

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE APARENTE DE DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGA AMORFA $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$

Sydney Ferreira Santos*

Tomaz Toshimi Ishikawa

Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. *E-mail: psfs@iris.ufscar.br

Resumo

No presente trabalho, o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio na liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ (% at.) é determinado por extração a quente, através de um determinador comercial de hidrogênio. A liga amorfa utilizada neste trabalho foi processada pela técnica de solidificação rápida, utilizando-se um equipamento de *melt-spinning*. Esta liga possui a forma de uma tira estreita. Após processada, essa tira foi caracterizada por difratometria de raios-X (XDR), para confirmação de seu estado amorfo. Em seguida, as amostras dessa liga foram carregadas galvanostaticamente com hidrogênio, numa célula eletrolítica. Essas amostras foram então analisadas utilizando-se um determinador comercial de hidrogênio. Este equipamento extrai o hidrogênio contido nas amostras através do aquecimento das mesmas. Os gases extraídos das amostras são conduzidos por um fluxo de um gás portador (N_2) até a célula de detecção do equipamento, que registra a saída de hidrogênio das amostras na forma de curvas de sinal relativo versus tempo. A partir dessas curvas e utilizando-se um modelo matemático adequado, calcula-se o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio nas amostras.

Palavras-chave: Metais amorfos, difusão do hidrogênio, solidificação rápida, gases em metais.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa sobre as ligas amorfas se desenvolveu quando Duwez e seu grupo, do California Institute of Technology, processaram, pela primeira vez, uma liga amorfa por solidificação rápida, em 1960. A partir de então, um grande número de pesquisas sobre rotas de processamento, estrutura, propriedades (magnéticas, físicas, eletroquímicas, etc) e aplicações das ligas amorfas tem sido realizadas (Cahn & Greer, 1996).

Neste contexto, o estudo sobre o hidrogênio em ligas amorfas tem sido alvo de grande interesse, tanto científico quanto tecnológico. O interesse científico concentra-se em estudar a natureza da interação do hidrogênio com uma matriz metálica amorfa (Kirchheim *et al.*, 1982a) e utilizar-se o hidrogênio como uma sonda para a análise de mudanças estruturais nessas ligas (Santos & Miranda, 1998). As aplicações do sistema liga amorfa - hidrogênio concentram-se nas suas aplicações potenciais em catálise heterogênea, eletrodos de baterias recarregáveis, armazenagem e purificação de hidrogênio, dentre outras (Hashimoto, 1997 e Züttel *et al.* 1998).

A escolha de uma liga amorfa do sistema ZrNiV deve-se às boas propriedades de absorção / dessorção de hidrogênio obtidas em ligas policristalinas deste sistema (Züttel *et al.*, 1994 e Yang *et al.*, 1999).

Sendo assim, tem-se como objetivo deste trabalho determinar o coeficiente aparente de difusão (D) do hidrogênio na liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ (% at), pois este é um importante parâmetro cinético da reação entre o hidrogênio e o metal (ou liga metálica).

2. MODELO MATEMÁTICO

A difusão do hidrogênio através de uma tira de liga amorfa pode ser descrita a partir de uma solução particular da 2ª lei de Fick unidimensional:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (1)$$

onde C é a concentração do hidrogênio, D o seu coeficiente de difusão, x uma coordenada cartesiana e t o tempo.

Para o processo de dessorção de hidrogênio utilizando-se um determinador comercial de hidrogênio são aplicáveis as seguintes condições iniciais e de contorno (Jost, 1960):

$$\begin{aligned} C &= C_0, \text{ para } 0 < x < h, t = 0 \\ C &= 0, \text{ para } x = 0 \text{ e } x = h, t > 0 \end{aligned} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração inicial de hidrogênio e h a espessura da tira de liga amorfa.

Aplicando-se as condições iniciais e de contorno (2) na equação diferencial (1) obtemos a seguinte equação, dada pela referência anterior.

$$[C_0 - C(t)] / C_0 = (8/\pi^2) \cdot \exp(-\pi^2 \cdot D \cdot t / h^2) \quad (3)$$

onde C(t) é a quantidade total de hidrogênio que sai da tira metálica até um tempo t.

Linearizando-se a equação (3), pode-se obter o coeficiente de difusão do hidrogênio na tira de liga amorfa desde que se conheça a sua concentração inicial e a espessura da amostra metálica.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ foi processada por solidificação rápida através de um equipamento de *melt-spinnig*, obtendo-se tiras estreitas de $35\mu m$ de espessura e, aproximadamente, 1,5mm de largura. Essas tiras foram caracterizadas por difratometria de raios – X (XDR) para se confirmar o seu estado amorfo. O resultado desta análise é mostrado na figura 1.

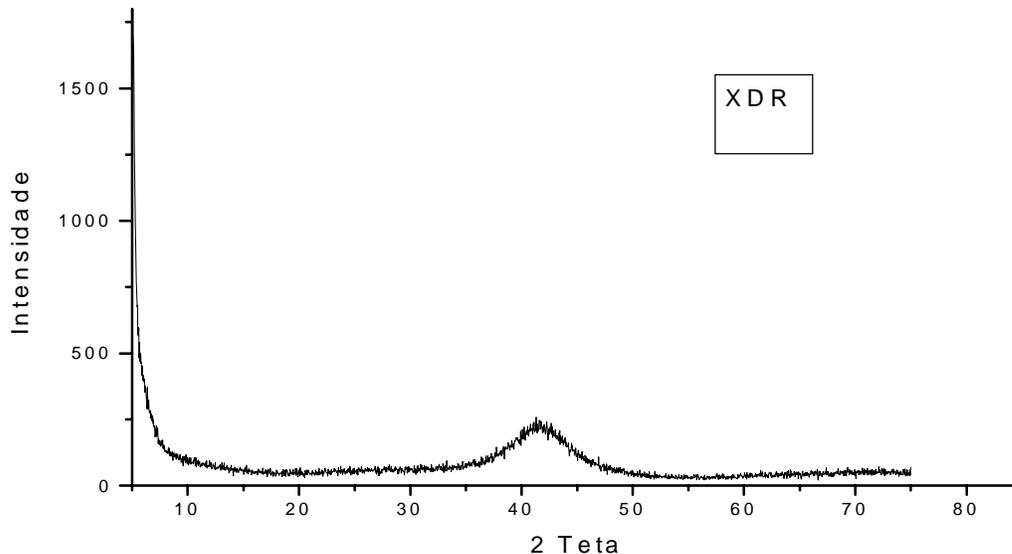


Figura 1. Análise de DRX da liga $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ processada por melt-spinning. O estado amorfo da amostra é caracterizado pela ausência de picos, característicos da estrutura cristalina.

As tiras da liga estudada foram cortadas em pequenas amostras. Essas amostras tiveram sua superfície limpa com acetona P.A. em um vibrador ultra-sônico e foram carregadas galvanostaticamente com hidrogênio, proveniente do eletrólito (0,1 N de NaOH), numa célula eletroquímica.

As amostras dopadas com hidrogênio foram analisadas num determinador comercial de hidrogênio modelo RH-402, da empresa LECO Corporation. Neste equipamento, o hidrogênio é extraído da amostra por aquecimento. Este sistema consiste de um uma bobina de indução, um cadinho de grafite contendo a amostra, sendo este envolto por um tubo de quartzo. Um fluxo contínuo de gás N_2 assegura que todo o átomo de hidrogênio que chegue a superfície da amostra seja arrastado imediatamente. Após a passagem por vários filtros, para a eliminação de outros gases, tem-se apenas um fluxo de hidrogênio (gás a ser analisado) e nitrogênio (gás de arraste). Esse fluxo é então conduzido a célula de termocondutividade do equipamento, que detecta a quantidade de hidrogênio extraída da amostra devido a diferença de termocondutividade entre o H_2 e o N_2 . O RH-402 fornece a quantidade total de hidrogênio da amostra e uma curva de sinal relativo (em milivolts) *versus* tempo, que é proporcional à taxa de saída do hidrogênio da amostra.

A quantidade total de hidrogênio que sai da amostra até um dado instante foi obtida através de uma relação entre a área sob a curva experimental até um instante t e a área total da curva, multiplicada pela concentração de hidrogênio:

$$C(t) = [A(t)/AT] \cdot C_0 \quad (4)$$

onde $A(t)$ é a área sob a curva experimental até um dado instante e AT a área total da curva.

Através das equações (3) e (4), foi obtido o coeficiente de difusão do hidrogênio na amostra.

O equipamento RH-402 permite que se selecione um percentual de sua potência total para realização dos ensaios. Porém, ele não nos dá a temperatura de operação seu do forno para uma dada potência selecionada. Devido a isso, foi necessário fazer-se a medida de temperatura na qual o coeficiente de difusão foi calculado inserindo-se um termopar tipo K no forno do equipamento. A ponta do termopar foi posicionada dentro do cadinho onde fica a amostra.

Selecionou-se a potência de 22,5% da potência total do equipamento. A figura 2 mostra a curva de temperatura *versus* tempo para esta potência.

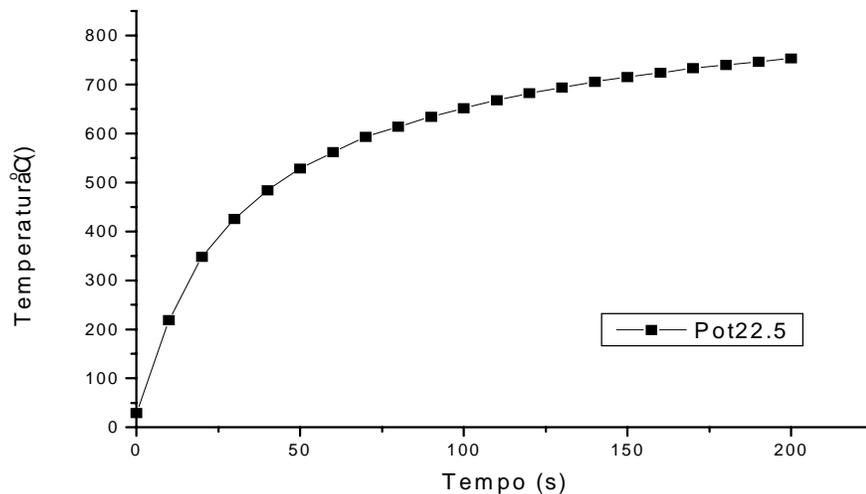


Figura 2: Medidas de temperatura no RH-402 na potência de 22,5% entre 0 e 200s.

Selecionou-se os intervalos de tempo de 80 a 100s em algumas curvas e 100 a 140s para outras, procurando-se sempre escolher um intervalo que fosse representativo do fenômeno de dessorção de hidrogênio da amostra, ou seja, que não esteja localizada nas extremidades da curva experimental. Além disso, selecionou-se intervalos onde haja pouca variação de temperatura. A tabela 1 mostra as temperaturas médias e os erros para esses intervalos de tempo.

Tabela 1. Temperatura, e erro, na potência de 22,5% para os dois intervalos de tempo utilizados no trabalho

Intervalo de tempo (s)	Temperatura média (°C)	Erro	Erro percentual
80 - 100	649,99	+32,33; -36,33	+4,7%; -5,59%
100 - 140	680,33	+25,33; -28,66	+3,59%; -4,21%

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se observar uma curva experimental típica do RH-402, na figura 3. Esta curva mostra a variação do sinal relativo (em milivolts) na célula detectora de hidrogênio durante um ensaio da liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ (%at.), na potência de 22,5%.

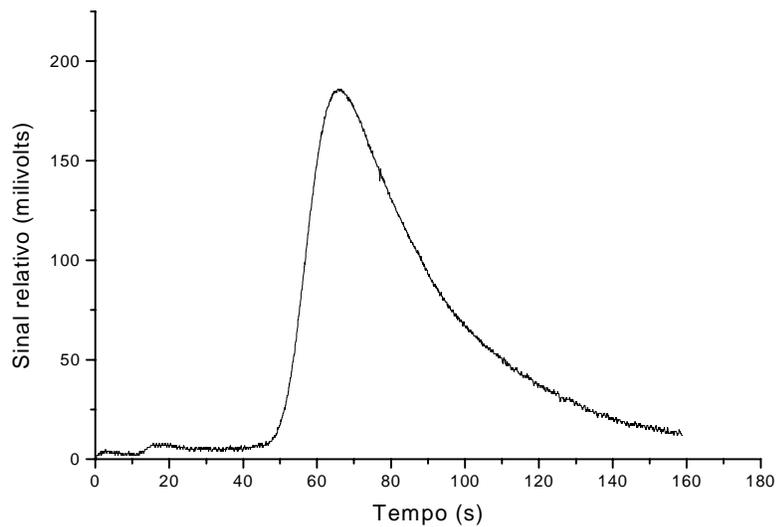


Figura 3. Curva experimental da análise de hidrogênio no RH-402 da liga $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ na potência de 22,5%.

Pode-se observar, na figura 4, uma curva experimental típica da linearização da concentração relativa $[Co - C(t)] / Co$ em função do tempo (equação 3).

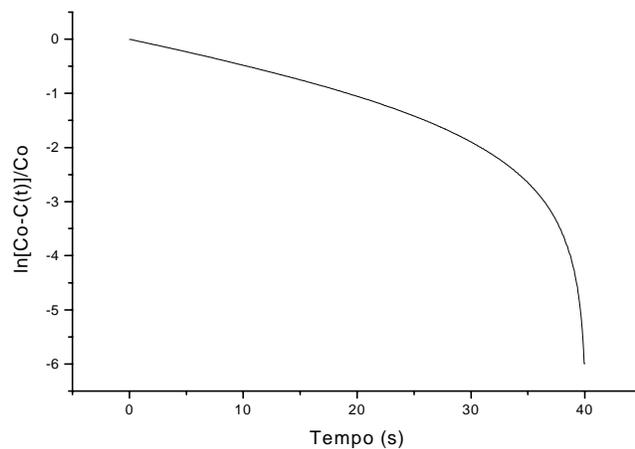


Figura 4. Curva experimental da concentração relativa *versus* tempo.

A figura 5 mostra a dependência do coeficiente de difusão do hidrogênio com a concentração do mesmo.

Já foi observado, por diversos autores, que há uma dependência entre o coeficiente de difusão do hidrogênio com a concentração do mesmo nas ligas amorfas. Isto não ocorre com as ligas policristalinas, onde o coeficiente de difusão do hidrogênio é independente da concentração. Essa dependência se deve ao espalhamento de energia dos sítios disponíveis para a ocupação pelo hidrogênio (Kirchheim, 1982b; Kim & Stevensen, 1988 e Lin & Perng, 1991).

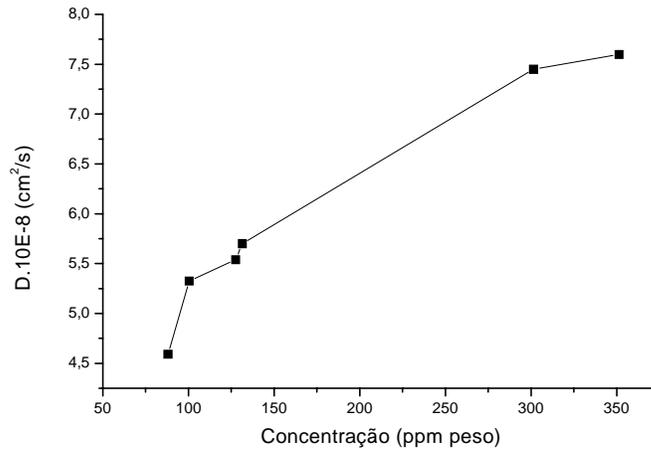


Figura 5. Variação do coeficiente de difusão do hidrogênio com a concentração na liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ para $T = 680,33^{\circ}C$.

Os valores de concentrações médias, coeficientes de difusão médios, desvios padrão e coeficientes de difusão médios ponderados são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Valores de concentrações e coeficientes de difusão médios e a razão entre esses valores

Temperaturas médias ($^{\circ}C$)	Média das Concent. (Cmd) (ppm peso)	Média dos Coef. de difusão (D) ($10^{-8} \cdot cm^2/s$)	Desvios padrão de D	D ($\cdot 10^{-8} cm^2/s$) / Cmd
649,99	239,535	6,9525	0,494056	0,029025
680,33	183,4	6,034167	1,216585	0,032902

Apesar de, a primeira vista, os valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio (D) nas amostras parecerem incoerente, pois a média de D a temperatura de $680,33^{\circ}C$ é menor que a de $649,99^{\circ}C$, deve-se notar que há uma sobreposição de efeitos pois a média das concentrações a $649,99^{\circ}C$ é maior que a $680,33^{\circ}C$. Devido a isso, optou-se por dividir os valores médios de D pelos valores das médias das concentrações. Com essa normalização, pode-se mostrar que a

aparente anomalia de se diminuir o coeficiente de difusão com o aumento da temperatura é causada pela diferença nas concentrações.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve êxito em determinar o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio na liga amorfa $Zr_{25}Ni_{45}V_{30}$ utilizando um determinador de hidrogênio comercial, para duas temperatura na potência de 22,5%. Deve-se destacar que não existem dados disponíveis na literatura sobre o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio nessa liga. Porém, necessita-se ainda de mais estudos sobre o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio em outras temperaturas nesta liga para que se possa colocar esses valores na equação de Arrhenius afim de se determinar a energia de ativação para difusão e fator pré-exponencial.

Esta metodologia parece muito interessante e viável para o estudo do coeficiente de difusão do hidrogênio em outros sistemas amorfos, apesar de ainda serem necessários estudos complementares sobre a influência deste processo de determinação do coeficiente de difusão na estrutura dessas ligas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cahn, R.W. and Greer, A.L., 1996, “Metastable States of Alloys”. in: Cahn, R.W. and Haasen, P. Eds. Physical Metallurgy, 4th ed., Elsevier BV.
- Hashimoto, K., 1997, “Recent Advances in the Catalytic Properties of Metastable Materials”, Materials Science and Engineering A226-228, pp. 891-899.
- Jost, W., 1960, “Diffusion in Solids, Liquids and Gases”, New York, Academic Press, 558p.
- Kim, J.J. and Stevensen, D.A., 1988, “Hydrogen Permeation Studies of Amorphous and Crystallized Ni-Ti Alloys”, Journal of Non-Crystalline Solids 101, pp. 187-197.
- Kirchheim, R., Sommer, F. and Schluckebier, G., 1982a, “Hydrogen in Amorphous Metals – I, Acta metall. Vol.30, pp.1059-1068.
- Kirchheim, R., 1982, “Solubility, Diffusivity and Trapping of Hydrogen in Dilute Alloys, Deformed and Amorphous Metals – II, Acta metall. Vol.30, pp.1069-1078.
- Lin, J.J. and Perng, T.P., 1991, “Concentration Dependence of Hydrogen Diffusivity in Amorphous $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ Alloy”, Acta metall. e mater. Vol.39, N^o6, pp.1101-1109.
- Santos, D.S. and Miranda, P.E.V., 1998, “The Use of Electrochemical Hydrogen Permeation Techniques to Detect Hydride Phase Separation in Amorphous Metallic Alloys”, Journal of Non-Crystalline Solids, 232-234, pp. 133-139.
- Yang, X.G., Zhang, W.K., Lei, Y.Q. and Wang, Q.D., 1999, “Electrochemical Properties of Zr-V-Ni System Hydrogen Storage Alloys”, Journal of the Electrochemical Society, 146 (4), pp.1245-1250.
- Zuttel, A *et al.*, 1998, “Bulk and Surface Properties of Crystalline and Amorphous $Zr_{36}(V_{0,33}Ni_{0,66})_{64}$ Alloy as Active Electrode Material”. Journal of Alloys and Compounds 266, pp. 321-326.
- Zuttel, A., Meli, F. and Schlapbach, L., 1994, “Electrochemical and Surface Properties of $Zr(V_xNi_{1-x})$ Alloys as Hydrogen-Absorbing Electrodes in Alkaline Electrolyte”, Journal of Alloys and Compounds, 203, pp. 235-241.