

Comportamento eletroquímico do filme passivo de níquel durante a permeação de hidrogênio.

Susana Modiano^{1*} (PQ), Javier A. C. Velasco¹ (PG), Cecílio S. Fugivara² (PQ), Assis V. Benedetti² (PQ), Oscar R. Mattos¹ (PQ). sumodiano@metalmat.ufrj.br.

¹ Laboratório de Corrosão "Manuel Almeida de Castro", PEMM / COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68505, 21945, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Caixa Postal 355, 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

Palavras Chave: óxido de níquel, permeação de hidrogênio, EIS.

Introdução

A permeação do hidrogênio, técnica eletroquímica que consiste em gerar hidrogênio em um lado da amostra e detectá-lo na face oposta medindo a corrente de oxidação [1], vem sendo bastante utilizada para determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio e a sua concentração de forma simples, com baixo custo e elevada sensibilidade [1]. Entretanto, durante a oxidação do hidrogênio deve ser evitada a oxidação do aço, pois se somaria à corrente de permeação impossibilitando determinar o seu coeficiente de difusão. Além disso, a formação de óxidos de ferro modifica as propriedades da superfície, tornando muito complexa a separação dos vários fenômenos envolvidos. Para tanto é depositado um filme de Pd [2] através do qual o hidrogênio se difunde com facilidade. No entanto, estes depósitos são geralmente porosos e pouco aderentes, podendo inclusive produzir corrosão galvânica devido à diferença de potencial com o metal base. Na tentativa de resolver esse problema foi sugerido o uso de Ni [3] porque seus filmes eram mais aderentes e menos porosos, obtendo-se desta maneira transientes de permeação mais reprodutíveis e com valores de coeficiente de difusão no ferro da mesma ordem de grandeza que os obtidos com filmes de paládio.

Desta maneira foram realizadas medidas eletroquímicas para o ferro recoberto com um filme de níquel e durante a permeação de hidrogênio.

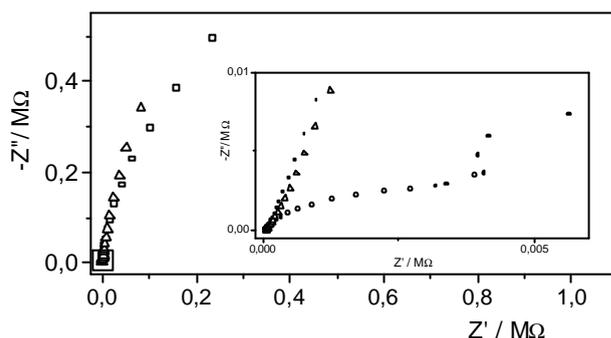
Resultados e Discussão

A **Figura 1** mostra os diagramas de impedância do ferro recoberto com níquel obtidos na região de formação de um filme passivo (+0,25 V vs Ag|AgCl|KCl_{sat.}) em NaOH 0,1 M. Os espectros mostram que o maior arco é obtido após a remoção do hidrogênio e o menor é obtido durante a permeação do hidrogênio. Durante a geração de hidrogênio ocorre redução parcial do filme passivo e a oxidação do hidrogênio permeado, ambos os efeitos causam uma diminuição da resistência da interface. Após cessar o ingresso e remover o hidrogênio, o

filme passivo deve ser regenerado aplicando o potencial de +0,25 V, diminuindo o efeito do hidrogênio na resistência de polarização da interface.

Da mesma forma que ocorre com o óxido de ferro, o filme passivo de níquel sofre expansão de volume, causada pela menor densidade do Ni(OH)₂ (4,15 g cm⁻²) em relação ao NiOOH (4,68 g cm⁻²) para praticamente a mesma massa molar, o que provoca uma deterioração da superfície, causando a ruptura do filme protetor.

Figura 1. EIS_(s) do ferro recoberto com níquel obtidos em NaOH 0,1 M: (?) antes, (o) durante e (?) após a



permeação de hidrogênio. E_{aplic.} = +0,25 V.

Conclusões

As curvas de EIS mostraram que ocorreu um aumento da resistência após a remoção do hidrogênio provavelmente porque a superfície que se deteriorou durante a permeação do hidrogênio, tornou-se mais ativa, facilitando o crescimento de um filme de óxido mais estável.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.

¹ Pound, B. G. *Modern Aspects of Electrochemistry*. **1993**, 25, 63.

² Driver, R. J. *Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 2367.

³ Azevedo, C.; Bezerra, P.S.A.; Esteves, F. *Electrochim. Acta*. **1999**, 44, 4431.