Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das alterações das propriedades eletroquímicas do Tântalo com carregamentos cíclicos de hidrogênio

Aleksandra G.S.G da Silva[1], Haroldo A. Ponte[2], Lilian M. Moya[3], Cláudia E. B. Marino[4], Guilherme Arruda[5]

Abstract

The damage caused by the permeation of hydrogen in metal structures like machines, equipment, pipelines has been one of the major problems encountered in the petroleum industry. The research presented here has the mainly objective to study the electrochemical behavior of tantalum metallic under cyclic charging of hydrogen, through the variation of potential chemical and/or electrochemical for application as a hydrogen probe. Open circuit potential (OCP) and chronopotentiometry were used. This electrochemical probe will be installed on the outer surface of equipment or pipes that operate in contact with corrosive substances which can generate hydrogen. The results indicate the feasibility of the use of tantalum as electrochemical probe for detection of hydrogen, since it presents changes related to electrochemical permeation of hydrogen.

Keywords: tantalum electrochemical, hydrogen embrittlement, hydrogen probe, hydrogen charging, hydrogen permeation.

Resumo

Os danos causados pela permeação de hidrogênio em estruturas metálicas como máquinas, equipamentos, tubulações tem sido um dos grandes problemas encontrados na indústria de petróleo. A pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo estudar o comportamento eletroquímico do tântalo metálico sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial químico e/ou eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio. Foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e cronopotenciometrias. Este sensor eletroquímico será instalado na superfície externa de equipamentos ou tubulações que operam em contato com produtos corrosivos que podem gerar hidrogênio. Os resultados obtidos indicam a viabilidade da utilização do tântalo como sensor eletroquímico de detecção de hidrogênio, já que o mesmo apresenta alterações eletroquímicas relacionadas à permeação de hidrogênio.

Palavras-chave: eletroquímica do tântalo, fragilização por hidrogênio, sensor de hidrogênio, carregamento de hidrogênio, permeação de hidrogênio.

[1] Mestre, Engenheiro de Materiais - UFPR
[2] Doutor, Engenheiro Mecânico – UFPR
[3] Mestre, Tecnóloga em Química Ambiental – UFPR
[4] Doutora, Química – UFPR
[5] Engenheiro Químico – UFPR

Introdução

A produção e transporte de óleos com altos teores de enxofre trazem os inconvenientes do aumento nas taxas de corrosão, como também a indução e propagação de defeitos nos materiais de dutos, equipamentos e sistemas da indústria do petróleo, em função da presença específica do H_2S, que é gerado por bactérias redutoras de sulfato, além de estar presente no óleo bruto.

No Brasil, as reservas "offshore" apresentam uma quantidade de nitrogênio em torno de 4000ppm, sendo uma das maiores concentrações de nitrogênio das reservas mundiais. O petróleo brasileiro foi classificado como muito agressivo devido as altas concentrações de HS- e CN- gerados durante o processo de produção de petróleo. A presença do íon CN^- impede a formação de filmes superficiais de FeS os quais podem retardar a evolução de hidrogênio gasoso para o interior do metal. A reação entre o CN^- e o FeS produz um complexo $Fe(CN)^{4-}{}_6$ sobre a superfície o qual não retarda o processo corrosivo ou a absorção de hidrogênio.

Este trabalho tem como objetivo observar o comportamento eletroquímico do tântalo metálico sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial químico e/ou eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio. Foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e cronopotenciometrias. Este sensor eletroquímico será instalado na superfície externa de equipamentos ou tubulações que operam em contato com produtos corrosivos que podem gerar hidrogênio. O mesmo poderá realizar o monitoramento da corrosão, melhorando a confiabilidade e a vida útil dos equipamentos, e ainda monitorar do fluxo de hidrogênio, o qual é danoso às propriedades mecânicas destes equipamentos.

Revisão Bibliográfica

Uma característica notável do hidrogênio, a qual em grande parte é responsável pelo processo de fragilização, é a sua alta difusividade[1], podendo ficar retido em forma de gás ou mesmo formando hidretos, os quais podem causar danos às propriedades mecânicas podendo até chegar a ruptura do material[2] . Para isso é importante se conhecer as prováveis fontes deste hidrogênio e as reações envolvidas, as teorias dos mecanismos que causam a fragilização e ainda os tipos de danos que ocorrem com maior freqüência.

Fontes de hidrogênio

Um equipamento pode ser contaminado com hidrogênio em vários estágios da sua vida útil. Isto começa já no processo metalúrgico, como em processos de soldagem ou ainda outros processos a altas temperaturas, por causa da solubilidade do hidrogênio no metal fundido ser muito alta[3] .

As principais fontes são os processos eletroquímicos, como decapagem ácida, eletrodeposição e a aplicação exagerada de proteção catódica, nos quais o hidrogênio é gerado pela semi-reação catódica[4]. O hidrogênio que difunde pelo metal pode ser gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (H^+), por processos químicos que conduzam à formação de prótons, pela formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica. Estas condições são freqüentemente encontradas nas correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica[5]. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede de aço e ficar

retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular (H_2) gerando tensões que provocam trincas e corrosão [6].

Reações de geração de hidrogênio

Nas indústrias de petróleo, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. A corrosão do aço em meios alcalinos em refinarias é representada pela seguinte seqüência:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad (1)$$
$$HS^- + e^- \rightarrow H^0 + S^{2-} \quad (2)$$
$$Fe^{+2} + HS^- \rightarrow FeS + H^+ \quad (3)$$
$$H^0 \rightarrow H^0_m \quad (4)$$

Onde: H^o = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;
H^o_m = hidrogênio absorvido pelo aço.

O ferro é removido da superfície de aço e o sulfeto férrico é formado, constituindo-se assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. Eletroquimicamente, o HS^- é reduzido para hidrogênio atômico e sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y) é formado na superfície do metal. A evolução de hidrogênio gasoso, a partir de recombinação superficial de hidrogênio atômico, é retardada pela presença do íon sulfeto. Resultando no aumento da concentração superficial de hidrogênio atômico e possibilitando a absorção do hidrogênio pelo aço.

O hidrogênio atômico, H^o , que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular (H_2) conforme[7,8]

$$2\,H^0 \leftrightarrow H_2 \quad (5)$$

Nestas condições, o hidrogênio atômico que penetra o aço pode ficar retido em inclusões ou descontinuidades, onde pode reagir formando hidrogênio molecular, de acordo com a Equação 4, gerando tensões que podem provocar trincas.

Outras substâncias também podem causar a difusão de hidrogênio, mas o H_2S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos.

Produtos de corrosão sólidos (Fe_xS_y) podem ser formados na superfície e retardar o processo corrosivo. A presença do íon CN^- impede a formação de filmes superficiais de FeS. A reação entre o CN^- e o FeS produz um complexo sobre a superfície o qual não retarda o processo corrosivo ou a absorção de hidrogênio[9].

$$FeS + 6\,CN^- \rightarrow Fe(CN)^{4-}_6 + S^{2-} \quad (6)$$

Mecanismo de fragilização

Muitos autores têm realizado revisões sobre os mecanismos de fragilização por hidrogênio e têm mostrado que não existe apenas um mecanismo que explica o fenômeno de degradação[2]. O processo de degradação ou fragilização por hidrogênio pode ocorrer de diferentes formas dentre elas o hidrogênio pode ficar preso em alguma descontinuidade, formação de moléculas de hidrogênio ou compostos de hidrogênio[10].

O hidrogênio atômico pode encontrar uma descontinuidade no filme protetor e se difundir através dos contornos grão causando corrosão intergranular (Figura 1 (a)) , até que o mesmo encontre um espaço vazio ou uma descontinuidade na qual se combina com outro

hidrogênio atômico, formando hidrogênio gasoso ou molecular (H_2), o qual devido ao maior raio atômico não se difunde através do metal ficando retido neste vazio, causando, assim, aumento de sua concentração criando uma pressão interna podendo causar a propagação de trincas (Figura 11 (b)). Outra teoria supõe que a degradação pode ocorrer, em metais de transição, pela formação de hidretos na ponta de uma trinca, o qual devido a deformações, pode trincar e esta trinca se propaga até o metal da matriz, esse processo vai se repetindo até a ruptura total da peça (Figura 1 (c))[2].

A teoria da decoesão considera aspectos microscópicos de interação entre o hidrogênio e a rede cristalina. O hidrogênio atômico absorvido pelo material pode causar a diminuição da força de coesão entre os átomos da rede cristalina, pois o mesmo se difunde no metal em direção às regiões sujeitas a esforços de triaxilidade máxima, até que a concentração crítica fosse atingida, acima da qual a separação dos planos cristalinos ocorreria com esforços menores que os usuais ((Figura 1 (d))[11,12,13] .

Outra teoria seria a da interação do hidrogênio com as discordâncias, na qual o hidrogênio se movimenta junto com as discordâncias, pois estas modificam os processos de deformação plástica através da estabilização de microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. Durante a deformação plástica, as armadilhas fracas atuam como fontes secundárias de hidrogênio para as discordâncias, enquanto as armadilhas fortes aprisionam o hidrogênio, adquirindo alta concentração de hidrogênio, solicitando mecanicamente a matriz a sua volta, provocando a geração de discordâncias e, eventualmente a nucleação de trincas[13,14]

Pelas teorias descritas pode-se observar não existe apenas um mecanismo para descrever este processo, mas pode ser possível que a fragilização ocorre devido ao conjunto de todas estas teorias.

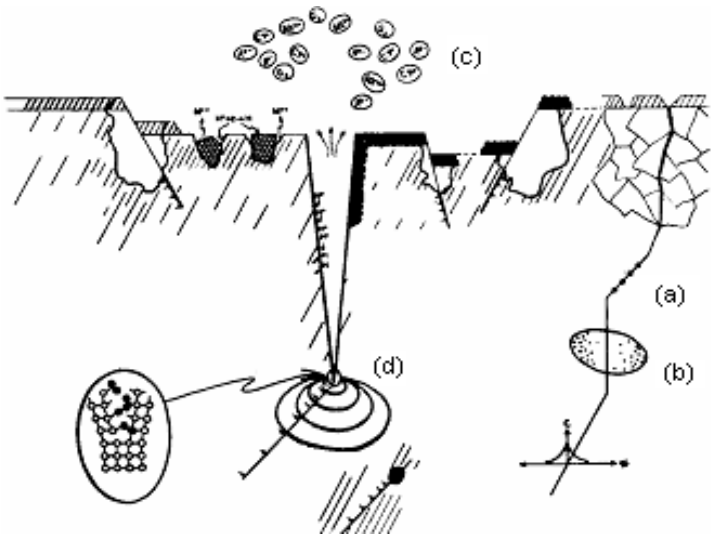


FIGURA 1 - Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio (a) corrosão intergranular; (b) teoria da pressão; (c) reação catódica e (d) teoria da decoesão

Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se de uma chapa de tântalo de pureza comercial, de área específica 0,785cm^2. Na montagem da célula eletroquímica foram

utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, o calomelano saturado (ECS) e a platina, respectivamente. Uma solução de NaOH 0,1M, a 25ºC aproximadamente, com pH em torno de 13, foi o meio eletrolítico utilizado. Para a realização de cada experimento, foi colocado o eletrodo de tântalo em uma estufa por 30min entre 90-100ºC para que remoção de hidrogênio absorvido no metal. Posteriormente este eletrodo foi lixado em lixa de 600mesh. A solução utilizada foi desaerada por 15 min através do borbulhamento de nitrogênio. Os equipamentos utilizados para as leituras de potencial foi um Voltalab PGZ301, em que foram programadas medidas de seis potenciais de circuito aberto (OCP) alternados com cinco cronopotenciometrias sucessivas. As medidas de OCP tinham duração de 90 minutos. Já nas cronopotenciometrias, onde ocorriam os carregamentos de hidrogênio, a densidade de corrente catódica foi variada de 40, 60 e 80mA/cm^2 e os tempos de carregamento foram de 10 e 20 min. Com o objetivo de avaliar o comportamento do tântalo no meio aquoso de hidróxido de sódio na concentração citada, foi realizada voltametria cíclica numa faixa de potenciais de -1,0 a 1,1V com velocidade de varredura 20mV/s.

Resultados e Discussão

O voltamograma para a tântalo em solução de 0,1M de NaOH à temperatura de aproximadamente 25ºC obtido logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, numa faixa de potenciais de -1,0V a 1,1V é mostrado na Figura 2.

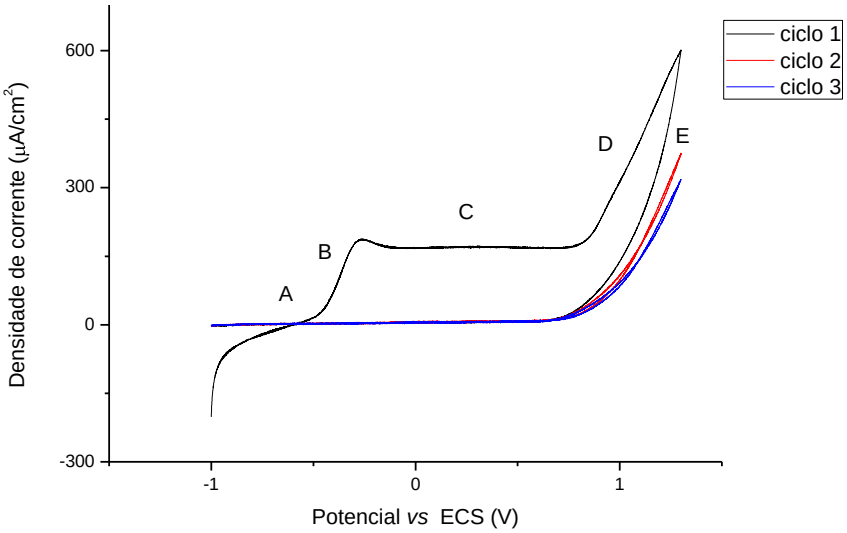


FIGURA 2 - Voltamograma cíclico para o nióbio obtido imediatamente após a sua imersão em solução de 0,1M de NaOH, pH 13, a 25ºC; numa faixa de potenciais de -1,0V a 1,1V

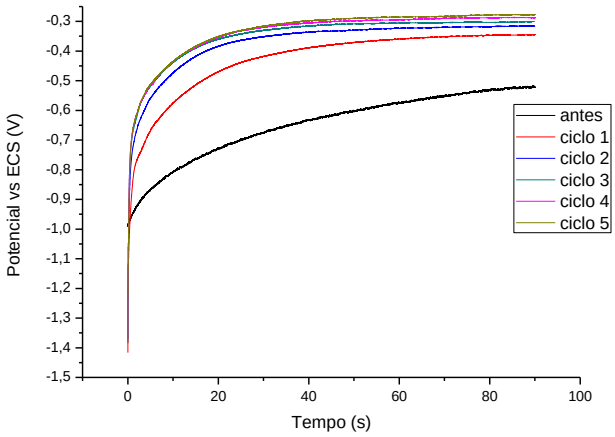
Através da análise deste voltamograma pode-se observar um comportamento típico dos metais válvula. O primeiro ciclo de varredura de potenciais, pode ser dividido em regiões. Na região A, onde a corrente é catódica, a varredura é feita desde o potencial de início da polarização, -1,0V, até o potencial de inversão de corrente de catódica para anódica. A região B consiste em uma varredura desde o potencial de inversão até o pico de corrente catódica. Nessa região ocorre a oxidação do metal, onde a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado. Então, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons. O pico apresentado em torno de -0,40V corresponde a um máximo de corrente anódica que diminui com

posterior aumento do potencial anódico, indicando a formação de um óxido, provavelmente Ta_2O_5, e que o mesmo possui características protetoras. Em seguida a corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, correspondendo a região C, indicando o estado pseudo-passivo do metal acompanhado por aumento da espessura do óxido formado. Este aumento da espessura do óxido causa o aumento da resistência a corrosão destes filmes protetores.

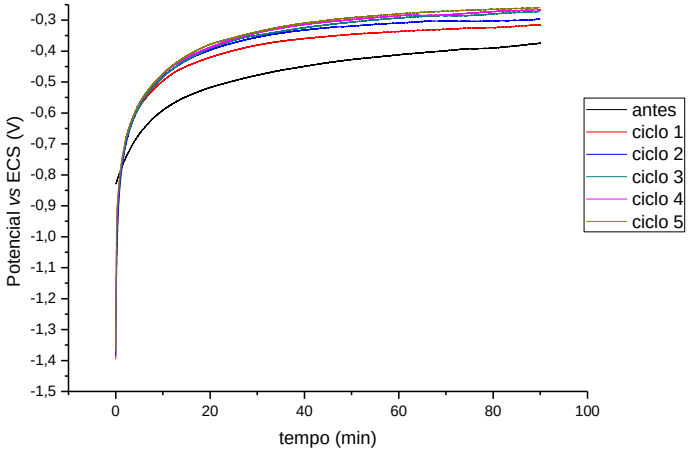
A região D está relacionada a processos de ruptura do filme de óxido e é verificada na região em que a densidade de corrente começa a aumentar rapidamente até o potencial de inversão da varredura. Esta elevação da densidade de corrente também pode estar associada à formação de um óxido poroso, ou ainda ao inicio da evolução de gás oxigênio no eletrodo de trabalho, que pode ser gerado através da dissociação da água ou mesmo da hidroxila por se estar utilizando um meio básico. Na região E, onde ocorre a inversão no sentido de varredura , observa-se uma queda brusca na corrente tendendo a zero e mantendo-se constante, o que caracteriza o comportamento de um metal válvula, isto é, possui forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e de difícil dissolução.

A partir do segundo ciclo de varredura, a corrente se mantém constante e próxima de zero, tanto no sentido de varredura direto quanto no reverso. Este comportamento torna evidente que, após o primeiro ciclo, o eletrodo de nióbio se mantém passivo em toda a faixa de potenciais investigado e o óxido passivo formado sobre a superfície impede as reações de oxi-redução na interface tântalo/óxido/eletrólito.

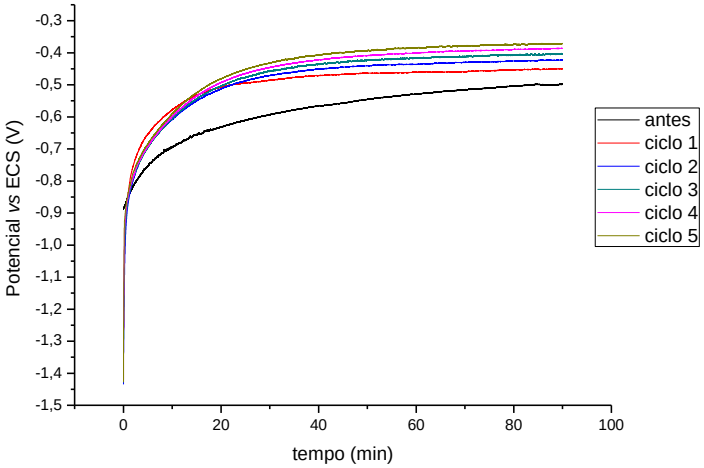
Com o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal foram utilizadas medidas de OCP. Observa-se em todas as curvas de OCP (Figuras 3 e 4) que independentemente das condições de carregamento de hidrogênio, isto é, de tempo e de densidade de corrente, há um deslocamento de potencial do sistema tântalo/óxido para valores mais positivos. Este comportamento indica uma maior estabilidade eletroquímica do sistema com maior carregamento de hidrogênio. O deslocamento do potencial para valores mais positivos, muito provavelmente, é conseqüência da formação de óxidos mais estáveis na superfície do tântalo.Este comportamento é típico dos metais válvula que tendem a formar filmes de espessura constante quando submetidos a um campo elétrico constante num dado potencial.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 3 - Potencial de circuito aberto para cinco ciclos de 10 min de carregamento de hidrogênio com densidades de corrente elétrica (A) 40mA/cm^2; (B) 60mA/cm^2; (C) 80mA/cm^2. Em meio de 0,1M NaOH, a temperatura de 25ºC e pH=13

Entretanto nas condições de pH e potencial utilizados na medida de OCP (pH = 13 e potencial em torno de -0,5V), tem-se Ta_2O_5 como espécie mais estável, demonstrado pelo diagrama de equilíbrio pH vs potencial da Figura 5.

A Equação 7 representa a reação de oxidação do tântalo.

$$0 \rightarrow +5 \qquad 2Ta + 5H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \quad E_0 = -0{,}750 - 0{,}0591\ pH \qquad (7)^{(15)}$$

Esta interação pode estar presente como a soma das contribuições configuracional, oscilatória e eletrônica, conforme Equação 8.

$$f = F/N = f_{conf} + f_{osc} + f_e \qquad (8)$$

onde

N = número de interstícios octaédricas

f_{conf} = contribuição configuracional

f_{osc} = contribuição oscilatória

f_e = contribuição eletrônica

Sendo que a configuracional contribui para energia livre, exceto para o termo de entropia.

Respectivamente, o termo configuracional contribui para o potencial químico, como mostra a Equação 9, sendo que as contribuições eletrônica e oscilatória podem ser consideradas pela equação :

$$\mu_{conf} = KT \ln \frac{c}{1-c} + U_H^{conf} + U_{HH}^{conf} c \qquad (9)$$

onde

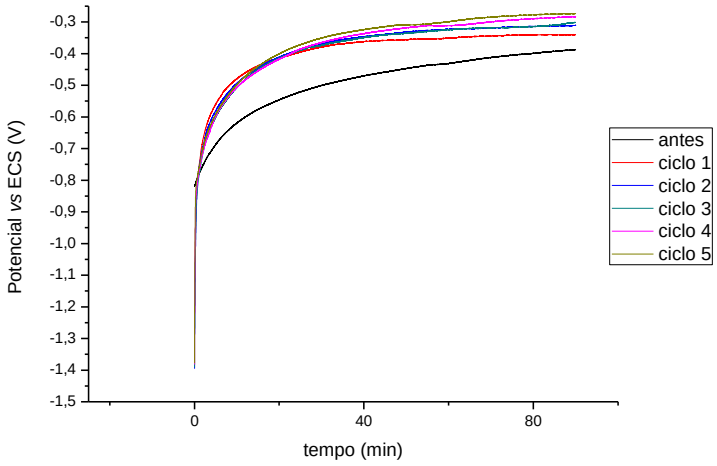
c = concentração local de hidrogênio definida pelo número de posições intersticiais as quais estão ocupadas;

U_H = energia de ligação do átomo de hidrogênio com a estrutura cristalina do metal, sem dissociação.

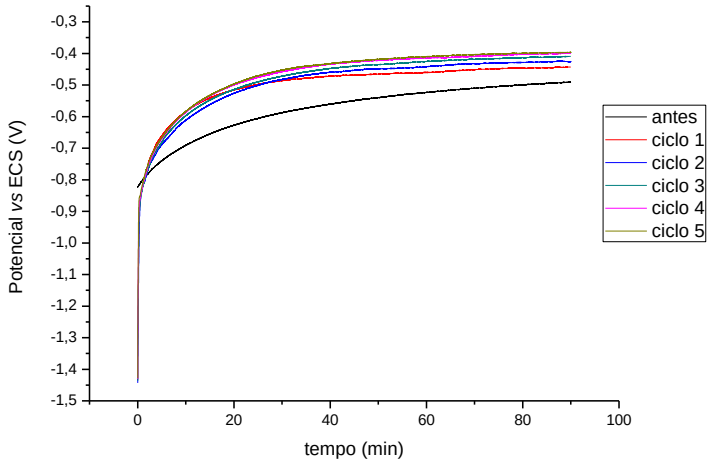
U_{HH} = energia de interação entre os átomos de energia dissolvidos

Assim, a interação configuracional pode ocorrer pelos sítios intersticiais, formação de ligas (Nb-H) e pela interação dos átomos de hidrogênio.[16]

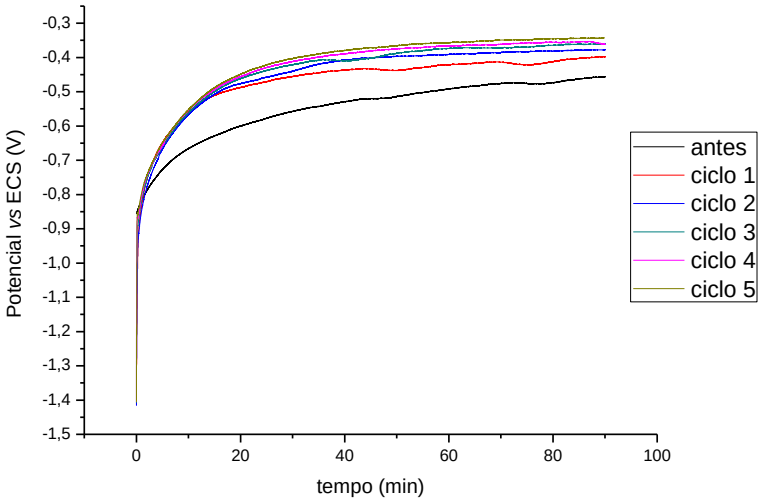
Conforme observa-se nas Figuras 3 e 4 e na Tabela 1, em todas as condições de carregamento há uma variação maior entre o potencial antes do carregamento para o potencial do ciclo 1, isto provavelmente ocorre devido ao maior número de sítios de aprisionamento de hidrogênio. A variação dos demais potenciais entre os ciclos subsequentes é relativamente menor, já que os sítios irreversíveis certamente foram ocupados no primeiro ciclo de carregamento restando apenas os sítios reversíveis, os quais a cada ciclo se descarregam



(A)



(B)



(C)

FIGURA 4 - Potencial de circuito aberto para cinco ciclos de 20 min de carregamento de hidrogênio com densidades de corrente elétrica (A) 40mA/cm^2; (B) 60mA/cm^2; (C) 80mA/cm^2. Em meio de 0,1M NaOH, a temperatura de 25ºC e pH=13

TABELA 1 - Valores obtidos para potenciais de circuito aberto para cada ciclo de carregamento de hidrogênio no sistema Nb/Nb_2O_5 em solução de NaOH 0,1M a 25ºC.

Condição experimental	**Antes**	**Ciclo 1**	**Ciclo 2**	**Ciclo 3**	**Ciclo 4**	**Ciclo 5**
40mA/cm^2 10min	-0,5212	-0,3444	-0,3164	-0,3002	-0,2874	-0,2769
60mA/cm^2 10min	-0,3747	-0,315	-0,2964	-0,2727	-0,2666	-0,2595
80mA/cm^2 10min	-0,4981	-0,4493	-0,4221	-0,4037	-0,3862	-0,3709
40mA/cm^2 20min	-0,3875	-0,34	-0,3109	-0,3012	-0,2832	-0,2734
60mA/cm^2 20min	-0,4907	-0,4432	-0,4257	-0,4094	-0,3996	-0,3964
80mA/cm^2 20min	-0,4559	-0,3976	-0,3772	-0,3607	-0,3614	-0,3425

A variação de potencial de um ciclo para o outro pode ser devido às interações do hidrogênio com o metal, mas também pode ocorrer devido a variação de forma estequiométrica do óxido formado na superfície. Porém como se observa na Figura 5, só existe uma forma estequiometrica Ta_2O_5 de óxido de tântalo, por isso esta hipótese seria descartada.

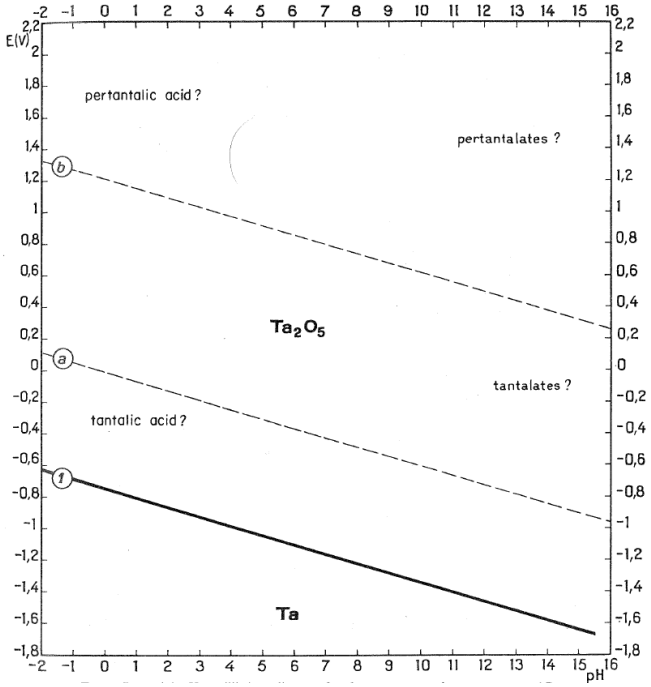


FIGURA 5 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema água-tântalo, a 25ºC [15]

Conclusões

Neste trabalho foi possível observa a influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico do sistema tântalo/pentóxido de tântalo (Ta/Ta_2O_5) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) alcançando assim o objetivo principal deste trabalho de pesquisa.

Por voltametria cíclica verificou-se o comportamento do tântalo como um metal válvula, pois o mesmo tem a capacidade de formar óxidos muito estáveis espontaneamente de difícil dissolução.

Foi observado que com o aumento da quantidade de ciclos de carregamento de hidrogênio, independente da densidade de corrente catódica aplicada e do tempo de carregamento, o potencial de circuito aberto se deslocava para valores mais positivos.

Baseados nos resultados obtidos, verifica-se a viabilidade de utilização do tântalo como sensor indicativo da influência do hidrogênio no metal, pois o mesmo apresentou variação de potencial com o aumento do número de ciclos carregamento de hidrogênio.

Referências bibliográficas

1 - JOHNSON, H. H. Keynote lecture: Overview on Hydrogen degradation phenomena. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 3-27. Ohio, 1984.

2 - HIRTH, J. P. Theories of Hydrogen induced cracking of steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 29-39. Ohio, 1984.

3 - WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 7, p. 427-450, 2000.

4 - ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS 4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe. **British Corrosion Journal**, v. 25, n. 4, p. 279-28X. 1990.

5 - CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131.** Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99.** 1999.

6 - SILVA, P.R. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás (PRH-24)**, Curitiba. pp. 28. 2000.

7 - CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo.** REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.

8 - SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.

9 - WILHEIM, S.M. e ABAYARATHNA, D. Inhibition of hydrogen absortion by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments. **Corrosion**, v. 50, n. 2, p. 152-159. 1994.

10 - ZIELINSKI, A. Hydorgen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. N. 109, p. 206-214, 2001.

11 - TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Intersticials in Mechanical Behaviour of Metals. **Trans. AIME**. v. 52, p. 54-80, 1960.

12 - ORIANI, R. A. Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Beriche Der Bunsen Gesellschaft**. v. 76, n. 8, p. 848-857, 1972.

13 - GUEDES, F. M. F. **Aplicação de técnicas foto-eletroquímicas e eletroquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 GR60 em meios contendo H_2S**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia da Univerisdade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

14 - LOUTHAN, J. R., M. R.; CASKEY, G. R.; DONORAN, J. A.; RAWL, D. E. Hydrogen Embrittlement of Metals. **Mater. Science Eng**. v. 10, p. 357-368, 1972.

15 - POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

16 - SMIRNOV,L.I.; PRONCHENCKO,D.A. Chemical potential and phase diagrams of hydrogen in palladium. **International journal of hydrogen energy**. n. 27, p. 825-828, 2002.