  $zF$  converte fluxo de massa ( $J = -D^*C/L$ , 1ª lei de Fick) em fluxo de carga ( $i/zF$ ), no estado estacionário.

onde:

$i_V$	densidade de corrente de Volmer
$i_H$	densidade de corrente de Heyrovsky
$i_P$	densidade de corrente de permeação
$J_{TAFEL}$	velocidade da reação de Tafel
$z$	número de elétrons transferidos na reação
$F$	constante de Faraday

As três reações - Volmer, Tafel e Heyrovsky -, independentemente de qual reação exerça o controle, terão diferentes relações entre a sobretensão e a densidade de corrente. Esta relação é descrita pela inclinação de Tafel, sendo

$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} \left( = \frac{\partial E_i}{\partial \log i} \right)$ , i.e., a variação de sobretensão por década de densidade de corrente.

Para o mecanismo Volmer - Tafel, com a reação química de Tafel mais lenta, do que a de Volmer, portanto exercendo o controle sobre o processo, tem-se  $\partial\eta/\partial\log i = 118$  mV/década; e para o mecanismo Volmer - Heyrovsky,  $\partial\eta/\partial\log i = 39$  mV/década [3].

A maioria dos metais (a 25 °C) exibe uma inclinação de Tafel próxima a 120 mV/década, seguindo o mecanismo de Volmer-Tafel, descrito anteriormente. Em baixas sobretensões ( $\eta$ ), pode-se observar uma inclinação de Tafel entre 40 e 60 mV/década. Segundo Trassati [2], a inclinação de 30 mV/década é rara, sendo observada, geralmente, em metais preciosos em soluções ácidas.

De acordo com Radoslav *et.al.* [6], em sobrepotenciais baixos, ao medir-se o desprendimento de hidrogênio sobre Pt na presença de ad-átomos Pb, Tl e Cd, quando o grau de recobrimento da superfície pelos ad-átomos for  $\theta_M < 0,5$ , a reação de Tafel (recombinação química) ocorre facilmente, mantendo o controle da velocidade da reação sobre a superfície da Pt. Porém, quando o  $\theta_M \geq 0,5$  a reação de recombinação (ou Tafel) é mais difícil, e a reação de Heyrovsky torna-se o passo controlador da reação.

## 2.2 Concentração de Hidrogênio Atômico Adsorvido sobre a Superfície

A concentração do hidrogênio atômico na superfície do ferro pode ser expressa em mol/cm<sup>2</sup> ou, também, pelo grau de recobrimento do hidrogênio  $\theta_H$  sobre o metal, que é a fração da superfície ocupada por uma camada monoatômica (concentração superficial sobre concentração máxima).

Segundo alguns autores [5,7], foi mostrado que no mecanismo de desprendimento de hidrogênio em ferro Armco para soluções alcalinas (0,1 N NaOH), ácidas (0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e neutras, o hidrogênio passa por um estado intermediário (H<sub>ad</sub>) antes de poder difundir-se através do metal. A adsorção de hidrogênio sobre o ferro pode ser considerada como de natureza Langmuriana, e observa-se um baixo grau de recobrimento ( $\theta_H < 0,1$ ). Sendo a absorção lenta os

átomos de hidrogênio absorvidos ( $H_{ab}$ ) estarão em equilíbrio com átomos de hidrogênio adsorvidos ( $H_{ad}$ ), i.e.,  $H_{ad} \Leftrightarrow H_{ab}$ .

O grau de recobrimento  $\theta_H$  está relacionado com as densidades de correntes parciais de Volmer ( $i_V$ ) e Heyrovsky ( $i_H$ ), e com a velocidade de reação de Tafel ( $J_T$ ), conforme descrito por Vetter [3]:

$$i_V = i_{0,V} \left[ \frac{\theta_H}{\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_V F}{RT} \eta\right) - \frac{1-\theta_H}{1-\theta_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3)$$

$$i_H = i_{0,H} \left[ \frac{1-\theta_H}{1-\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_H F}{RT} \eta\right) - \frac{\theta_H}{\theta_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (4)$$

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

onde:

- $\theta_H$  grau de recobrimento de  $H_{ad}$  sobre a superfície do metal
- $\theta_0$  grau de recobrimento de  $H_{ad}$  sobre a superfície do metal no equilíbrio ( $i=0$ ,  $P_{H_2} = 1$  bar)
- $\alpha$  coeficiente de transferência
- $i$  densidade de corrente
- $i_0$  densidade de corrente de troca
- $\eta$  sobretensão
- $k_T$  constante de tafel

### 2.3 A Influência de um elemento implantado na Reação de Desprendimento de Hidrogênio.

Quaisquer variações na estrutura e na composição da superfície do metal afetam os mecanismos de reação do H no sistema metal/hidrogênio, como pode ser esperado para reações heterogêneas. Logo, um método eficaz para modificar a superfície metálica é a implantação iônica, tendo também, grande interesse nos estudos eletroquímicos e catalíticos.

A entrada do hidrogênio nos metais causa danos em suas propriedades mecânicas. Por esse motivo, vários autores [4,8,9], por meio da técnica de implantação, estudaram a difusão e a absorção de hidrogênio. Segundo Zamanzadeh *et.al* [4], ao estudarem ferro implantado com íons de He ou Fe, com as seguintes doses e energias:  $1,6 \times 10^{17}$  at.He/cm<sup>2</sup>, 25 keV e  $1 \times 10^{17}$  at.Fe/cm<sup>2</sup>, 150 keV respectivamente; e o ferro puro, verificaram em ensaios galvanostáticos que a densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) no estado estacionário e o potencial ( $E_c$ ) que se estabelece no lado de produção são idênticos nos três materiais em uma solução 0,1N NaOH. Portanto, o grau de recobrimento  $\theta_H$  e a absorção de hidrogênio não são afetados pela possível introdução de defeitos cristalinos decorrentes do processo de implantação. Ao contrário, ao implantar-se  $1,5 \times 10^{16}$  at.Pt/cm<sup>2</sup> com uma energia de 100 keV no ferro verificou-se uma grande redução na absorção de H, comparado com o ferro puro em solução 0,1N NaOH, pois a densidade de corrente de troca da Pt é maior que a densidade de corrente de troca do Fe. Os pesquisadores Kasten e Wolf [10] verificaram, também, o efeito catalítico da Pt implantada no Fe na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Por outro lado, ao implantar-se  $2 \times 10^{17}$  P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> com uma energia igual a 150 keV no Fe [8], uma fina camada amorfa é formada e esta é menos permeável ao H do que o ferro não implantado. Ao implantar N em aço de baixo carbono, Miranda e Fassini [9] desenvolveram uma nova metodologia para interpretar dados dos testes de permeação com o objetivo de determinar a permeabilidade, solubilidade e difusividade em materiais modificados. Nas três situações criadas pelos autores, a permeação através do substrato, a permeação do substrato para camada implantada e a permeação da camada implantada para o substrato, é mostrado o efeito da baixa difusividade de

H na camada implantada com N, pois há uma eficiência maior em impedir a permeação do H do que bloquear a adsorção de  $H_{ad}$ . Um modelo para diminuir a absorção de H ao catalisar a reação de Tafel foi proposto por Pickering e Zamanzadeh [11]. Suas características principais são a presença de um metal na superfície do substrato com uma maior densidade de corrente de troca do que a do substrato, e um mecanismo de desprendimento do H para que o grau de recobrimento de hidrogênio ( $\theta_H$ ) da superfície seja uma função da sobretensão ( $\eta$ ). Nos exemplos propostos, Pt implantada em Fe [4] e uma pequena quantidade de Pt depositada no mesmo [11], verificou-se experimentalmente uma diminuição no  $\eta$ , para uma densidade de corrente constante. Portanto, há um decréscimo do  $\theta_H$  sobre a superfície do Fe e, conseqüentemente, uma diminuição na absorção e permeação de H, caso o motivo para isto seja a catalise da reação de Tafel. Portanto a escolha de um elemento a ser implantado inclui a sua natureza em promover ou catalisar a RDH.

## **2.4 Permeação de Hidrogênio**

### **2.4.1 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio no Ferro**

Esta técnica foi desenvolvida por Devanathan e Stachurski [12], em 1962, para determinar a difusão de hidrogênio em paládio. É uma técnica eletroquímica empregada para estudar difusão, permeação e solubilidade do hidrogênio nos metais.

A permeação eletroquímica de hidrogênio consiste em criar um gradiente de concentração em uma membrana metálica para promover a difusão de hidrogênio através do metal. A metodologia requer que o recobrimento da membrana ( $\theta_H$ ) com hidrogênio atômico adsorvido ( $H_{ad}$ ) sobre o lado de produção seja mantido constante, enquanto que no lado de extração este fique sempre igual a zero. Isto é conseguido pela polarização catódica e anódica da membrana, respectivamente em cada um dos lados. A taxa de entrada de hidrogênio para

dentro do metal é determinada pelo grau de recobrimento de hidrogênio. [7,12, 13]. (Ver seção 3.2.5.1).

Os autores Boes e Züchner [14], baseando-se na possibilidade de variar as condições de contorno no lado de produção e extração da membrana, mostraram a versatilidade desta técnica em estudar a difusão e a permeação de hidrogênio em V, Nb, Ta, Ti e outros, bem como em Pd e suas ligas.

Segundo os autores, Dafft E.G *et.al* [5] ao estudarem a cinética do desprendimento de hidrogênio sobre o ferro usando a técnica de permeação em várias soluções com ou sem promotores. Concluíram que o mecanismo de desprendimento de hidrogênio e absorção em meio neutro é, em princípio, o mesmo que no meio alcalino; e as recombinações química e eletroquímica ocorrem, na maioria das vezes, simultaneamente sobre o ferro.

## 2.4.2 Difusão do Hidrogênio

Vários autores observaram coeficientes de difusão de H que aparentemente dependem de sua concentração no ferro [15] e McNabb e Foster [16] descreveram matematicamente a difusão do hidrogênio em ferro e aço com reações simultâneas com as chamadas “armadilhas”.

As “armadilhas” (*traps*) são defeitos cristalinos que aprisionam ou retardam a mobilidade do hidrogênio na rede cristalina, sendo identificadas como discordâncias, contornos de grão, vazios [17, 18]. As “armadilhas” podem ser classificadas em dois tipos quanto, à menor ou maior energia de interação respectivamente “armadilhas” reversíveis e irreversíveis [17, 18, 19].

O aprisionamento do hidrogênio por estas armadilhas em metais também podem atuar na suscetibilidade do metal para a fragilização por hidrogênio atuando como moderador de sua concentração. Segundo a teoria de Pressouryre [20], aceita-se a idéia de uma concentração crítica de hidrogênio a ser alcançada antes de iniciar-se a fissura do metal.

## 2.5 Fragilização pelo Hidrogênio

Os metais ou ligas sofrem danos em suas propriedades mecânicas com a entrada do H em sua estrutura cristalina, denominando isto de fragilização por hidrogênio.

Vários mecanismos foram propostos no passado para explicar esta fragilização, como a teoria das pressões internas por Zapffe e Sims [21] para explicar a diminuição da plasticidade de aços contendo concentrações de hidrogênio muito maiores do que a solubilidade de equilíbrio do hidrogênio neste material à temperatura ambiente [18]. Segundo Zapffe e Sims [21], o hidrogênio atômico dissolvido na rede cristalina, precipita no interior das vacâncias ou defeitos, onde se recombina formando hidrogênio molecular, desenvolvendo pressões internas suficientes para o alargamento dos defeitos [18].

A teoria da energia de decoesão de Troiano [22,23,24] e desenvolvida por Oriani [24,25,26] apresenta que o hidrogênio atômico absorvido pelo material atinge altas concentrações diminuindo a energia de coesão entre os átomos da rede cristalina.

A teoria do aumento localizado da plasticidade pela presença de hidrogênio (Hydrogen Enhanced Local Plasticity (*H.E.L.P.*)) proposta por Beachem [27] e Birnbaum [28,29]. Foi observado que a presença de hidrogênio atômico absorvido aumenta a mobilidade das discordâncias no metal e diminui a tensão necessária para a deformação plástica. Esta foi comprovada através das análises pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes metais (Fe, Ni, Al e Ni).

Estes mecanismos atuam muitas vezes concomitantemente predominando a teoria de Zapffe e Sims [21] em altas atividades de hidrogênio e baixa dureza do metal e a teoria de Beachem [27] e Birnbaum [28,29] em baixas atividades de hidrogênio.

A fragilização está relacionada com um maior ou menor grau de recobrimento de hidrogênio ( $\theta_H$ ) sobre a superfície exposta do metal. Maiores correntes de deposição de hidrogênio ou condições superficiais favoráveis (contaminantes) produzirão um maior,  $\theta_H$ , e conseqüentemente uma difusão mais intensa de hidrogênio para o interior do metal.

A ocorrência da fragilização por hidrogênio não é exclusiva de aços de alta dureza. Tem sido verificada em aços de baixa dureza, como aços de baixo teor de carbono, ferro puro e ligas de Al [18].

A absorção de hidrogênio pelo metal causa dois tipos diferentes de fragilização: fragilização por hidrogênio externa - (FHE) e fragilização por hidrogênio interna - (FHI).

Na FHE o hidrogênio adsorvido é proveniente de uma fonte externa e considerando que o metal esteja livre de hidrogênio no seu interior, os defeitos ("armadilhas") aprisionam o hidrogênio evitando que concentrações de hidrogênio em locais favoráveis à nucleação de uma trinca ultrapassem a concentração crítica, diminuindo a possibilidade de ocorrer a FH [18,20,30].

No caso da FHI o hidrogênio está disperso no interior do metal e estaria aprisionado nas armadilhas em concentrações acima de uma concentração crítica em locais favoráveis à nucleação de uma trinca, a qual ultrapassada possibilita a FH [18,20,30].

Uma maneira de diminuir a absorção de hidrogênio é diminuindo o  $\theta_H$ , através da alteração das reações de redução de hidrogênio (seção 2.1). Estas reações acontecem sobre a superfície e podem ser modificadas através da eletrodeposição (e.g., finas camadas de Pt, Cu ou Ni sobre o Fe), que resultam em uma eficiente proteção, reduzindo a entrada de hidrogênio por catalisar a reação de desprendimento de hidrogênio- RDH [31] ou por implantação iônica.

## **2.6 Implantação Iônica**

### **2.6.1 Princípios Básicos**

A implantação iônica consiste na introdução de átomos no interior de um substrato pelo bombardeamento de um alvo com feixe de íons acelerados, provocando colisões binárias (efeito balístico) e perdendo os íons energia durante os choques, até parar. Este bombardeamento pode gerar quatro processos [32] que modificam os materiais, enumerados a seguir e ilustrados na **Fig.3**.

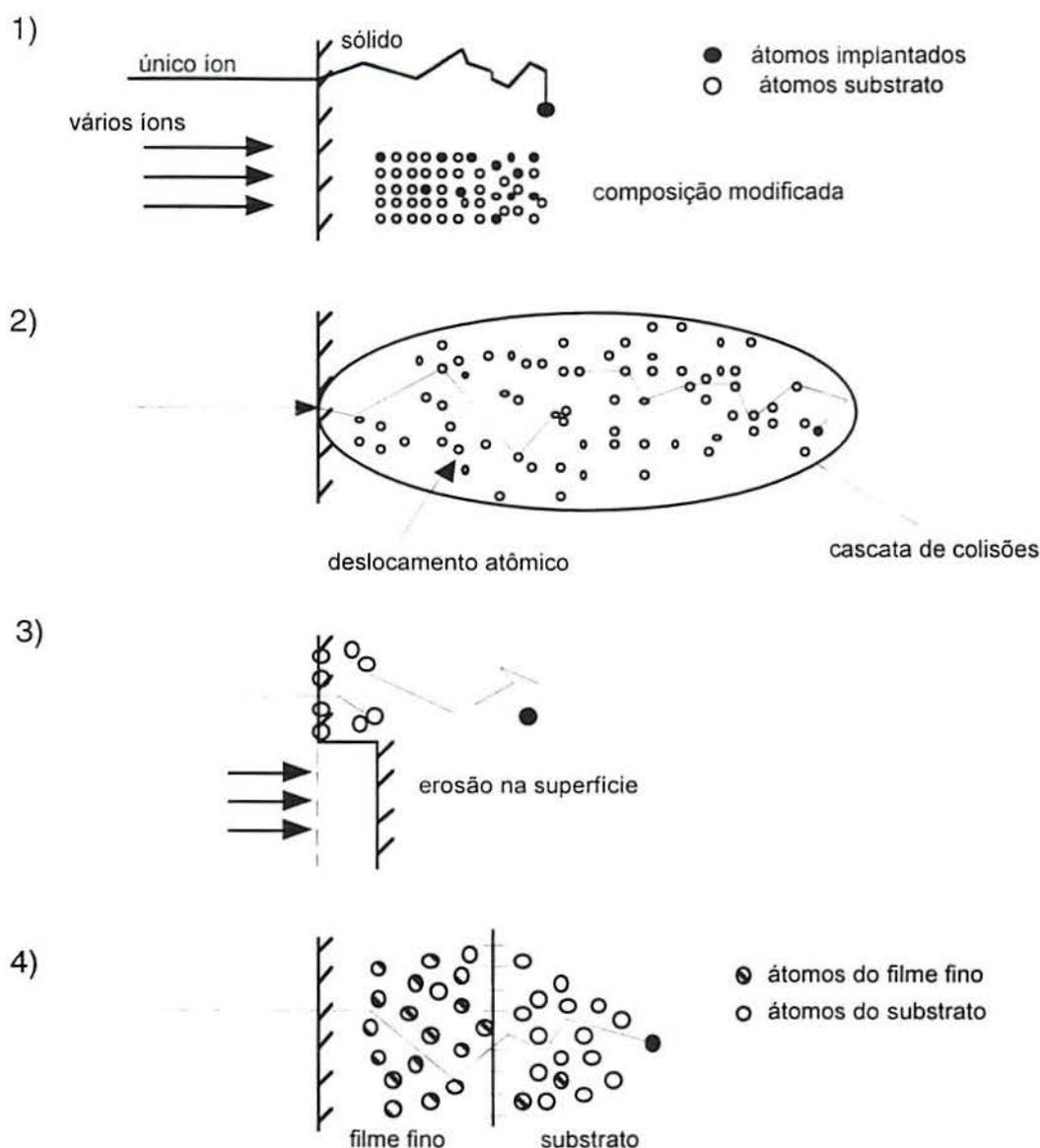
1) A implantação iônica pode modificar o perfil de concentração de átomos estranhos dentro do sólido, alterando então a composição química próxima à superfície.

2) Um íon pesado pode deslocar várias dezenas, e mesmo centenas, de átomos da rede cristalina, gerando uma rede de deslocamentos dos átomos do alvo, formando uma região denominada de cascatas de colisões ou deslocamentos. São regiões com uma densidade de energia ( $\Theta$ ) acumulada. Segundo Davies [33] sempre que  $\Theta$  da cascata de colisões exceder algum valor crítico  $\Theta_c$  ( $\sim 1\text{eV}/\text{átomo}$  para fusão, ou  $3\text{-}4\text{eV}/\text{átomo}$  para evaporação), então existe a possibilidade de algum tipo de processo *thermal spike* (fusão localizada), i.e., uma região altamente agitada por volta do fim do percurso do íon implantado na qual a energia transferida nas colisões nucleares é dividida entre os átomos deslocados [34]. Alternativamente, quando o poder freamento nuclear  $(dE/dx)_n$  exceder o valor limite da energia de deslocamento,  $E_d$ , então uma rede contínua de defeitos é criada, este efeito é chamado de *displacement spike* [33]. Quando o poder freamento eletrônico  $(dE/dx)_e$  exceder algum valor crítico uma rede contínua de átomos ionizados deve ocorrer, este efeito é chamado de *ionization spike* [33].

3) O bombardeamento iônico pode causar uma considerável destruição do material. As colisões nucleares de um íon podem resultar na retirada de um ou mais átomos do alvo a partir da superfície. No entanto, com vários íons incidentes, uma significativa erosão (*sputtering*) da superfície é gerada, podendo ocorrer a remoção de átomos já implantados.

4) O processo de mistura atômica (*atomic mixing*), em que átomos sólidos podem ser transportados para dentro das dimensões da cascata de colisões, a temperaturas abaixo daquelas em que os processos de difusão operariam normalmente. Uma consequência deste efeito é mostrar que o bombardeamento iônico pode produzir uma mistura de átomos do substrato para dentro do filme e dos átomos do filme para dentro do substrato.

A inclusão de átomos provoca uma desordem na estrutura cristalina do metal pela radiação, introduzindo defeitos que podem modificar as propriedades do substrato, como a composição, a estrutura e a topografia da superfície [32,35].



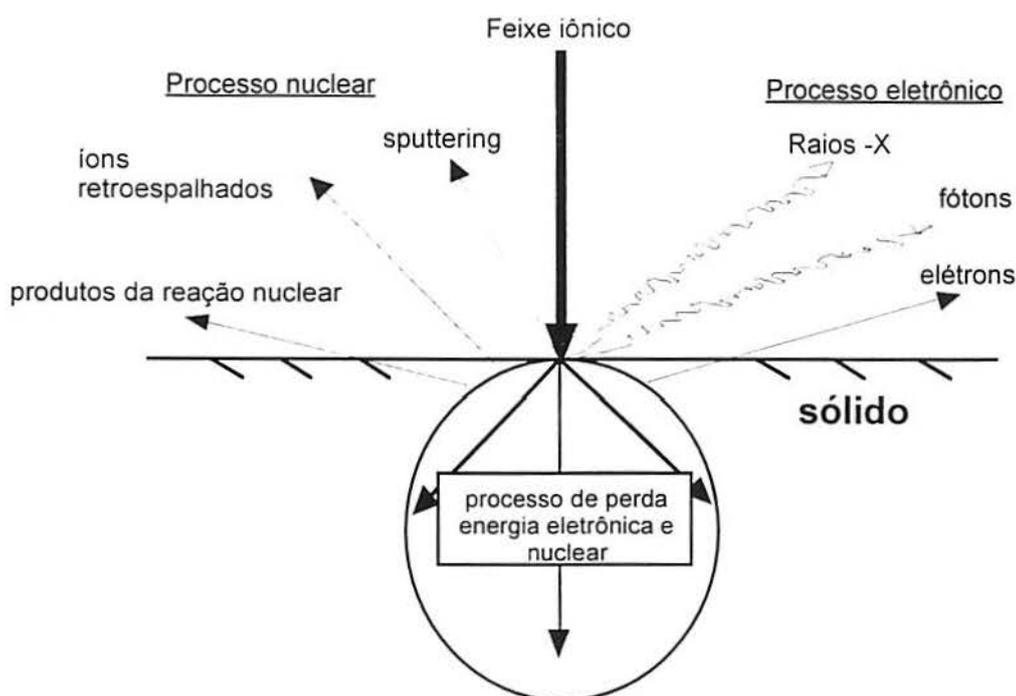
**FIG.3** Processos básicos de modificação do material [32].

Vários pesquisadores utilizaram a técnica de implantação de elementos para analisar a corrosão do ferro em meio ácido [36, 37]. Em uma ampla faixa de pH 2 a 12 foi estudada a influência na eletroquímica da superfície de ferro modificada pela implantação de Cr [38]. Em outros trabalhos em aços [39, 40] pode-se verificar o comportamento do metal implantado na corrosão.

A utilização da implantação iônica para diminuir a absorção de hidrogênio pelo ferro foi empregada anteriormente apenas por Zamanzadeh *et.al* [4] e Miranda, P.E.V [9] tendo estes empregado a eletropermeação como método de análise.

## 2.6.2 Mecanismos de Perda de Energia

Quando há inclusão de íons em um substrato sólido pode-se produzir uma sucessão de colisões binárias com átomos e elétrons do alvo, acarretando perda de energia em cada encontro. A transferência de energia entre os íons projetados para o sólido pode ser convenientemente dividida em dois processos independentes: colisões nucleares e colisões eletrônicas, conforme esquematizado na **Fig. 4** abaixo:



**FIG.4.** Processos de interação entre íon-sólido [32].

O primeiro processo constitui-se das colisões elásticas entre os íons incidentes e os átomos da rede cristalina, que determinam o poder de freamento nuclear. O segundo constitui-se das colisões inelásticas entre os íons incidentes que atravessam uma nuvem eletrônica que circunda cada átomo do alvo. Pequenas quantidades de energia são normalmente transferidas durante cada colisão, mas a grande densidade de elétrons e a alta frequência de colisões asseguram uma contínua perda de energia durante o freamento (*slowing down*) do íon incidente [32].

Para o processo de perda de energia, as colisões nuclear e eletrônica são expressas, separadamente, pela taxa de perdas de energia do íon com o trajeto percorrido durante sua penetração no sólido ( $x$ ). Sendo que a perda de energia total é a soma dos termos de perda de energia nuclear e eletrônica [32]:

$$dE/dx = (dE/dx)_{\text{nuclear}} + (dE/dx)_{\text{eletrônico}} \quad (6)$$

Na região de baixa energia e números atômicos altos da partícula incidente, o poder de freamento nuclear predomina, enquanto que o poder de freamento eletrônico é desprezível; mas, na região de alta energia e números atômicos baixos, esta contribuição predomina.

## 2.6.3 Distribuição dos Íons Implantados

### 2.6.3.1 Alcance dos íons implantados

Uma das mais importantes considerações, em qualquer descrição de processos de implantação, é a distribuição dos íons implantados no interior do substrato.

Segundo Williams [32], pela integração da equação (6) encontra-se a extensão total do caminho de penetração ( $R_T$ ), percorrido pelo íon incidente dentro do sólido. Tem-se assim:

$$R_T = \int_0^{E_0} \frac{dE}{(dE/dx)_n + (dE/dx)_e} \quad (7)$$

onde:

$E_0$  energia incidente

$R_T$  extensão total do caminho de penetração

$(dE/dX)_n$  poder de freamento nuclear

$(dE/dX)_e$  poder de freamento eletrônico

Para baixas energias de implantação, nas quais as colisões nucleares são predominantes, a distribuição do íon implantado tem aproximadamente a forma de uma curva gaussiana e a concentração com a profundidade é caracterizada pelo alcance médio  $R_p$  e o desvio padrão em volta deste valor médio  $\Delta R_p$  [41].

A expressão que relaciona a concentração dos íons em uma profundidade  $x$  é a seguinte [41]:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\pi \Delta R_p^2}\right] \quad (8)$$

onde:

$\Phi$	fluxo dos íons incidentes/cm <sup>2</sup>
$N$	densidade atômica do alvo.
$R_p$	alcance médio
$\Delta R_p$	desvio padrão em torno do alcance médio

Pode-se estimar o valor da concentração no pico da distribuição  $C_p$  [32] pela equação:

$$C_p \approx \frac{\Phi}{2,4 \Delta R_p} \quad (9)$$

### 2.6.3.2 Danos gerados pelos íons implantados

A energia depositada pelo feixe de íons nas colisões nucleares gera deslocamentos atômicos. A mínima energia de deslocamento dos átomos dos sítios da rede cristalina é da ordem de 25 eV ( para metais ) [42].

Para estimar-se o número de átomos deslocados no sólido tem-se como base o modelo colisional de Kinchin e Pease [42]:

$$N(E_o) = \frac{E_o}{(2E_d)} \quad (10)$$

onde:

$E_o$  energia incidente do íon ( keV ou MeV )

$E_d$  energia limite de deslocamento efetivo ( eV )

$N(E_o)$  número de átomos deslocados

### 2.6.3.3 Programa de Simulação TRIM - Método Monte Carlo

Este programa simula o freamento e o espalhamento de íons energéticos no interior dos substratos, através do método estatístico de Monte Carlo.

Consiste em acompanhar as "histórias" individuais de cada íon incidente no interior do alvo. Cada "história" começa conhecendo-se a energia, posição e direção. Em consequência das colisões nucleares binárias com átomos do alvo, é admitida uma variação na direção da partícula. A energia é reduzida como resultado das perdas nucleares e eletrônicas, e a "história" termina quando a energia atinge um valor abaixo do pré-estabelecido ( $\approx 10$  eV) [43].

A versão padrão do TRIM considera o alvo amorfo onde os átomos estão aleatoriamente distribuídos. Entre duas colisões, o projétil segue uma trajetória em linha reta, a qual depende da densidade atômica [44].

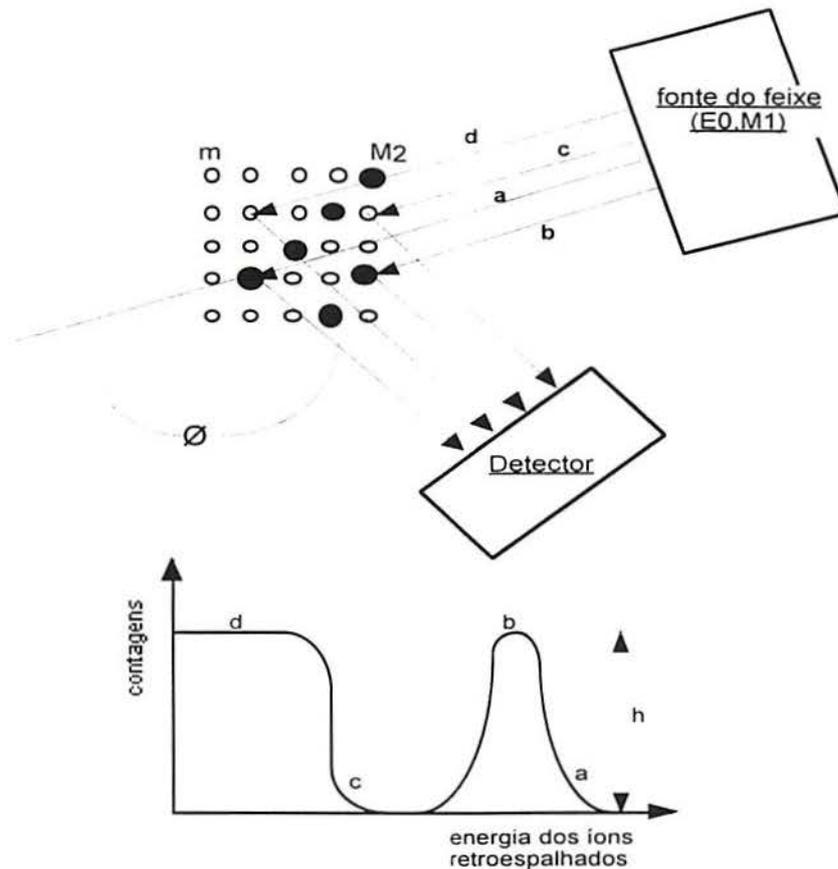
## 2.7 Técnica de Análise ⇒ Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford - RBS

### 2.7.1 Princípios Básicos

Esta técnica consiste de um feixe monoenergético de íons  $^4\text{He}^+$  ou  $^3\text{He}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{H}^+$  que incidem perpendicularmente sobre a amostra. São partículas  $\alpha$  carregadas, geradas por uma fonte de íons. Esta energia é aumentada por um acelerador. O feixe de partículas  $\alpha$  entra em uma câmara e interage contra o corpo de prova que se quer analisar. Segundo Behar *et.al.* [44], uma fração muito pequena do total do feixe são retroespalhadas para fora da amostra, menos de  $1/10^4$ . Destas, uma pequena fração alcança os detectores posicionados num certo ângulo, onde é gerado um sinal elétrico, sendo este amplificado e processado. O resultado final tem a forma de um espectro do número de partículas  $\alpha$  retroespalhadas em função de sua energia [45].

O RBS é um método que depende da interação elástica dos íons incidentes com o núcleo atômico do alvo. Para átomos pesados em alvos de massa leve, a técnica de RBS fornece um perfil dos átomos implantados no interior da amostra. Pelo princípio de análise por feixe iônico o RBS é mais versátil, não-destrutivo, direto e quantitativo [44], e útil para analisar em regiões próximas à superfície.

O princípio e os componentes do sistema de retroespalhamento são mostrados na **Fig. 5** a seguir:



**FIG.5.** Esquema do sistema de espectroscopia por retroespalhamento [44].

Os íons do feixe ( $M_1$ ,  $E_0$ ) podem colidir tanto com os átomos do alvo ( $m$ ) quanto com os átomos do elemento implantado  $M_2$ , na superfície ou no interior da amostra. A energia do  $\text{He}^+$  retroespalhado é determinada pela massa do átomo que colide e pela perda de energia via interação com os elétrons e átomos, durante caminho de incidência mais o caminho de saída do íon no interior do material. O íon retroespalhado pela elemento mais pesado  $M_2$  emerge com energias mais altas, e os íons espalhados pelos átomos leves da matriz de massa ( $m$ ) possuem energias menores, ilustrado na figura acima [44].

### 2.7.2 Fator Cinemático $\Rightarrow K$

Quando duas partículas se chocam elasticamente, considerando que uma partícula está em movimento ( $M_1$ ) e a outra no estado estacionário ( $M_2$ ), há uma transferência de energia da partícula incidente com outra inicialmente em repouso, sendo  $M_1 \ll M_2$ . A expressão para o fator cinemático ( $K$ ) resulta da

aplicação da conservação de energia e de momento. A partícula do feixe incidente com uma energia cinética  $E_0$  é retroespalhada pela partícula do alvo com uma energia cinética  $E_1$ , com ângulo de espalhamento  $\theta$  [45, 46]. A energia  $E_1$  da partícula retroespalhada, a partir do núcleo de massa  $M_2$ , depende da sua energia inicial  $E_0$  e do ângulo de espalhamento  $\theta$  [45, 46]:

$$E_1^e = K_e \times E_0 \quad (11)$$

onde:

- e elemento químico no interior da amostra
- K fator cinemático
- $E_0$  energia incidente

O fator cinemático depende apenas da relação das massas  $M_1$  e  $M_2$  e do ângulo de espalhamento  $\theta$  [45] :

$$K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (12)$$

### 2.7.3 Seção de Freamento $\Rightarrow \mathcal{E}$

Há uma perda de energia cinética quando a partícula incidente percorre seu caminho no interior da amostra, devido a uma sucessão de colisões, acarretando um decréscimo da sua energia cinética e, conseqüentemente, uma paralisação dentro do alvo. A quantidade de energia perdida pela partícula em função da distância atravessada depende da massa e da energia do íon incidente, da densidade e da composição do alvo. Segundo Chu *et.al* [45], a perda de energia  $dE/dx$  de  $^4\text{He}^+$  nas energias entre 0,5 e 3 MeV varia entre 10 e 100 eVÅ<sup>-1</sup>.

Conforme Behar *et.al* [44], o valor de  $dE/dx$  em energias entre 1 e 4 MeV varia entre 10 e 50  $eV \text{ \AA}^{-1}$ .

Se  $N$  é a densidade atômica no interior da amostra, pode-se definir um fator de proporcionalidade entre  $\Delta E$  e  $N \Delta x$ , chamado de seção de freamento (*stopping cross section*)  $\varepsilon$ , onde  $\Delta x$  é a profundidade em que está localizado o átomo do alvo e  $N \Delta x$  é o número de átomos por área [45]:

$$\varepsilon = (1/N)(dE/dx) \quad (13)$$

Desta maneira, o  $\varepsilon$  é independente da densidade volumétrica do material e é definida como perda de energia/átomo/ $cm^2$  de material atravessado [46], onde  $N$  é a densidade atômica (átomos /  $cm^3$ ).

### 2.7.3.1 Relação Energia - Profundidade

Utilizando conceitos das seções 2.7.2 e 2.7.3, pode-se relacionar a energia da partícula detectada em uma determinada profundidade na amostra onde este evento ocorreu. Sendo  $E_0$  a energia da partícula incidente, o evento de espalhamento pode ocorrer na superfície detectando-se uma energia  $KE_0$ , e se o evento acontecer a profundidade  $\Delta x$  a energia detectada é  $E_1$ . Introduzindo-se o símbolo  $\Delta E$  como a diferença entre  $E_1$  e  $KE_0$ , tem-se [45]:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (14)$$

onde:

$KE_0$  energia das partículas espalhadas a partir dos átomos na superfície do alvo

$E_1$  energia das partículas espalhadas a partir dos átomos em uma profundidade ( $x$ )

A expressão (14) pode ser escrita em função do fator de perda de energia, admitindo-se que a perda de energia ao longo dos percursos de entrada e saída seja constante [45]:

$$[S] = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \quad (15)$$

onde:

[S]	fator de perda de energia
$(dE/dx)_{in}$	perda de energia quando o íon percorre o caminho de entrada
$(dE/dx)_{out}$	perda de energia quando o íon percorre o caminho de saída
$\theta_1$	ângulo entre a normal da amostra e a direção do feixe incidente
$\theta_2$	ângulo entre a normal da amostra e a direção da partícula espalhada
K	fator cinemático

Admitindo-se as considerações acima, pode-se relacionar linearmente  $\Delta E$  com a profundidade  $x$  por [45]:

$$\Delta E = [S] x \quad (16)$$

A Fig. 6 a seguir esquematiza como a energia detectada de uma partícula retroespalhada está relacionada com a profundidade  $x$  na qual o átomo implantado  $M_2$  está localizado [44].

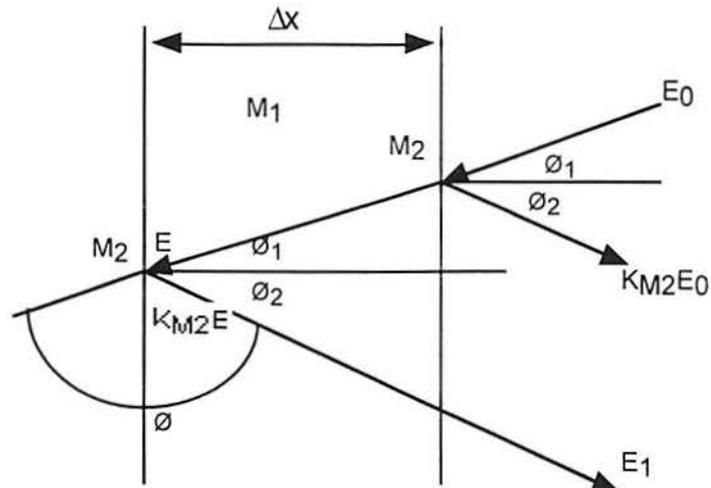


FIG.6. Esquema do processo de entrada e saída do feixe iônico [44].

Uma equivalente série de equações pode ser dada em termos do fator de seção de freamento (*stopping cross section*)  $[\varepsilon]$  [45]:

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \quad (17)$$

onde:

- $[\varepsilon]$  fator seção de freamento
- $N$  densidade atômica (átomos/cm<sup>3</sup>).
- $x$  profundidade

onde  $[\varepsilon]$  é expressado como: [45]

$$[\varepsilon] = \left[ K \varepsilon_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \varepsilon_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \quad (18)$$

Os subscritos *in* e *out* referem-se aos valores de perda de energia ao longo dos percursos de entrada e saída. Normalmente, duas aproximações para

[ $\epsilon$ ] e [S] são usadas. Quando  $\Delta x$  é uma região próxima à superfície  $\approx 1000 \text{ \AA}$ ,  $dE/dx|_{in}$  é avaliado em  $E_0$ . Igualmente,  $dE/dx|_{out}$  é avaliado em  $KE_0$ ; esta é chamada de *aproximação pela energia superficial* e a outra de *aproximação pela energia média* quando o tamanho do percurso torna-se apreciável [44, 46].

Então, a expressão (18) é reescrita quando se utiliza *aproximação pela energia superficial* [45]:

$$[\epsilon_0] = \left[ K\epsilon(E_0) \frac{1}{\cos \theta_1} + \epsilon(KE_0) \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \quad (19)$$

#### 2.7.4 Seção de Choque para Espalhamento $\Rightarrow \sigma$

É a probabilidade de acontecer a colisão entre dois corpos. A sensibilidade de detecção da técnica de RBS é determinada pela seção de choque de espalhamento.

Para uma condição experimental em que um feixe uniforme choca-se com uma incidência normal sobre um alvo que é maior do que a área do feixe, o número total de partículas detectadas  $A$  é escrita como [45]:

$$A = \sigma(E_0, \theta) \times \Omega \times Q \times Nt$$

onde:

- A n° de partículas detectadas
- Q n° total de partículas incidentes
- Nt n° de átomos do alvo por unidade de área
- $\Omega$  ângulo sólido do detector
- $E_0$  energia incidente
- $\theta$  ângulo de espalhamento varia entre  $160^\circ < \theta < 180^\circ$  [47]

Admitindo-se que há uma força Coulombiana entre os núcleos dos íons incidentes e os núcleos dos átomos do alvo, tem-se a fórmula de Rutherford [44, 45, 46]:

$$\sigma(E_0, \theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (20)$$

### 2.7.5 Determinação da Relação de Concentração

A determinação da relação das concentrações do elemento implantado e a da matriz relaciona-se pela expressão abaixo [45]:

$$\frac{N_{ip}}{N_m} = \frac{H_{ip}}{H_m} \times \frac{\sigma_m(E_0)}{\sigma_{ip}(E_0)} \times \frac{[\epsilon_0]_{ip}^m}{[\epsilon_0]_m^m} \quad (21)$$

onde:

- $N_{ip}$  Concentração do elemento implantado em uma profundidade determinada.
- $N_m$  Concentração da matriz na mesma profundidade determinada para o íon implantado.
- $H_{ip}$  Contagens do íon implantado a cada choque, detectada por um detector multicanal, na profundidade determinada.

- $H_m$  Contagens da matriz a cada choque, detectada por um detector multicanal, na profundidade determinada.
- $\sigma_{ip}$  seção de choque a cada colisão do feixe  $He^+$  com elemento implantado (calculado a partir da expressão 20).
- $\sigma_m$  seção de choque a cada colisão do feixe  $He^+$  com elemento da matriz (calculado a partir da expressão 20).
- $[\epsilon_0]_{ip}^m$  fator seção de freamento para o elemento implantado em uma matriz.
- $[\epsilon_0]_m^m$  fator seção de freamento para matriz.

### 3 Procedimento Experimental

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Testes eletroquímicos

Para realização dos ensaios de permeação e dos testes galvanostáticos estacionários foi utilizado ferro puro (ARMCO 99,9%). Este material foi cortado em chapas de aproximadamente 30,0x15,0x0,5 mm para os ensaios de permeação. Para os testes galvanostáticos estacionários, foram seccionadas amostras de 10,0x10,0 mm.

As soluções utilizadas foram NaOH 0,1M P.A marca Reagen, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M P.A marca Vetec, e as soluções de eletrodeposição de paládio: 0,1M Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (marca Johnson Matthey) 100 g/l NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 10 g/l NaNO<sub>2</sub> com o pH entre 9 e 10. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

Os equipamentos usados para os testes de eletropermeação foram um potenciostato Wenking LB 75L no lado de extração de hidrogênio e um potenciostato Wenking LB 95 no lado de produção de hidrogênio. Para registrar as densidades de corrente de permeação ( $i_p$ ), fez-se uso de um registrador gráfico, e a leitura do potencial catódico ( $E_c$ ) foi feita com um voltímetro de alta impedância marca Metrohm. Nos testes galvanostáticos estacionários usou-se um bipotenciostato marca Pine, modelo AFCBP1, e um registrador gráfico marca Linseis, tendo-se empregado um voltímetro para controlar o  $E_c$ .

##### 3.1.2 Implantação Iônica e RBS

Realizou-se a implantação de átomos de estanho na energia e doses mostradas na **Tab. 1** a seguir. Determinou-se o perfil de concentração deste elemento no interior do ferro pela técnica de espectroscopia de

retroespalhamento Rutherford (RBS), com partículas  $\alpha$  com energia incidente  $E_0$  de 760 keV. Este perfil foi determinado pelo uso das relações matemáticas que envolvem parâmetros do alvo e dos átomos (ver seção 2.7).

**Tabela 1: Valores da energia de implantação e das doses de implantação.**

Energia (keV)	Dose(at.Sn/cm <sup>2</sup> )
80	$5,0 \times 10^{15}$
80	$1,0 \times 10^{16}$
80	$2,0 \times 10^{16}$
80	$3,0 \times 10^{16}$

A implantação iônica foi realizada sob condições de temperatura de aproximadamente 50°C e vácuo de  $2 \times 10^{-9}$  bar.

Todos os corpos de prova foram guardados após a implantação em dessecador sob vácuo, para evitar a oxidação destas amostras e para que não fossem comprometidas as análises posteriores. As amostras foram analisadas por RBS. Para a implantação iônica foi utilizado o acelerador de íons HVEE – 400 keV (High Voltage Europe Engeneering), e para a análise por RBS foram utilizados os aceleradores de íons HVEE – 400 keV (High Voltage Europe Engeneering) e o Tandentron 3,0 MeV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Preparação das amostras**

As amostras foram seccionadas, conforme citado na seção 3.1.1, e submetidas a um tratamento térmico de 1h numa temperatura de 600° C, sob uma pressão de vácuo de  $2,00 \times 10^{-5}$  bar, com o objetivo de aliviar tensões internas. Após este procedimento, as amostras foram lixadas até granulometria #

2400, com o objetivo de conseguir uma superfície polida, e devidamente desengraxadas e limpa com acetona, álcool e água destilada e deionizada. As amostras, inicialmente, foram desengraxadas com acetona até que a superfície estivesse bem limpa; então, o desengraxe foi complementado com álcool e água destilada e deionizada. Todos os corpos de prova foram secados ao ar quente.

Foi necessário que as superfícies metálicas ficassem limpas e com mínimo grau de rugosidade, para que o feixe iônico que incide sobre a amostra no processo de implantação fosse distribuído de maneira uniforme sobre a superfície.

### 3.2.2 Seleção do elemento a ser implantado

Como sistema modelo para o elemento puro, foi escolhido o estanho - Sn (número atômico = 50 e massa atômica = 118,71). O estanho possui uma baixa densidade de corrente de troca, mostrado na Fig. 1 [2], para a redução do hidrogênio, e tem uma solubilidade abaixo de 200°C de c.a. 6at.% no ferro, como mostra a Fig. 7 abaixo:

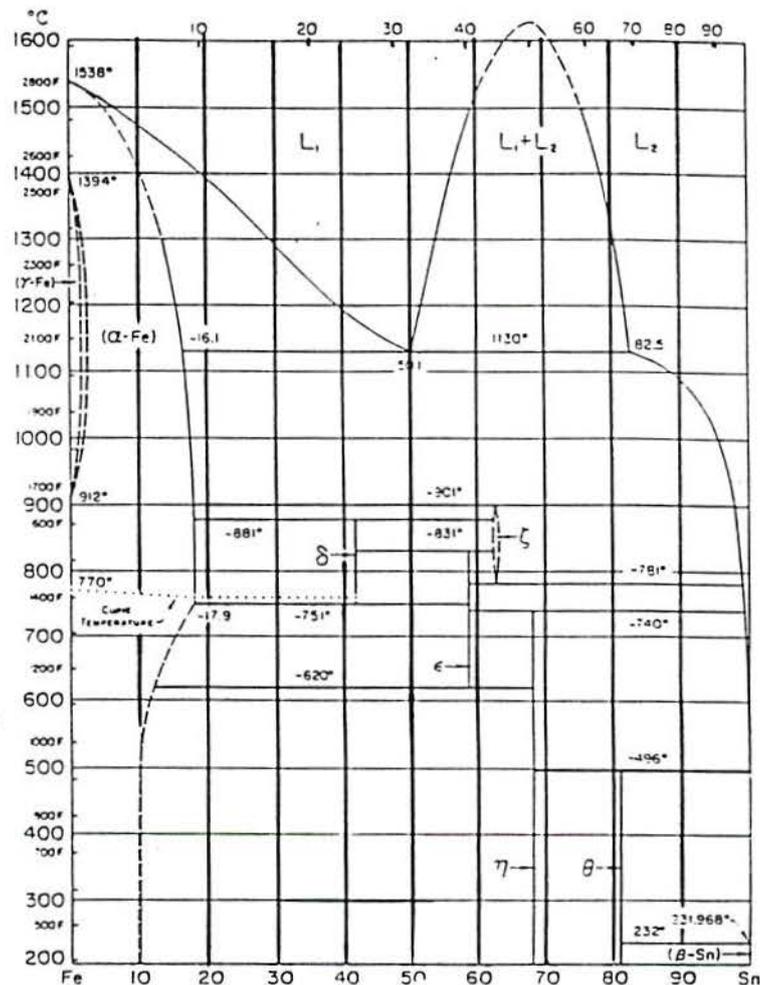


FIG. 7. Diagrama de Fases Sn-Fe [47].

### 3.2.3 Escolha da energia de implantação

Foi realizada uma análise preliminar do processo de implantação através do programa de simulação TRIM (Transport of Ions in Matter) [43], com o objetivo de prever o perfil de concentração de estanho no ferro a ser obtido. Desejou-se obter uma concentração superficial de estanho entre zero e a sua solubilidade no equilíbrio. Para isto foram selecionadas energias entre 10 keV e 100 keV. Cada energia de implantação foi testada separadamente, até atingir uma certa quantidade de íons de Sn a ser implantado dentro da matriz. Foram anotados os alcances médios ( $R_p$ ) e os coeficiente de *sputtering* para cada energia testada. Com os valores de  $R_p$  foi definida a energia de implantação a ser usada. A energia incidente escolhida foi de 80 keV, para um coeficiente de *sputtering* de c.a. de 6:1 e um alcance médio ( $R_p$ ) de 17 nm, (profundidade onde localiza-se a concentração máxima do íon implantado  $\text{Sn}^+$ ). Pois, com esta energia fez-se a implantação de  $\text{Sn}^+$  no ferro com as doses de implantação variando entre  $5 \times 10^{15}$  à  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup>. Relacionando a energia e a dose concluiu-se que a concentração de estanho implantado ficou localizado em regiões superficiais da amostra de ferro.

Uma relação entre o coeficiente de *sputtering* (S) e a energia incidente (energia com a qual o íon a ser implantado é acelerado), é mostrado no gráfico da **Fig. 11** (ver seção 4.1). Analisando-se os resultados obtidos posteriormente por RBS, verificou-se que os  $R_p$  nos perfis de concentração do estanho foram de  $R_p \approx 15$  nm (ver seção 4.2.3), para uma previsão de 17 nm.

### 3.2.4 Eletrodeposição de paládio

Para os corpos de prova de permeação, para reduzir a possibilidade de passivação do ferro [48] e assegurar que a oxidação do hidrogênio ( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) no lado de extração aconteça integralmente, uma fina camada de paládio é eletrodepositada sobre a superfície da amostra no lado de extração de hidrogênio.

Por ser um material altamente permeável e inerte, uma fina camada de paládio não afeta a taxa total de transporte de hidrogênio [49].

A técnica de eletrodeposição de paládio utilizada foi a descrita por Driver [49], com algumas modificações. A superfície que não foi submetida à deposição do paládio foi isolada com laca cetônica. A área a ser eletrodepositada foi lixada conforme descrito na seção 3.2.1, pois a superfície deve ser livre de irregularidades. Após, foi feito um desengraxe eletrolítico com uma solução a 5% de Extran sobre o lado do metal em que ocorreria a deposição do paládio, por um tempo de 10 min e uma densidade de corrente igual a 10 mA/cm<sup>2</sup>. Foi verificada a eficiência do desengraxe através da molhabilidade da superfície pela água. Em seguida, iniciou-se o processo de eletrodeposição de paládio; o corpo de prova foi mergulhado no banho de paladinização, e aplicaram-se densidades de correntes nos valores de  $i = 20,0 \text{ mA/cm}^2$  por 30 s e em seguida esta foi diminuída até  $i = 5,0 \text{ mA/cm}^2$  e mantida por 18 min.

Depois de eletrodepositada a camada de paládio, a superfície foi lavada com água destilada e deionizada, secada com ar quente e examinada visualmente, assegurando-se o sucesso da técnica.

Todas as amostras foram guardadas em dessecador, com o cuidado de não encostar na superfície, para evitar a deposição de gordura e danos à mesma.

Segundo Driver [49], a camada depositada obtida pelo procedimento descrito tem aproximadamente 0,6  $\mu\text{m}$  de espessura.

A camada de paládio deve ser uniforme, bem aderida e sem porosidades. Caso contrário a amostra era lixada para remoção do paládio e nova camada era depositada.

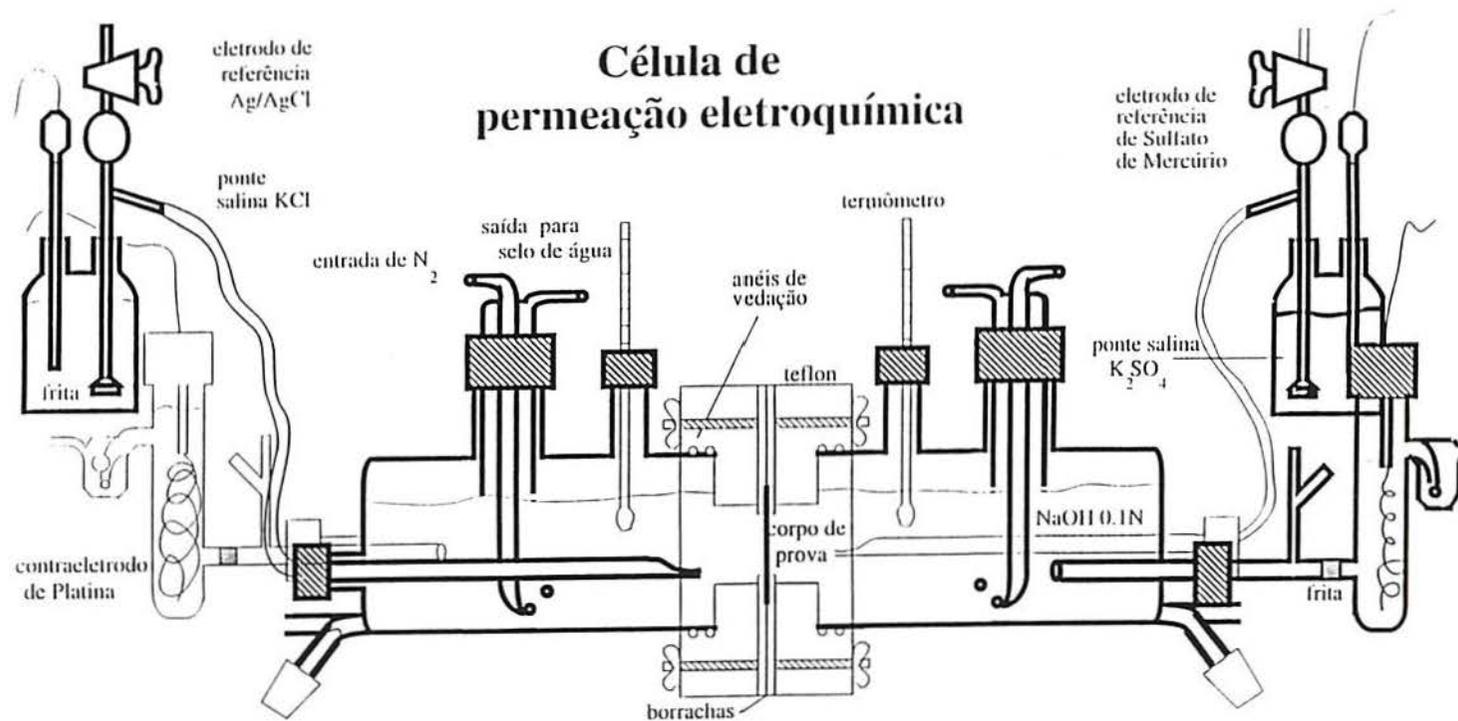
### **3.2.5 Permeação de Hidrogênio**

#### **3.2.5.1 Técnica de Permeação de Hidrogênio**

Para o estudo das medidas de permeação de hidrogênio usou-se a técnica desenvolvida por Devanathan e Stachursky [12]. É uma técnica eletroquímica bastante sensível para estudar a difusão de hidrogênio em metais. Uma fina membrana age como um eletrodo bipolar numa célula de dois

compartimentos. No compartimento de produção de hidrogênio (polarizado catodicamente em relação ao  $E_{H^+/H_2}$ ), uma fração de hidrogênio adsorvido ( $H_{ad}$ ) é produzida e depois absorvida como hidrogênio atômico, difundindo-se através do metal. No compartimento de extração (polarizado anodicamente em relação ao  $E_{H^+/H_2}$ ) o hidrogênio é oxidado [49].

Nos testes de permeação foi utilizada uma dupla célula eletrolítica de vidro, representada na **Fig. 8**. A junção é feita por duas peças de teflon com vedações “o-ring” e presas com quatro parafusos externos. A membrana metálica é presa entre as peças de teflon e entre estas borrachas vulcanizadas com uma área exposta à solução de c.a.  $2,5 \text{ cm}^2$ . Antes de colocar-se a membrana sobre as borrachas, esta é isolada por fitas de teflon para evitar o aparecimento de frestas no corpo de prova. É montado um circuito potenciostático no compartimento de extração, o qual foi preenchido com uma solução NaOH 0,1M. Um circuito galvanostático é montado no compartimento de produção, sendo este preenchido com os eletrólitos de estudo, após a  $i_{p \text{ fundo}}$  ter alcançado um valor de  $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Tanto na etapa de extração como na etapa de produção de hidrogênio, faz-se um constante borbulhamento de nitrogênio ( $N_2$ ) durante todo o experimento, a fim de extrair o oxigênio ( $O_2$ ) presente na solução de extração e para evitar que o mesmo seja reduzido sobre a membrana, contribuindo para a corrente total.



Desenho da célula de permeação eletroquímica [17].

### 3.2.5.2 Densidade de Corrente de Fundo

Quando os valores das densidades de corrente eram inferiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [17], estes valores eram registrados como densidades de corrente permeação de fundo ( $i_{p \text{ fundo}}$ ). Os valores de  $i_{p \text{ fundo}}$  inferiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  nos assegura a extração do hidrogênio residual da membrana de ferro.

A determinação destas  $i_{p \text{ fundo}}$  é feita montando apenas o lado de extração de hidrogênio da célula e a membrana de ferro com a camada de paládio depositada.

Foi aplicada ao corpo de prova uma polarização potencioestática anódica, num potencial  $E_A = +250 \text{ mV}_{\text{ENH}}$ . Para polarizar a membrana foram conectados ao potencioestato o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de sulfato de mercúrio II ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  em  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$ ). O hidrogênio da membrana foi extraído por um período, normalmente, de 18 horas ou até atingir um valor mínimo de corrente  $i_p \leq 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Os ensaios de permeação iniciavam-se quando as densidades de corrente de fundo atingiam valores de  $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Verificou-se, por meio desta etapa, se a camada de paládio estava bem depositada, pois camadas porosas não permitem a obtenção de correntes de fundo tão baixas.

### 3.2.5.3 Ensaio de Permeação de Hidrogênio

Como foi visto na seção 3.2.5.2, ao se atingir uma densidade de corrente de fundo desejada, o compartimento de produção de hidrogênio foi preenchido com os eletrólitos a serem estudados. Neste trabalho foram usadas as soluções de  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH 7,0) e  $0,1\text{M NaOH}$  (pH 13,0). A membrana de ferro foi polarizada galvanostaticamente com uma densidade de corrente catódica  $i_c = -0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , e rapidamente o eletrólito de medida foi colocado no lado de produção de hidrogênio. O carregamento da membrana com hidrogênio foi realizado sobre as superfícies de ferro não implantadas e também sobre aquelas modificadas pela implantação com estanho. O intervalo de densidades de corrente catódica aplicadas foi de  $-0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$  até  $-4,50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . O lado de

extração de hidrogênio (com deposição de paládio) foi mantido em um potencial anódico  $E_A = +250\text{mV}_{\text{ENH}}$ , o qual garantiu a total extração de hidrogênio superficial sem influência do valor deste potencial.

Cada densidade de corrente catódica é mantida até atingir o estado estacionário. Só então é registrada a densidade de corrente de permeação de hidrogênio ( $i_p$ ) e o potencial catódico ( $E_c$ ).

Através de um capilar de Luggin mediu-se a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (corpo de prova) lido no voltímetro de alta impedância.

Tanto o eletrodo de referência como o contra-eletrodo de platina estavam separados no compartimento de extração de hidrogênio através de uma frita de vidro sinterizado. No compartimento de produção de hidrogênio o contra-eletrodo foi colocado em contato direto com o eletrólito de medida, com a finalidade de manter o pH do eletrólito constante durante a polarização prolongada.

Nos dois compartimentos, de produção de hidrogênio e de extração, o eletrodo de referência foi o de sulfato de mercúrio II ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  em  $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat.})}$ ).

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, mas sem um controle sistemático da temperatura.

Os corpos de prova, após os testes de permeação, foram lavados com água destilada e deionizada e secados em ar quente, e então guardados em dessecador, com a finalidade de serem analisados posteriormente por RBS.

Sempre a cada novo experimento foram trocados os eletrólitos, e todo o material era lavado com água destilada e deionizada.

#### **3.2.5.4 Cálculo da Densidade de Corrente de Permeação**

Quando foi atingido o estado estacionário durante os ensaios de permeação, foram registrados potenciais catódicos ( $E_c$ ) e a corrente de permeação. A densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) foi calculada em relação à área da membrana exposta no lado de produção de hidrogênio.

### 3.2.5.5 Cálculo da Permeabilidade e da Concentração de Hidrogênio

A partir da 1ª lei de Fick, o fluxo de hidrogênio ( $J$ ) no lado de extração da membrana de espessura  $L$  é dado pela equação (21) e ilustrado posteriormente na Fig. 9.

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=L} \quad (21)$$

A partir da equação acima, densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) é expressa como:

$$\frac{i_p}{-zF} = D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=L} \quad (22)$$

A concentração de hidrogênio ( $C_H$ ) no lado de produção é mantida através de uma polarização catódica e no lado de extração a concentração de hidrogênio ( $C_0$ ) é mantida igual a zero, devido à polarização anódica. Quando o estado estacionário é alcançado, i.e, a corrente que flui entre a membrana e o contra-eletrodo torna-se constante, a concentração de hidrogênio no lado de produção,  $C = C_H$

Logo, o fluxo de hidrogênio ( $J$ ) é proporcional à concentração de hidrogênio ( $C_H$ ) a qual está diretamente relacionada com a permeabilidade do hidrogênio ( $P_H$ ) através do coeficiente de difusão,  $D$ , em qualquer ponto da espessura ( $L$ ) da membrana ( $0 \leq x \leq L$ ) que pode ser calculada usando a expressão abaixo:

$$C_H = \frac{i_p \times L}{D \times F} = \frac{P_H}{D} \quad (23)$$

Caso existam incertezas no valor do coeficiente de difusão do hidrogênio,  $D$ , é preferível usar a permeabilidade do hidrogênio,  $P_H$ , no estado estacionário, pois para a obtenção deste valor não é necessário o conhecimento do coeficiente de difusão,  $D$ .

Através da equação (23) é deduzida a seguinte expressão para o cálculo da permeabilidade,  $P_H$ , no estado estacionário:

$$P_H = \frac{i_p}{zF} \times L \quad (24)$$

onde:

$J$  Fluxo de hidrogênio

$C_H$  Concentração de hidrogênio no lado de entrada (mols H/cm<sup>3</sup>)

$C_0$  Concentração de hidrogênio no lado de saída (mols H/cm<sup>3</sup>)

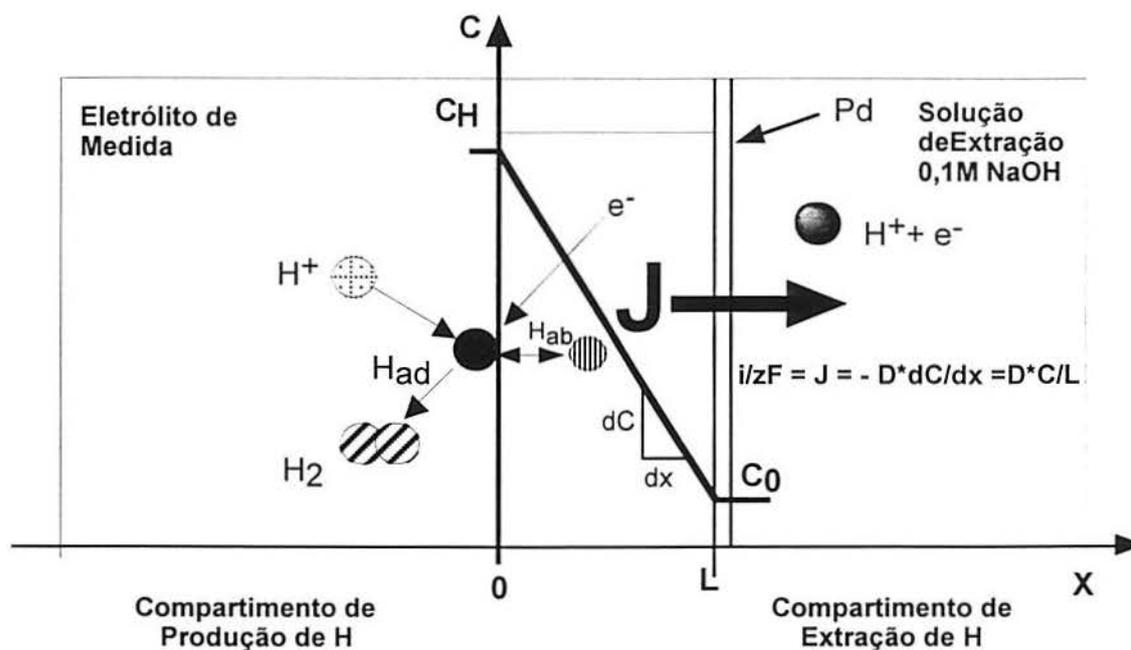
$i_p$  Densidade de corrente de permeação (A/cm<sup>2</sup>)

$L$  Espessura da amostra (cm)

$D$  Constante de difusão do hidrogênio  $6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s [18]

$Z$  Número de elétrons ( $z = 1$ )

$F$  Constante de Faraday, 96487 (Coulombs/equiv.)



**FIG. 9.** Representa a produção e a difusão do hidrogênio através da membrana na célula de permeação, conforme a lei de Fick [17].

### 3.3 Ensaios Galvanostáticos

Foram também realizados testes galvanostáticos em amostras de ferro implantadas com Sn e amostras de ferro sem estanho. As condições para os testes galvanostáticos são as mesmas que foram empregadas nos testes de permeação. A implantação das amostras de Fe seguiu o mesmos critérios da **Tab. 1** (seção 3.1.2).

Os eletrólitos usados tinham as mesmas concentrações dos testes de permeação, i.e, 0,1M NaOH e 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.O preparo destes eletrólitos foi baseado nas mesmas condições dos ensaios de permeação. Todas as amostras foram cortadas no mesmo tamanho, conforme citado na seção 3.1.1.

Foram utilizados nestes ensaios uma célula eletroquímica de vidro, um contra-eletrodo de platina (CE) e eletrodo de referência (ER) sulfato de mercúrio II (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat.)</sub> ) e um bipotenciostato, com o qual foi montado um circuito galvanostático. Os resultados foram registrados no registrador gráfico marca Linseis.

Para os ensaios galvanostáticos, os corpo de prova (ET) foram isolados com laca cetônica, deixando-se exposta apenas a área sobre a qual ocorreu o estudo.

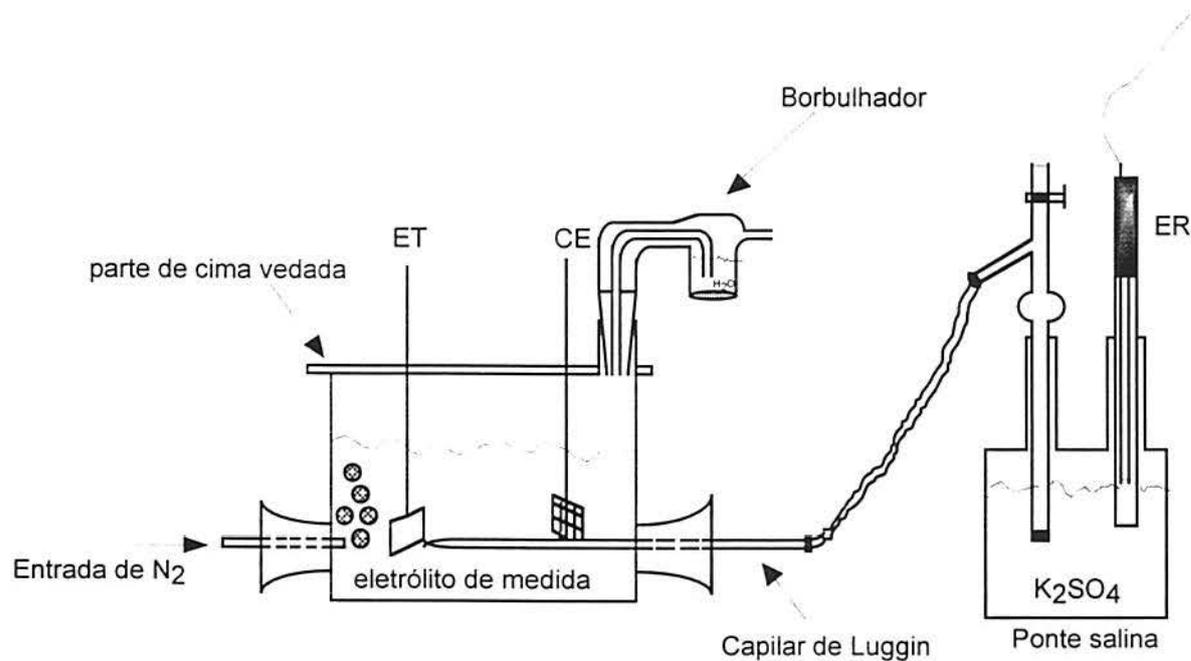
Foi respeitado o mesmo intervalo de densidades de correntes dos ensaios de permeação, i.e,  $i_c = -0,05$  a  $-4,50$  mA/cm<sup>2</sup>.

Inicialmente, os corpos de prova eram pré-polarizados catodicamente por 14 horas, com uma densidade de corrente  $i_c = -0,05$  mA/cm<sup>2</sup> e borbulhamento constante de N<sub>2</sub> para desoxigenar o eletrólito e evitar a presença de oxigênio na superfície do metal. Após este período iniciava-se o teste, aplicando-se densidades de corrente no intervalo de  $i_c = -0,05$  mA/cm<sup>2</sup> a  $-4,50$  mA/cm<sup>2</sup>. Cada corrente aplicada foi mantida por 20 min, considerado um tempo adequado para a estabilização. Em seguida era aplicada a próxima densidade de corrente.

Sempre após o ensaio, todo o material era enxaguado com água destilada e deionizada e os eletrólitos de medida eram substituídos para evitar contaminação.

Todas as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, foram secadas com ar quente e guardadas em dessecador, que posteriormente foram analisadas por RBS.

Na Fig. 10, a seguir, pode-se observar o esquema para os ensaios galvanostáticos.

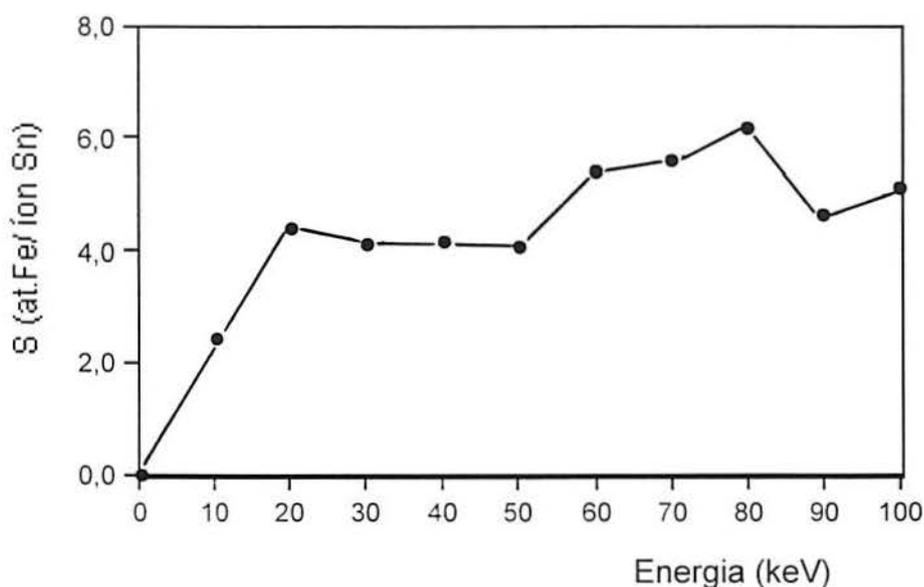


**FIG.10.** Célula eletroquímica para os ensaios galvanostáticos.

## 4 Discussão e Resultados

### 4.1 Implantação de Estanho

A simulação efetuada no laboratório, através do programa TRIM, está ilustrada na **Fig. 11**, abaixo, que mostra o gráfico do coeficiente de sputtering (S) *versus* a energia de implantação do feixe iônico. Com uma energia de implantação de 80 keV, o feixe de íons de estanho arranca, segundo a simulação c.a. 6,0 átomos de ferro (Fe) por íon de estanho (Sn) ao penetrar na matriz e apresentou um alcance médio  $R_p \approx 17$  nm.



**FIG.11.** Coeficiente de sputtering em função da energia de implantação. Resultado da simulação realizada com o programa TRIM.

Para justificar a escolha da energia de implantação de 80 keV, utilizou-se o seguinte raciocínio. Multiplicando-se 6 at.Fe removidos/ion Sn pela dose de implantação (ions  $\text{Sn}^+/\text{cm}^2$  da matriz) tem-se o número de átomos de ferro removidos por  $1 \text{ cm}^2$ . Considerando que uma monocamada de um sólido é

tipicamente  $10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> [45], então, ao dividir-se o produto de S \* dose de implantação por  $10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, obtém-se o número de monocamadas removidas da matriz por sputtering, podendo -se estimar a grosso modo que região do perfil de concentração ficará na superfície.

Apesar da retirada de várias monocamadas da superfície do ferro por sputtering, averiguou-se através da análise por RBS que a concentração de estanho estava localizada numa região bem superficial, indo ao encontro da necessidade deste trabalho e a energia de implantação não precisou ser alterada.

## 4.2 Análise pela Técnica de RBS

### 4.2.1 Espectro Contagens *versus* Canal

Foram realizadas análises por RBS para cada amostra de ferro implantada, nas diferentes doses de estanho (**Tab. 1**) e para amostras de ferro não implantadas. Obteve-se vários perfis de contagens por canal do detector (H) *versus* o canal onde a partícula é contada no detector. Na **Fig. 12**, a seguir, é ilustrado um espectro, entre vários, como um exemplo de um perfil antes do eixo canal ser transformado em energia por uma relação linear tipo  $E = A \cdot \text{canal} + B$ , como é mostrado no apêndice A.

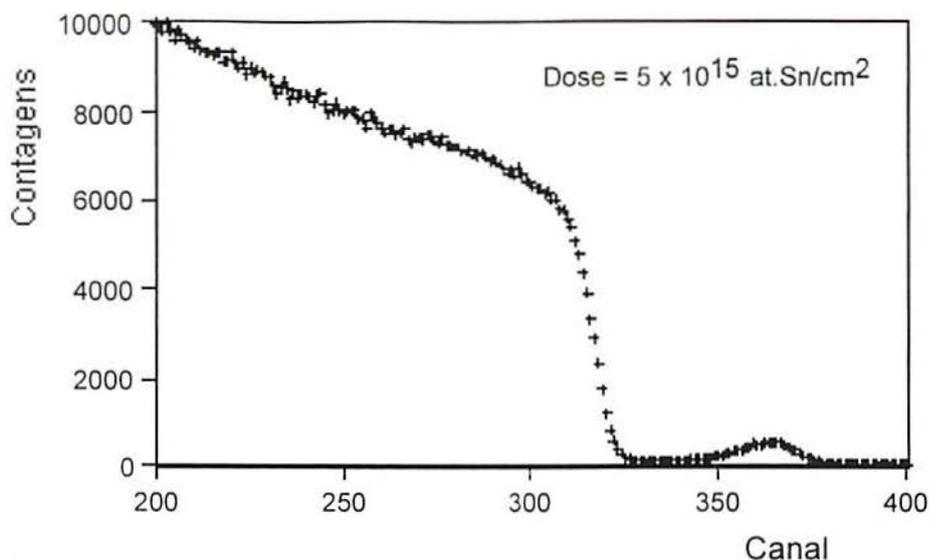
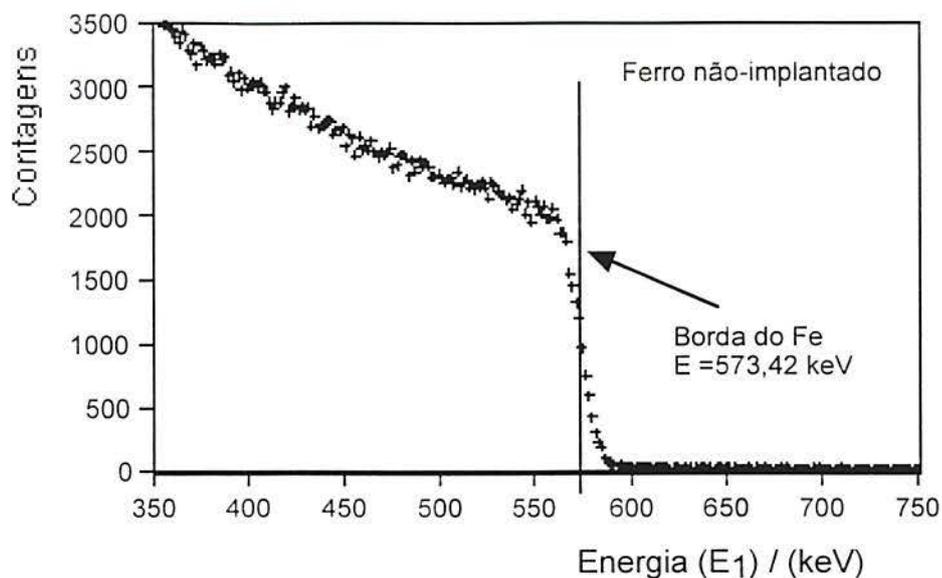


FIG.12. Espectro mostra o número de contagens de íons de Sn retroespalhados e detectados pelos canais do detector.

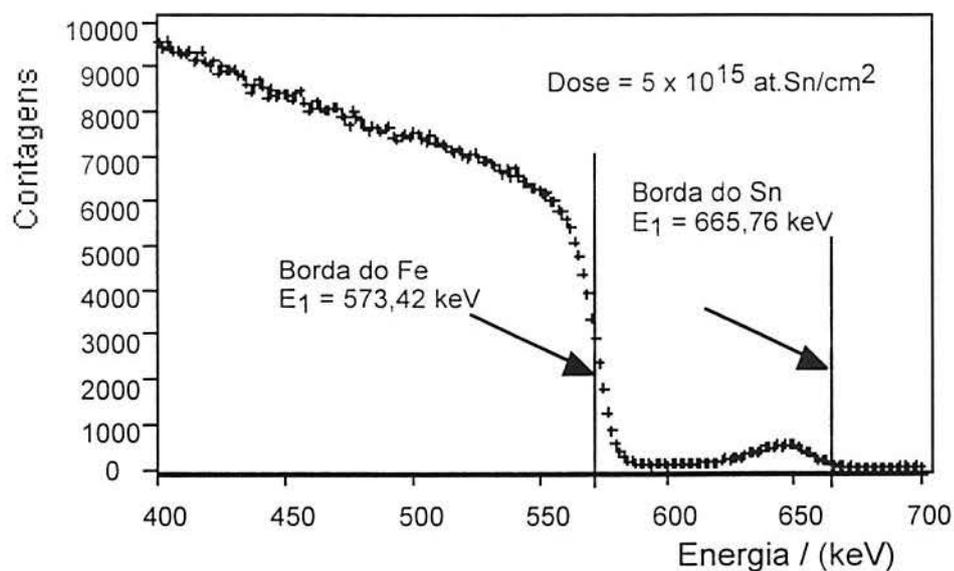
#### 4.2.2 Espectros Contagens *versus* Energia

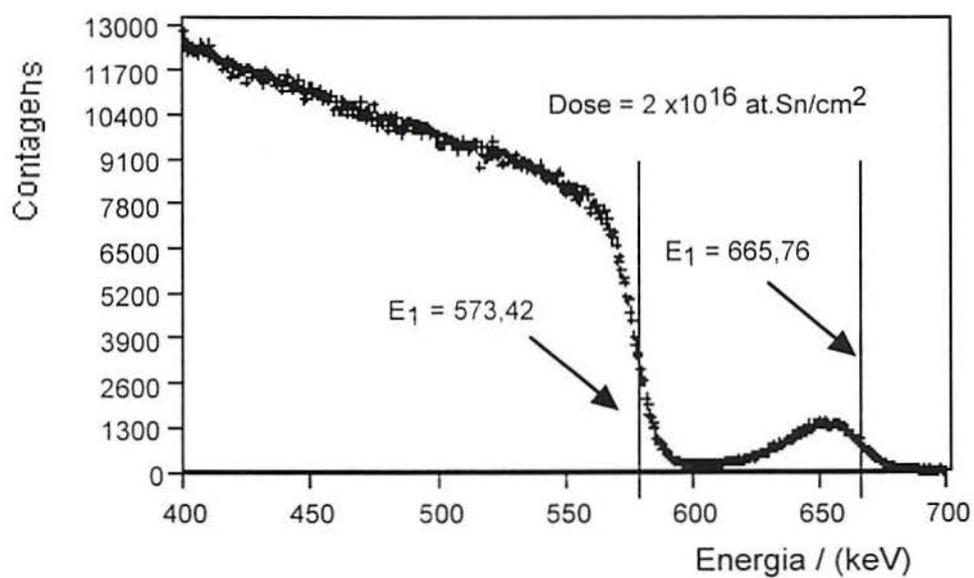
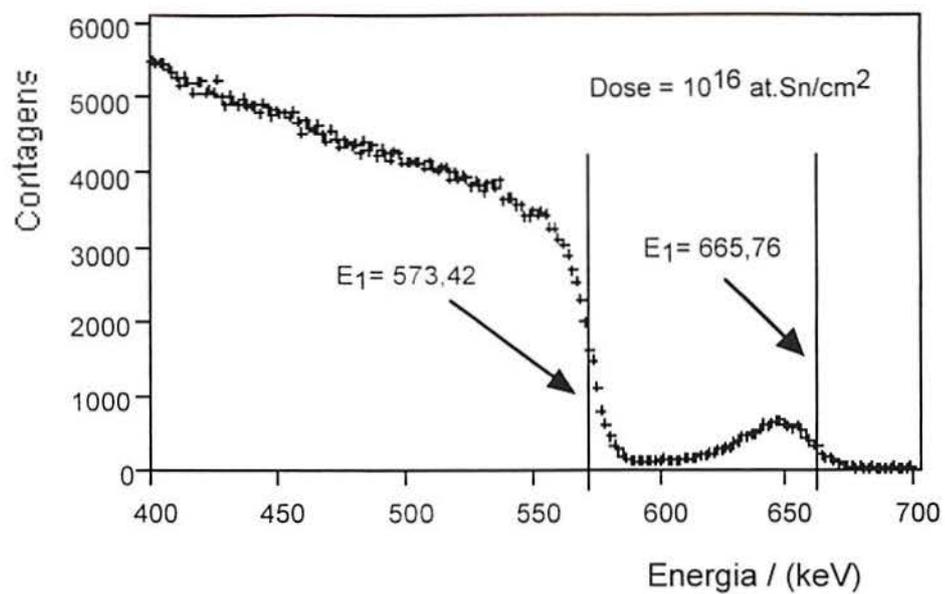
A partir da conversão do eixo canal em energia, foram obtidos os espectros contagens *versus* energia, com os quais pode-se localizar a posição da superfície da matriz e do elemento implantado. A posição de superfície é a energia oriunda da superfície do elemento da amostra ou do implantado, expressa por  $K_{\text{elem}}E_0$ , sendo  $K_{\text{elem}}$  o coeficiente de retroespalhamento e  $E_0$  a energia do feixe incidente. O gráfico da contagem total *versus* energia é apresentada na Fig.13 para o ferro puro. A energia detectada da partícula oriunda da superfície do ferro é dada por  $E_1 = K_{\text{Fe}}E_0$ . Através da figura abaixo, verifica-se que a energia detectada para a posição de superfície do ferro de 573,42 keV, está de acordo com o valor conhecido.

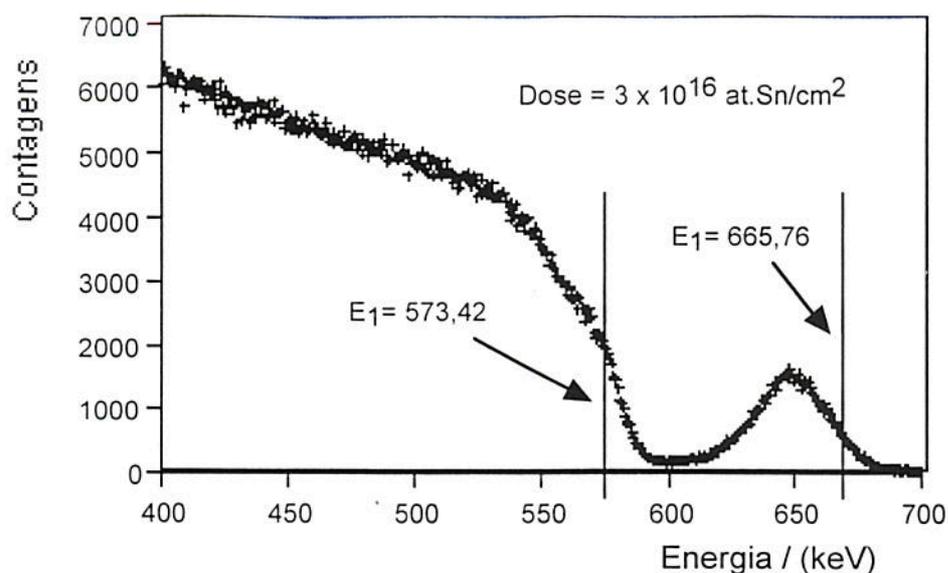


**Fig. 13.** Curva contagens versus energia, da amostra (Fe) não- implantada, e a borda (ou a posição de superfície) do Fe.

A partir da **Fig. 14** são ilustrados os perfis de RBS para as amostras implantadas antes dos testes de permeação e dos testes galvanostáticos. São mostradas as posições de superfície do estanho ( $E_1 = K_{Sn}E_0$ ) e as posições de superfície do ferro com energias de 665,76 keV e de 573,42 keV, respectivamente.







**FIG. 14.** Representação dos espectros de RBS, mostrando a posição de superfície do ferro e do estanho.

#### 4.2.3 Cálculo da Concentração de Estanho.

Utilizando-se as equações da seção 2.7, foram calculadas as concentrações de estanho no interior da amostra de ferro para cada dose de implantação empregada. Com os valores das concentrações de estanho em % atômica, plotaram-se os perfis de concentração %Sn *versus* profundidade ( $x/nm$ ). Estes perfis serão mostrados na seção 4.2.4.

Primeiramente, fez-se a análise por RBS com uma energia incidente ( $E_0$ ) igual a 760 keV, a qual foi mantida constante durante as outras análises. Os seguintes parâmetros também foram mantidos constantes: o ângulo de espalhamento  $\theta = 165^\circ$ , o ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente,  $\theta_1 = 0^\circ$ , e o ângulo entre a normal da amostra e a partícula espalhada,  $\theta_2 = 15^\circ$  ( $\theta_2 = 180^\circ - \theta$ ), os parâmetros estão ilustrados na **Fig. 15**:

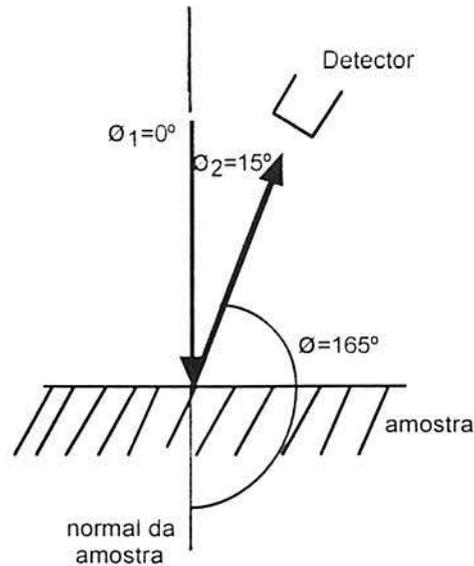


FIG.15. Esquema mostrando os parâmetros de análise por RBS.

Através da equação (18) mostrada na seção 2.7.3.1, calculam-se os seguintes parâmetros para seção de freamento:

$$\left[ \varepsilon_0 \right]_{\text{Sn}}^{\text{Fe}} = \left[ \frac{K_{\text{Sn}}}{\cos \theta_1} \varepsilon_{\text{Fe}}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{\text{Fe}}(K_{\text{Sn}} E_0) \right] = 162,46 \times 10^{-15} \text{ eV / cm}^2 \quad (25)$$

$$\left[ \varepsilon_0 \right]_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = \left[ \frac{K_{\text{Fe}}}{\cos \theta_1} \varepsilon_{\text{Fe}}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{\text{Fe}}(K_{\text{Fe}} E_0) \right] = 150,05 \times 10^{-15} \text{ eV / cm}^2 \quad (26)$$

Os valores destas seções de freamento  $\varepsilon(E_0)$  e  $\varepsilon(KE_0)$  são avaliados em função das energias  $E_0$  e  $KE_0$  respectivamente. Os  $\varepsilon(E_0)$  e  $\varepsilon(KE_0)$  estão tabelados ver referências 45, 46.

A seção de espalhamento é expressa através da equação (20) mostrada na seção 2.7.4:

$$\frac{d\sigma_{\text{Fe}}^{\text{He}}}{d\Omega} = \left( \frac{2 \times 26 \times 1,4398 \times 10^{-13} \text{MeVcm}}{4 \times 760 \text{keV}} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 165^\circ} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{4}{55,85} \text{sen} 165^\circ \right)^2 \right]^{1/2} + \cos 165^\circ \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{4}{55,85} \text{sen} 165^\circ \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (27)$$

$$= 6,4695 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\frac{d\sigma_{\text{Sn}}^{\text{He}}}{d\Omega} = \left( \frac{2 \times 50 \times 1,4398 \times 10^{-13} \text{MeVcm}}{4 \times 760 \text{keV}} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 165^\circ} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{4}{118,69} \text{sen} 165^\circ \right)^2 \right]^{1/2} + \cos 165^\circ \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{4}{118,69} \text{sen} 165^\circ \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (28)$$

$$= 22,929 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Os fatores cinemáticos (K) para Fe e Sn são os seguintes:

$$K_{\text{Fe}} = 0,7545 [45], \quad K_{\text{Sn}} = 0,8760 [45]$$

Observa-se que os fatores cinemáticos estão tabelados para cada elemento em função de  $\theta$  em Chu *et.al.* [45].

Para uma melhor compreensão, foram relacionados na **Tab.2** todos os dados e os parâmetros calculados acima.

**Tabela 2:** Relação dos dados e dos parâmetros.

Dados Tabelados [45]	Parâmetros Calculados	
	Valores	Nome
$N_{Fe}=8,50 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$	$[\epsilon_0]_{Fe}^{Fe} = 150,05 \times 10^{-15} \text{ eV/cm}^2$	Poder de freamento do Fe no Fe.
$K_{Fe}=0,7545$	$[\epsilon_0]_{Sn}^{Fe} = 162,46 \times 10^{-15} \text{ eV/cm}^2$	Poder de freamento do Sn no Fe.
$K_{Sn}=0,8760$	$\sigma_{Sn}(E_0) = 22,929 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	Seção de choque (espalhamento) do Sn
	$\sigma_{Fe}(E_0) = 6,4695 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	Seção de choque (espalhamento) do Fe
	$K_{Fe} * E_0 = 573,42 \text{ keV}$	Posição de superfície do Fe
	$K_{Sn} * E_0 = 665,76 \text{ keV}$	Posição de superfície do Sn

Experimentalmente, determina-se a relação linear entre a energia de uma partícula retroespalhada e detectada ( $E_1$ ) e o número do canal na qual a partícula é contada. Esta relação é representada, genericamente, por uma equação da reta de calibração ( $E_1 = A * \text{Canal} + B$ ).

Os perfis de concentração são calculados transformando-se o eixo da abscissa ( $E_1$ ) em profundidade ou alcance  $x$ , para matriz (Fe) e para o elemento implantado (Sn), substituindo-se os valores de  $E_1$  até o valor que limita a borda do Fe, e a do Sn. Colocam-se estes valores e resultados da **Tab.2** na equação (17) modificada abaixo e têm-se os valores de  $x$  para a matriz (Fe) e para o elemento implantado (Sn):

$$x_{Fe} = \frac{(K_{Fe} \times E_0) - E_1}{N_{Fe} \times [\epsilon_0]_{Sn}^{Fe}} \quad (29)$$

$$x_{\text{Sn}} = \frac{(K_{\text{Sn}} \times E_0) - E_1}{N_{\text{Fe}} \times [\epsilon_0]_{\text{Sn}}^{\text{Fe}}} \quad (30)$$

Através do uso das equações (27) e (28), encontram-se duas curvas contagens ( $H_i$ ) *versus* profundidade ou alcance ( $x$ ), sendo uma para a matriz (Fe) e outra para o elemento implantado (Sn).

As contagens foram divididas  $H_{\text{impl.}}$  por  $H_{\text{matriz}}$  no mesmo intervalo de profundidade  $x$

Utilizando-se a equação (21) e os valores da **Tab.2**, encontra-se a relação  $N_{\text{Sn}}$  por  $N_{\text{Fe}}$ , i.e, a concentração em fração atômica de Sn na matriz:

$$x_{\text{Sn}} \cong \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{H_{\text{Sn}}}{H_{\text{Fe}}} \times \frac{\sigma_{\text{Fe}}(E_0)}{\sigma_{\text{Sn}}(E_0)} \times \frac{[\epsilon_0]_{\text{Sn}}^{\text{Fe}}}{[\epsilon_0]_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}} \quad (31)$$

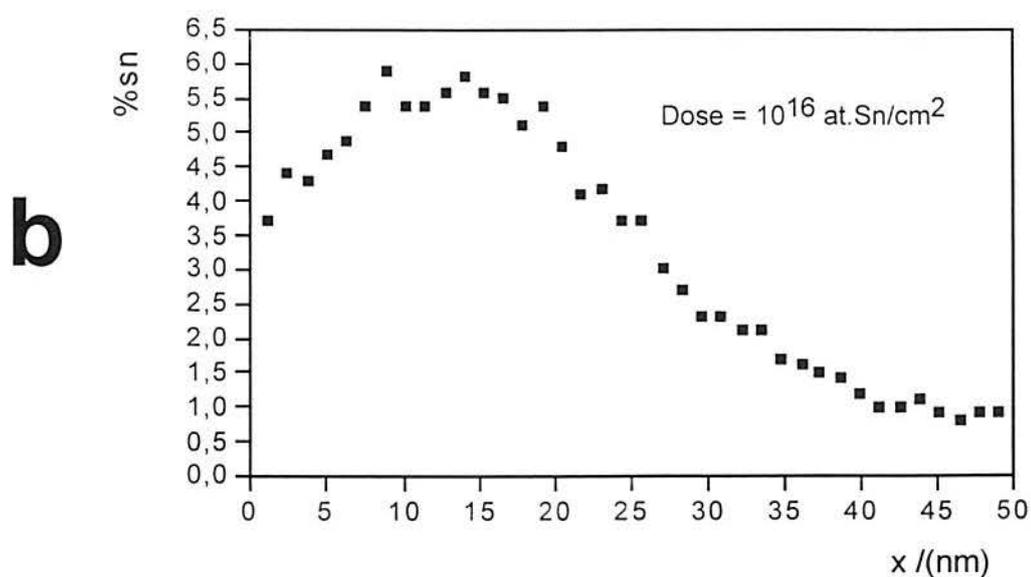
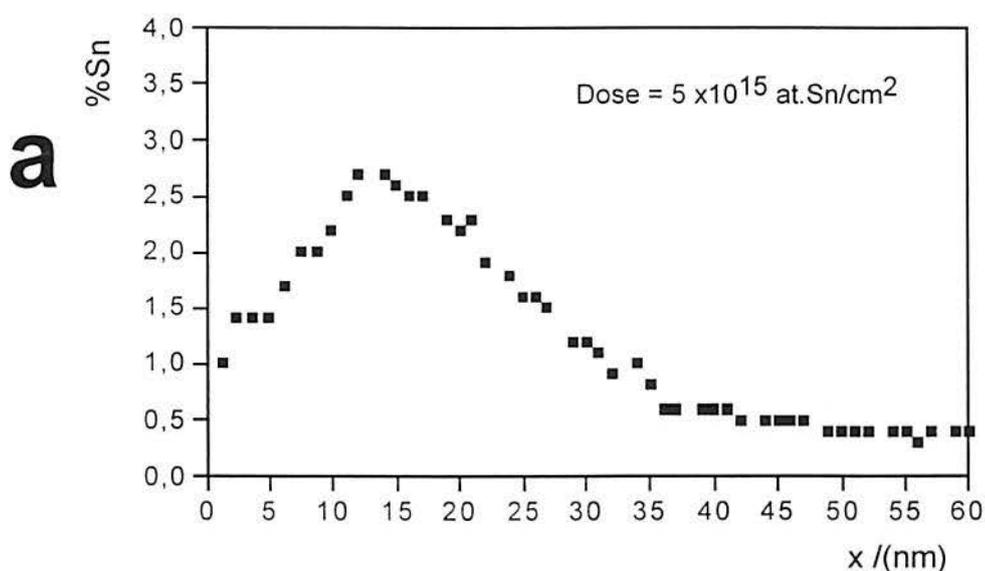
Com os valores da fração atômica multiplicado por 100%, obteve-se %Sn no ferro. Foram plotados, então, gráficos %Sn *versus*  $x$ , para cada dose de implantação de Sn, que serão apresentados na seção 4.2.4.

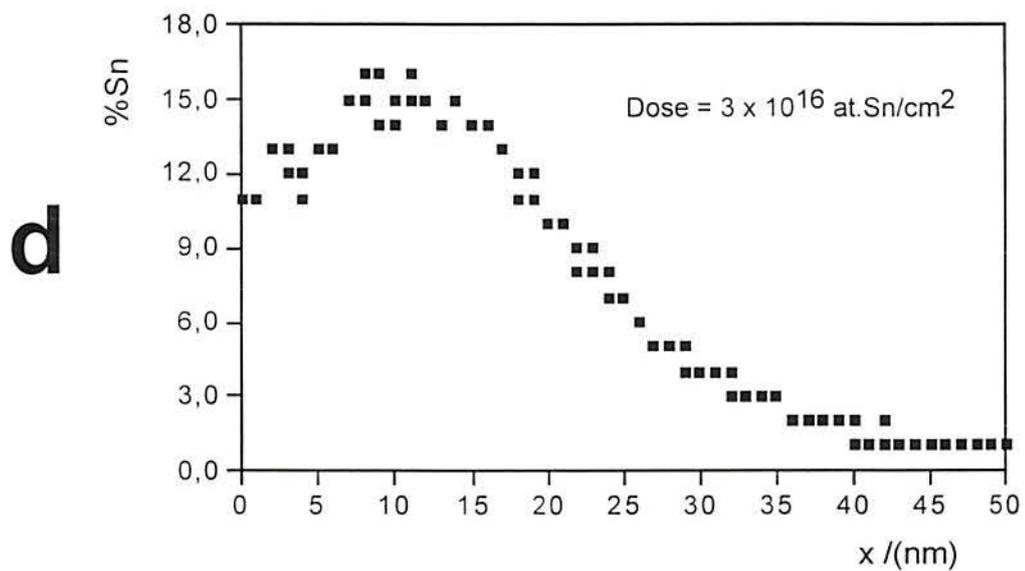
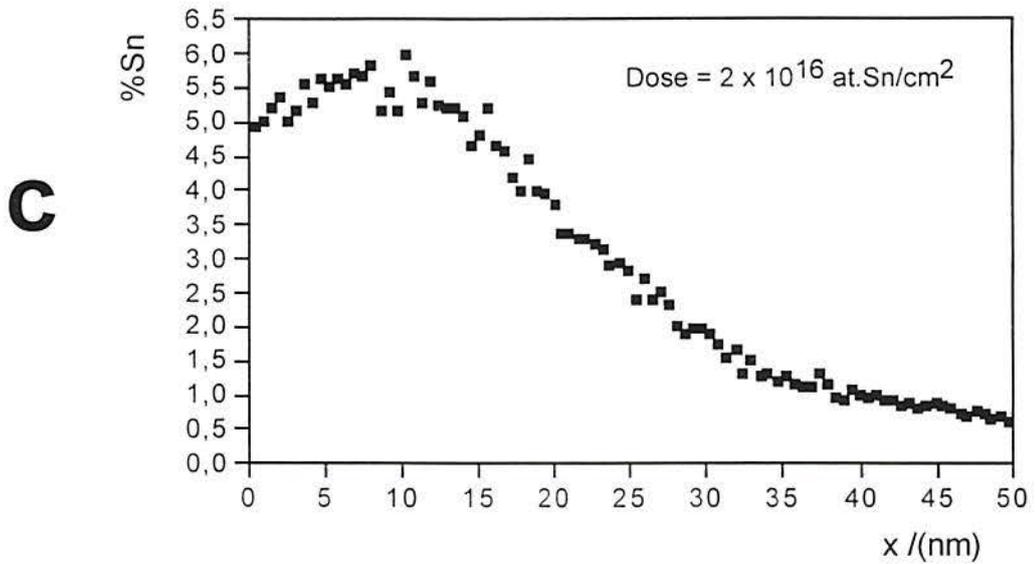
Observa-se que para uma concentração em fração atômica de estanho verdadeira fez-se uso desta correção, quando  $N_{\text{Sn}}$  for pequena:

$$x_{\text{Sn}} \cong \frac{N_{\text{Sn}}}{(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Sn}})} = \frac{H_{\text{Sn}}}{H_{\text{Fe}}} \times \frac{\sigma_{\text{Fe}}(E_0)}{\sigma_{\text{Sn}}(E_0)} \times \frac{[\epsilon_0]_{\text{Sn}}^{\text{Fe}}}{[\epsilon_0]_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}} \quad (32)$$

#### 4.2.4 Perfis de Concentração de Estanho

As figuras abaixo representam os perfis de concentração de estanho - [Sn] - no interior do ferro. A **Fig. 16** representa o comportamento das curvas **a**, **b**, **c** e **d**, para cada dose de implantação ( $\text{at.Sn}/\text{cm}^2$ ) de  $5 \times 10^{15}$ ,  $10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$  e  $3 \times 10^{16}$ , respectivamente, as quais estão próximas a uma distribuição gaussiana, porém com o lado da região superficial truncado, devido a remoção de material, por um coeficiente de sputtering superior a zero.





**FIG. 16.** Curvas de concentração de Sn (% Sn) *versus* a profundidade (x) dos íons de Sn no interior da amostra de Fe. **a**)  $5 \times 10^{15}$  (at.Sn/cm<sup>2</sup>). **b**)  $10^{16}$  (at.Sn/cm<sup>2</sup>). **c**)  $2 \times 10^{16}$  (at.Sn/cm<sup>2</sup>). **d**)  $3 \times 10^{16}$  (at.Sn/cm<sup>2</sup>).

Observando-se a **Fig. 16** anterior, verifica-se que as curvas atingem um valor máximo de concentração de estanho por volta de  $x = 15$  nm ( $R_p$ ) e diminuem à medida que o íon penetra na matriz até parar. O decréscimo da curva concentração versus alcance é causado pelas colisões entre os átomos de estanho e os do ferro. O íon de estanho diminui a sua energia cinética ao longo do percurso no interior do alvo, i.e., há uma perda de energia ( $dE/dX$ ) durante a penetração no interior da matriz. No entanto, o comportamento das curvas, na **FIG. 16**, mostra que o íon de estanho avança mais do que o esperado pela distribuição gaussiana, provavelmente devido à difusão do estanho na matriz, ou difusão auxiliada pela irradiação ou pelos recuos (*recoils*).

Conforme o teste de simulação TRIM, o  $R_p$  (simulado) encontrado foi de 17 nm e, analisando-se os perfis de concentração acima, chegou-se à conclusão de que o  $R_p$  (real) é de aproximadamente 15 nm para gráficos os **a** e **b**, e para os gráficos **c** e **d**, em torno de 12 nm, pois a simulação não considera as perdas de átomos na superfície da matriz, gerada pelo feixe iônico.

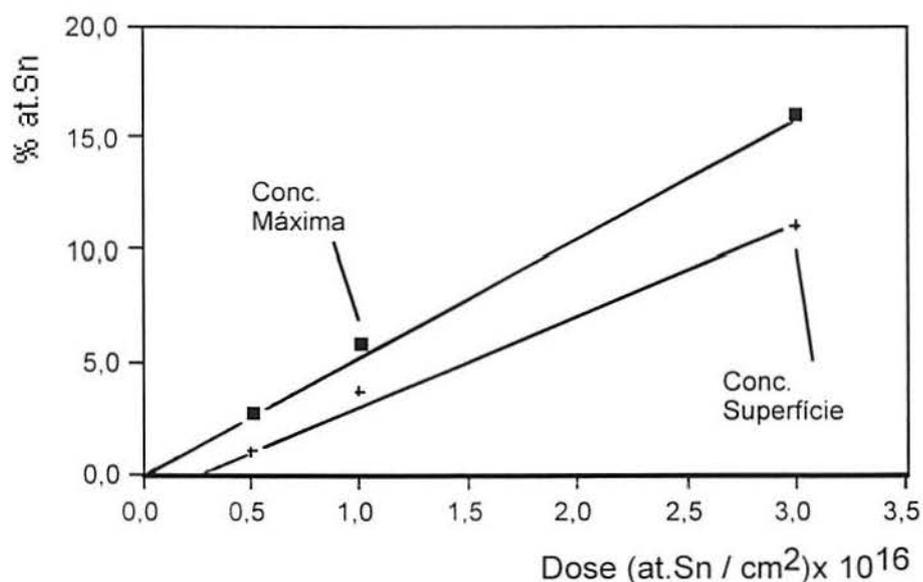
#### 4.2.5 Valores da concentração de estanho

Através da **Tab. 3**, abaixo, são mostrados os valores calculados e corrigidos das concentrações máximas e superficiais de estanho no interior do ferro. Estes valores foram retirados da **Fig. 16**. Tomou-se como valor superficial o valor lido para a região compreendida entre 0 e 1 nm.

**Tabela 3: Valores calculados e corrigidos das concentrações máximas e superficiais do estanho no ferro.**

Dose (at.Sn/cm <sup>2</sup> )	[%Sn] superfície		[%Sn] máxima	
	calculado	corrigido	calculado	corrigido
5x10 <sup>15</sup>	1,00	0,99	2,70	2,63
1x10 <sup>16</sup>	3,70	3,56	5,90	5,57
2x10 <sup>16</sup>	4,90	4,67	6,00	5,66
3x10 <sup>16</sup>	11,00	9,90	16,00	13,79

Através dos dados da **Tab. 3**, plotou-se o gráfico mostrado na **Fig. 17** abaixo, o qual relaciona linearmente os valores das concentrações de estanho na superfície e os valores da concentração máxima de estanho (pico) com a dose de implantação. Mantida a mesma distribuição gaussiana, pode-se esperar uma relação linear entre a dose e a concentração. Os resultados da análise por RBS para o conjunto de amostras de Fe implantadas com  $2 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> destoam dos encontrados para as outras doses, sendo inferiores até os encontrados para as doses de  $10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> e também apresentam valores que são inexplicavelmente muito próximos entre a superfície e o pico de concentração. Por isto, estas amostras foram desprezadas.



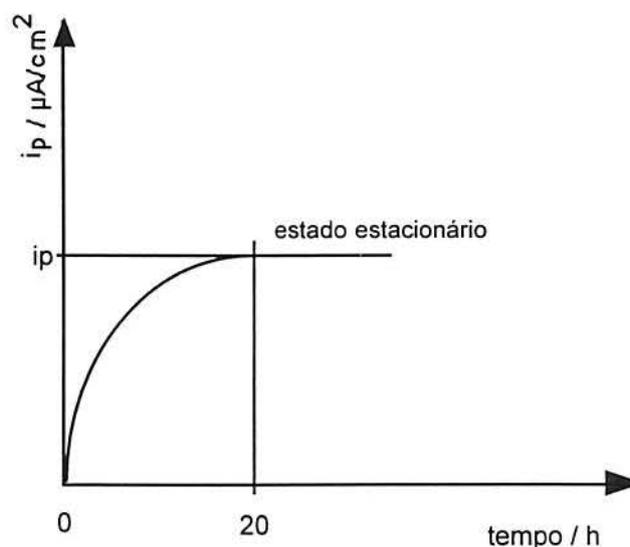
**FIG.17.** Gráfico que representa uma relação linear entre a concentração máxima (pico) e a concentração na superfície (%at.Sn) versus a dose implantada de Sn.

### 4.3 Permeação de Hidrogênio

A partir desta seção, serão mostrados os resultados dos ensaios de permeação com ferro não implantado e com ferro implantado com diferentes doses de estanho em soluções com pH 7,0 e pH 13,0.

### 4.3.1 Transiente Inicial

A célula eletroquímica de permeação foi montada com o lado da membrana de ferro, eletrodepositada com paládio, a qual foi direcionada para o lado de extração de hidrogênio, e o outro lado da membrana, com ou sem a implantação de estanho, foi direcionado para o lado de produção de hidrogênio. Ao se aplicar, inicialmente, uma densidade de corrente catódica  $i_c = -0,05 \text{ mA/cm}^2$ , foi verificado uma ascensão lenta da corrente de permeação que durava em torno de 20 h, tempo necessário para atingir a estabilização. Este lento crescimento explicado pela saturação das armadilhas [20], a qual acarreta um atraso no alcance do estado estacionário, sem influenciar o coeficiente de difusão intersticial de H no ferro. A limpeza da superfície por desengraxe eletroquímico ou redução de óxidos superficiais durante a permeação também pode produzir o mesmo efeito. Este transiente inicial é ilustrado na **Fig. 18** abaixo:



**FIG. 18.** Esquema que representa a densidade de corrente de permeação *versus* tempo. Transiente inicial nos ensaios de permeação.

### 4.3.2 Densidade de corrente de permeação *versus* densidade de corrente catódica aplicada - $i_p$ *versus* $i_c$ .

Foram aplicadas diferentes densidades de corrente catódica  $i_c$  no lado de produção de hidrogênio da dupla célula eletroquímica em um intervalo de potenciais em que tanto o ferro como o estanho são imunes à corrosão. Ao atingir-se a estabilização do fluxo de hidrogênio pela membrana, foi anotada a densidade de corrente de permeação  $i_p$  no lado de extração de hidrogênio. Os resultados são mostrados a seguir para os ensaios de permeação realizados em diferentes valores de pH.

#### 4.3.2.1 Ensaios de Permeação em pH 7,0

Estes ensaios foram realizados com uma solução 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e pH 7,0, desarejada constantemente com nitrogênio gasoso. A sequência de polarização foi no sentido das correntes catódicas crescentes, portanto, na direção de potenciais negativos e crescentes.

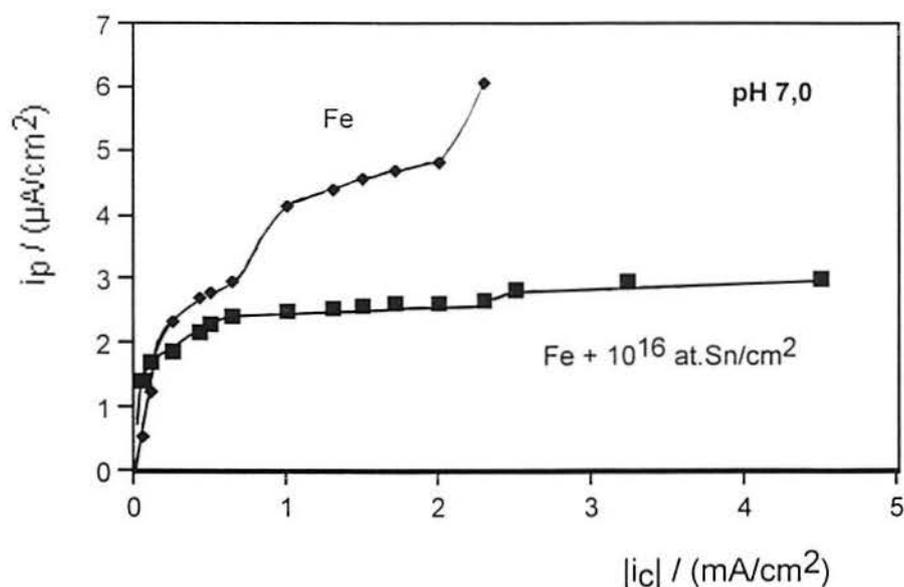


FIG. 19. Representação da densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) *versus* densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) em pH 7,0.

De acordo com a FIG. 19, verifica-se que há um aumento significativo da  $i_p$  do ferro puro em relação ao ferro implantado com estanho a partir da  $i_c$  aplicada superiores a cerca de  $-0,75 \text{ mA/cm}^2$ , pois nas densidades de correntes catódicas  $i_c$  de  $-0,05 \text{ mA/cm}^2$  e  $-0,10 \text{ mA/cm}^2$ , observa-se para o ferro puro uma permeação de hidrogênio menor em relação ao ferro implantado. Para o ferro implantado com uma dose de  $10^{16} \text{ at.Sn/cm}^2$ , nota-se um comportamento com uma tendência da densidade de corrente permeação ( $i_p$ ) a se estabilizar a partir da  $i_c$  de  $-0,64 \text{ mA/cm}^2$ , enquanto que para ferro puro, a densidade de corrente permeação ( $i_p$ ) continua crescendo. Observa-se que existe uma diminuição das densidades de corrente de permeação  $i_p$  por um fator 2 para a amostra implantada com  $10^{16} \text{ at.Sn/cm}^2$  em relação ao ferro puro.

#### 4.3.2.2 Ensaios de Permeação em pH 13,0

Nestes testes a solução usada no lado de produção de hidrogênio foi  $0,1 \text{ M NaOH}$  pH 13,0. Chegando ao seguinte resultado mostrado na Fig. 20 a seguir.

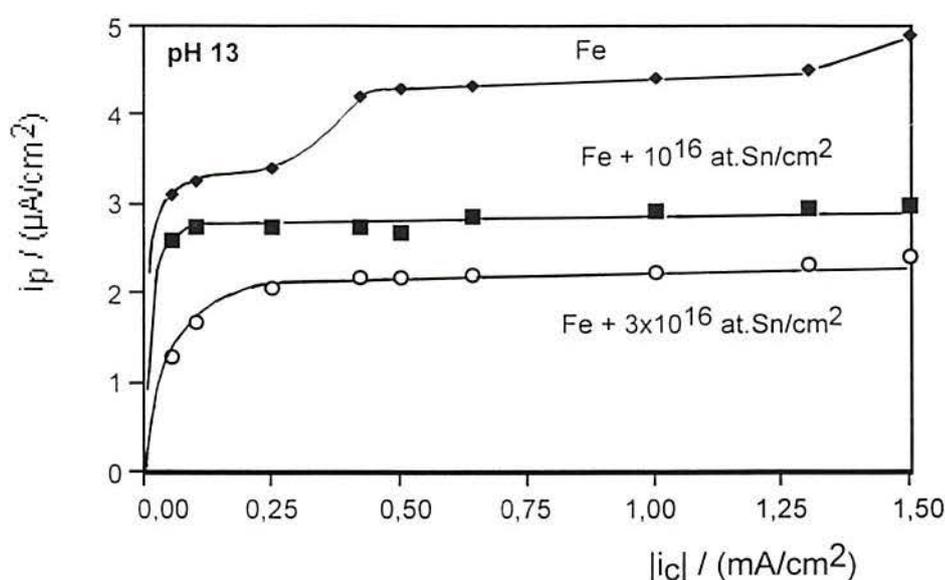


FIG. 20. Representação da densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ) versus densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) em pH 13,0.

Ao observar-se a **Fig. 20**, verifica-se uma diminuição da densidade de corrente de permeação  $i_p$ , de acordo com o aumento da dose de íons de estanho implantado. Há uma decréscimo da  $i_p$  por um fator 2, quando se compara o ferro puro com o ferro implantado com uma dose de  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup>.

### 4.3.3 Cálculo das Permeabilidades e das Concentrações de Hidrogênio.

O cálculo da concentração de hidrogênio dissolvido e da permeabilidade do hidrogênio, no estado estacionário, é realizado através da 1ª lei de Fick, conforme mostrado na equação (23 e 24) na seção 3.2.5.5. Para permeação de hidrogênio ela assume a seguinte expressão:

$$C_H = \frac{i_p \times L}{D \times F} \quad (23)$$

Se o coeficiente de difusão do hidrogênio,  $D$ , for um valor incerto utiliza-se o cálculo da permeabilidade,  $P_H$ , conforme a seguinte expressão:

$$P_H = \frac{i_p}{zF} \times L \quad (24)$$

Sendo  $C_H$  a concentração molar de hidrogênio dissolvido intersticialmente no ferro em equilíbrio com o hidrogênio superficial em  $x=0$ ;  $P_H$  a permeabilidade do hidrogênio através do ferro;  $i_p$  a densidade de corrente de permeação;  $L$  a espessura da amostra de ferro;  $D$  o coeficiente de difusão;  $F$  a constante de Faraday.

Para o cálculo das concentrações de hidrogênio,  $C_H$ , em condições estacionárias na superfície de entrada do ferro empregou-se um  $D_{(25^\circ\text{C})} = 6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s [18], determinado para o mesmo material da membrana, conforme procedimento em [12].

O procedimento aplicado para calcular a concentração de hidrogênio ( $C_H$ ) nos corpos de prova testados nos testes de permeação são mostrados a seguir.

1º) Para o ferro não implantado testado em solução 0,1M NaOH.

$L = 0,545$  mm (espessura)

$D = 6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s (coeficiente de difusão) [18]

$F = 96487$  C (A.s/equiv.) (constante de Faraday)

$Z = 1$  (número de elétrons)

$i_p$  = densidade de corrente de permeação (A/cm<sup>2</sup>)

$C_H$  = concentração de H dissolvido (mol H\*cm<sup>-3</sup> Fe)

Aplicando-se a equação (23):

$$C_H = i_p * 0,0545 \text{ cm} / 96487 \text{ A.s} * 6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Substituindo-se as  $i_p$  encontradas, no estado estacionário, para cada  $i_c$  aplicada na equação abaixo:

$$C_H = i_p * 0,009038 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (33)$$

Para os testes seguintes, o cálculo das concentrações de hidrogênio segue o mesmo procedimento mostrado acima, utilizando-se as mesmas constantes, variando apenas a espessura ( $L$ ) e as densidades de corrente de permeação ( $i_p$ ).

2º) Para o ferro não implantado testado em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L = 0,507 mm

$$C_H = i_p * 0,008407 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (34)$$

3º) Para o ferro implantado (dose = 10<sup>16</sup> at.Sn/cm<sup>2</sup>) testado em solução 0,1M NaOH.

L = 0,586 mm

$$C_H = i_p * 0,009717 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (35)$$

4º) Para o ferro implantado (dose = 10<sup>16</sup> at.Sn/cm<sup>2</sup>) testado em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L = 0,558 mm

$$C_H = i_p * 0,009253 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (36)$$

5º) Para o ferro implantado (dose = 3x10<sup>16</sup> at.Sn/cm<sup>2</sup>) testado em solução 0,1M NaOH.

L = 0,535 mm

$$C_H = i_p * 0,008872 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (37)$$

6º) Para o ferro implantado (dose = 5x10<sup>15</sup> at.Sn/cm<sup>2</sup>) testado em solução 0,1M NaOH.

L = 0,909mm

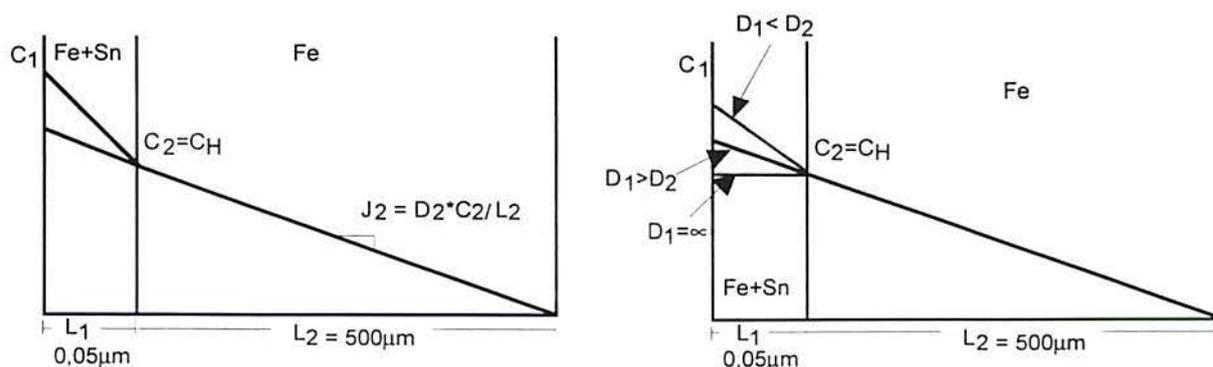
$$C_H = i_p * 0,015074 \text{ (mol H cm}^{-3} \text{ Fe)} \quad (38)$$

#### 4.3.4 Avaliação do erro no valor de $C_H$ calculado.

##### 4.3.4.1 A influência do coeficiente de difusão do hidrogênio na camada implantada.

Caso o coeficiente de difusão do hidrogênio na camada implantada seja diferente do coeficiente de difusão no ferro, devido possivelmente à introdução de defeitos e mudança da composição, pode-se calcular o erro assim introduzido nos valores de  $C_H$  calculados.

Seja a camada implantada uma camada homogênea com espessura  $L_1$  e coeficiente de difusão do hidrogênio  $D_1$ , sobre uma membrana de ferro com espessura  $L_2$  e com o valor do coeficiente de difusão da membrana de ferro  $D_2 = 6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [18]. Segundo a equação (23),  $C_H$  calculado é na verdade o valor de  $C_H$  na interface interna entre a camada implantada e o resto da membrana, indicado por  $C_2 = C_H$  na **Fig. 21**:



**FIG. 21.** Ilustração da membrana de ferro implantada.

No estado estacionário, os fluxos à esquerda e à direita da interface interna têm necessariamente o mesmo valor. Assim:

$$J_1 = D_1 * \frac{(C_1 - C_2)}{L_1} = J_2 = D_1 * \frac{(C_2)}{L_2}$$

Para os valores experimentais  $L_2 = 500\mu\text{m}$  e  $L_1 \cong 0,05\mu\text{m}$  (valores extremos para o erro máximo) tem-se:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2} = \frac{L_1}{L_2} \times \frac{D_2}{D_1} \Rightarrow \frac{\Delta C}{C_2} = \frac{0,05}{500} \times \frac{D_2}{D_1} = 10^{-4} \times \frac{D_2}{D_1}$$

Portanto, caso a implantação de estanho no ferro aumente, por exemplo em 100% o coeficiente de difusão do hidrogênio, o erro introduzido em  $C_H$  será de  $\Delta C/C_2 = 10^{-4} = 5 \times 10^{-5}$ , ou seja apenas 0,005%. Calcula-se neste caso, um valor de  $C_H(C_2)$  que é na verdade 0,005% superior ao valor verdadeiro. Caso a introdução do estanho e de defeitos na rede cristalina diminuam o coeficiente de difusão do hidrogênio, por exemplo, à metade, o erro introduzido em  $C_2$  será de 0,02%. Esta segunda hipótese é menos provável, pois a introdução de defeitos deverá aumentar o coeficiente de difusão intersticial do ferro.

Observa-se que mesmo com o aumento da densidade de armadilhas o coeficiente de difusão atuante no estado estacionário é o coeficiente de difusão intersticial, o qual, diferentemente do coeficiente de difusão efetivo não depende da presença de armadilhas.

Em outras palavras, o erro introduzido por uma possível modificação do coeficiente de difusão do hidrogênio na camada implantada é ordens de grandeza inferior ao erro introduzido pela incerteza no coeficiente de difusão hidrogênio no ferro ( $6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) e, portanto, desprezível.

#### 4.3.4.2 A influência da incerteza no valor da espessura.

A relação entre  $C_H$  calculado e a espessura  $L$  é linear (1ª lei de Fick), e para uma máxima incerteza experimental do micrômetro de  $1\mu\text{m}$  e uma espessura mínima da membrana de  $500\mu\text{m}$ , tem-se conforme as expressões a seguir um erro máximo de 0,2% em  $C_H$ .

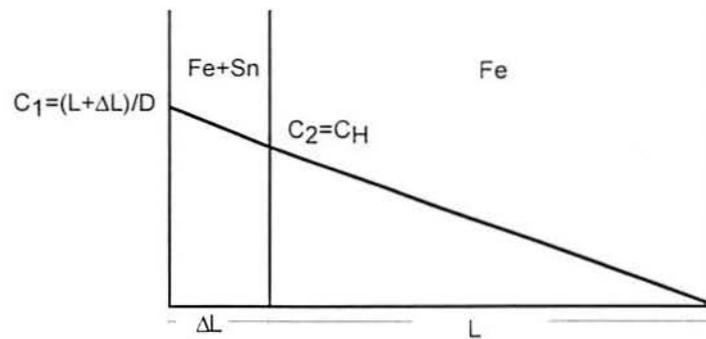


FIG. 22. Ilustração da relação linear entre  $C_H$  e a espessura  $L$ .

onde,  $C_2 = (L \cdot i_p) / D \cdot zF$  e  $C_1 = (L + \Delta L) \cdot i_p / D \cdot zF$

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2} = \frac{L + \Delta L - L}{L} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{500} = 0,2\%$$

#### 4.3.4.3 A influência da incerteza no valor da densidade de corrente de permeação, $i_p$ .

O erro máximo na densidade de corrente de permeação pode ser estimado como sendo o valor máximo observado para a densidade de corrente de fundo,  $i_{p\text{fundo}}$ , que é igual a  $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Para o máximo valor medido em  $i_p$  de  $5,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , facilmente se verifica que o erro  $\Delta C/C$  em  $C_H$ , será definido por  $0,05 / 5 \cdot 100\% = 0,01\%$ .

#### 4.3.4.4 A influência da incerteza no coeficiente de difusão, $D$ .

Segundo Dick, o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio medido para o ferro Armco nas mesmas condições é de  $6,25(\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Logo:

$$C_1 = \frac{i_p}{zF} \times \frac{L}{D + \Delta D} \text{ e } C_2 = \frac{i_p}{zF} \times \frac{L}{D}$$

então:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2} = \frac{\Delta D}{D} = \frac{0,2}{6,25}$$

Conclui-se que o erro máximo devido ao coeficiente de difusão do hidrogênio será de  $\approx 3,3\%$ . Este é o principal fator de erro nos valores calculados de  $C_H$ . Observa-se, no entanto, que o erro introduzido por " $\pm \Delta D$ " é constante.

#### 4.3.5 Concentração de Hidrogênio ( $C_H$ ) *versus* densidade de corrente catódica aplicada ( $i_c$ ).

A seguir serão mostrados os gráficos que relacionam a concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) no ferro puro e no ferro implantado, com dose de  $10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> em pH 7,0; e  $10^{16}$  e  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> em pH 13,0, e a densidade de corrente catódica ( $i_c$ ).

Os valores do eixo  $C_H$  são resultados do uso das expressões da seção anterior (4.3.3) para cada caso.

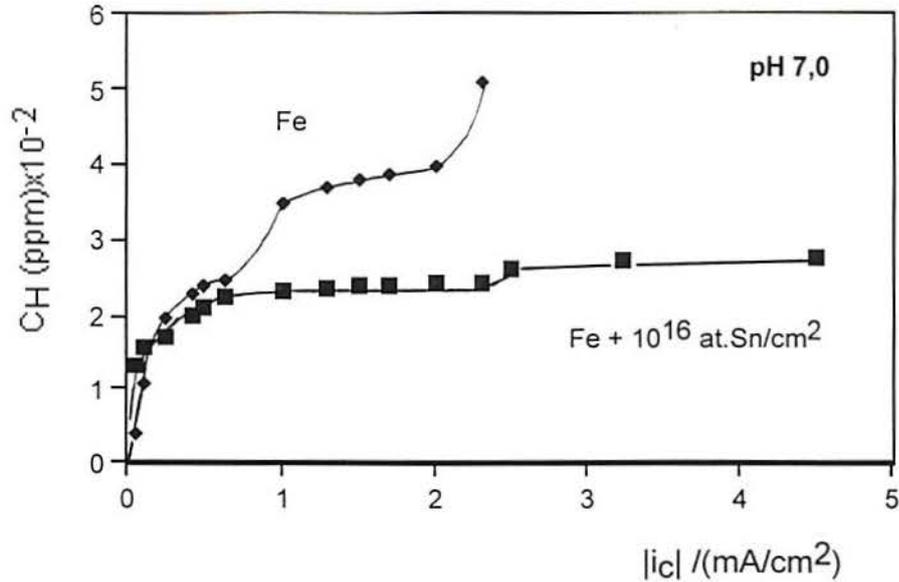


FIG. 23 Concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus densidade de corrente catódica ( $i_c$ ) em pH 7,0.

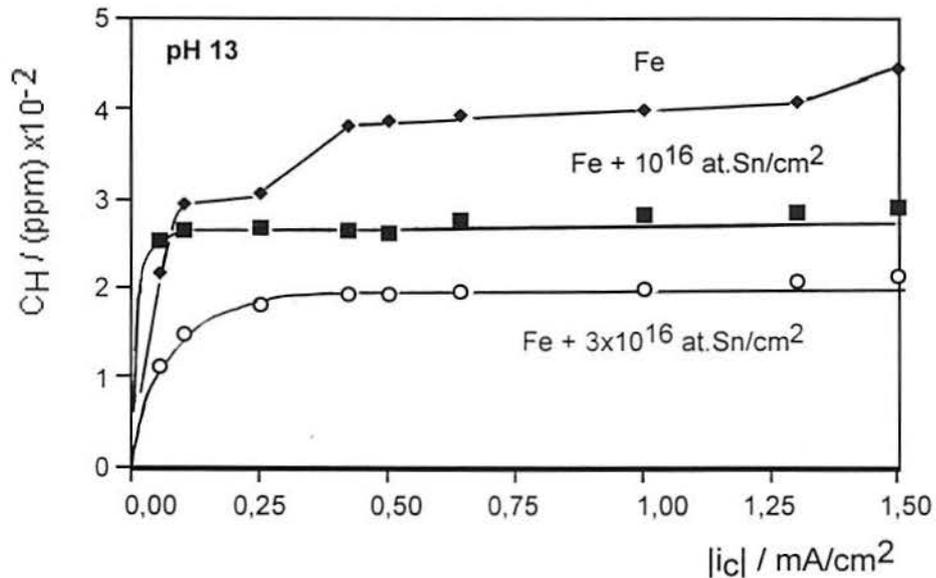


FIG. 24. Concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus densidade de corrente catódica ( $i_c$ ) em pH 13,0.

Ao observar-se a Fig. 23, para pH 7,0, verifica-se que os valores de  $C_H$  situam-se em torno de  $4,0 \times 10^{-2}$  ppm para ferro puro e em  $2,0 \times 10^{-2}$  ppm para ferro implantado. Verificando-se a Fig. 24, para pH 13,0, nota-se que os valores de  $C_H$

estão ao redor de  $4,0 \times 10^{-2}$  ppm para o ferro puro,  $2,5 \times 10^{-2}$  ppm para o ferro implantado com  $10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> e  $2,0 \times 10^{-2}$  ppm para o ferro implantado com  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup>.

Portanto, observa-se que a absorção de hidrogênio para superfícies modificadas pela implantação iônica de estanho é reduzida 2 vezes comparando com o ferro não implantado. Esta redução é verificada tanto para pH 7,0 quanto para pH 13,0.

Conforme a concentração de estanho na superfície, a absorção de hidrogênio no ferro diminui, i.e, o grau de recobrimento de hidrogênio  $\theta_H$  diminui na superfície do ferro implantado. Os valores das  $C_H$  estão na **Tabela 4** a seguir:

**Tabela 4:** Valores das  $C_H$  em relação a concentração de estanho na superfície do ferro em pH diferentes.

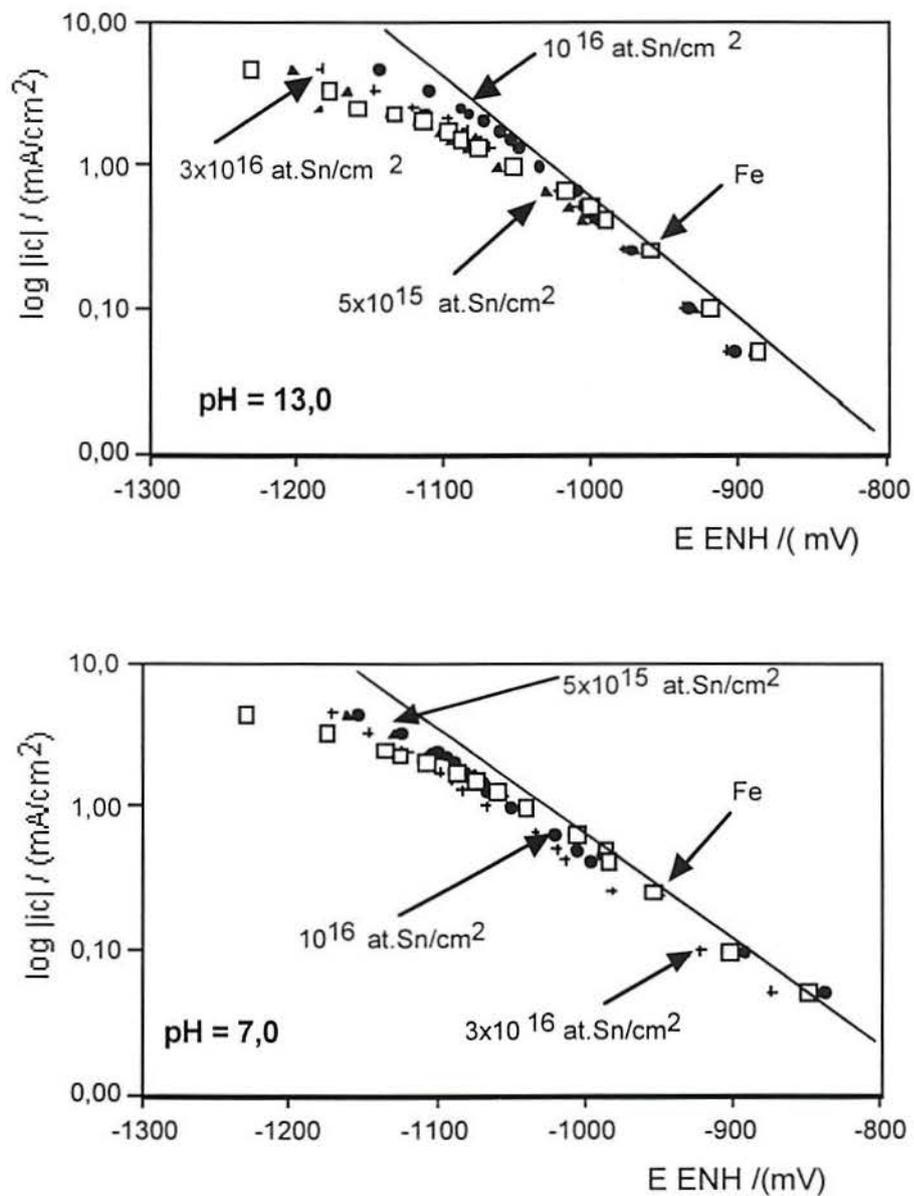
Dose (at.Sn/cm <sup>2</sup> )	[%at.Sn] superfície	$C_H(\text{ppm}) \times 10^{-2}$	
		pH=7,0	pH=13,0
0,0	0,00	4,00	4,00
$10^{16}$	3,70	2,00	2,50
$3 \times 10^{16}$	11,00	xxx	2,00

Observa-se que estes valores de  $C_H$  englobam apenas o hidrogênio dissolvido intersticialmente, o qual está em equilíbrio com a concentração de  $H_{ad}$  presente na superfície ( $\theta_H$ ). O hidrogênio preso a defeitos cristalinos, ou presente em bolhas, é proveniente do hidrogênio intersticial, mas como o hidrogênio não difusível não está incluído, sua concentração não está incluída no valor de  $C_H$ . Para um material com poucos defeitos, como é o caso do material empregado neste trabalho, o  $C_H$  será praticamente igual ao total de hidrogênio presente.

## 4.4 Testes Galvanostáticos

### 4.4.1 Amperogramas $\log |i_c|$ versus $E$

Os testes galvanostáticos estacionários foram realizados sob as mesmas condições e parâmetros do teste de permeação, obtendo-se os seguintes amperogramas para as soluções com pH 13,0 e 7,0 valores mostrados a seguir:



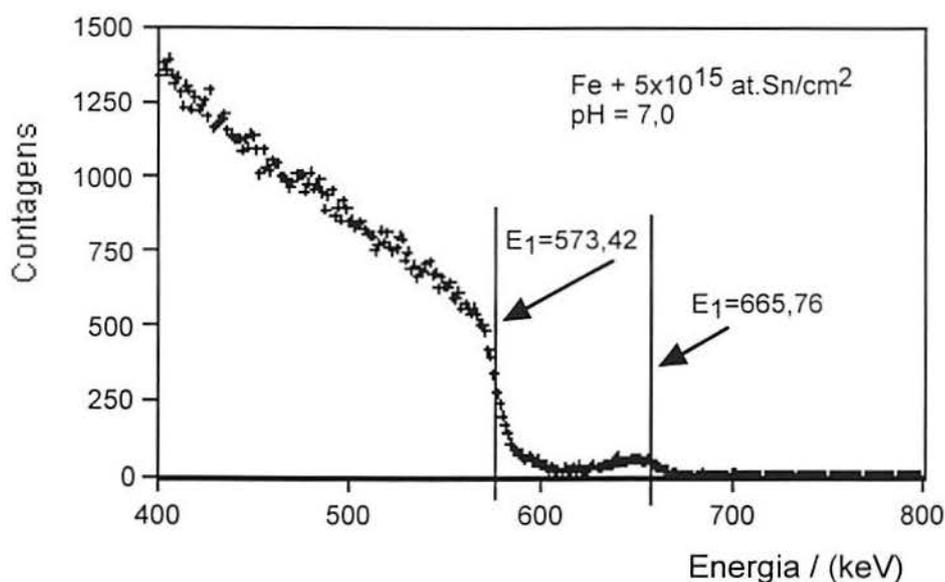
**FIG. 25.** Representa  $\log |i_c|$  versus potencial catódico,  $E$ , para pH 13,0 e 7,0 respectivamente.

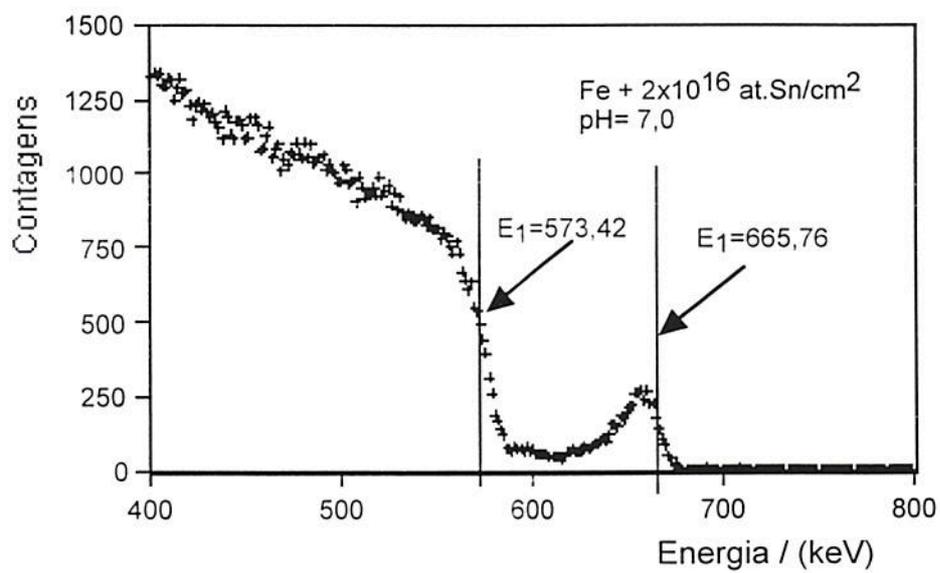
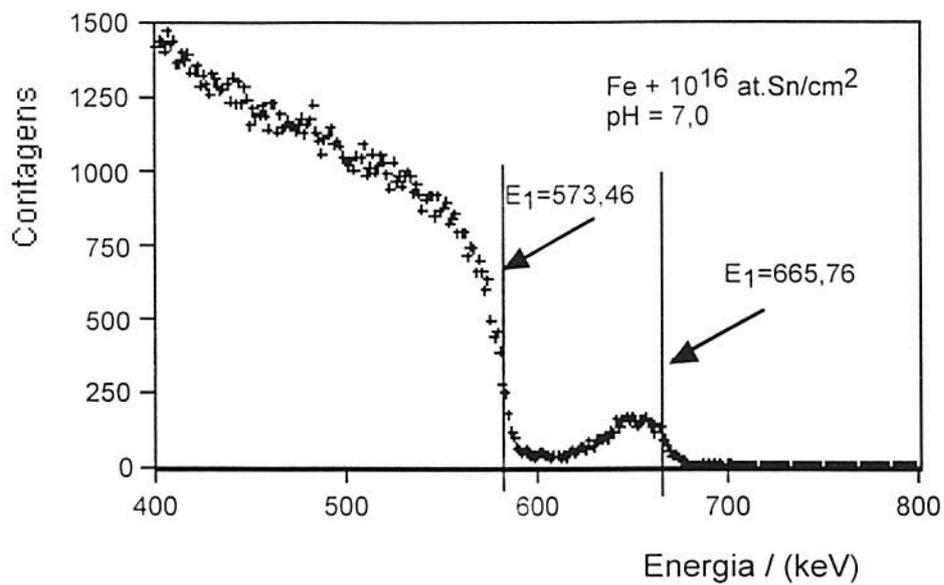
Verificando-se a Fig. 25, observa-se como o potencial para redução de hidrogênio para uma mesma densidade de corrente catódica é mais positivo nas amostras implantadas com estanho, i.e., diminui a sobretensão necessária para a deposição, sendo o efeito provavelmente devido à catálise da reação (ou promoção) de Heyrovsky. Isto não exclui que o estanho dissolvido altere, também, as outras duas reações (Volmer e Tafel). Observa-se uma inclinação de Tafel de 120 mV/década nos amperogramas em pH 13,0 e 7,0.

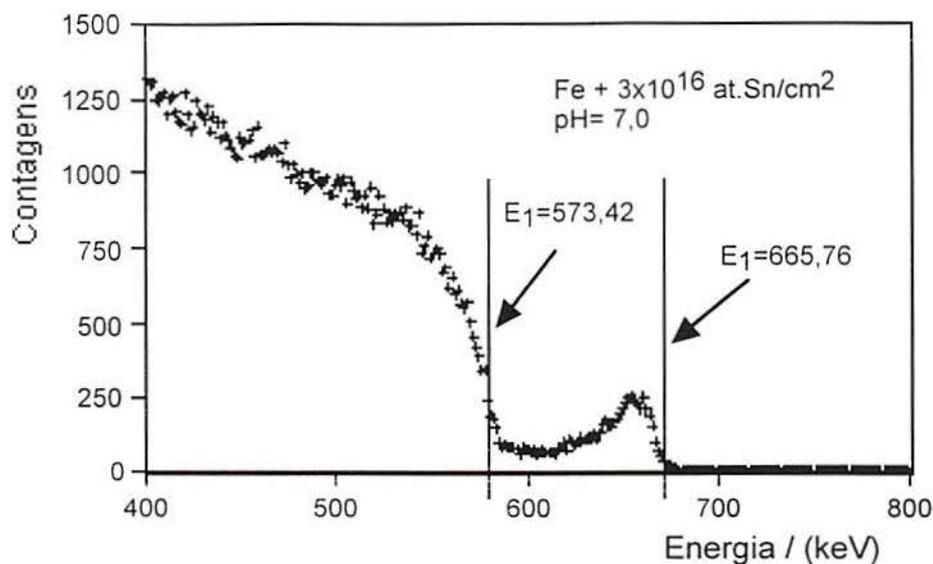
Após os testes galvanostáticos, foi feita uma análise por RBS para verificar uma possível alteração na superfície das amostras implantadas e de uma não implantada, após exposição em meios com diferentes pH 7,0 e 13. São mostrados, a seguir, os espectros de RBS (contagens *versus* energia).

#### 4.4.2 Espectros de RBS (pH 7,0)

A seguir são mostrados os perfis contagens por canal *versus* a energia detectada nos canais do detector. Resultados referentes as amostras testadas nos ensaios galvanostáticos em meio neutro (pH 7,0)





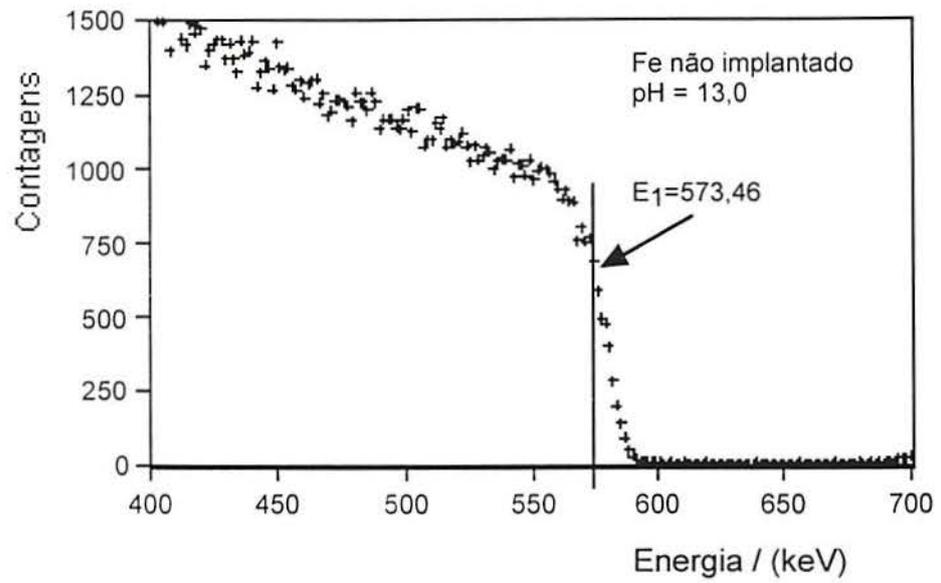
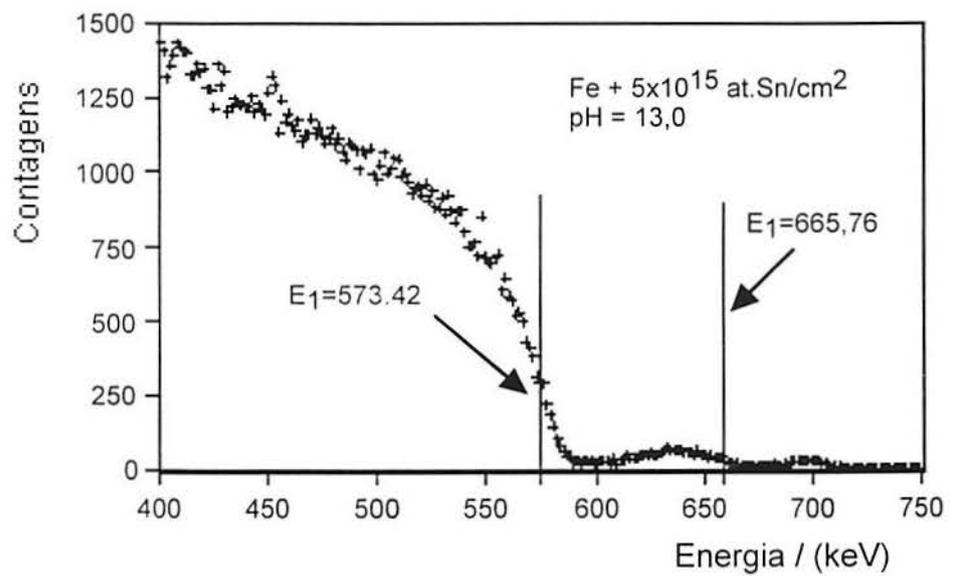


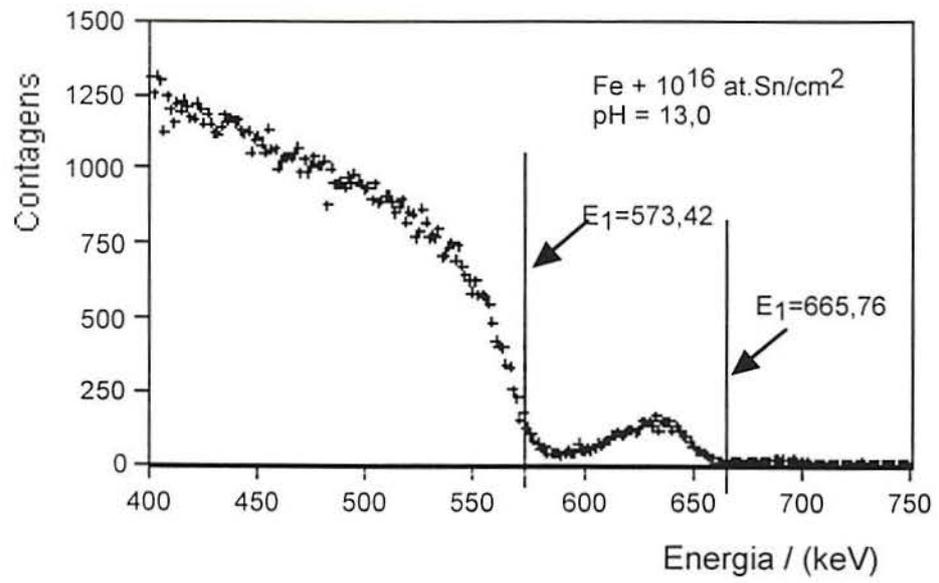
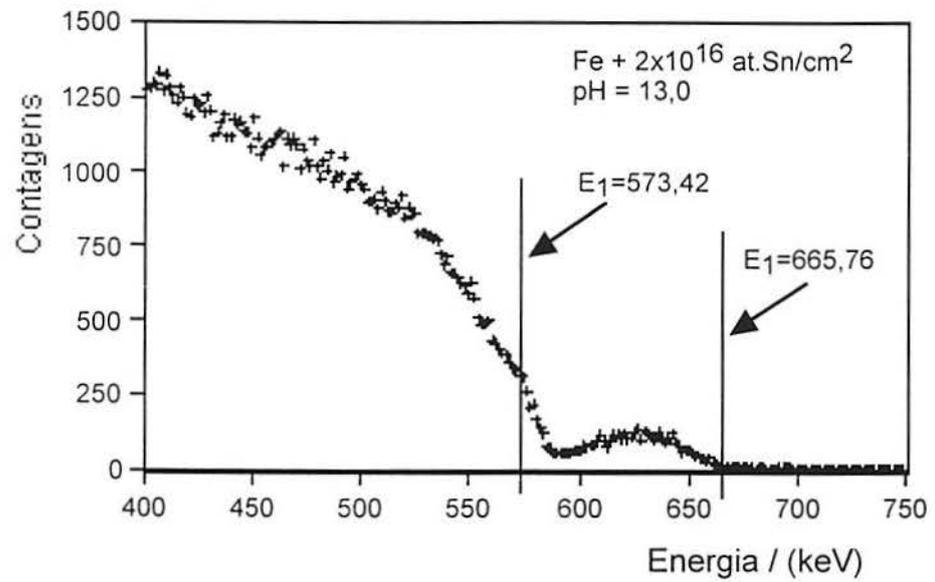
**FIG.26.** Curvas contagens por canal *versus* energia detectada nos canais para as amostras implantadas com Sn, após os testes galvanostáticos em pH 7,0.

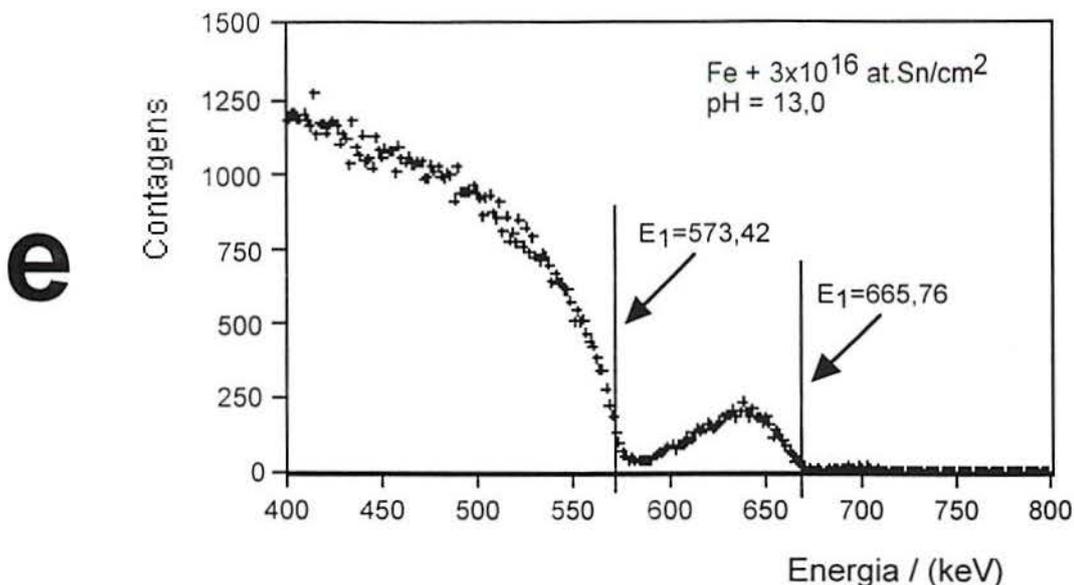
Observa-se na **Fig. 26** que não há alteração na superfície do ferro, e também não há mudança na superfície do estanho que pode ser verificada pelo pico de estanho, que permanece inalterado.

#### 4.4.3 Espectros de RBS (pH 13,0)

São mostrados a seguir os perfis de RBS contagens *versus* energia detectada. Estes resultados referem-se as amostras após os ensaios galvanostáticos em meio alcalino (pH 13,0).

**a****b**

**c****d**



**FIG.27.** Curvas contagens por canal *versus* energia para as amostras implantadas e não implantadas com Sn, após os testes galvanostáticos em pH 13,0.

Analisando-se os perfis da Fig 27, nota-se nenhuma modificação mais acentuada nos perfis. Em relação a posição da superfície do estanho ( $K_{Sn}E_0 = 665,76$  keV) verifica-se que não foi observado nenhuma modificação após os testes galvanostáticos, concluindo-se que as amostras testadas em meio alcalino não afetou o perfil do estanho.

#### 4.5 A influência do estanho na solubilidade do hidrogênio no ferro

Na Fig. 28 para densidades de corrente catódica constantes -50, -100 e -250  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  em meio alcalino (pH 13,0), verifica-se uma relação linear entre a concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) e a concentração de estanho na superfície (%at.Sn). O resultado estabelece uma relação entre o ferro puro e os implantados com as diferentes doses  $5 \times 10^{15}$ ,  $10^{16}$  e  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup>.

O estanho dissolvido no ferro em concentrações superficiais de 0 a 11% diminui, sensivelmente, a concentração de hidrogênio (no estado estacionário) em equilíbrio com um certo grau de recobrimento,  $\theta_H$ , isto só pode ser explicado pela diminuição de  $\theta_H$ .

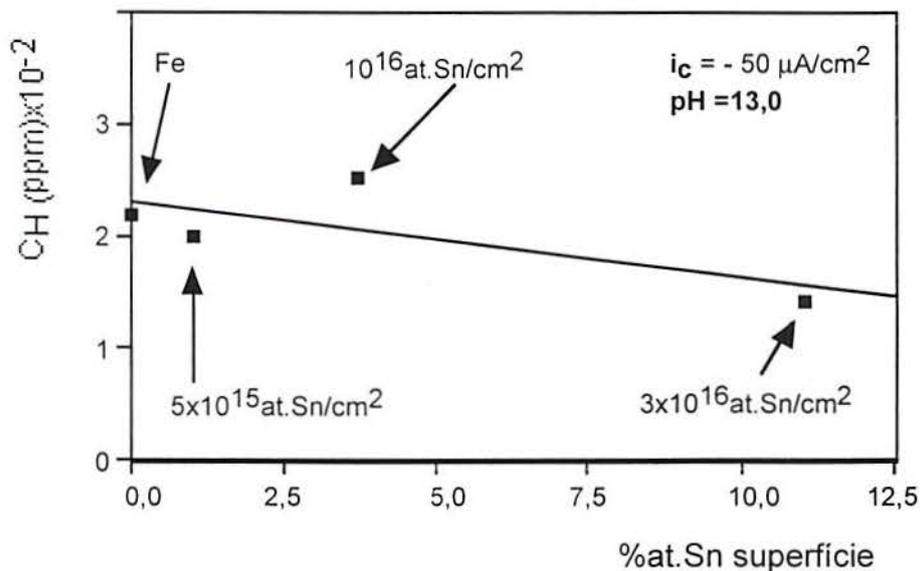
Conforme discutido anteriormente no item 2.2, isto é alcançado quando:

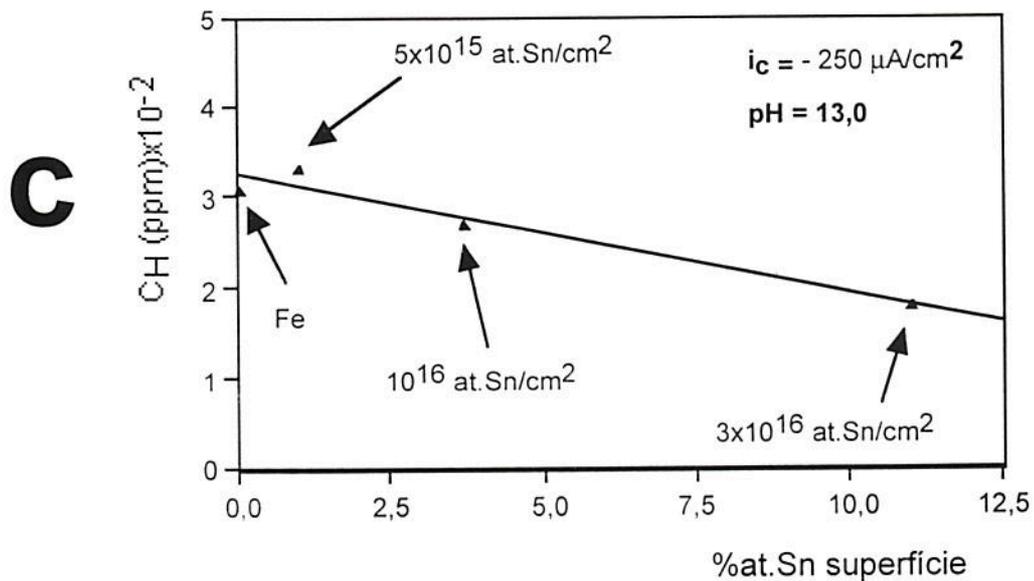
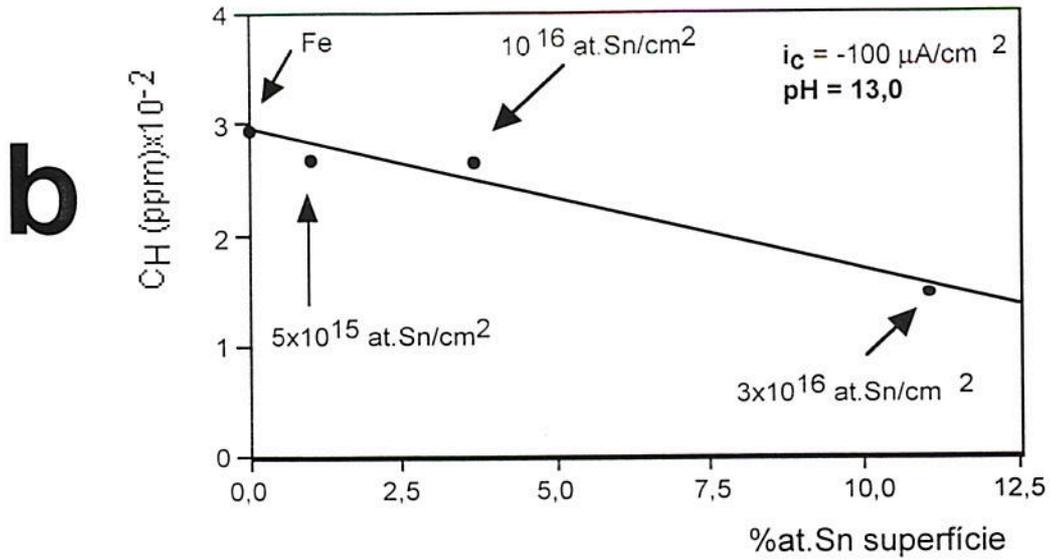
a) A densidade de corrente de Volmer ( $i_V$ ) diminui mais do que a densidade de corrente de Heyrovsky ( $i_H$ ) e a velocidade de reação de Tafel ( $J_T$ ) diminuem;

ou

b) A densidade de corrente de Heyrovsky ( $i_H$ ) ou/e a velocidade de reação de Tafel ( $J_T$ ) aumentam mais do que a densidade de corrente de Volmer ( $i_V$ ) aumenta.

**a**





**FIG. 28.** Concentração de hidrogênio dissolvido ( $C_H$ ) versus concentração de estanho na superfície, para  $i_c$  constantes: **a)**  $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , **b)**  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e **c)**  $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  em  $\text{pH} 13,0$ .

Na Fig. 28 verifica-se que, ao atingir o estado estacionário para as densidades correntes catódicas  $i_c = -50, -100$  e  $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a amostra com a dose  $3 \times 10^{16}$  at.Sn/cm<sup>2</sup> mantém uma baixa concentração de hidrogênio dissolvido em relação às outras amostras, portanto, o grau de recobrimento de hidrogênio

diminui. Logo, a concentração atômica de estanho na superfície possui uma característica, neste caso, de inibir a absorção de hidrogênio pela amostra.

## 5 Conclusões

1) O estanho implantado no ferro com concentrações superficiais entre 1% e 11% inibe a absorção de hidrogênio pelo ferro. Esta inibição é verificada tanto em pH 13, alcalino, como em pH 7, neutro e em amplo intervalo de densidades de correntes catódicas aplicadas ( $-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$  até  $-4,5\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

O efeito de inibição do estanho se traduz em concentrações de hidrogênio ( $C_H$ ) no ferro com valores em média 50% inferiores aos valores observados normalmente no ferro puro nas mesmas condições. Os resultados apontam para um importante método de inibição da absorção de hidrogênio e da conseqüente fragilização de aços.

2) O mecanismo de atuação produz, além da diminuição da concentração de hidrogênio, um aumento da corrente catódica para um mesmo potencial aplicado. Isto indica que provavelmente o efeito do estanho é o de catalizar a reação de Heyrovsky.

3) Observa-se que a região modificada por implantação iônica é extremamente superficial. A concentração máxima é verificada a uma profundidade ( $R_p$ ) de apenas c.a. 15 nm, estando a região afetada pela implantação iônica situada numa camada entre 50 e 100 nm. Esta representa entre  $10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4}$  da espessura total da membrana ( $L \approx 500 \mu\text{m}$ ). Logo, as diminuições das densidades de corrente de permeação devem ser atribuídas a efeitos superficiais.

## 6 Referências Bibliográficas

1. KAESCHE, H. ; MAIER, H.J. Hydrogen effects on material behavior: Neville R.Moody and Anthony W. Thompson (eds.). **Aspects of hydrogen effects on fracture processes in low alloy steel**. The minerals, metals & materials society, p.733-742, (1990).
2. TRASSATI, S. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering: H. Gerischer, C.W. Tobias (eds.). **Electrocatalysis of hydrogen evolution: Progress in cathode activation**. New York, vol.2, p.1-85, VCH (1993).
3. VETTER, K.J. **Electrochemical kinetics** - Theoretical and experimental aspects. Academic Press, London, (1967).
4. 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).
5. 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).
6. ADZIC R.R; SPASOJEVIC,M.D; DESPIC, A.R. **Hydrogen evolution on platinum in the presence of lead, cadmium and thallium adatoms**. Electrochemical Acta, vol. 24, p.569-576, (1979).
7. BOCKRIS, J.O'M; MacBREEN, J; NANIS, L. **The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into  $\alpha$  - iron**. Journal of the electrochemical society, vol. 112, n.10, p. 1025-1031, (1965).

8. ENSIGER, W; WOLF, G.K. **Protection against hydrogen embrittlement by ion beam mixing.** Nuclear instruments and methods in physics research, B-39, p.552-555, (1989).
9. MIRANDA, P.E.V; FASSINI, F.D. **New methodology for the determination of hydrogen permeation on parameters in layered materials.** Journal of materials science, vol. 28, p. 5148-5154, (1993).
10. KASTEN, H; WOLF,G.K. **The electrocatalytic activity of platinum implanted in iron substrates.** Electrochimica Acta, vol. 25, p. 1581-1583, (1980).
11. PICKERING, H.W; ZAMANZADEH, M. Hydrogen effects in metals. I.Bernstein and A. Thomson (eds.). **A model for decreasing hydrogen absorption in metals applicable to ion implanted membranes** (3<sup>rd</sup> International conference on effects of hydrogen on behavior of materials). p. 143-152, (1980).
12. DEVANATHAN, M.A.V; STACHURSKY, Z. **The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium.** Proc. R. Soc. London, 270A, p. 90-102, (1962).
13. 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, vol.37, n.11, p.1773-1783, (1995).
14. BOES, N; ZÜCHNER, H. **Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals.** Journal of the less-commom metals, vol.49, p. 223-240, (1976).
15. NAMBOODHIRI, T.K.G; NANIS, L. **Concentration dependece of hydrogen diffusion in Armco iron.** Acta Metallurgica, vol.21, p. 663-672, (1973).

16. McNAAB, A; KOSTER, P.K. **A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels.** Trans. of metallurgical society of AIME, vol.227, p. 618-627, (1963).
17. ATZ, N.R. **Absorção de hidrogênio na corrosão por fresta de aço baixo carbono.** Dissertação de mestrado - Programa de pós-graduação em Eng. Metalúrgica, Minas e Materiais - PPGEM -UFRGS - (1997).
18. 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).
19. PRESSOUYRE, G.M; BERNSTEIN, J.M. **A quantitative analysis of hydrogen trapping.** Metallurgical Transactions A, vol.9A, p. 1571-1580, (1978).
20. PRESSOUYRE, G.M. **Trap theory of hydrogen embrittlement.** Acta metallurgical, vol.28, p. 895-911, (1980).
21. ZAPFFE, C.A; SIMNS, C.E. **Hydrogen embrittlement internal stress and defects in metals.** Trans. AIME, vol.145, p. 225-261, (1941).
22. MORLET, J.G; JOHNSON, H.H; TROIANO, A.R. **Hydrogen crack initiation and delayed failure in steel.** Trans. AIME, vol.212, p. 528-535, (1958).
23. MORLET, J.G; JOHNSON, H.H; TROIANO, A.R. **A new concept of hydrogen embrittlement in steel.** J. Iron and steel institute, vol.189, p. 37-44, (1958).
24. KEYS, L.H. **The effects of hydrogen on the mechanical behavior of metals.** Metals Forum, vol.2, n. 3, p. 164-173, (1979).

25. ORIANI, R.A. **A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels.** Berichte der Bunsen Gesellschaft, vol.76, n.8, p. 848-857, (1972) citado na referência [24].
26. ORIANI, R.A, JOSEPHIC, P.H **Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels.** Acta Metall., vol.22, n.9, p. 1065-1074, (1974).
27. BEACHEM, C.D. **A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”).** Metall. trans, vol.3, n.2, p. 437-451, (1972).
28. SHIH, D.S, ROBERTSON, L.M, BIRNBAUM, H.K. **Hydrogen embrittlement of  $\alpha$  - titanium “in situ” TEM studies.** Acta Metall., vol.36, n.1, p. 111-124, (1988).
29. ROBERTSON, L.M, BIRNBAUM, H.K. **A HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel.** Acta Metall., vol.34, n.3, p. 353-366, (1986).
30. PRESSOUYRE, G.M; BERNSTEIN, I.M. **An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement.** Metall.Trans.A, vol.12A, p. 835-844, (1981).
31. CHATTERJEE, S.S; ATEYA, D.G; PICKERING, H.W. **Effect of electrodeposited metals on the permeation of hydrogen through iron membranes.** Metallurgical Transactions A, vol.9A, p. 389-395, (1978).
32. WILLIAMS, J.S. **Materials modification with ion beams.** Reports on progress in physics. vol.49, p. 491-587, (1986).
33. DAVIES, J.A. Ion implantation and beam processing. J.S. Williams, J.M. Poate (eds.). **High energy density collision cascades and spike effects.** Academic Press., Austrália. p. 81-97, (1984).

34. NASTASI, M; MAYER, J.W. **Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation.** Materials science reports, vol.6, p. 1-51, (1991).
35. TOWNSEND, P.D; KELLY, J.C; HARTLEY, N.E.W. **Ion implantation, sputtering and their applications.** Academic press , London, (1976).
36. FERBER, H; KASTEN, H; WOLF, G.K; LORENZ, W.J; SCHWEICKERT, H; FOLGER, H. **The influence of ion implantation on the corrosion behavior of iron in acid solution.** Corrosion science, vol.20, p. 117-125, (1980).
37. FERBER, H; WOLF, G.K. Ion implantation into metals.. V.Ashworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter (eds.). **Aqueous corrosion of ion implanted iron.** Pergamon Press, (1982).
38. PARRISH, P.A; KIM, S; BENSON Jr, R.B. Ion implantation into metals. V.Ashworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter (eds.). **The influence of ion implanted chromium on the electrochemical behavior of iron in aqueous solutions.** Pergamon Press, (1982).
39. SINGH, A; RINGAS, H; DERRY, T.E, ROBINSON, F.P.A; SELLSHOP, J.P.F. **Electrochemical corrosion behavior of ion-implanted HSLA-80 steel.** Corrosion-NACE, vol. 46, n.5, p. 367-375, (1990).
40. COONEY, E.C; POTTER, D.I. **Microstructural and corrosive interactions in phosphorus ion implanted 304L stainless steel-I. Alterations in microstructure by implantation.** Corrosion Science, vol. 34, n. 12, p. 1991-2018, (1993).
41. TOWSEND, P.D. **Ion Implantation - an introduction.** Contemp. phys., vol. 27, n. 03, p. 241-256, (1986).

42. KINCHIN, G.H; PEASE, R.S. **The displacement of atoms in solids by radiation.** Reports on progress in physics., vol. 18, p. 1-51, (1955).
43. BIERSACK, J.P; HAGGMARK, L.G. **A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets.** Nuclear Inst. and methods, vol. 174, p. 257-269, (1980).
44. BEHAR, M; FICHTNER, P.F.P; GRANDE, P.L; ZAWISLAK, F.C. **Ranges in Si and lighter mono and multi-element targets.** Materials Science and engineering, R15, p.1-83, (1995).
45. CHU, W.K; MAYER, S.M; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry.** Academic Press, New York, (1978).
46. TESMER, J.R; NASTASI, M. **Handbook of modern ion beam materials analysis,** (1995).
47. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook,** 8.ed. Metals Park, Ohio, (1973).
48. DEVANATHAN, M.A.V; STACHURSKY, Z. **The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates.** Journal of the electrochemical society, vol. 111, n. 5, p. 619-623, (1964).
49. DRIVER, R. **Electrodeposition of palladium on iron and steels for electrochemical hydrogen permeation studies.** Journal of the electrochemical society, vol. 128, n. 11, p. 2367-2369, (1981).
50. POURBAIX, M. **Atlas D'Équilibres Électrochimiques.,** Grutier Villars C<sup>ie</sup>, Paris , p. 476-484, (1980).

## 7 Sugestões para novos trabalhos

1) Implantar o elemento antimônio - Sb (número atômico = 51 e massa atômica = 121,75) e uma densidade de corrente de troca ( $i_0 = 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ) e que possui uma solubilidade no ferro c.a 1% [39]. Realizar estudos sobre a absorção de hidrogênio no ferro implantado com antimônio

2) Utilizar a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a superfície das amostras antes e depois da implantação iônica ; e antes e depois dos testes de permeação e dos galvanostáticos.

3) Utilizar uma técnica específica para analisar os óxidos formados nas amostras de ferro implantadas e nas amostras de ferro puras, após longa exposição nas soluções de estudo.

## 8 Apêndice A

Esta seção tem como objetivo mostrar as retas de calibração oriundas das calibrações realizadas antes das análises por RBS no laboratório de Implantação Iônica. Para analisar a profundidade ( $x$ ) e identificar um elemento ( $i$ ), é necessário conhecer a energia das partículas retroespalhadas ( $E_1$ ) que são contadas em um determinado canal no espectro, por isso o eixo horizontal deve ser calibrado.

Foram realizadas várias análises e em cada uma delas foi equacionada, através das retas de calibração, uma relação linear entre o canal onde as partículas retroespalhadas são detectadas com um certo ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) e a energia das partículas retroespalhadas e detectadas.

As calibrações tiveram procedimentos diferentes: Com um único elemento (Fe ou Au) e várias energias (596, 665, 760 e 800 keV); ou com vários elementos (Si, Cu, Ag e Au) e com uma energia (760 keV).

A seguir serão mostradas as retas de calibração e suas equações:

A reta de calibração mostrada a seguir na **Fig.1** é o resultado da calibração realizada sobre o elemento ferro, com 4 energias incidentes ( $E_0$ ) 596, 665, 760 e 800 keV, as quais foram multiplicadas pelo fator cinemático ( $K$ ) do ferro. Após foi plotado a reta de calibração,  $E_1 = K_{Fe}E_0$  versus o canal que indica metade da altura do pico do ferro para cada energia ( $E_0$ ), e a partir desta reta foi convecionada a equação da reta de calibração que relaciona linearmente energia e canal.

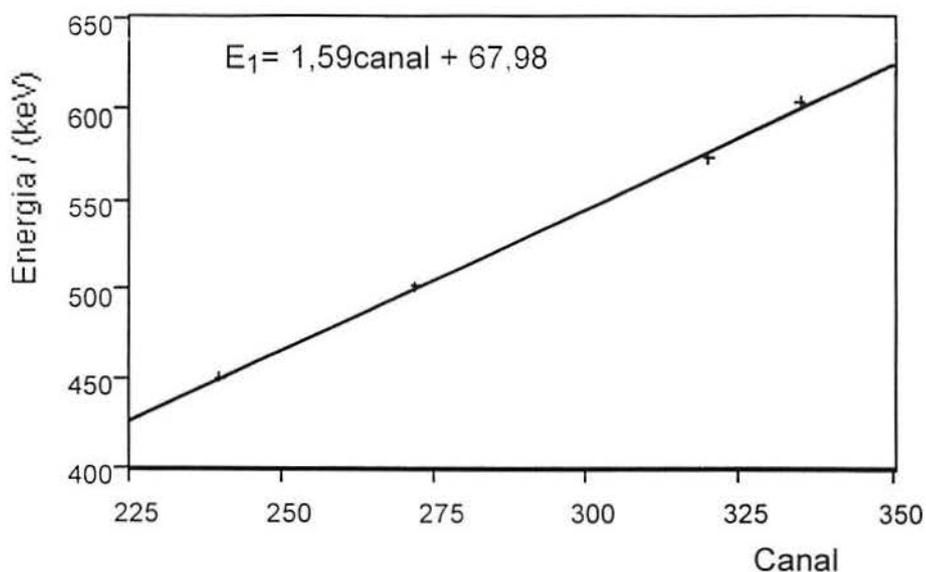


FIG. 1 Reta de calibração e sua equação que relaciona energia com canal.

A seguir nas Fig. 2, 3 e 4 observa-se a reta de calibração e sua equação que representa o resultado da calibração realizada sobre o elemento Au com 4 energias diferentes ( $E_0$ ) 596, 665, 760 e 800 keV. O procedimento para plotar este gráfico é o mesmo descrito para a figura 1.

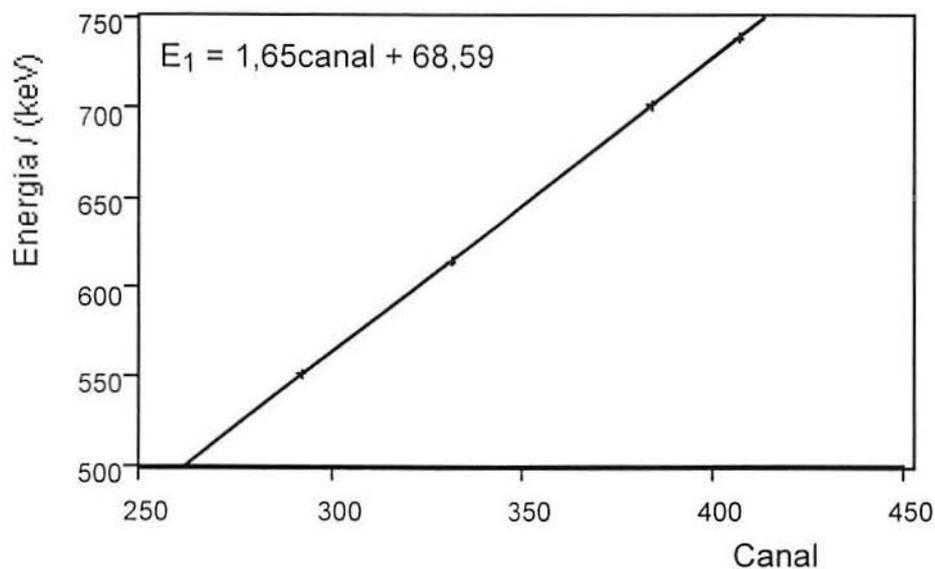
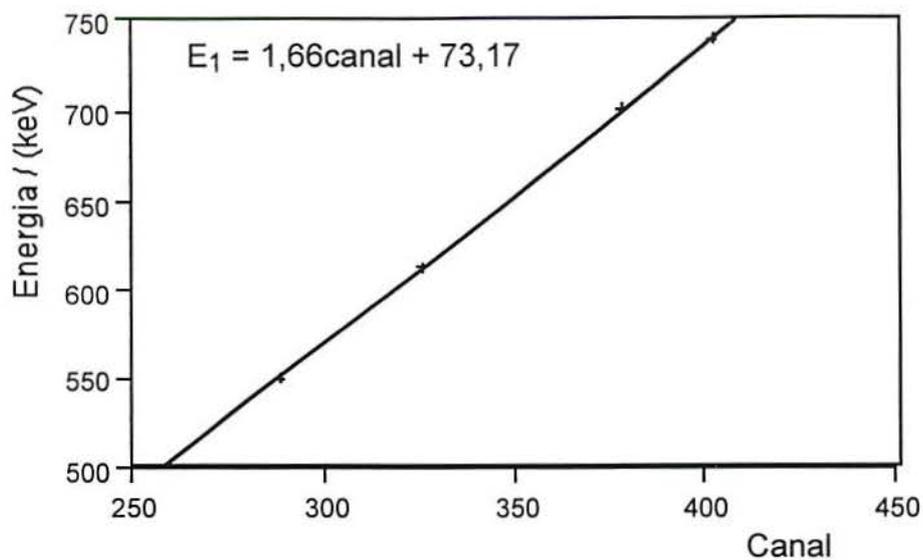
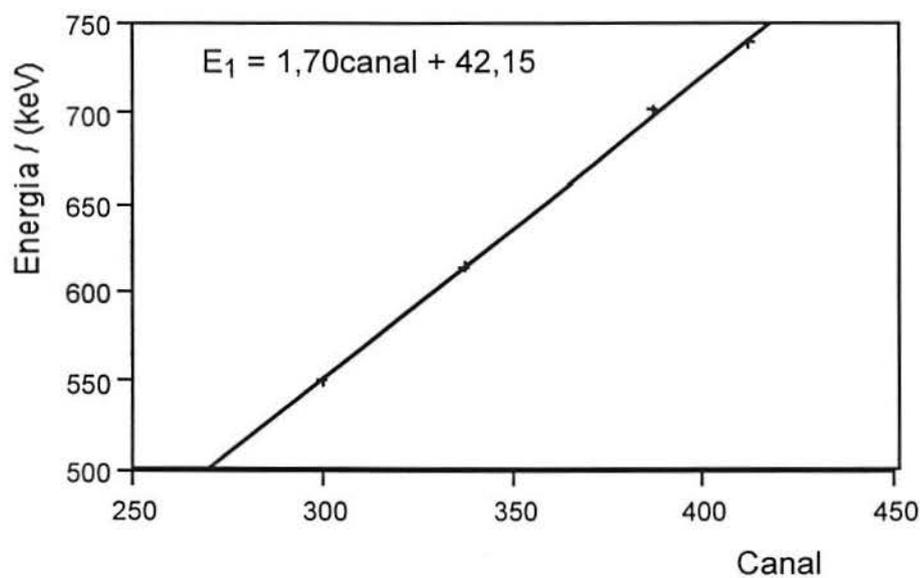


FIG. 2 Reta de calibração e sua equação que relaciona energia com canal.

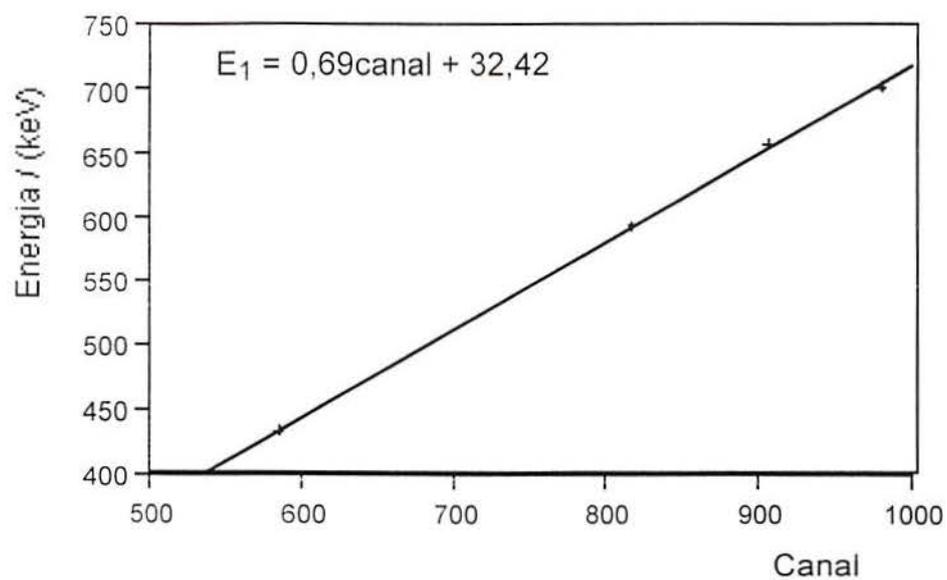


**FIG. 3** Reta de calibração e sua equação que relaciona energia com canal.



**FIG.4** Reta de calibração e sua equação que relaciona energia com canal.

A reta de calibração a seguir representa o resultado da calibração feita sobre 4 elementos diferentes, Si, Cu, Ag e Au, e com uma energia incidente  $E_0 = 760$  keV.



**FIG.5** Reta de calibração e sua equação que relaciona energia com canal.