

**Tese de Doutorado**

**Sobre a Hidretação e a Difusão de Hidrogênio em Eletrodos  
de Ni Microcristalino e Nanocristalino**

Apresentada no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física "Gleb Watagin" na  
Universidade Estadual de Campinas pelo Mestre em Física  
**Denio Rebello Arantes.**

*Este exemplar corresponde à redação final  
da tese defendida pelo aluno Denio  
Rebello Arantes e aprovada pela  
Comissão Julgadora. Campinas, 08/05/92*

Banca Examinadora: Dr. Wolfgang May (Orientador) - UFSC  
Dr. Ennio Peres da Silva (Co-orientador) - UNICAMP  
Dr. Reiner Kirchheim - MPI  
Dr. Sérgio Gama - UNICAMP  
Dra. Margarita Ballester F. dos Santos - UNICAMP

Data da defesa: 10 de abril de 1992.

## RESUMO, ZUZAMMENFASSUNG, ABSTRACT

## R.1 – Resumo

Sobre a Hidretação e a Difusão de Hidrogênio  
em Eletrodos de Ni Microcristalino e Nanocristalino

Exames em Ni nanocristalino (grão médio de 10 e 100nm) mostram que a permeação de hidrogênio é muito maior que em Ni microcristalino (grão médio  $> 1\mu\text{m}$ ). Isto é decorrência de um aumento da solubilidade do hidrogênio nas regiões de contorno de grão e uma alteração significativa da constante de difusão, que cresce em duas ordens de grandeza acompanhando o aumento da atividade do hidrogênio. Para pequenas densidades de corrente catódica ( $< 10\mu\text{mA}/\text{cm}^2$ ) a maior parte do hidrogênio penetra na amostra em forma atômica, enquanto para densidades de corrente maiores a sua parte preponderante é utilizada na formação de hidrogênio gasoso segundo o mecanismo de Volmer–Tafel. Para densidades de corrente catódica maiores que  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  forma-se a partir da superfície catodicamente polarizada do eletrodo de Ni uma camada de hidreto, cuja espessura cresce continuamente durante a eletrólise, ao mesmo tempo que o sobrepotencial declina lentamente e a corrente de permeação através do eletrodo delgado cresce. O problema da difusão daí decorrente é resolvido para ambas as fases, hidreto e Ni metálico, numericamente para o caso geral e analiticamente para dois casos limites.

## R.2 – Zusammenfassung

Zur Hydridbildung und der Diffusion von Wasserstoff  
in mikro- und nanokristallinen Nickelelektroden

Elektrochemische Untersuchungen an nanokristallinem Nickel ergaben, daß die Permeation des Wasserstoffes im Vergleich zu mikrokristallinen Nickel wesentlich größer ist. Dabei wirds einerseits die Löslichkeit des Wasserstoffes in den Korngrenzbereich erhöht und zum andern die Diffusionskonstant stark beeinflußt. Die Diffusionskonstant nimmt mit

zunehmender Wasserstoffaktivität um zwei Größenordnungen zu. Bei kleinen kathodischen Stromdichten ( $< 10\mu A/cm^2$ ) dringt der Wasserstoff zum große Teil atomar in die Probe ein, während bei höheren Stromdichten der überwiegende Teil der Elektrischen Ladung für die Bildung gasförmigen Wasserstoffes nach den Volmer-Tafel-Mechanismus verwendet wird. Bei kathodischen Stromdichten von mehr als  $5mA/cm^2$  wird auf der Oberfläche einer Nickelelektrode ein Hydrid gebildet. Die dicke dieses Hydrids nimmt während des Wasserstoffabscheidung ständig zu, gleichzeitig nimmt die Überspannung leicht ab und die Permeation des Wasserstoffes eine Nickelfolie endlicher Dicke zu. Das dazugehörige Diffusionsproblem für die beiden Phasen Hydrid und Nickel numerisch und für zwei Grenzfälle analytisch gelöst.

### R.3- Abstract

#### On Hydride Formation and Diffusion of Hydrogen in Micro- and Nanocrystalline Nickel Electrodes

Electrochemical studies with nanocrystalline nickel showed that hydrogen permeation is remarkably larger in comparasion with microcrystalline nickel. This is due to an increase of hydrogen solubility within the grain bondaries and a strong effect on hydrogen diffusivity. The diffusion coefficient increases by to orders of magnitude with increasing hydrogen activity. For small cathodic current densities ( $10\mu A/cm^2$ ) hydrogen is absorbed in atomic form by the sample whereas for large current densities the overwhelming part of the electric charge is consumed for the production of gaseous hydrogen according to Volmer-Tafel mechanism. For cathodic current densities above  $5mA/cm^2$  a hydride is formed on the surface of the nickel electrode. The thickness of the hydrid increases continously during the course of hydrogen evolution, whereas the overvoltage decreases slightly and the permeation through a nickel foil of finite thickness is enlarged. The corresponding diffusion problem for the to phases of hydride and nickel is solved numerically and in analytical form for two limiting cases.

a *Helena e Mariana,*

que viveram comigo as primeiras angústias  
o prazer dos novos amigos  
e o triste adeus na Alemanha;  
a alegria do voltar  
o reencontro e desencontros com os velhos amigos  
e a dureza do recomeçar

a *Altomir e Herminia,*

responsáveis pelo meu alicerce

## ÍNDICE GERAL

a- Resumo, Zusammenfassung, Abstract .....	III
b- Dedicatória .....	V
c- Índice Geral .....	VI
d- Índice de Figuras .....	IX
e- Índice de Tabelas .....	XVI
I- Introdução .....	1
I.1- Objetivos .....	3
II- Aspectos Teóricos .....	4
II.1- Reação de Evolução de Hidrogênio .....	5
II.2- Distribuição de Equilíbrio do Hidrogênio em Metais .....	9
II.3- Difusão do Hidrogênio em Metais .....	13
II.4- Irrupções Sequenciais Numa Mesma Amostra .....	16
II.5- Formação do Hidreto de Ni .....	17
III- Equipamentos e Metodologia Experimentais .....	20
III.1- Preparação das Amostras .....	20
III.2- Análise da Superfície das Amostras .....	23
III.3- Preparo das Soluções .....	26
III.4- Medida das Curvas $\log i_c$ vs. $U_c$ .....	26
III.5- Medidas das Curvas de Permeação do Hidrogênio .....	29
III.6- Determinação do Coeficiente de Difusão do Hidrogênio .....	33

IV- Resultados Experimentais .....	35
IV.1- Curvas de Polarização Catódica .....	35
IV.2- Permeação do Hidrogênio nas Membranas de Ni .....	39
IV.2.1- Permeação sem Hidretação e Coeficientes de Difusão .....	39
IV.2.2- Permeação com Formação de Hidreto .....	46
IV.3- Análise da Superfície das Amostras .....	52
V- Discussão dos Resultados .....	56
V.1- Polarização Catódica .....	56
V.2- Permeação sem Hidretação e Coeficientes de Difusão .....	61
V.3- Permeação com Formação de Hidreto e as Impurezas na Superfície .....	70
V.3.1 – As Impurezas na Superfície .....	70
V.3.2 – Modelo de Crescimento de Camada de Hidreto .....	72
VI- Conclusões .....	81
VI.1 – Polarização Catódica .....	81
VI.2 – Solubilidade e Difusão do Hidrogênio .....	82
VI.3 – Hidretação e Impurezas .....	83
f- Referências .....	85
AI- Apêndice I .....	88
AI.1 – Polimento Eletrolítico de Ni .....	88
AI.2 – Grau de Deformação Plástica das Amostras .....	89
AII- Apêndice II .....	90
AII.1- Materiais Nanocristalinos .....	90
AII.1.1- O Que São .....	90
AII.1.2- Algumas Características .....	91
AII.2 – Medida da Diferença de Potencial Entre Ni Poli e Nanocristalino Devida a Corrosão .....	93
AIII- Apêndice III .....	95
AIII.1 – Condições de Contorno Para a Permeação de Hidrogênio .....	95

## VIII

AIV- Apêndice IV .....	101
AIV.1 – Obtenção da Equação (v.21) .....	101
AIV.2 – Obtenção da equação (v.28) .....	102
g- Agradecimentos, Danksagung .....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig.II.1:** ..... 6  
 Energia livre em função da coordenada de reação. As linhas sólidas representam o estado de equilíbrio e as tracejadas o estado catodicamente polarizado.  $E_1$  e  $E_2$  representam respectivamente as energias de ativação para as reações catódica e anódica, e  $\beta$  o fator de simetria, que caracteriza as tangentes dos dois lados do ponto *C/28/*.
- Fig.II.2:** ..... 6  
 Representação esquemática das densidades de corrente das reações de oxidação e redução/*26/*.
- Fig.II.3:** ..... 8  
 Curva de tafel típica para uma reação do tipo "transferência de um elétron", mostrando a relação exponencial a altos potenciais (o que faz a relação entre  $U_c$  e  $\log(i_c)$  linear), a *tangente de Tafel* e  $i_0$ .
- Fig.II.4:** ..... 10  
 Esquema em corte do potencial numa rede desordenada, aqui com a aproximação de que todos os pontos de sela possuam a mesma energia.
- Fig.II.5:** ..... 11  
 Representação esquemática da densidade de sítios,  $n(G)$ , em função da energia,  $G$ , para um metal nanocristalino, (modelo de Kirchheim/*8/*).
- Fig.II.6:** ..... 13  
 Representação esquemática para a ocupação dos sítios a  $T=0K$ , segundo a "aproximação degrau" do modelo de Kirchheim/*8/*. A linha tracejada é a ocupação para temperaturas superiores.

Fig.II.7: .....	15
Representação esquemática da densidade de sítios em função da energia e as energias de ativação para difusão no grão e nos contornos de grão/8/.	
Fig.II.8: .....	18
Isotermas de absorção e desorção de hidrogênio em Ni policristalino/9/.	
Fig.III.1: .....	22
Fotos de imagens de uma amostra nanocristalina de $5\mu\text{m}$ obtida com microscopia de transmissão. (a): região com grãos muito pequenos, (b): região com grãos grandes, (c): difração de elétrons na rede cristalina.	
Fig.III.2(a): .....	23
Esquema de uma amostra preparada para a medida das curvas $\log(i_c)$ vs. $U_c$ .	
Fig.III.2(b): .....	23
Esquema de uma amostra embutida em resina para utilização na célula dupla.	
Fig.III.3: .....	24
Análise AES típica em uma amostra nanocristalina sem nenhum tipo de tratamento.	
Fig.III.4: .....	25
Perfil AES na mesma amostra para alguns elementos escolhidos.	
Fig.III.5: '.....	25
Análise AES típica da mesma amostra após arrancamento da superfície.	
Fig.III.6: .....	27
Esquema da célula utilizada para a medida das curvas $\log(i_c)$ vs. $U_c$ .	
Fig.III.7: .....	28
Esquema eletro-eletrônico para aquisição dos valores experimentais das curvas $\log(i_c)$ vs. $U_c$ . C: célula eletrolítica, G: galvanostato, I/O: interface AD/DA, M: microcomputador, R: registrador gráfico, V: voltímetro de alta impedância de entrada.	

Fig.III.8: .....	30
Desenho esquemático da célula dupla tipo Devanathan–Stachurski de teflon.	
Fig.III.9: .....	31
Esquema eletro–eletrônico para a aquisição dos valores experimentais da permeação de hidrogênio em folhas delgadas numa célula eletrolítica dupla. A: amperímetro, C: célula eletrolítica, G: galvanostato, I/O: interface AD/DA, M: microcomputador, P: potenciostato, R: registrador gráfico, V: voltímetro de alta impedância de entrada.	
Fig.III.10: .....	34
Esquema mostrando parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão. $t_i$ : tempo de irrupção, $t_f$ : tempo de inflexão.	
Fig.IV.1: .....	36
Curvas de polarização catódica na solução ácida ( $pH=1,5$ ) a $25^\circ C$ . $\square$ : monocristalino, $\circ$ : recozido, $\diamond$ : laminado à frio.	
Fig.IV.2: .....	37
Curva de polarização catódica na solução ácida ( $pH=1,5$ ) a $25^\circ C$ , numa amostra recozida, pré–polarizada catodicamente durante 1h.	
Fig.IV.3: .....	38
Curvas de polarização catódica na solução ácida ( $pH=1,5$ ) a $25^\circ C$ , numa amostra recozida, pré–polarizada catodicamente durante 1h. $\square$ : corrente variada no sentido crescente, $\circ$ : corrente variada no sentido decrescente.	
Fig.IV.4: .....	39
Curvas de polarização catódicas em solução tampão de borato ( $pH=7$ ) a $25^\circ C$ . $\triangle$ : microcristalina (recozida), $\square$ : nanocristalina.	
Fig.IV.5: .....	40
Transientes de permeação típicos para as amostras microcristalinas recozidas de $10\mu m$ , com densidades corrente catódica de 1,2 e $2,4\mu A/cm^2$ .	

- Fig.IV.6: ..... 41  
 Corrente de permeação para uma amostra de  $5\mu m$  na solução ácida  $pH=1,5$  a  $35^\circ C$ , sem imposição de corrente de carregamento ( $i_c=0$ ).
- Fig.IV.7: ..... 42  
 (a): Transientes de permeação para diversas densidades de corrente catódica, para amostra nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão ( $pH=7$ ) a  $25^\circ C$ .(b): Parte do transiente, para tempos muito curtos, numa amostra nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão ( $pH=7$ ) a  $35^\circ C$ .  $i_c=10\mu A/cm^2$ .
- Fig.IV.8: ..... 43  
 Densidade de corrente anódica vs. densidade de corrente catódica em representação duplo-logarítmica.  $\Delta$ : microcristalina de  $10\mu m$ ,  $\square$ : nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão de borato ( $pH=7$ ),  $\blacksquare$ : ídem anterior na solução ácida ( $pH=1,5$ ).
- Fig.IV.9: ..... 45  
 Gráfico tipo *Arrhenius* para o coeficiente de difusão do H em amostras microcristalinas recozidas. A energia de ativação obtida é  $40,5kJ/mol$ .
- Fig.IV.10: ..... 46  
 Gráfico tipo *Arrhenius* para o coeficiente de difusão do H em amostras nanocristalinas. A energia de ativação obtida depende da corrente catódica.
- Fig.IV.11: ..... 47  
 Potencial catódico e densidade de corrente anódica contra o tempo, a  $25^\circ C$  na solução ácida, para as amostras (a): microcristalina recozida de  $18\mu m$ , com os seguintes valores crescentes de densidade de corrente catódica em  $mA/cm^2$ : 2, 5, 10, 30, 200; (b): nanocristalina de  $5\mu m$ , com os seguintes valores crescentes de densidade corrente catódica em  $mA/cm^2$ : 2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100.
- Fig.IV.12: ..... 48  
 Parte da curva na fig.IV.11(a), para a densidade de corrente catódica de  $5mA/cm^2$ .
- Fig.IV.13: ..... 49  
 Foto da imagem feita com elétrons secundários da superfície catódica de uma amostra microcristalina recozida de  $18\mu m$ , após carregamento catódico

- Fig.IV.14: ..... 50  
Fotos de imagens feitas com elétrons secundários da superfície de uma amostra nanocristalina de  $5\mu\text{m}$ , (a): antes do carregamento, (b): mesma superfície após ter sido submetida à polarização catódica.
- Fig.IV.15: ..... 51  
Curvas de permeação,  $i_a$  vs.  $t$ , para amostras nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$  com densidades de corrente catódica de  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  na solução ácida ( $\text{pH}=1,5$ ) a diversas temperaturas.
- Fig.IV.16: ..... 53  
Análise AES típica para a superfície da amostra polarizada catodicamente após a medida na solução ácida ( $\text{pH}=1,5$ ).
- Fig.IV.17: ..... 54  
Análise AES típica para a superfície da amostra polarizada anodicamente após a medida na solução de  $0,1\text{M}-\text{NaOH}$ .
- Fig.IV.18: ..... 55  
Potencial catódico e densidade de corrente anódica antes e depois da adição de íons de Zn à solução do lado catódico.
- Fig.V.1: ..... 59  
Curvas  $\uparrow$  vs.  $\log(i_c)$  onde se decompõe o sobrepotencial em seus componentes, segundo Dinckelacher/49/.  $\Delta U$ : devido à queda ôhmica no eletrólito,  $\Delta U$ : devido à resistência provocada pelas bolhas na superfície do eletrodo.
- Fig.V.2: ..... 60  
Curvas de polarização catódica traçadas para correntes crescentes e decrescentes em amostra pré-polarizada/14/. Valores de potencial referidos ao NHE.
- Fig.V.3: ..... 68  
Coeficientes de difusão do H em Ni nanocristalino ( $5\mu\text{m}$ ) em função da densidade de corrente anódica ( $\alpha$  atividade do H) em gráfico duplo-logarítimo. A linha tracejada é correspondente às amostras recosidas.

- Fig.V.4: ..... 73  
 Figura esquemática da formação de uma camada de hidreto de espessura  $\xi$  (parte hachurada) no lado de uma lâmina de espessura  $l$  polarizado com uma densidade de corrente catódica fixa ( $i_c$ ). São apresentados os perfis de cada fase.
- Fig.V.5: ..... 75  
 Perfil de concentração  $\alpha(x,t)$  nas proximidades de  $x=l$  segundo (v.17) e o seu correspondente "reflexo" (tracejado), assim como a soma dos dois (ponto-traço), é a expressão da solução em (v.22).
- Fig.V.6(a): ..... 78  
 Densidade de corrente anódica calculada como função do tempo para os seguintes parâmetros:  $\alpha_h=0,9$ ,  $\Delta\alpha_h=0,1$ ,  $c_0=0,02$ ,  $D_1=1 \times 10^{-8}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; Tracejada: calculadas numericamente, contínuas: aproximações para pequenos tempos (v.24) e tempos grandes (v.28).
- Fig.V.6(b): ..... 78  
 Ídem anterior com  $D_1=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- Fig.V.6(c): ..... 78  
 Ídem com  $D_1=1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- Fig.AI.1: ..... 89  
 Figura esquemática da densidade de corrente contra o potencial mostrando o efeito da aplicação de diferentes faixas de potencial sobre o Ni numa solução 2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em metanol. A-B: afinamento, B-C: filme instável, C-D: polimento, D-E: "pitting" e evolução de gás.
- Fig.AII.1: ..... 91  
 Estrutura atômica de um material nanocristalino bidimensional calculada numericamente/37/. Os átomos no centro dos cristais são mostrados cheios (pretos) e os nos contornos de grão vazios.

- Fig.AII.2: ..... 92  
 Microestrutura de materiais nanocristalinos metálicos. A parte quadriculada representa os cristais com diferentes orientações cristalográficas. As regiões pretas separando os cristais representam os contornos de grão.
- Fig.AII.3: ..... 93  
 Arranjo eletroquímico para medida da diferença do potencial de corrosão entre o Ni poli e nanocristalino. N: amostra nanocristalina, P: amostra policristalina, V: voltímetro com alta impedância de entrada, R: registrador gráfico.
- Fig.AIII.1: ..... 96  
 Figura esquemática das condições de contorno experimentais para as medidas de permeação eletrolítica do H nas lâminas de Ni.
- Fig.AIII.2: ..... 96  
 Perfil de concentração ao longo do tempo correspondente à equação em (aiii.3). Sendo:  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_{inf}$ .
- Fig.AIII.3: ..... 97  
 Curva esquemática correspondente à equação (aiii.5).
- Fig.AIII.4: ..... 99  
 Comparação entre uma curva de permeação experimental típica: 3 (Ni recosido-  $18\mu m$ -  $25^\circ C$ - solução ácida) e duas curvas teóricas, com a condição de fluxo constante na superfície na superfície de entrada (aiii.9): 1 e concentração constante (aiii.5): 2.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tab.III.1: .....	21
Características gerais das amostras.	
Tab.IV.1: .....	36
<i>Tangente de Tafel (mV/dec)</i> para amostras microcristalinas recozidas para diversas faixas de correntes. Curvas realizadas no sentido de correntes maiores para menores, 25° C em 1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=1,5).	
Tab.IV.2: .....	41
Corrente anódica em função da corrente catódica para amostras microcristalinas recozidas de 10µm em solução tampão de borato (pH=1,7) a 25° C.	
Tab.IV.3: .....	44
Coeficientes de difusão do hidrogênio em função da corrente catódica para amostras microcristalinas recozidas.	
Tab.IV.4: .....	44
Corrente anódica e coeficientes de difusão do hidrogênio em amostras nanocristalinas de 5µm em função da corrente catódica.	
Tab.IV.5: .....	45
Coeficientes de difusão e correspondentes energias de ativação e pré-fatores (no caso das nanocristalinas utilizou-se o valor encontrado para $i_c = 2mA/cm^2$ ).	
Tabela V.1: .....	62
Comparação entre os valores do coeficiente de difusão e energia de ativação determinados neste trabalho e valores da literatura para amostras recozidas: a: presente trabalho, b: /21/, c: /46/, d: /53/. Coeficientes de difusão, <i>D</i> , em 10 <sup>-10</sup> cm/s	

e energias de ativação,  $Q$ , em  $kJ/mol$ .

Tab. V.2: ..... 69

Largura da curva gaussiana de distribuição de energia dos sítios intersticiais nos contornos de grão,  $\sigma$ , de acordo com o modelo proposto por Kirchheim/8/.

## INTRODUÇÃO

A absorção de hidrogênio por metais e ligas vem sendo pesquisada há mais de 100 anos, campo que se estende desde a pesquisa básica às aplicações tecnológicas. É de especial interesse no aspecto tecnológico a possibilidade de se armazenar reversivelmente hidrogênio em certos metais e ligas com densidades superiores ao hidrogênio líquido/1/. Este armazenamento permite o emprego do hidrogênio na área de energia, seja em sua queima direta em motores a combustão, oxidação em células de combustível, ou a utilização em bombas de calor/1,2,3,4/. Mais recentemente adquire importância o seu emprego em baterias recarregáveis Ni- hidretos metálicos/5/.

A presença do hidrogênio, mesmo em pequenas quantidades, altera significativamente as propriedades dos materiais, alterações que, se bem conhecidas, podem ser utilizadas proveitosamente. O hidrogênio no interior de um metal ou liga metálica distribui-se pela rede ocupando determinados sítios intersticiais, energeticamente favoráveis/6,7/. Neste tema foram realizados muitos trabalhos usando o hidrogênio, a baixas concentrações (ppm), como sonda, para se obter informações sobre a estrutura da matéria/6,8/, campo ainda com potencial a ser explorado. No entanto, quando se tem em vista aplicações tecnológicas, p.ex., armazenamento de hidrogênio ou a sua produção eletrolítica, é necessário o conhecimento das interações e das transformações provocadas por altas concentrações de hidrogênio (na faixa dos hidretos). Os hidretos metálicos são comumente formados através da interação do hidrogênio gás com o metal ou liga. No entanto é possível também fazê-los introduzindo o hidrogênio via processo eletrolítico/5/.

O Ni é um dos metais comumente encontrado nas ligas armazenadoras ou recobrimo superfícies em eletrodos onde ocorre algum tipo de reação do hidrogênio (p.ex. células eletrolíticas), em função de suas propriedades catalíticas na interação com o hidrogênio, e de ser relativamente nobre e abundante. A interação do hidrogênio em sua forma gasosa com o Ni foi bastante pesquisada/9/. A temperaturas em torno da ambiente, a pressão de equilíbrio da hidretação do Ni por reação em fase gasosa é cerca de 10kbar/9/. Não se trata portanto de pressões corriqueiras. No entanto, é bem conhecido o fato de que pode-se obter

altas fugacidades de hidrogênio num metal em meio aquoso. Assim, num eletrodo metálico submetido a densidades de correntes catódicas altas ( $100\text{mA}/\text{cm}^2$  é comumente empregada para fins tecnológicos) ocorre não somente a entrada do hidrogênio, com as consequentes transformações mecânicas, como também chega-se à formação de hidreto, ou até à amorfização da liga/5,10/.

Trabalhos/11,12,13,14,15/ indicam a formação de hidreto em eletrodos de Ni submetidos a médias e altas densidades de corrente catódica ( $> 10\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Os efeitos decorrentes da formação do hidreto no potencial eletroquímico do eletrodo (que está sendo hidretado) são apresentados de diversas formas. Baranowski e colaboradores/14/, Conway e colaboradores/11/ e Makrides/16/ encontraram uma diminuição do sobre-potencial na medida em que ocorria a transformação no eletrodo. Já Romal e Morgan/12,13/ afirmam o inverso, ao mesmo tempo que procuram estabelecer ligações entre a formação do hidreto e modificações das propriedades do Ni (p.ex. a mudança no coeficiente de difusão). É importante ressaltar que parte dos trabalhos foram realizados em meio ácido e parte em meio básico, o que sem dúvida influencia o caminho da reação de entrada do hidrogênio no metal. Foram encontradas ainda por Pyun e Oriani/17/ anomalias em medidas do coeficiente de difusão e da permeação do hidrogênio em Ni.

Como para a maioria dos hidretos, o volume molar do hidreto de Ni é maior que o do Ni metálico (6% -/9/). Por causa disto ocorre na formação do hidreto uma forte deformação plástica/9/. Devido a esta grande deformação, ainda segundo Kitagawa/18/, ocorreriam trincas inter e intracristalinas quando do processo inverso, a desorção do hidrogênio no metal.

É sabido/8/ que as imperfeições dos materiais influem na interação do hidrogênio com os metais. As imperfeições provocam o surgimento de sítios intersticiais diferenciados, que podem ser ocupados pelo hidrogênio, dando origem a diferentes valores para a energia livre de dissociação. Assim, p.ex. a interação do hidrogênio com os contornos de grão pode ser considerada fraca, quando comparada a interação com os deslocamentos/8/.

Por outro lado a influência dos contornos de grão sobre a permeação do hidrogênio em Ni é pouco conhecida. Para tamanhos de grão da ordem de alguns microns ou maiores, sua influência sobre o transiente e a parte estacionária da permeação em uma folha de Ni é desprezível/19,20/, enquanto que para grãos da ordem de alguns nanômetros observou-se

mudanças significativas/21/. Assim, os altos valores apresentados por Romal & Morgan/13/ para o coeficiente de difusão do hidrogênio no Ni, podem ser uma decorrência da estrutura nanocristalina de suas amostras, que foram produzidas por deposição eletroquímica. Como no paládio nanocristalino/22/, também no Ni há indicações/8/ que o coeficiente de difusão nos contornos de grão depende da concentração de hidrogênio/21/.

A presença de impurezas na superfície altera decisivamente a interação com o hidrogênio tanto em meio gasoso quanto em aquoso/18,23/. Assim pode-se aumentar ou diminuir a entrada de hidrogênio em metais através de aditivos ("poisons") acrescentados às soluções/18,23/. Sabe-se também que íons metálicos existentes na solução podem influir na penetração do hidrogênio nos metais/24,25/, sendo portanto muito importante a purificação das soluções eletrolíticas e o controle de impurezas nas superfícies antes e depois de sua polarização catódica.

Tendo em vista estes aspectos ainda não esclarecidos e sua importância tecnológica, foi escolhido o Ni como o metal a ser pesquisado neste trabalho. Colocou-se como objetivo estudar a interação do hidrogênio eletrolítico com o Ni em diversos estados cristalinos, com quantidades crescentes de imperfeições: **monocristalino**, **policristalino recozido**, **policristalino trabalhado a frio** e **nanocristalino**. Neste sentido procurou-se determinar os parâmetros cinéticos mais importantes da reação de evolução do hidrogênio, os coeficientes de difusão e as correntes de permeação, a diferentes temperaturas, tanto para correntes catódicas pequenas, quanto para médias e altas. Com os resultados obtidos foi proposto um modelo para o processo de hidretação do eletrodo de Ni sujeito a altas correntes catódicas. Ainda buscou-se determinar a composição química das superfícies das amostras antes e após a permeação do hidrogênio, tentando-se relacionar a presença de contaminantes (vindos p.ex. da solução eletrolítica) com variações na corrente de permeação e/ou no potencial.

## 1.1 – Objetivos

- i) Estudo da influência dos contornos de grão no potencial eletroquímico, solubilidade e difusão do hidrogênio em eletrodos de Ni em diversos estados de cristalinidade: **monocristalino**, **policristalino recozido** e **laminado à frio** bem como **nanocristalino**.
- ii) Estudo experimental e teórico da permeação de hidrogênio em eletrodos de Ni sob condições de formação de hidreto.

## ASPECTOS TEÓRICOS

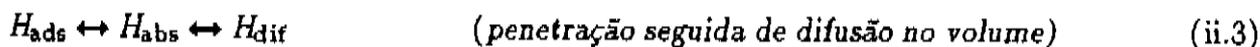
Muitas vezes em que se estuda a interação do hidrogênio com um eletrodo em meio aquoso, o eletrodo pode ser considerado simplesmente uma superfície em contato com o eletrólito, ocorrendo o transporte de espécies químicas somente no eletrólito/26/, levando-se em conta, portanto, somente a chamada reação de evolução do hidrogênio. Existem situações, no entanto, onde o hidrogênio penetra (em maior ou menor quantidade) no eletrodo metálico, podendo provocar mudanças significativas nas propriedades do eletrodo, p.ex. fragilizando-o ou até mesmo alterando-o substancialmente, como é o caso da sua transformação em hidreto. Nestes casos deve-se considerar todas as reações que ocorrem em um eletrodo metálico em meio ácido sujeito a um potencial catódico, que são:



seguido por<sup>⊗</sup>:



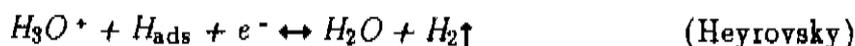
ou

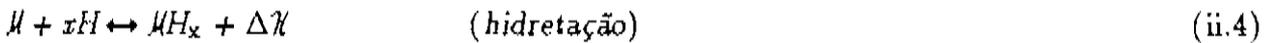


sendo que as reações em (ii.2) e (ii.3) são concorrentes. Onde  $H_{ads}$ ,  $H_{abs}$ ,  $H_2\uparrow$  e  $H_{dif}$  são respectivamente o hidrogênio adsorvido na superfície, absorvido, que evoluiu na forma gasosa e que se difundiu no volume. Lembrando, como já foi mencionado, que a absorção pode ocorrer tanto no grão quanto no contorno de grão.

A partir de uma certa concentração de hidrogênio, característica de cada metal, deve-se acrescentar mais uma reação, a hidretação:

⊗ Outra possível reação é a desorção eletroquímica, descrita pela equação abaixo:





onde  $M$  é o metal (ou liga) do eletrodo empregado e  $\Delta\mathcal{K}$  é o calor de formação do hidreto, que pode ser negativo ou positivo.

## II.1- Reação de Evolução de Hidrogênio

A reação descrita por (ii.1) e (ii.2) é chamada **reação de evolução de hidrogênio**. Quando um eletrodo metálico é introduzido numa solução ácida que contém íons  $H^+$  (ou  $D^+$ ), seu potencial eletroquímico, medido contra um eletrodo de referência, pode ser interpretado como o potencial de equilíbrio<sup>■</sup> e segue a equação de Nernst/27/:

$$\mathcal{E}_{eq} = \mathcal{E}_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[ \frac{a^+}{\sqrt{p}} \right] \quad (\text{Nernst}) \quad (\text{ii.5})$$

onde  $a^+$  e  $p$  são respectivamente a atividade iônica do H (ou D) e a pressão do hidrogênio.  $\mathcal{E}_0$  é o potencial padrão de referência da reação/26/.

Quando se polariza o eletrodo metálico, digamos catodicamente, a reação se desloca do equilíbrio, como se pode ver na fig.II.1, onde é apresentado a energia livre em função da coordenada da reação/28/.

Medindo-se o potencial do eletrodo metálico em função da densidade de corrente, obtém-se a curva esquemática apresentada na fig.II.2.

A relação entre o potencial e a densidade de corrente catódica é descrita pela equação do tipo *Butler-Volmer*/26/:

$$i = i_0 \{ K_+ (1 - \theta) \exp[(1 - \alpha)F\eta/RT] - K_- \theta \exp[-\alpha F\eta/RT] \} \quad (\text{ii.6})$$

■ Caso não existam outras reações ocorrendo em paralelo, como p.ex. a corrosão do eletrodo. Com eletrodos de Pd e Pt é possível determinar-se sem grandes problemas o potencial do eletrodo de hidrogênio, assim como é possível, em determinadas condições obtê-lo para o Ni.

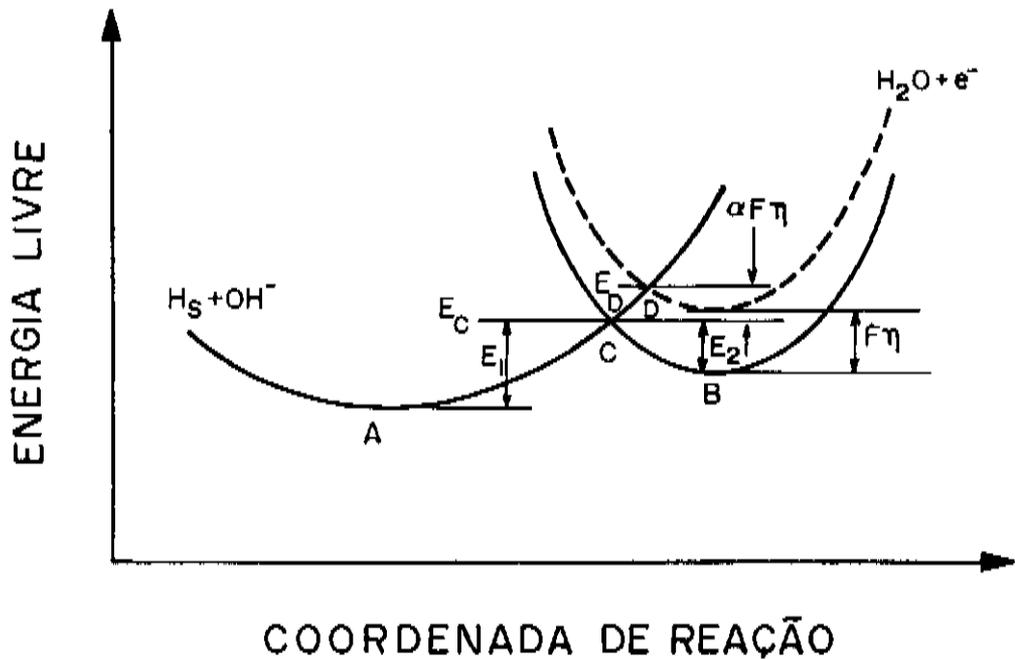


Fig.II.1: Energia livre em função da coordenada de reação. As linhas sólidas representam o estado de equilíbrio e as tracejadas o estado catodicamente polarizado.  $E_1$  e  $E_2$  representam respectivamente as energias de ativação para as reações catódica e anódica, e  $\alpha$  o fator de simetria, que caracteriza as tangentes dos dois lados do ponto C/28/.

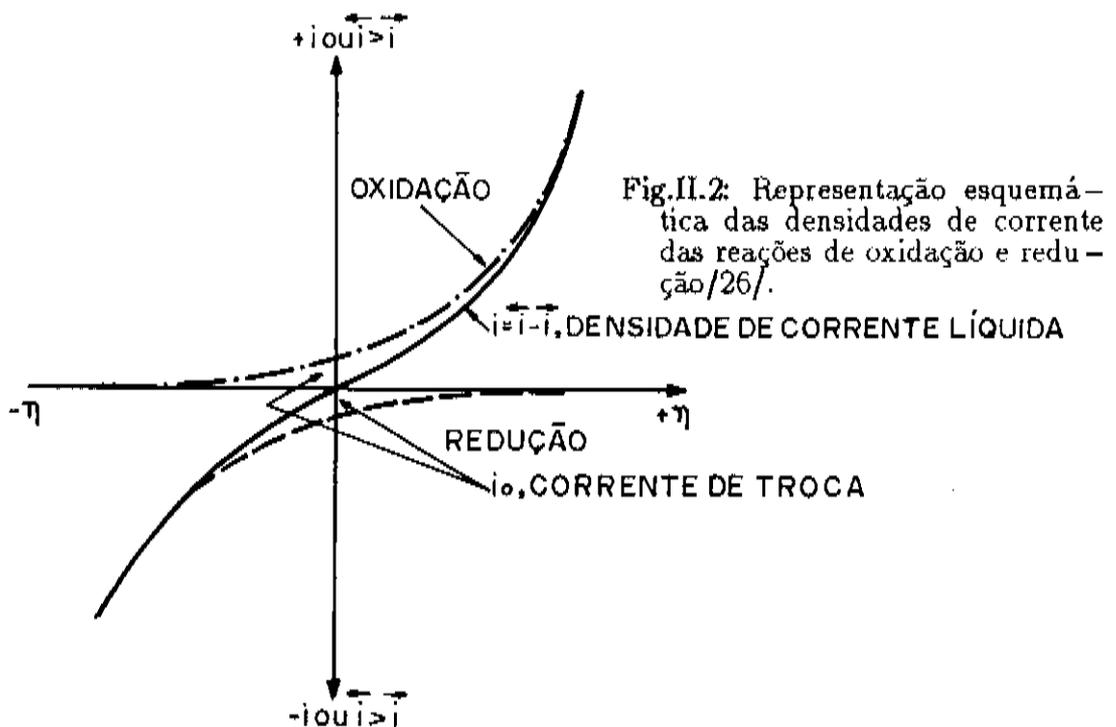


Fig.II.2: Representação esquemática das densidades de corrente das reações de oxidação e redução/26/.

onde  $i_0$  é a chamada corrente de troca de equilíbrio♥,  $\alpha$  é o fator de simetria,  $\eta$  é o sobrepotencial♦,  $\theta$  o grau de recobrimento da superfície pelo hidrogênio adsorvido,  $K_+$  e  $K_-$  respectivamente as constantes para a reação de oxidação e redução,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Se o sobrepotencial é suficientemente negativo pode-se aproximar (ii.6) por:

$$i_c \approx i_0 K_- \theta \exp[-\alpha F \eta / RT] \quad (\text{ii.7})$$

ou rearranjando,

$$\eta = a_1 + b \cdot \log(i_c) \quad (\text{eq. Tafel}) \quad (\text{ii.8})$$

com

$$a_1 = \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log(i_0 K_- \theta) \quad \text{e} \quad b = - \frac{2,303 RT}{\alpha F} \quad (\text{ii.9})$$

Na maioria das vezes admite-se que em eletrodos de Ni em meios ácidos a reação em (ii.1) é a etapa mais lenta do processo de evolução e portanto sua velocidade,  $v_1$ , determina a velocidade geral da reação. Como a reação de evolução de hidrogênio exige que a reação (ii.1) ocorra 2 vezes, e admitindo-se ainda que a reação descrita em (ii.3) é desprezível frente à em (ii.2), tem-se

$$i_c \propto v_1 \propto v_2 \quad (\text{ii.10})$$

e

$$a_{\text{H}_0}^2 \propto v_1 \quad (\text{ii.11})$$

onde  $a_{\text{H}_0}$  representa a atividade do hidrogênio adsorvido. De onde se obtém/27/

---

♥ Ou seja:  $\eta \approx 0$  e  $i = i_0 = |K_+(1 - \theta)| = |K_- \theta|$

♦ Que é definido como:  $\eta = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\text{eq}}$

$$a_{\text{H}_0} \propto \sqrt{i_c} \quad (\text{ii.12})$$

e a partir de (ii.8)

$$\eta = a_2 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}_0}) \quad (\text{ii.13})$$

onde  $a_2$  é uma constante.

Na fig.II.3 vê-se como se determina o valor aproximado para  $i_0$ , assim como a *tangente de Tafel*, a partir da curva sobre-potencial versus logaritmo da corrente,  $\eta$  vs.  $\log(i_c)$ . A densidade de corrente de troca de equilíbrio e a *tangente de Tafel* são importantes indicadores do tipo de processo pelo qual a evolução de hidrogênio ocorre/26/, assim como auxiliam na determinação da etapa limitadora do mesmo.

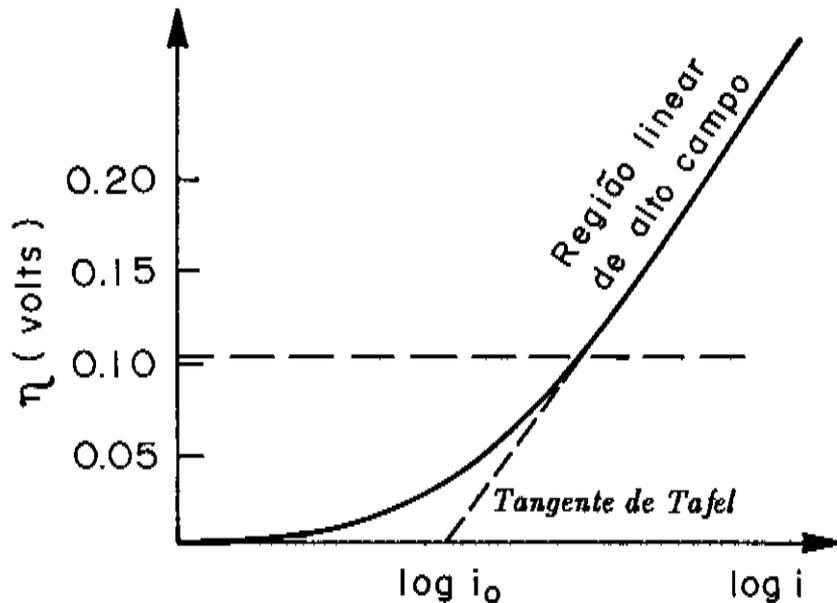


Fig.II.3: Curva de *Tafel* típica para uma reação do tipo "transferência de um elétron", mostrando a relação exponencial a altos potenciais (onde é linear a relação entre  $U_c$  e  $\ln(i_c)$ ), a *tangente de Tafel* e  $i_0$ .

♣ Refere-se à inclinação da reta de Tafel.

## II.2 – Distribuição de Equilíbrio do Hidrogênio em Metais

Os átomos de hidrogênio num metal (ou liga) distribuem-se por determinados sítios chamados sítios intersticiais, que num metal monocristalino e livre de defeitos apresentam, todos, igual energia de dissolução para o hidrogênio,  $G^0$ . Se cada sítio pode ser ocupado somente por um átomo (distribuição de Fermi-Dirac)/29,30/, obtém-se a relação entre a concentração de hidrogênio,  $C$ , e o potencial químico,  $\mu/8/$ :

$$\mu = G^0 + RT \ln \left[ \frac{C}{1-C} \right] \quad (\text{ii.14})$$

Se por outro lado tem-se um metal que está em equilíbrio com uma determinada atmosfera de  $H_2$ , i.e., a reação  $H_2 \leftrightarrow 2H$  está em equilíbrio, então:

$$\mu_H = \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}[\mu_{H_2}^0 + RT \ln(p_{H_2})] \quad (\text{ii.15})$$

ou com a ajuda de (ii.14)

$$\ln \sqrt{p_{H_2}} = \frac{1}{RT} (G^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0) + \ln \left[ \frac{C}{1-C} \right] \quad (\text{ii.16})$$

A expressão acima corresponde à definição da *solubilidade*, ou seja, a concentração de H num metal em equilíbrio com uma determinada atmosfera de hidrogênio. Agora se a concentração de hidrogênio é baixa no metal,  $C \ll 1$ , pode-se aproximar a expressão acima por  $\blacklozenge$ :

$$\sqrt{p_{H_2}} \propto C \quad (\text{Sievert}) \quad (\text{ii.17})$$

a conhecida *lei de Sievert*.

Assim deve-se esperar que ocorram desvios do *comportamento de Sievert* caso a concentração aumente ou a distribuição de energia dos sítios intersticiais desvie-se significativamente da distribuição de um monocristal sem defeitos, como é, sem dúvida, o caso dos metais **amorfo**s e contornos de grãos dos **nanocristalinos**. Neste caso não se tem

$\blacklozenge$  Neste caso a exigência de se trabalhar com a estatística de Fermi-Dirac pode ser relaxada, desaparecendo o termo  $1-C$ , que justamente leva em conta os sítios ocupados.

mais uma estrutura bem comportada e não se pode mais utilizar a relação (ii.14), já que os sítios intersticiais não possuem todos a mesma energia/8,31/ (ver fig.II.4).

Kirchheim/8/ partindo da divisão dos nanocristalinos em duas partes, os grãos e os

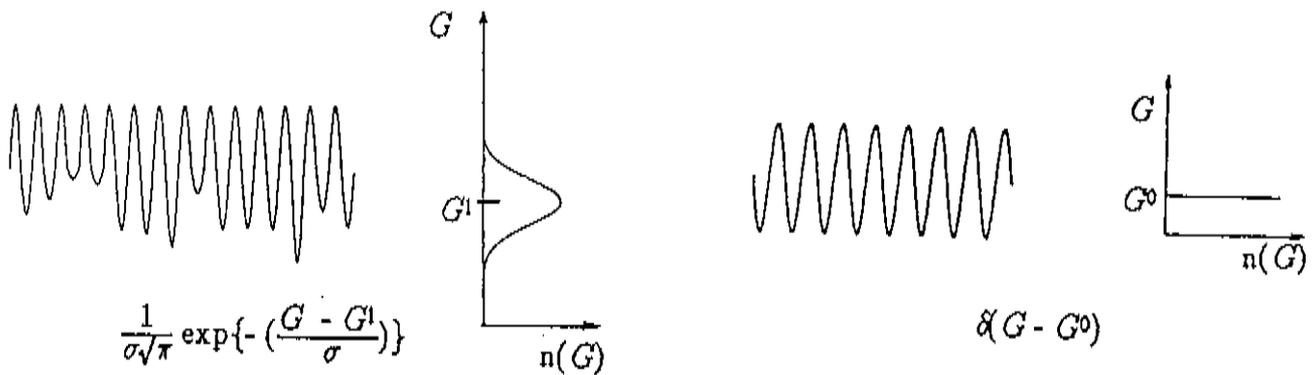


Fig.II.4: Representação esquemática do potencial/posição no grão e nos contornos de grão num cristal (com a aproximação de que todos os pontos de sela possuam a mesma energia), e suas correspondentes distribuições de energia dos sítios para hidrogênio.

contornos de grão, os primeiros somente com sítios de mesma energia, e os segundos com sítios obedecendo uma distribuição gaussiana de energia, propõe a seguinte forma para a função distribuição para um metal com grande  $n_0$  de defeitos:

$$n(G) = (1 - C_{cg}) \cdot \delta(G - G^0) + \frac{C_{cg}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{G - G^1}{\sigma}\right)^2\right] \quad (\text{ii.18})$$

onde  $C_{cg}$  é a fração volumétrica dos contornos de grão. O primeiro termo de (ii.18) é a fração volumétrica de sítios no interior dos grãos, multiplicada por uma função delta de Dirac em  $G^0$ , o valor único de energia para todos estes sítios. O segundo a distribuição gaussiana centrada em  $G^1$  (energia média destes sítios) e com largura característica  $\sigma$ , para a fração volumétrica de sítios na região perturbada dos contornos de grão. A forma esquemática da distribuição de energia dos sítios pode ser vista na fig.II.5.

• O porque desta divisão e da escolha da distribuição de energia pode ser visto com mais clareza no AP.II.

Substituindo-se (ii.18) na expressão geral, que relaciona a concentração e o potencial químico/8/,

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(G) dG}{1 + \exp\left(\frac{G - \mu}{RT}\right)} \quad (\text{ii.19})$$

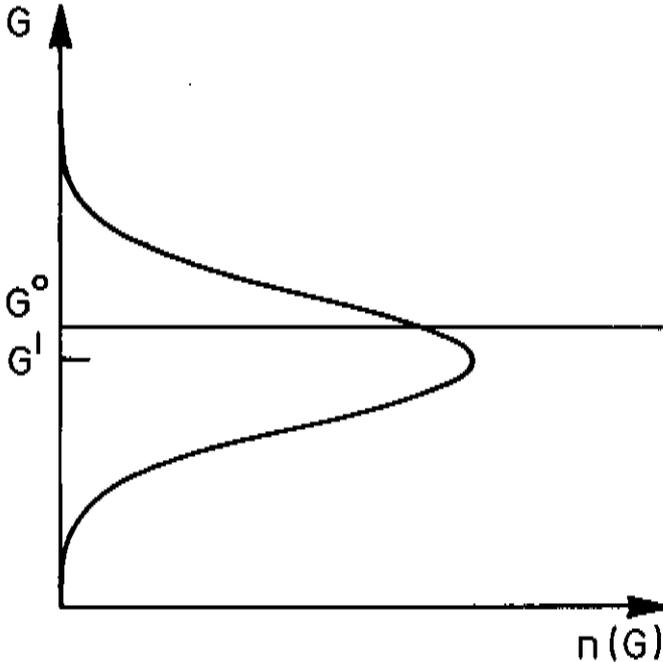


Fig.II.5: Representação esquemática da densidade de sítios,  $n(G)$ , em função da energia,  $G$ , para um metal nanocristalino, (modelo de Kirchheim/8/).

obtem-se uma relação implícita entre o potencial químico e a concentração

$$C = \frac{1 - C_{cg}}{1 + \exp\left(\frac{G^0 - \mu}{RT}\right)} + \frac{C_{cg}}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\left(\frac{G - G^1}{\sigma}\right)^2\right]}{1 + \exp\left(\frac{G - \mu}{RT}\right)} dG \quad (\text{ii.20})$$

O primeiro termo expressa a concentração para a fração de sítios no interior dos grãos, em relação ao número total de sítios (grãos + contornos de grãos), ocupada por átomos de hidrogênio. O segundo corresponde aos contornos de grão. Kirchheim/8/ mostra que se pode aproximar a integral em (ii.19) por duas integrais,

$$C = \int_{-\infty}^{\mu} n(G) dG + \int_{\mu}^{\infty} \frac{n(G)}{\exp\left(\frac{G - \mu}{RT}\right)} dG \quad (\text{ii.21})$$

a primeira para os átomos de H abaixo do nível de Fermi, e a segunda para os acima do nível de Fermi. Utilizando (ii.21) em (ii.20), obtém-se:

$$C = \frac{1 - \frac{C_{cg}}{C_g}}{1 + \exp\left(\frac{G^1 - \mu}{RT}\right)} + \frac{C_{cg}}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu - G^1}{\sigma}\right) \right] \cdot \frac{C_{cg}}{2} \exp\left[\frac{\mu - G^1}{RT} + \left(\frac{\sigma}{2RT}\right)^2\right] \operatorname{erf}\left[\frac{\mu - G^1 + \frac{\sigma^2}{2RT}}{\sigma}\right] \quad (\text{ii.22})$$

onde o primeiro termo representa a concentração nos grãos,  $C_g$ , e o segundo nos contornos de grão,  $C_{cg}$ , ou seja,

$$C = C_g + C_{cg} \quad (\text{ii.23})$$

Admitindo-se que a solubilidade nos contornos de grãos é muito maior que nos grãos/32/, pode-se desprezar o primeiro termo da direita em (ii.22), obtendo-se então,

$$C = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu - G^1}{\sigma}\right) \right] + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{\mu - G^1}{RT} + \left(\frac{\sigma}{2RT}\right)^2\right] \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{\mu - G^1 + \frac{\sigma^2}{2RT}}{\sigma}\right] \quad (\text{ii.24})$$

Dependendo da temperatura, da concentração de hidrogênio e da largura da distribuição pode-se utilizar um dos limites propostos por Kirchheim/8,31/, que apresenta bons resultados para amorfos e contornos de grãos dos nanocristalinos,

$$\frac{\sigma^2}{4RT} \ll \mu - G^1 \quad (\text{ii.25})$$

chamada **aproximação degrau**, onde admite-se que o H só ocupa sítios com energia menor que o nível de Fermi, estando os sítios de maior energia vazios; aplicável quando se tem baixas temperaturas, larga distribuição e potencial químico não tão pequeno. Obtendo-se após rearranjo a seguinte relação entre o potencial químico e a concentração,

$$\mu = G^1 + \sigma \cdot \operatorname{erf}^{-1}(1 - 2C) \quad (\text{ii.26})$$

ou ainda definindo-se da forma usual uma atividade para o H, obtém-se

$$a_H = \exp\left(\frac{\mu - G^1}{RT}\right) = \exp\left[\frac{\sigma}{RT} \operatorname{erf}^{-1}(1 - 2C)\right] \quad (\text{ii.27})$$

Na fig.II.6 vê-se uma representação esquemática da da aproximação degrau para a ocupação dos sítios. Para temperaturas altas não se tem mais a separação pelo nível de Fermi entre os sítios ocupados dos desocupados, mas se  $\sigma \gg RT$  ( $RT \approx$  largura da curva do nível de Fermi) podemos continuar utilizando a aproximação degrau.

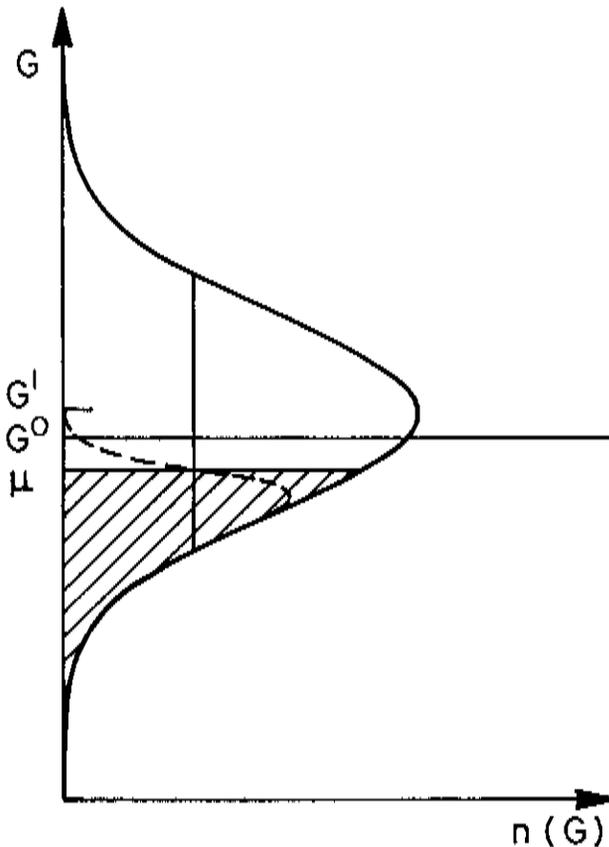


Fig.II.6: Representação esquemática para a ocupação dos sítios a  $T=0K$ , segundo a "aproximação degrau" do modelo de Kirchheim/8/. A linha tracejada é a ocupação para temperaturas superiores.

### II.3- Difusão do Hidrogênio em Metais

Caso exista um gradiente macroscópico de concentração de hidrogênio num metal, ocorre um fluxo de hidrogênio, que é descrito pela *I lei de Fick*/32/,

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{ii.28})$$

onde  $D$  é a constante de difusão. A expressão geral para o coeficiente de difusão é/32/,

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Arrhenius}) \quad (\text{ii.29})$$

onde  $D_0$  é o prefator e  $Q$  a energia de ativação do processo de difusão, i.e., a diferença entre a energia dos sítios intersticiais e a energia do ponto de sela (estado ativado do átomo). No caso de um metal com uma rede cristalina bem comportada o valor de  $Q$  é único, e

$$D_0 = D_0^* = \Gamma_0 f l^2 \quad (\text{ii.30})$$

$\Gamma_0$  é o fator de frequência, que descreve a vibração do H na rede,  $f$  o fator de geometria, que leva em conta a direção do movimento do átomo, e  $l$  a distância do salto.

No caso dos metais **amorfos** e nos contornos de grãos dos **nanocristalinos** tem-se uma distribuição de valores de energia tanto para os sítios intersticiais como para os pontos de sela, o que complica sobremaneira a análise, apesar de se manter, é claro, a validade de (ii.28) e (ii.29). Kirchheim/8/ demonstra que a utilização de um único valor para os pontos de sela é uma boa aproximação. Assim ele obtém a seguinte expressão para a difusão nos contornos de grão:

$$D_{cg} = D_{cg}^0 \frac{\partial}{\partial C_{cg}} \left[ (1 - C_{cg})^2 \exp\left(\frac{Q^1 - G^1}{RT}\right) \right] \quad (\text{ii.31})$$

onde  $D_{cg}^0$  é o coeficiente de difusão de um estado de referência que contém somente sítios de energia  $G^1$ , sendo  $Q^1$  uma energia de ativação constante para este estado e o termo  $(1 - C_{cg})^2$  leva em conta os sítios já ocupados.

Usando-se (ii.27) em (ii.31) obtém-se para pequenas concentrações/33/,

$$D_{cg} = D_{cg}^0 \frac{\partial a_{Hcg}}{\partial C_{cg}} \quad (\text{ii.32})$$

Utilizando (ii.26) em (ii.31) obtém-se/31/,

$$D_{cg} = D_{0cg} \exp\left(-\frac{Q_{cg}}{RT}\right) \quad (\text{ii.33})$$

onde,

$$D_{0cg} = f l^2 \Gamma_0 \frac{e^{-1} \sigma \sqrt{\pi}}{RT} \exp[\text{erf}^{-1}(1 - 2C)]^2 \quad (\text{ii.34})$$

$$Q_{cg} = Q^i + G^i - \mu(C) = Q^i + \sigma \text{erf}^{-1}(1 - 2C) \quad (\text{ii.35})$$

Na fig.II.7 apresenta-se uma figura esquemática com a distribuição de sítios com a energia e as energias de ativação para um metal nanocristalino.

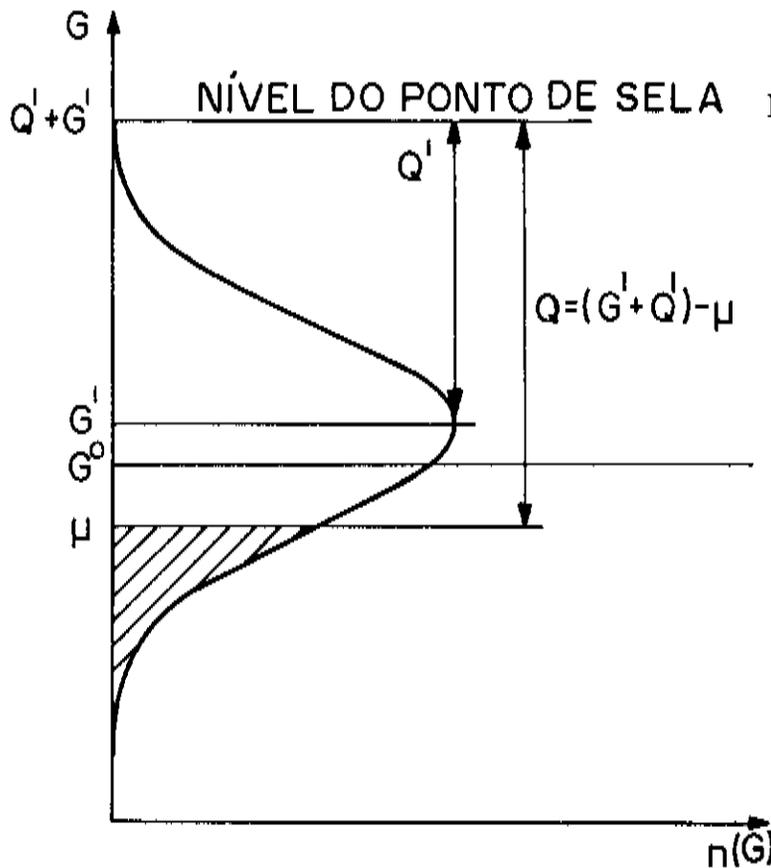


Fig.II.7: Representação esquemática da densidade de sítios em função da energia e as energias de ativação para difusão no grão e nos contornos de grão/8/.

É interessante notar, como expresso em (ii.35), que quanto maior a concentração de H (maior  $\mu$ ) menor a energia de ativação, uma vez que os átomos no nível de Fermi são os

que têm a menor diferença de energia para o ponto de sela e determinam portanto a energia de ativação.

Para valores pequenos de concentração na face de entrada, a rede cristalina se expande devido a ocupação pelo hidrogênio dos espaços intersticiais, e a corrente de permeação atinge um valor constante. No entanto, se a concentração na face de entrada é suficientemente alta para que se forme o hidreto do metal (ou liga) que compõe o eletrodo, ocorrerá a transformação metal  $\rightarrow$  hidreto, o que poderia alterar significativamente as condições do processo de difusão.

#### II.4 — Irrupções Sequenciais Numa Mesma Amostra

As condições experimentais utilizadas geraram determinadas condições de contorno e iniciais (discutidas em detalhes no ap.III), cuja solução analítica com algumas aproximações, que por comparação com os valores experimentais se mostraram perfeitamente cabíveis, é apresentada a seguir. A solução para a irrupção devida a uma corrente catódica é conhecida e apresentada em diversos outros trabalhos/42,44,45,46/. Aqui se generaliza e se demonstra a equação teórica para irrupções em sequência com correntes catódicas crescentes aumentadas de forma "instantânea".

As modificações da concentração de hidrogênio no interior das amostras através de difusão são descritas pela segunda lei de Fick. Uma vez que a espessura das amostras é muito pequena quando comparada com o diâmetro exposto à solução, pode-se utilizar a equação na sua forma unidimensional,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{aiii.1})$$

Com a equação nesta forma, admite-se que o coeficiente de difusão  $D$  não depende de forma significativa da posição nem da concentração<sup>22</sup>. Esta equação pode ser resolvida para diferentes condições iniciais e de contorno. Neste trabalho é admitido ainda que, ao se forçar uma corrente catódica fixa a fluir entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, é estabelecida uma concentração de hidrogênio fixa (não medida) na superfície do metal, cujo

<sup>22</sup> Na verdade o coeficiente de difusão depende da concentração, no entanto como se verá à frente, foi possível desprezar esta dependência.

gradiente para com a superfície de saída (mantida à concentração zero) determina a difusão do hidrogênio através do metal. Matematicamente escreve-se as condições de contorno e iniciais, para a  $n$ -ésima corrente catódica ( $n$ -ésima irrupção):

$$\begin{cases} t = 0, \quad c(x, t) = \frac{c_{n-1}}{l}(l-x) & \text{para } 0 \leq x \leq l \\ t \geq 0, \quad c(0, t) = c_n = c_{n-1} + \Delta c_n \text{ e } c(l, t) = 0 \end{cases} \quad (\text{aiii.10})$$

Considerando-se que o tratamento apresentado no ap.III para a difusão através de uma lâmina com as condições de contorno e iniciais acima, obtém-se a solução da equação em (aiii.1),

$${}_n c(x, t) = \frac{c_{n-1}}{l}(l-x) + \frac{\Delta c_n}{l}(l-x) - \frac{2\Delta c_n}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \text{sen} \frac{n\pi x}{l} \exp \left[ -\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2} \right] \quad (\text{aiii.12})$$

e através da I Lei de Fick,

$$i(l, t) = -D F \left[ \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=l} \quad (\text{aiii.4})$$

aplicada à face de saída, a corrente anódica:

$${}_n i_a(t) = {}_{n-1} i_{\text{inf}} + {}_n i_{\text{inf}} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left[ -\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2} \right] \right] \quad (\text{aiii.13})$$

onde  ${}_{n-1} i_{\text{inf}}$  e  ${}_n i_{\text{inf}}$  são respectivamente as densidades das correntes anódicas finais da  $n-1$ -ésima e  $n$ -ésima irrupções e definidas como no ap.III.

A partir do ajuste das curvas correspondentes a estas equações às curvas experimentais, como será apresentado no próximo cap., pode-se determinar os valores experimentais do coeficiente de difusão para cada irrupção.

## II.5- Formação do Hidreto de Ni

A grande maioria das informações existentes sobre a formação de hidretos metálicos foi obtida da interação do hidrogênio gasoso com os metais (ou ligas)/34/. Normalmente mede-se isotermas pressão versus concentração no equilíbrio,  $P$  vs.  $C$  ( $T=cte.$ ), de onde se

extrai as características termodinâmicas do sistema, o calor e entropia de formação,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Já medir as características da cinética da reação não é tão simples, dependendo os resultados de inúmeros fatores como a forma da amostra ou a eficiência da transferência de calor e massa (H<sub>2</sub>)/35/.

Na fig.II.8 apresenta-se as curvas experimentais  $P$  vs.  $C(T)$  para o Ni obtidas por Baranowski/9/. A pressão de equilíbrio de formação do hidreto de Ni, mesmo a baixas temperaturas, é muito alta, cerca de 6kbar, apresentando uma forte histerese, já que a pressão de dessorção é de cerca de 3,4kbar. A estrutura cristalográfica do Ni-H permanece do mesmo tipo do Ni metálico, com variação dos parâmetros de rede/15/. A 25°C, a máxima quantidade de H no Ni é próxima à estequiométrica, caindo rapidamente à medida que a temperatura sobe. Ainda segundo Baranowski/9/, o hidrogênio ocupa sítios intersticiais do tipo octaédrico, como no Pd, sendo que outras informações indicam que a estrutura eletrônica destes dois hidretos são próximas. Baranowski teve problemas nas suas tentativas de obtenção do coeficiente de difusão para o H no hidreto de Ni, mas apesar disso sugere um valor de  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 25°C.

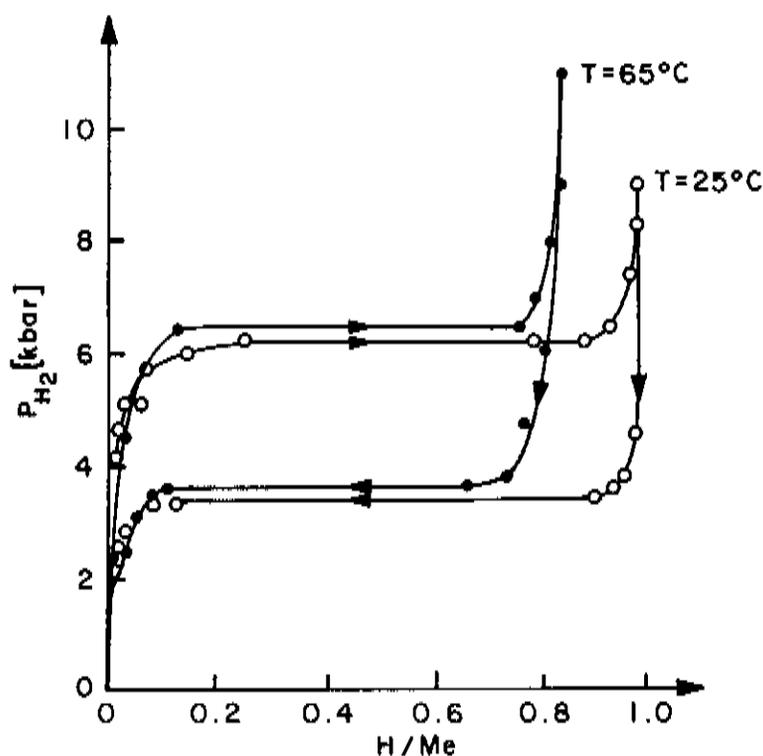


Fig.II.8: Isotermas de absorção e dessorção de hidrogênio em Ni policristalino.

Evidentemente, as pressões acima referidas são as pressões de equilíbrio, e normalmente a obtenção do Ni-H com hidrogênio gasoso exige pressões ainda muito maiores. A facilidade de obter-se altas atividades de H em meio aquoso, levou diversos pesquisadores a tentar determinar as características termodinâmicas dos hidretos, que só se formam a pressões muito altas, por meios eletroquímicos/5,14,26/. Assim, tentou-se estabelecer uma relação direta e simples entre os potenciais eletroquímicos e as pressões gasosas através da equação de Nernst, o que é possível p.ex. para o Pd/14,22/. No entanto, deve-se ter em conta que esta relação só pode ser feita caso as reações envolvidas estejam no equilíbrio (ou muito pouco fora dele)/5/. Este não é o caso das informações eletroquímicas obtidas para o Ni, onde a utilização da equação de Nernst leva a valores irreais/14,26/, não tendo, portanto, significado termodinâmico.

O processo de formação dos hidretos metálicos pode ser dividido teoricamente em 3 etapas/34/, podendo ocorrer uma quarta:

- I - Adsorção do H na superfície, seja através da dissociação das moléculas de  $H_2$ -gás ou dos íons  $H^+$  numa solução aquosa.
- II - Absorção e difusão dos átomos de H no volume do metal, formando uma solução sólida.
- III - Reação do metal saturado com H absorvido adicionalmente, ou seja a precipitação da fase hidreto.

Se o hidreto forma uma camada fechada, existe uma quarta etapa:

- IV - Difusão do H através da camada de hidreto já formada.

Caso ocorra a IV etapa ela é normalmente a etapa controladora, tendo o processo uma taxa parabólica, i.e, a quantidade de hidreto formado por unidade de tempo é proporcional a  $t^{1/2}$ /34,35,36/.

## EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAIS

### III.1- Preparação das Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de Ni em diversos estados metalúrgicos distintos: monocristalino, policristalino recozido e laminado a frio, bem como nanocristalino, cujas características são abaixo descritas (ver tab.III.1).

Ni monocristalino: pureza 99,99%<sup>⊗</sup>, cortado no plano (100), sendo posteriormente polido eletroliticamente, utilizando-se a metodologia descrita no ap.I.

Ni policristalino: pureza 99,95% da firma *Goodfellow*. Amostras de diferentes espessuras foram obtidas por laminamento à frio, sendo parte delas recozidas em vácuo de  $10^{-5}$  mbar, 800° C por 2h. As amostras laminadas à frio utilizadas apresentavam um grau de deformação da ordem de 60–70% (ver ap.I).

Ni nanocristalino: pureza 99,95% da firma *Goodfellow*. O material foi comprado já em lâminas com 5 e 10  $\mu$ m de espessura, e segundo o fabricante, produzidas por processo de deposição eletroquímica. As lâminas foram utilizadas como recebidas e/ou após o mesmo tratamento das amostras policristalinas, tendo ao final um tamanho médio de grãos de alguns poucos microns.

As folhas nanocristalinas como recebidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), quanto ao tamanho de grãos e cristalinidade. Na fig.III.1(a) e (b) pode-se ver a estrutura de grãos de uma amostra típica. O tamanho dos grãos varia de poucos nanômetros à algumas centenas. A amostra aparentemente é bastante inhomogênea, mas deve-se ter cuidado com esta afirmação, já que ela passou por um afinamento eletroquímico para observação no MET, o que pode alterar a estrutura do material/37/. Esta inhomogeneidade poderia ser também resultado do próprio processo de

---

⊗ Este monocristal de Ni foi gentilmente cedido por Dr. H. Angermann e Dr. Hoerz (MPI–Stuttgart).

produção da amostra/21/. As linhas de difração de elétrons obtidas no mesmo microscópio, fig.III.1(c), mostram-se difusas devido a distorções da rede cristalina nos contornos de grãos, uma vez que a sua fração é elevada nestas amostras/37/.

Ainda visando demonstrar a nanocristalinidade da amostra, mediu-se a diferença dos potenciais eletroquímicos entre uma amostra **nano** e uma policristalina, utilizando a metodologia descrita no ap.II. Encontrou-se uma diferença de cerca de  $-0,5 V(SCE)$  a  $25^\circ C$ , negativo em relação ao eletrodo policristalino. Valor muito próximo ao encontrado por Kirchheim e colaboradores/38/, confirmando a nanocristalinidade da amostra.

As lâminas, após os tratamentos (polimento no caso das medidas das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$  - ver ap.I) e limpeza com tetracloreto de carbono, seguido de acetona e de metanol, foram embutidas em resina epox (3 componentes)/39/ ou resina para embutimento metalográfico (Scandiplast 9101), de forma a expor ao eletrólito uma superfície de valor pré-determinado. Ambas as resinas foram devidamente testadas quanto à sua resistência à corrosão. Nas medidas de  $\log i_c$  vs.  $U_c$  apenas uma face da lâmina ficava exposta, sendo o contato feito por um fio de cobre soldado com "cola-prata" na outra face e totalmente recoberto por resina, conforme pode-se ver na fig.III.2(a). Para as medidas de permeação, onde duas faces simetricamente opostas deveriam estar expostas ao eletrólito, foi construído um pequeno dispositivo para o embutimento, tendo as amostras, ao final, a forma apresentada esquematicamente na fig.III.2(b). O contato elétrico foi estabelecido por um fio de Ni soldado (com estanho, para não aquecer em demasia a amostra) em uma de suas extremidades.

Tabela III.1: Características gerais das amostras

espessura( $\mu m$ )	grão( $nm$ )	estado crist.	pureza(%)	proc. fabric.
5 e 10	10 a 100	nanocristalino	99,95	eletrolítico
5 e 10	2000	recozido	99,95	recozimento
18 a 50	2000 a 80000	laminado	99,9	laminação a frio
18 a 50	2000 a 80000	recozido	99,9	recozimento
100	$5 \cdot 10^6$	monocristalino	99,99	

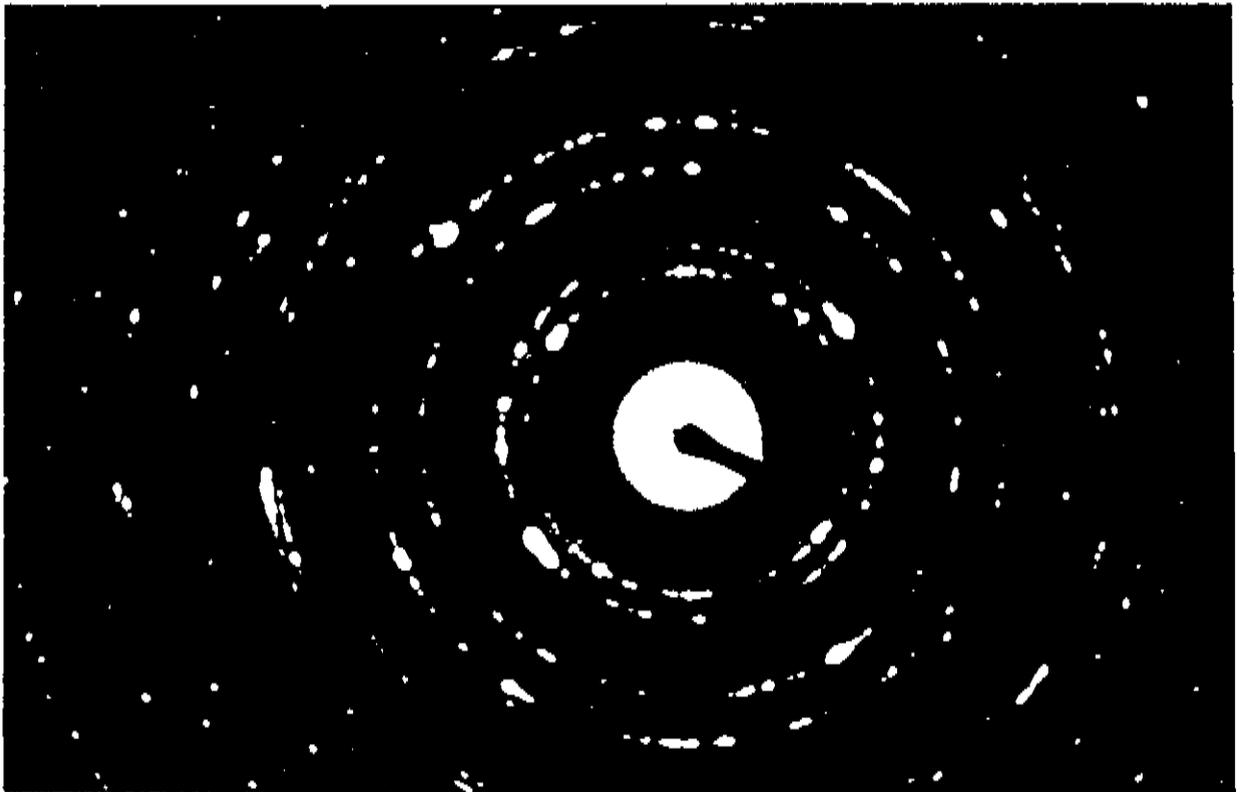
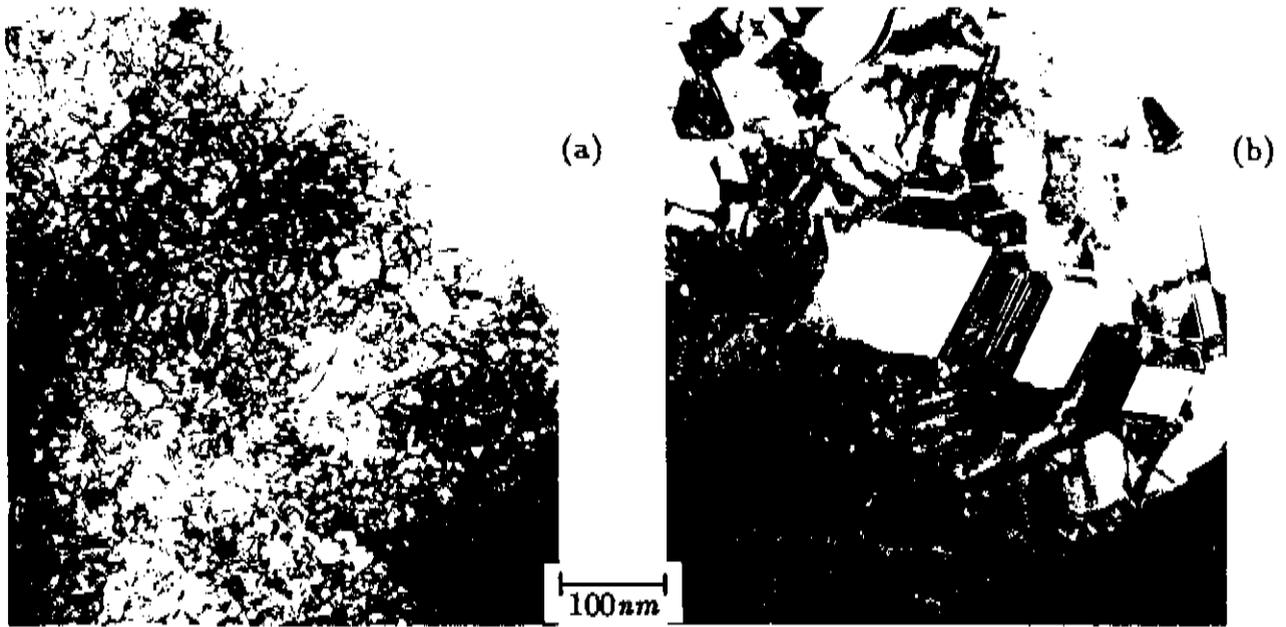


Fig.III.1: Fotos de imagens de uma amostra nanocristalina de  $5\mu m$  obtida com microscopia de transmissão. (a) região com grãos muito pequenos, (b) região com grãos grandes, (c) difração de elétrons na rede cristalina.

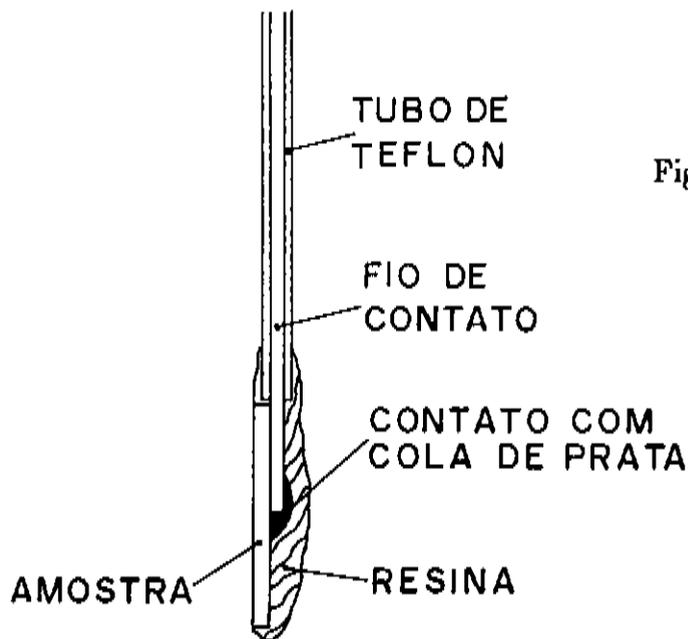


Fig.III.2(a): Esquema de uma amostra preparada para a medida das curvas  $\log(i)$  vs.  $U_c$ .

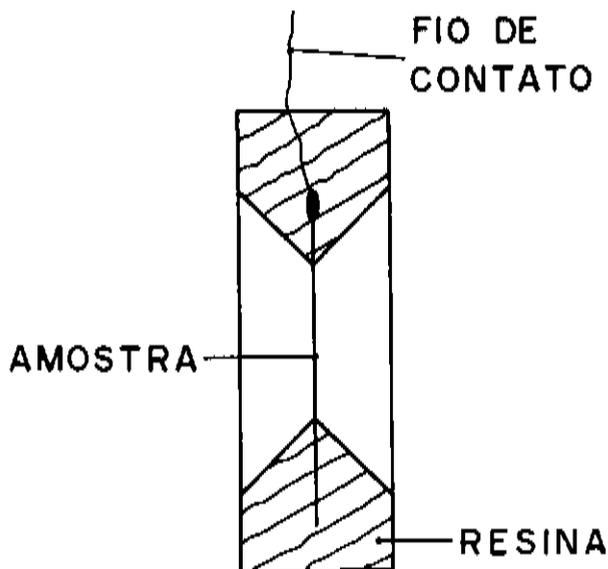


Fig.III.2(b): Esquema de uma amostra embutida em resina para utilização na célula dupla.

### III.2- Análise da Superfície das Amostras

A superfície das amostras foi analisada antes e após os diversos tratamentos (laminação, recosimento, polimento, etc.) para se verificar possíveis transformações deles decorrentes. Utilizou-se para tal um equipamento ESCA e/ou um equipamento AUGER, ambos munidos de canhão de bombardeamento iônico, que permite a obtenção de perfis de

profundidade para elementos escolhidos. Os perfis foram obtidos realizando-se alternadamente bombardeamento iônico (íons de Ar) e determinação da quantidade dos elementos escolhidos por espectrometria AUGER ou ESCA<sup>⊗</sup>. As análises apresentadas nas figs. III.3, III.4 e III.5 referem-se à mesma amostra. Na fig.III.3 é apresentado um espectro típico anterior à limpeza da superfície por bombardeamento iônico. Na fig.III.4 mostra-se um perfil típico de profundidade de alguns elementos considerados importantes, e na fig.III.5 o espectro típico após o arrancamento completo da superfície.

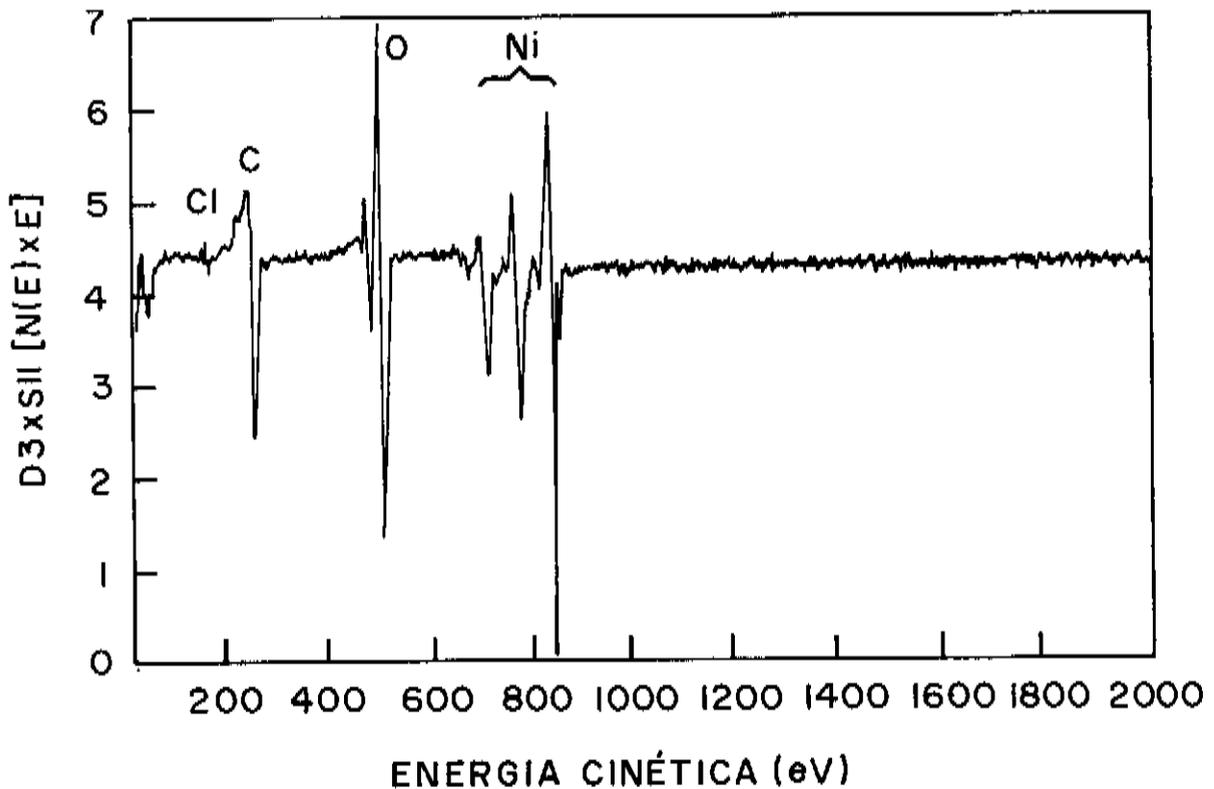


Fig.III.3: Análise AES típica em uma amostra nanocristalina sem nenhum tipo de tratamento.

Comparações entre as análises das superfícies das amostras antes e após os tratamentos, mostraram que os mesmos não introduziram nenhuma modificação química substancial nas superfícies analisadas, assim como as impurezas na superfície são as tradicionalmente encontradas em superfícies metálicas de metais expostas ao ar (N, C, O). O pequeno pico de Cl é provavelmente decorrente de resíduos da solução de limpeza.

<sup>⊗</sup> É possível realizar-se também simultaneamente o bombardeamento e análise, mas perde-se em precisão.

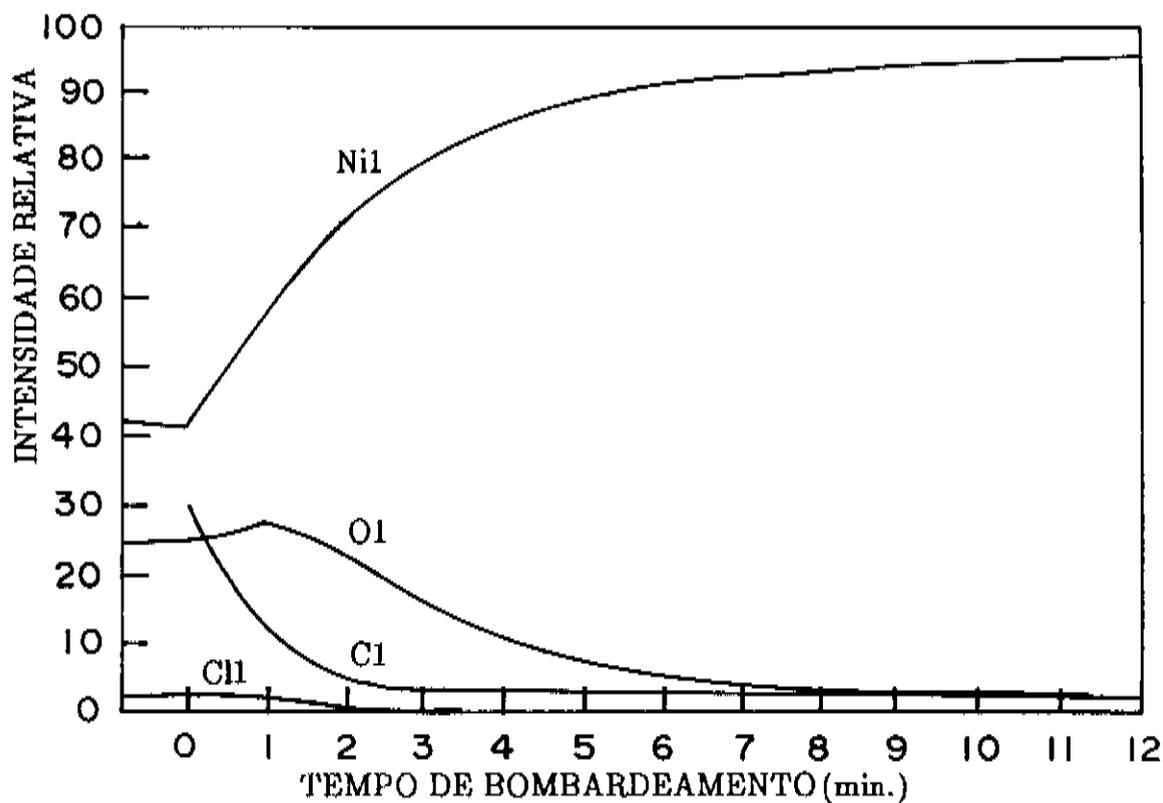


Fig.III.4: Perfil AES na mesma amostra para alguns elementos escolhidos.

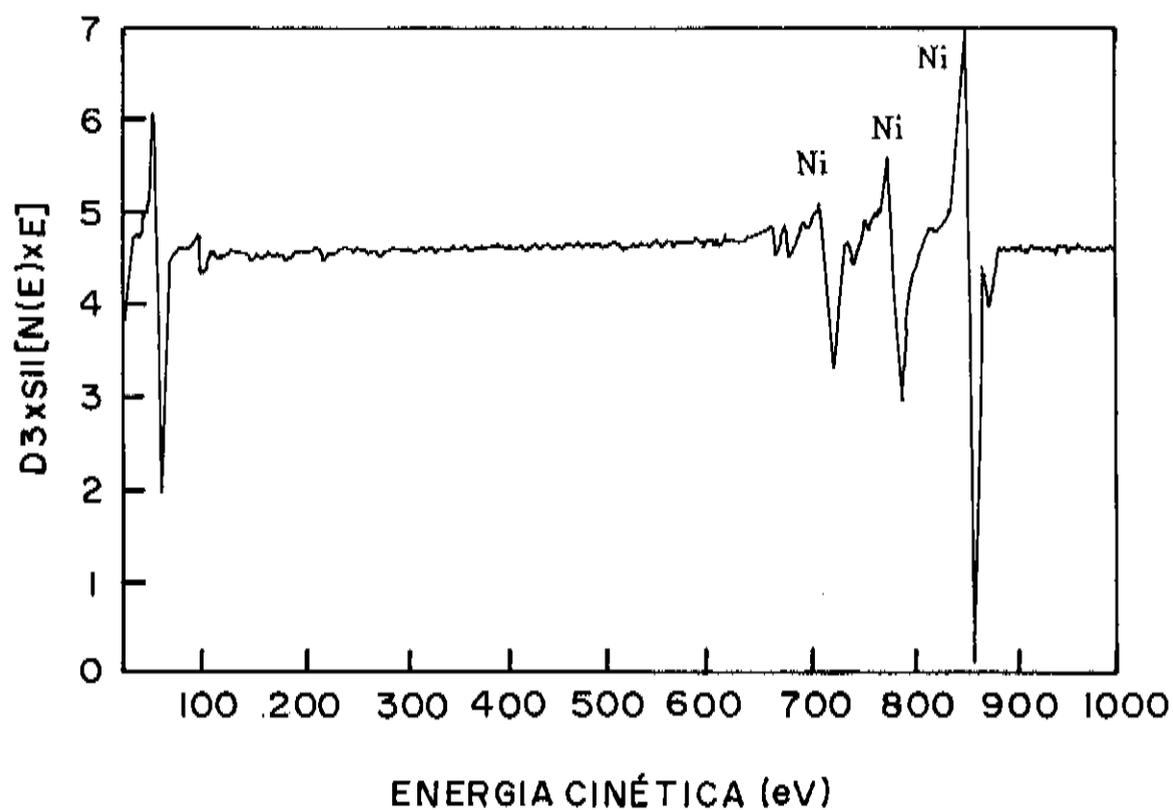


Fig.III.5: Análise AES típica da mesma amostra após arrancamento da superfície.

### III.3- Preparo das Soluções

Como solução eletrolítica para as medidas das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$  e para o carregamento com hidrogênio foram utilizadas 2 misturas: solução tampão de borato, com  $pH = 7$ , para pequenas correntes catódicas;  $1N-H_2SO_4 + 1M-Na_2SO_4$ , para médias e altas correntes catódicas, sendo que o Sulfato de Sódio foi adicionado de forma a se ter um  $pH$  entre 1,4 e 1,5, sem a introdução de muitos íons diferentes e perda de condutividade. Neste  $pH$ , a taxa de corrosão do Ni policristalino recozido é muito pequena/40/. No lado de saída do hidrogênio na célula dupla, do tipo da introduzida por *Devanathan-Stachurski/42/*, foi empregada como solução  $0,1M-NaOH$ , para evitar corrosão com a polarização anódica desta face da amostra. Todas soluções foram preparadas com reagentes P.A. diluídos em água, que passou previamente por processo de deionização seguida por bi-destilação.

Para se obter soluções com baixos índices de contaminação é necessário realizar uma pré-eletrólise/25/. Previamente a cada medida as soluções foram limpas, utilizando-se um eletrodo de Ni como catodo e um contra-eletrodo de Pt, com uma densidade de corrente de  $2mA/cm^2$  durante 48h., à temperatura em que seria realizada a medida, conforme indicações em /40/ onde foi utilizada a mesma solução. Durante as últimas 4h. da pré-eletrólise borbulhou-se Nitrogênio ultra-puro (99,999%) na solução para reduzir o Oxigênio dissolvido.

### III.4- Medida das Curvas $\log i_c$ vs. $U_c$

As medidas das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$  foram realizadas em uma célula de vidro pirex com parede dupla, no interior da qual bombeava-se água com temperatura controlada por um termostato com precisão de  $0,5^\circ C$ . Na fig.III.6 vê-se um desenho esquemático da célula. Deve-se notar que a temperatura das soluções (tampão de borato  $pH=7$  para correntes na faixa de  $\mu A$ ; ácida  $pH=1,5$  para correntes maiores) foi acompanhada pelo termômetro mostrado na fig.III.6, que estava em contato direto com a mesma. O contra-eletrodo de  $Pt_{90}Ir_{10}$  (o Ir é acrescentado para uma maior resistência mecânica e à corrosão) foi colocado dentro de um tubo de vidro, sendo o contato com o eletrólito feito através de um sinterizado de vidro, com poros entre 1 e  $3\mu m$ . Assim evitou-se a mistura na solução do Oxigênio gerado no contra-eletrodo durante os experimentos. Para a medida do potencial do eletrodo de trabalho posicionou-se o *capilar de Lugin* à  $2mm$  da superfície da amostra, de forma a minimizar os efeitos da resistência ôhmica sobre os valores medidos. A distância é a menor

possível♥, que ainda não perturba significativamente o campo na superfície da amostra/41/. O eletrodo de referência utilizado foi o *Calomel*.

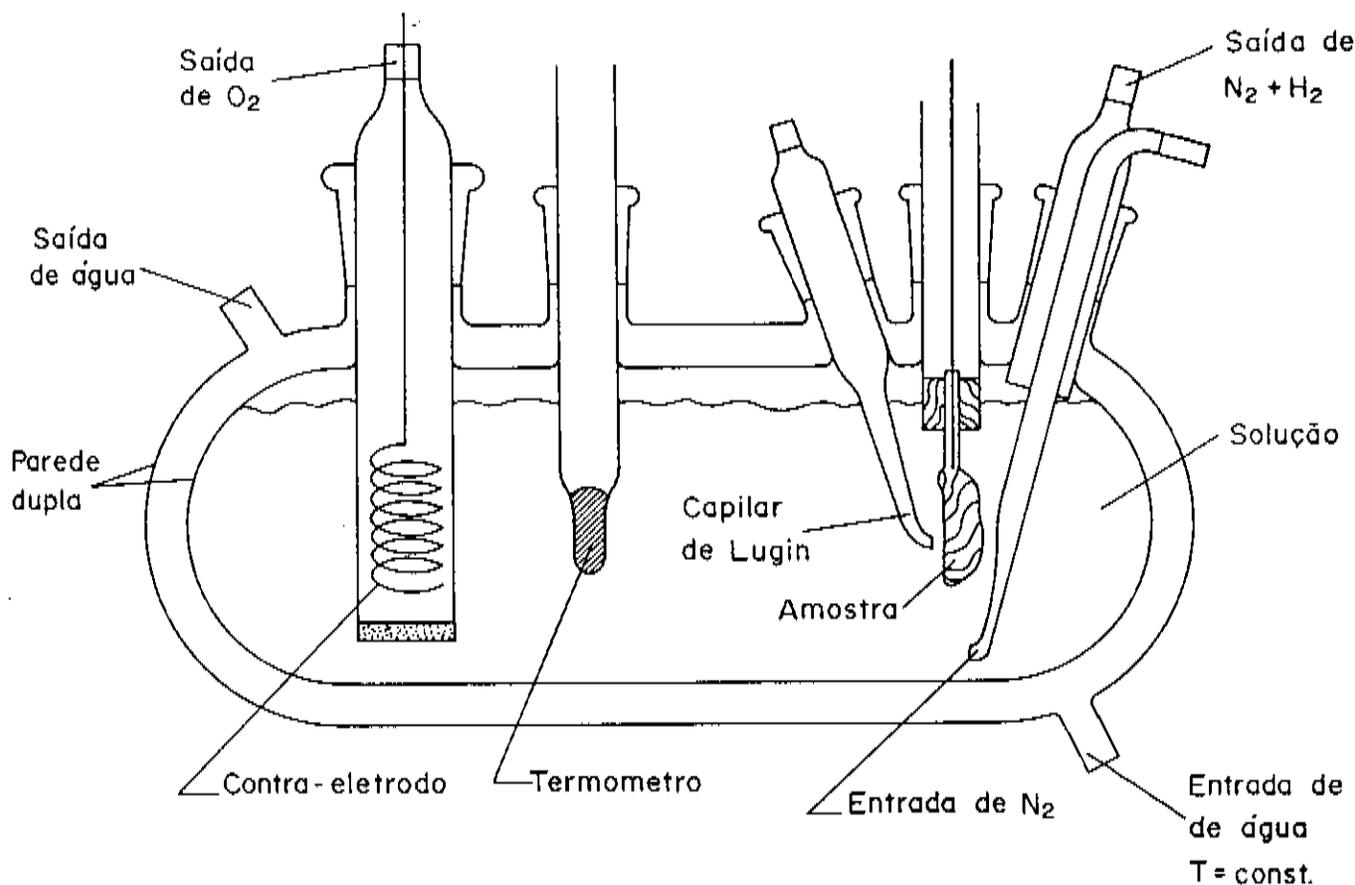


Fig.III.6: Esquema da célula utilizada para a medida das curvas  $\log(i_c)$  vs.  $U_c$ .

A montagem eletro-eletrônica utilizada é apresentada na fig.III.7. Consta basicamente de um *banho térmico*; um *galvanostato* de precisão (de  $10nA$  à  $125mA$ ), que pode ser operado manualmente ou via "software", utilizado para fornecer a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo; um *elevador de impedância*, com  $10^{12}Ohm$  de impedância de entrada, através do qual foram lidos os valores de potencial; um *registorador de pena* (com dois canais) acoplado à saída do elevador de impedância, para acompanhamento visual do potencial do eletrodo de trabalho; uma *interface AD/DA* com 20 canais independentes e velocidade máxima de leitura de  $5kHz$ , e um *micro tipo XT* ambos

♥ Tokuda e colaboradores/41/ calcularam por método de elementos-finitos ser esta distância aproximadamente igual ao diâmetro da ponta do capilar de Lugin.

da HP, para controle das medidas e aquisição de dados.

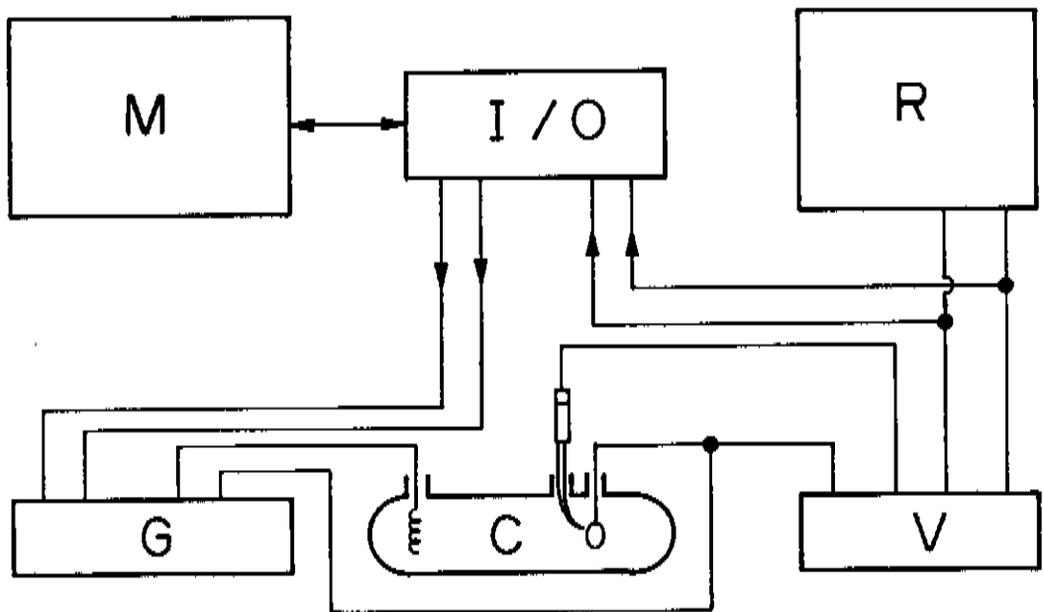


Fig.III.7: Esquema eletro-eletrônico para aquisição dos valores experimentais das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$ . C: célula eletrolítica, G: galvanostato, I/O: interface AD/DA, M: microcomputador, R: registrador gráfico, V: voltímetro de alta impedância de entrada.

Foram desenvolvidos programas computacionais para levantamento das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$ , medidas galvanostaticamente. São parâmetros deste programa, definidos em sua inicialização (além é claro do *Título da Medida*, com o nome da amostra, data, temperatura, etc.):

- período de "ativação" da amostra:  $\delta t_a$
- densidade de correntes inicial e final:  $i_i, i_f$
- intervalo de densidade de corrente:  $\delta i$
- intervalo de tempo entre a alteração da corrente e a medida do potencial:  $\delta t_i$
- número de medidas por valor de corrente:  $n_i$
- área aparente da amostra:  $A_{ap}$

A partir de  $i_i, i_f, \delta i$  e  $A_{ap}$  o programa calcula valores de corrente, a serem comandados ao galvanostato, de maneira que, ao se tomar o logaritmo da densidade de corrente ( $\log i_c$ ), os intervalos entre os pontos experimentais fossem constantes.

Antes de cada medida foi realizada a pré-eletrólise com um eletrodo de limpeza nas condições já descritas no item "Preparação do Eletrólito". Durante 4h. antes e no decorrer dos experimentos, borbulhou-se Nitrogênio-UP (99,999%) através da solução, para reduzir-se o volume de Oxigênio dissolvido a níveis suficientemente baixos e manter uma pequena sobre-pressão de  $N_2$ , evitando-se a entrada de oxigênio, através de uma possível ligação com o meio ambiente/11,12,39/.

A medida propriamente dita começava com a inicialização do programa, seguida pela introdução do eletrodo de trabalho na solução. As curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$  eram medidas em sua maioria na direção decrescente de valores de corrente, de forma a se evitar uma possível corrosão da superfície em valores de corrente muito baixos, e a subsequente deposição dos íons dissolvidos, quando se alcançasse valores médios e altos de corrente/40/. Assim, o eletrodo era introduzido na solução já energizado. Após o tempo de ativação, o computador passava a variar a corrente, esperar  $\delta t_i$  e realizar o nº de medidas do potencial para cada valor de corrente,  $n_i$ . Este procedimento se repetia até o final.

Como se verá no cap.IV o tempo de ativação, assim como o tempo de medida propriamente dita influenciam diretamente nos valores obtidos, quando se deseja utilizar valores altos de corrente. Assim, foram empregados diversos tempos de ativação e de medida, e a melhor reprodutibilidade foi obtida com tempos totais (ativação + medida) menores que 15min..

### III.5- Medidas das Curvas de Permeação do Hidrogênio

Para as medidas da permeação do hidrogênio, utilizou-se uma célula dupla tipo Devanathan-Stachurski/42/ de teflon, cujo desenho esquemático pode ser visto na fig.III.8. A temperatura foi controlada por banho térmico com precisão de  $0,5^\circ C$ , que tinha sua água bombeada entre as paredes internas e externas da célula. A amostra embutida, como anteriormente descrito, era colocada em um suporte e este por sua vez pressionado entre as duas metades da célula. Todas as vedações foram realizadas com "Quad-rings"♦ ou "O-rings" de Viton, material resistente à ácidos concentrados (até  $H_2SO_4$ -90%) e a temperaturas altas ( $80^\circ C$ ). O contra-eletrodo, como nas medidas anteriormente descritas era

---

♦ "Quad-ring" é um "O-ring" que se adapta excepcionalmente bem a vedações, onde se exige definição de área exposta, em função de sua seção transversal quadrada com duas superfícies de contato em cada uma, também chamado no Brasil de "X-ring".

da liga  $Pt_{90}Ir_{10}$ .

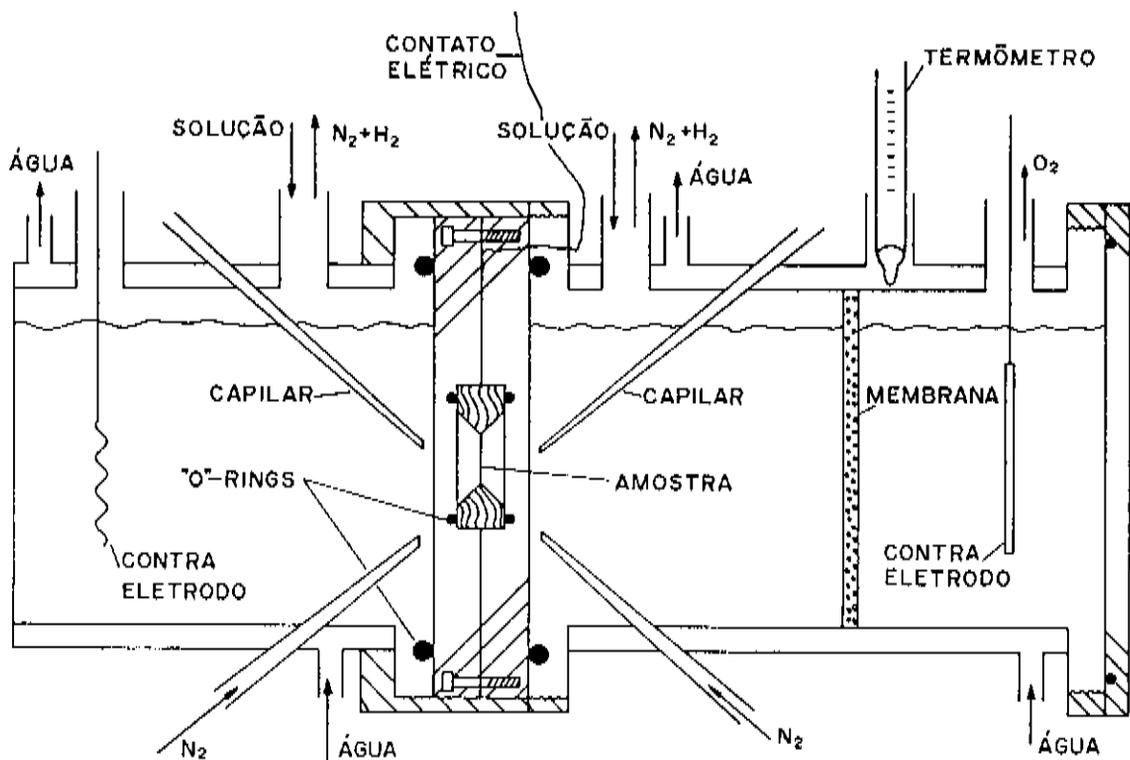


Fig.III.8: Desenho esquemático da célula dupla tipo Devanathan–Stachurski de teflon.

O arranjo eletro–eletrônico pode ser visto na fig.III.9. Os controles e equipamentos do carregamento catódico são basicamente os mesmos componentes já descritos na fig.III.7. A eles acrescenta–se o arranjo do controle do potencial do lado anódico da célula e medida da corrente de permeação (medida como *corrente anódica*): um *potenciostato* marca JAISSE com precisão de  $0,1mV$  e com alta impedância ( $10^{12}Ohm$ ) na entrada do eletrodo de referência, com o qual foi mantido fixo um potencial anódico na face de saída do hidrogênio; para acompanhamento foi também acoplado à saída de corrente medida pelo potenciostato o outro canal do *registrador de pena*; um *amperímetro analógico–digital* com precisão de  $10nA$ , cuja saída foi acoplada à interface AD/DA, e através do qual foi medida a corrente anódica.

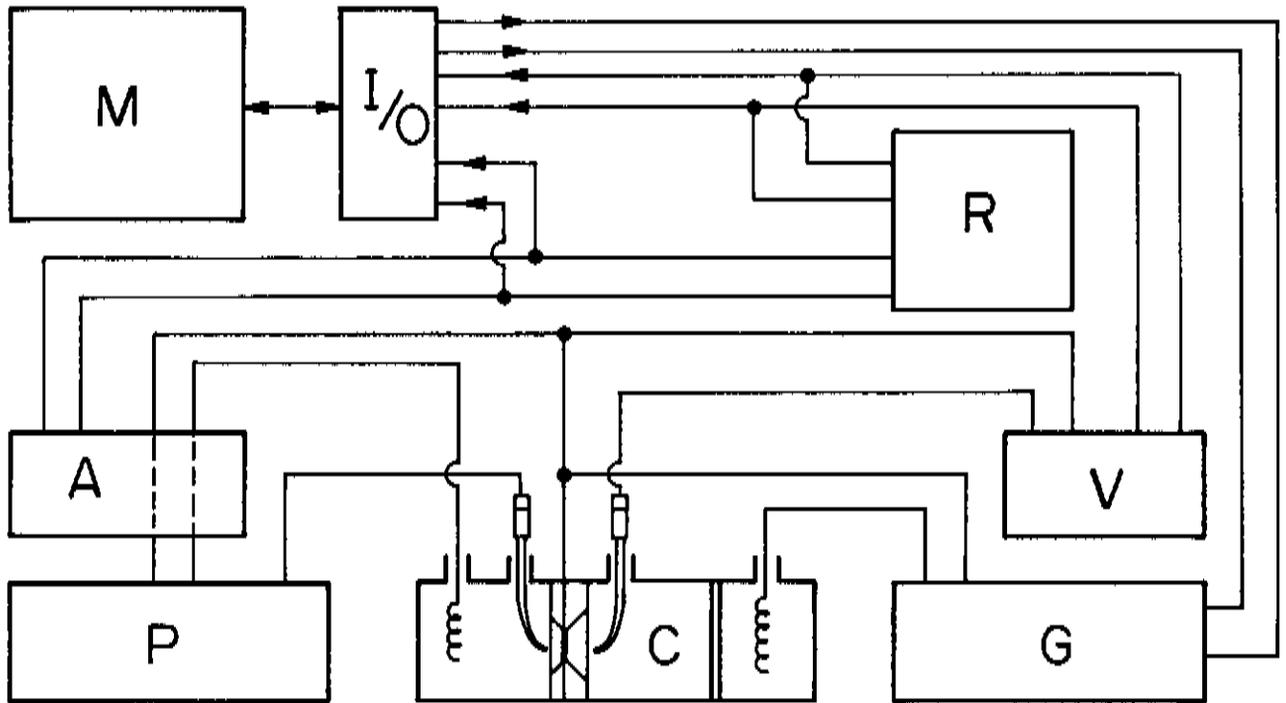


Fig.III.9: Esquema eletro-eletrônico para a aquisição dos valores experimentais da permeação de hidrogênio em folhas delgadas numa célula eletrolítica dupla. A: amperímetro, C: célula eletrolítica, G: galvanostato, I/O: interface AD/DA, M: microcomputador, P: potenciostato, R: registrador gráfico, V: voltímetro de alta impedância de entrada.

Num recipiente à parte era realizada a pré-eletrólise, nas condições descritas anteriormente.

Como no caso das curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$ , foram desenvolvidos programas de controle e aquisição de dados, com os seguintes parâmetros principais (além do *Título da Medida*):

- área aparente da amostra:  $A_{ap}$
- densidade de corrente catódica:  $i_c$
- espessura da amostra:  $d$
- perfil temporal de aquisição de dados:  $n_j/\delta t_j$  ( $n_0$  de valores adquiridos por unidade de tempo).

As medidas começavam com a inicialização do programa (entrada dos parâmetros iniciais). Após realizar os ajustes e cálculos internos necessários, o programa indicava sequencialmente ao usuário os passos a serem dados. Com a amostra já no interior da célula

e com os contatos elétricos já estabelecidos era, então, preenchida a metade *anódica* (ver fig.III.8) com a solução de NaOH e ligado o potenciostato. O potencial anódico fixado era de  $+100mV$  contra o calomel, anódico o suficiente para que todo átomo de hidrogênio que viesse a atingir a superfície fosse oxidado, mantendo-se assim uma concentração zero de hidrogênio/21/. Após a estabilização da corrente anódica sem permeação de hidrogênio♣, a célula era inclinada, de forma que ao se introduzir a solução de  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$  na metade *catódica* da célula, a solução não entrasse em contato com a amostra (para evitar possível corrosão). A célula era então colocada na horizontal e a amostra imediatamente polarizada catodicamente, iniciando-se a aquisição de dados.

À medida em que se obrigava a fluir, na metade *catódica* da célula, uma determinada corrente catódica fixa (entre a amostra e o contra-eletrodo), ocorria a redução do  $H^+$  na superfície da amostra, sendo que parte dele era absorvida pelo metal e parte evoluía como gás. A parte absorvida difundia-se através da folha metálica devido ao gradiente de concentração de hidrogênio entre a face catodicamente polarizada e a face anodicamente polarizada. Após um intervalo de tempo ("time-lag") ocorria a irrupção, i.e., os átomos de hidrogênio, que penetraram na amostra, atingiam a superfície anodicamente polarizada, perdiam então seus elétrons, sendo oxidados. A corrente anódica medida crescia no tempo até atingir um valor estável ( $i_{inf}$ ).

Os valores obtidos eram apresentados diretamente na tela em tempo real (exceto quando a aquisição de pontos por unidade de tempo era menor que  $10ms$ ), na forma de curvas *potencial catódico vs. tempo* e *densidade de corrente anódica vs. tempo*. A qualquer momento poderia-se iniciar uma nova permeação com a alteração da corrente catódica via "software".

Normalmente com uma mesma amostra mediu-se em sequência a permeação à diferentes correntes catódicas. Para tal esperava-se a permeação em curso atingir um valor final estável,  $j_{i_{inf}}$ , e alterava-se para valores maiores a corrente catódica, ocorrendo então uma nova irrupção e um novo valor final (estável) da corrente anódica,  $j_{+i_{inf}}$ .

Ao se encerrar o experimento, a amostra era retirada ainda polarizada da célula e imediatamente lavada com água bi-destilada, evitando-se assim que sua superfície fosse

---

♣ Imediatamente após a potencialização anódica há um pico de corrente, que decai exponencialmente com o tempo. Em média esperou-se 15min. para que a corrente anódica atingisse um valor quase-estacionário, menor que  $1\mu A$ .

substancialmente alterada por corrosão. A amostra era então separada da resina (pelo corte da amostra) e encaminhada para a análise de superfície (AUGER ou ESCA).

### III.6- Determinação do Coeficiente de Difusão do Hidrogênio

A partir dos valores medidos pode-se determinar o coeficiente de difusão, para o que desenvolveu-se um programa computacional. Com os valores experimentais era determinado o valor do coeficiente de difusão, em primeira aproximação, por dois métodos diferentes (ver Ap.III):

1- calculava-se a curva  $\log(i_a \sqrt{t})$  vs.  $1/t$ , de cuja tangente se obtém o coeficiente de difusão/43,44/,

2- calculava-se o valor médio obtido utilizando-se a equação em (iii.1)/45/ para vários pares  $t_1$  e  $t_2$ :

$$D = \frac{\sqrt{I_1 \left[ \frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right]}}{4 \ln \left[ \frac{I_2}{I_1} \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \right]} \quad (\text{iii.1})$$

onde  $I_1$  e  $I_2$  são os valores experimentais para a corrente anódica respectivamente nos tempos  $t_1$  e  $t_2$ . Em ambos os métodos acima descritos tomava-se valores de  $t$  menores que o tempo,  $t_i$ , do ponto de inflexão da curva de permeação (fig.III.10).

Definia-se então uma *linha de base* (fig.III.10), e ainda um terceiro parâmetro, denominado *intensidade*, que era o valor da corrente anódica final,  $i_{\text{inf}}$ , menos o valor da corrente anódica definido pela linha de base (fig.III.10). A linha básica era necessária para "eliminarmos" os efeitos ou da corrente de fundo ("background"), ou da corrente anódica final decorrente da irrupção anterior (ver ap.III). Estes três valores eram empregados na equação,

$$n i_a(t) = n i_{\text{inf}} + n i_{\text{inf}} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left[ - \frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \right] \quad (\text{aiii.13})$$

onde  $n i_{\text{inf}}$  e  $n i_{\text{inf}}$  são definidos no cap.II. Obtinha-se uma curva teórica que era comparada com a experimental, sendo os três parâmetros ajustados de forma a obter-se a melhor reprodução possível da curva experimental. Tomava-se então o coeficiente de

difusão da curva teórica que melhor se adaptasse à experimental.

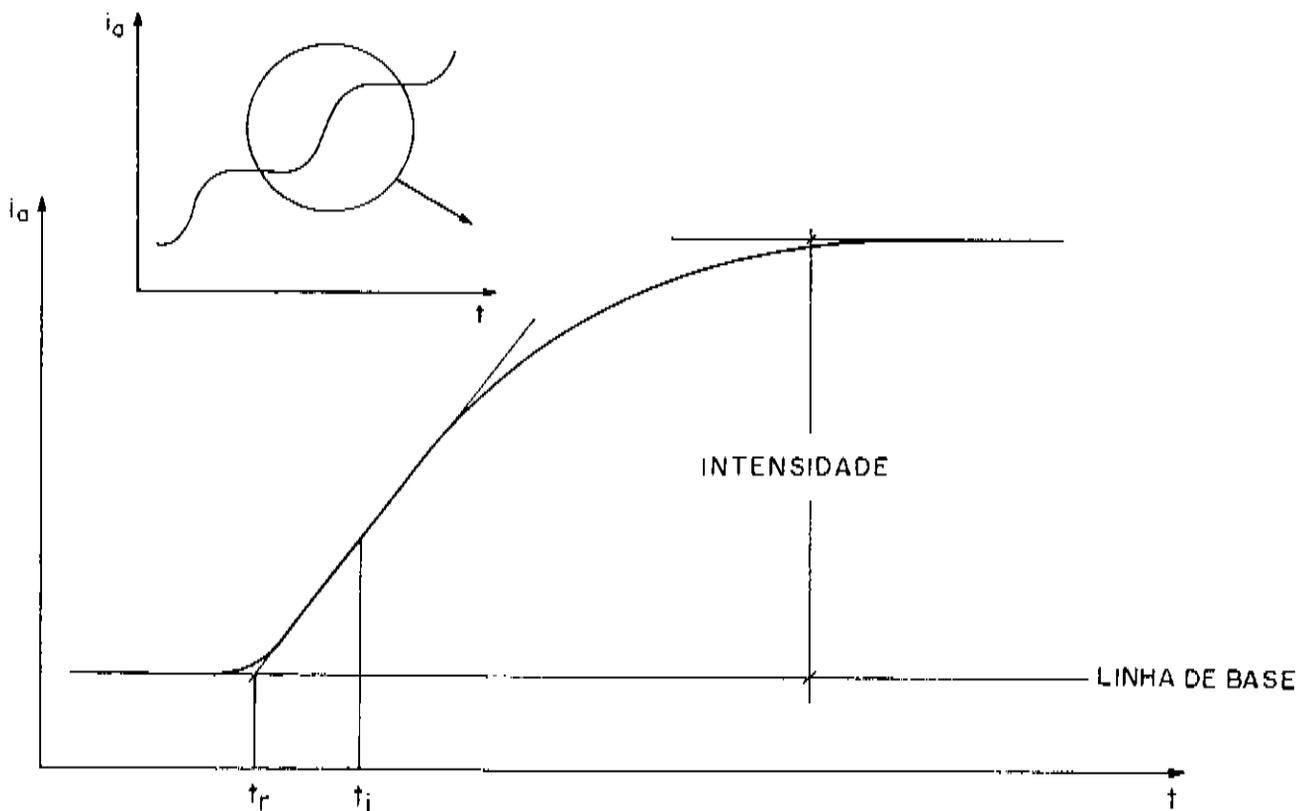


Fig.III.10: Esquema mostrando parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão.  $t_r$ : tempo de irrupção,  $t_i$ : tempo de inflexão.

A energia de ativação do processo de difusão é experimentalmente obtida traçando-se um gráfico tipo *Arrhenius*,  $\log D$  vs.  $1/T$ . Caso seja obtida uma reta, sua inclinação fornece a energia de ativação,  $Q$ , ou seja,

$$\frac{\partial \log D}{\partial (1/T)} = \frac{-Q}{2,303R} \quad (\text{iii.2})$$

Obtido  $Q$ , determina-se  $D_0$ .

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das curvas de polarização catódica e dos testes de permeação para diferentes amostras de Ni, segundo classificação definida no cap.III. No entanto, foram encontradas diferenças significativas somente entre os resultados de dois grandes grupos de amostras:

- Ni—microcristalino, onde se pode reunir as amostras monocristalinas, policristalinas recozidas e policristalinas laminadas à frio,
- Ni—nanocristalino.

### IV.1- Curvas de Polarização Catódica

As curvas de polarização catódica serão apresentadas no esquema tradicional do potencial, relativo ao eletrodo Calomel saturado, contra o logaritmo da corrente, sem correção de perdas ôhmicas. Como foi dito no cap.III as curvas de polarização catódica dependem de como são realizadas as medidas, o tempo que se espera para a estabilização do potencial após a alteração da corrente, ou o tempo de ativação utilizado. Assim foram feitas medidas com amostras "frescas" (sem prévia utilização) e após polarização catódica de 1h..

Na fig.IV.1 são apresentados curvas para o Ni laminado à frio, recozido e o monocristalino, medidas na mistura de ácido sulfúrico e sulfato de sódio com  $pH=1,5$  e à  $25^{\circ}C$ . As amostras foram eletropolidas e as medidas realizadas conforme métodos descritos no cap.III em amostras sem prévia utilização, e o tempo total das medidas (incluindo o tempo de ativação) não excedeu 15min.

A reta traçada na fig.IV.1 tem inclinação de  $120mV/dec$ . Não foi possível determinar a existência de uma diferença (maior que o erro experimental) nas curvas de polarização entre o Ni monocristalino e os policristalino.

Uma curva típica obtida com uma amostra policristalina recozida polarizada previamente com uma densidade de corrente catódica de  $100mA/cm^2$  durante 1h. é

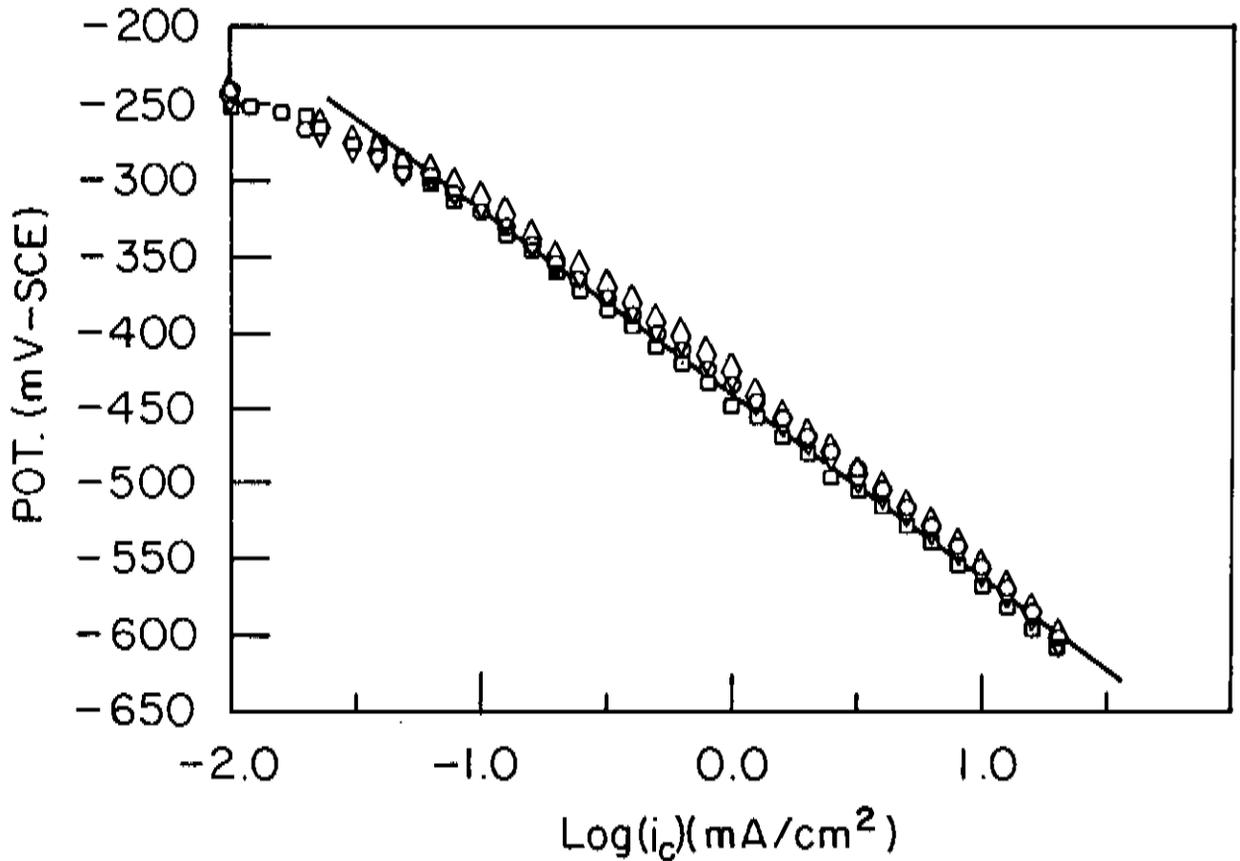


Fig.IV.1: Curvas de polarização catódica para o Ni em solução ácida ( $pH=1,5$ ) a  $25^{\circ}C$ .  $\square$ : monocristalino,  $\circ$ : recozido,  $\triangle$ : laminado à frio.

mostrada na fig.IV.2. As medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros utilizados para as curvas da fig.IV.1. Devido à falta de linearidade das curvas, é difícil determinar-se um valor para a *tangente de Tafel*, que varia entre  $100mV/dec$  e  $160mV/dec$ , de acordo com a faixa de corrente escolhida para o cálculo, como está expresso nos valores da tab.IV.1.

Tabela IV.1: *Tangente de Tafel* ( $mV/dec$ ) para amostras microcristalinas recozidas para diversas faixas de correntes. Curvas realizadas no sentido de correntes maiores para menores,  $25^{\circ}C$  em  $1N-H_2SO_4 + 1M-Na_2SO_4$  ( $pH=1,5$ ).

	Faixas de corrente ( $mA/cm^2$ )		
	0.1- 1.0	0.5- 5.0	4.0- 40.0
Pré-polarizada	100	120	160
Imediata	120	120	120

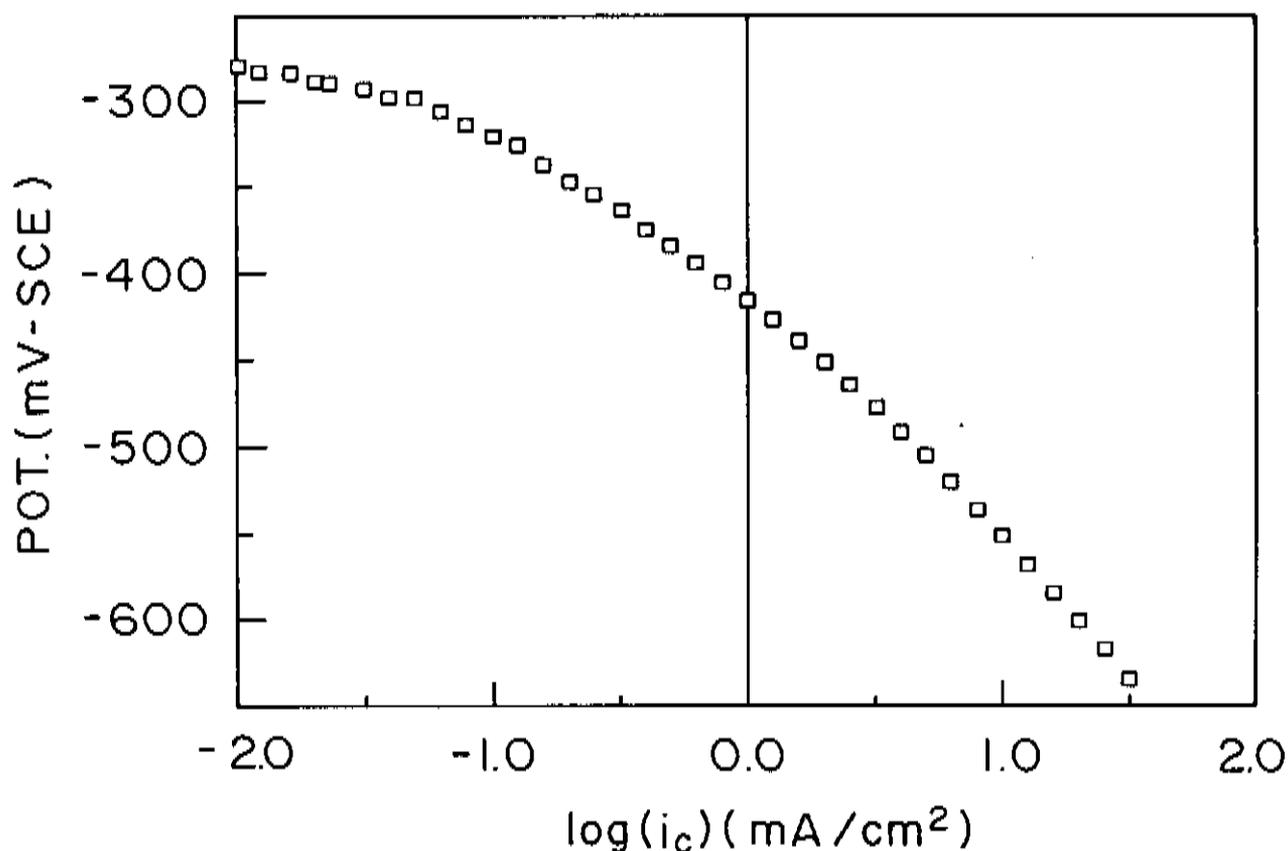


Fig.IV.2: Curva de polarização catódica na solução ácida ( $pH=1,5$ ) a  $25^{\circ}C$ , numa amostra de Ni policristalino recozida, pré-polarizada catódicamente durante 1h.

As curvas de polarização catódica das amostras **microcristalinas recozidas com** polarização prévia são deslocadas para valores menos negativos do potencial catódico, ou seja, menor sobrepotencial.

Os resultados acima apresentados para amostras **recozidas** de 1mm de espessura são os mesmos encontrados para amostras com  $5\mu m$ ,  $10\mu m$  e  $18\mu m$  também **recozidas**.

Os mesmos valores da *tangente de Tafel* foram obtidos quando media-se em amostras (com 1mm de espessura) cujas superfícies haviam sido lixadas (grana 1200) em vez de eletropolidas, sendo observado um deslocamento das curvas no sentido de potenciais mais positivos e tendo piorado muito a reprodutibilidade.

Ainda deve ser dito que obtinha-se valores diferentes, dependendo da direção em que se realizavam as curvas de polarização em amostras **pré-polarizadas**: se em sentido crescente de corrente o potencial obtido era deslocado na direção de valores mais negativos e vice-versa. Na fig.IV.3 estão apresentadas duas curvas que demonstram a existência desta espécie de "histerese".

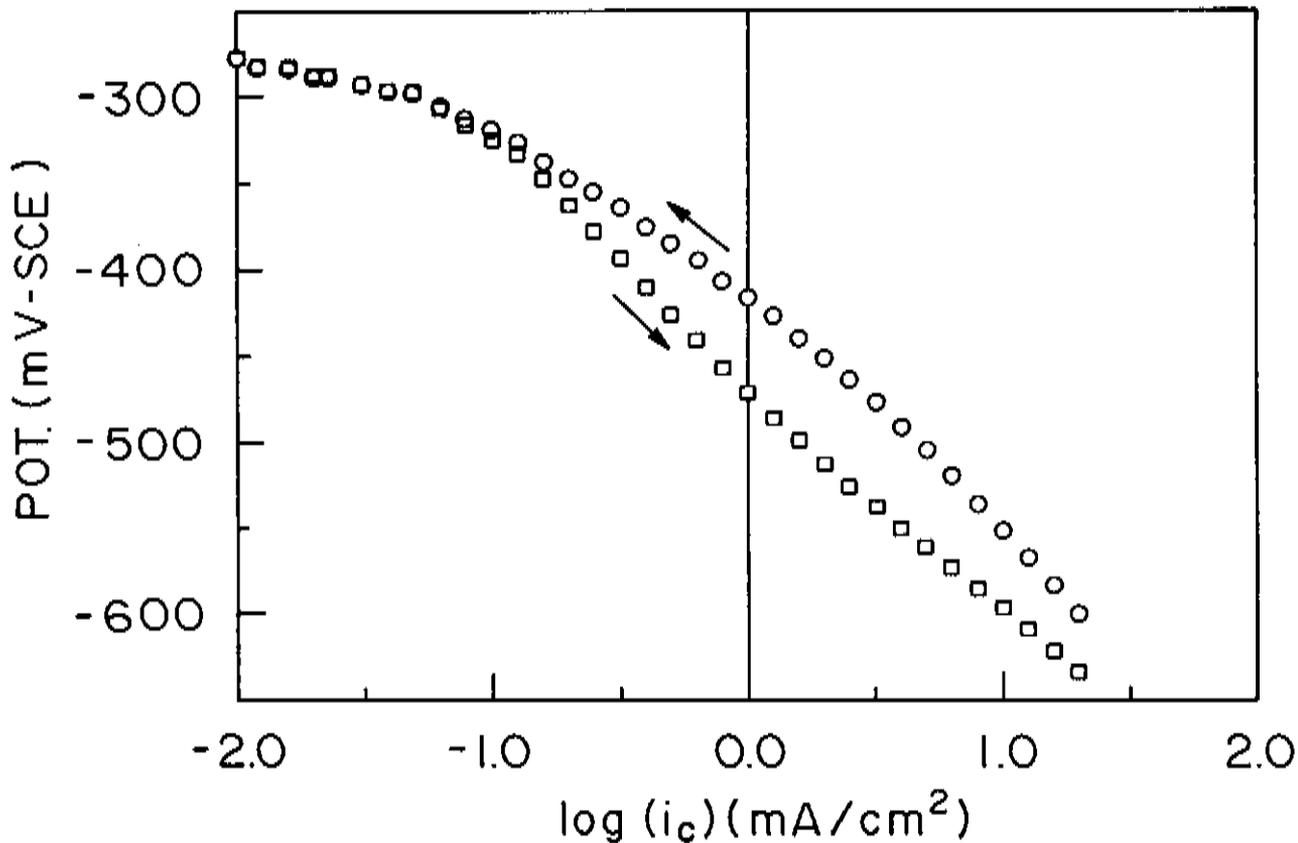


Fig.IV.3: Curvas de polarização catódica na solução ácida ( $pH=1,5$ ) a  $25^{\circ}C$ , numa amostra de Ni policristalina recozida, pré-polarizada catodicamente durante 1h. □: corrente variada no sentido crescente, ○: corrente variada no sentido decrescente.

Uma curva de polarização catódica para as amostras **nanocristalinas** é apresentada junto com a curva de uma amostra **microcristalina** para efeito de comparação. Na fig.IV.4 para pequenas correntes, medidas em solução tampão de borato com  $pH=7$  e à  $25^{\circ}C$ . As retas traçadas na fig.IV.4 tem uma inclinação de  $120mV/dec$ . Claramente, para correntes menores que  $10\mu A/cm^2$  o potencial medido é bem menos negativo nas amostras **nanocristalinas** que nas **microcristalinas**.

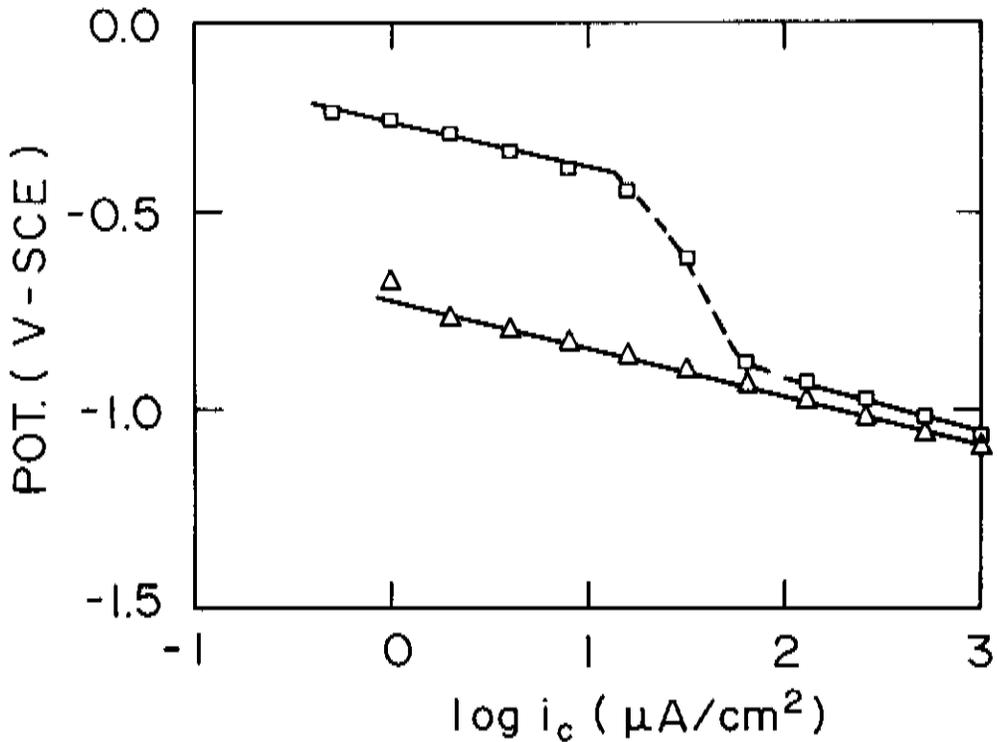


Fig.IV.4: Curvas de polarização catódicas para o Ni em solução tampão de borato ( $pH=7$ ) a  $25^{\circ}C$ .  $\Delta$ : microcristalina (recozida),  $\square$ : nanocristalina.

## IV.2- Permeação do Hidrogênio nas Membranas de Ni

Foram realizadas permeações em membranas de Ni nanocristalinas e microcristalinas (tamanho de grão cerca de  $2\mu m$ ), com diversas correntes catódicas (ou de carregamento), temperaturas e espessuras. O método e equipamentos foram descritos no cap.III. Os resultados podem ser divididos em duas partes: uma para correntes catódicas pequenas, insuficientes para induzirem a formação de hidreto, e outra para correntes catódicas médias e altas onde ocorre a formação de hidreto.

### IV.2.1- Permeação sem Hidretação e Coeficientes de Difusão

Na fig.IV.5 são apresentados transientes típicos para amostras de  $10\mu m$  recozidas. Nela se pode ver a diferença de comportamento existente entre o primeiro transiente ( $i_c=1,2\mu A/cm^2$ ) e os subsequentes, que são praticamente iguais ao segundo transiente

( $i_c=2,4\mu A/cm^2$ ). Para este intervalo de corrente catódica, na faixa de microamperes, foi utilizada a solução tampão de borato ( $pH=7$ ).

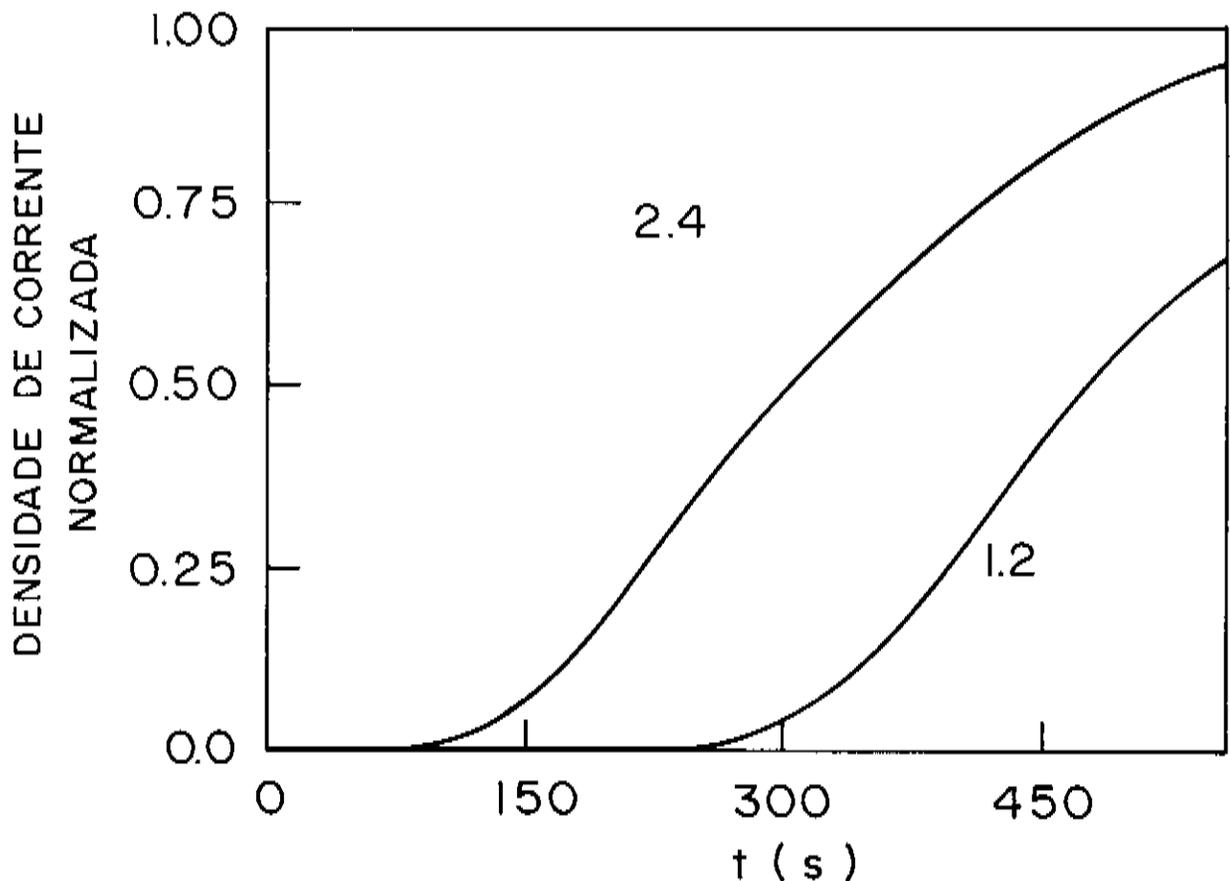


Fig.IV.5: Transientes de permeação típicos para as amostras de Ni microcristalinas recozidas de  $10\mu m$ , com densidades corrente catódica de 1,2 e  $2,4\mu A/cm^2$ .

A corrente de permeação resultante da corrosão sem imposição de corrente catódica nas amostras nanocristalinas alcança alguns  $\mu A/cm^2$ . Na fig.IV.6 apresenta-se um resultado típico para uma amostra de  $5\mu m$  de espessura na mistura de ácido de  $pH=1,5$  sem corrente catódica.

A diferença entre as curvas de permeação para a primeira corrente catódica e as subsequentes (a sequência foi sempre da menor para a maior, com subidas "instantâneas" do valor da corrente) ocorreu para todas as amostras.

Na tab.IV.2 são apresentados os valores de corrente anódica estacionária como função da corrente de carregamento catódico, para uma amostra de  $10\mu m$  recozida.

Tabela IV.2: Corrente anódica em função da corrente catódica para amostras de Ni microcristalinas recozidas de  $10\mu\text{m}$  em solução tampão de borato ( $\text{pH}=1,7$ ) a  $25^\circ\text{C}$ .

$i_c$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	1,2	2,4	5,0	20	40	160	640	2560
$i_a$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,07	0,10	0,15	0,29	0,43	1,00	2,43	4,04

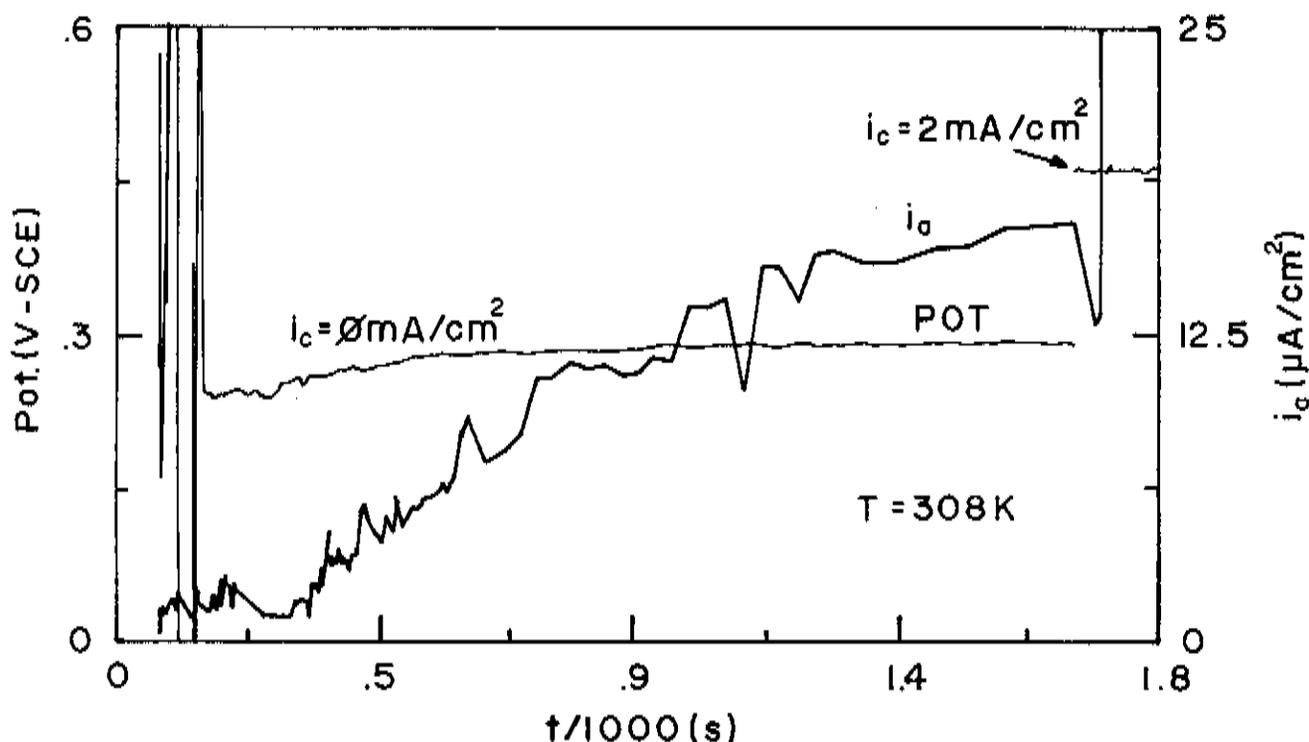
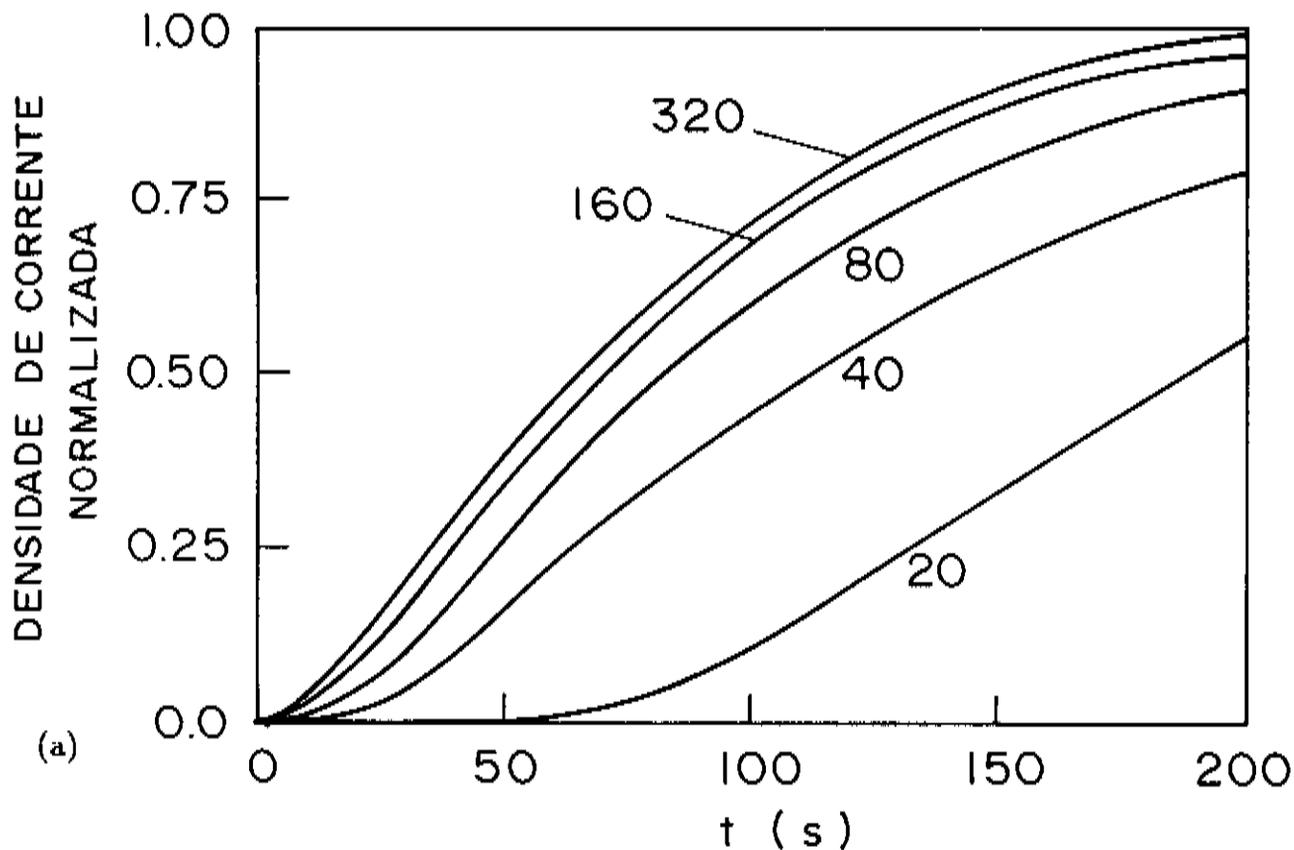
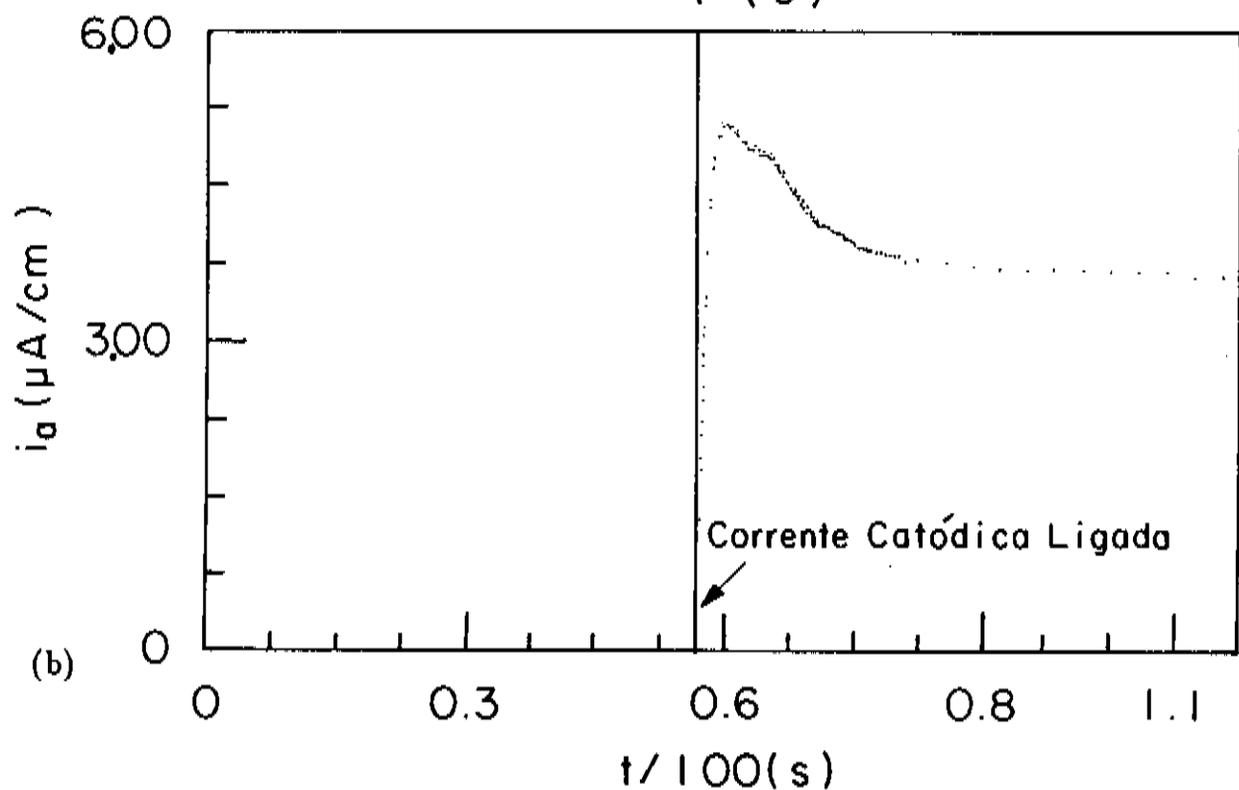


Fig.IV.6: Correntes de permeação e potenciais catódicos para uma amostra de Ni nanocristalina com  $5\mu\text{m}$  na solução ácida ( $\text{pH}=1,5$ ) a  $35^\circ\text{C}$ , sem imposição de corrente de carregamento ( $i_c=0$ ) e o início da irrupção com  $i_c = 2\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Na fig.IV.7(a) podem ser vistos transientes de amostras nanocristalinas. O comportamento é notavelmente diferente do das amostras microcristalinas. Por exemplo, para correntes catódicas iguais os valores estacionários da corrente anódica são de uma a duas ordens de grandeza superiores aos das amostras microcristalinas. Notar também a diferença, já ressaltada anteriormente, entre o primeiro transiente e os subsequentes. Ainda ocorreu uma diferença no comportamento dos transientes entre as amostras nanocristalinas de  $5$  e  $10\mu\text{m}$ , para correntes catódicas menores que  $16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Para as de  $5\mu\text{m}$  ocorria uma subida praticamente instantânea da corrente anódica (poucas dezenas de milissegundos), como se pode ver na fig.IV.7(b), enquanto que para as de  $10\mu\text{m}$  a subida não ocorria em menos de  $10\text{min.}$



(a)



(b)

Fig.IV.7: (a): Transientes de permeação para diversas densidades de corrente catódica, para amostra de Ni nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão ( $pH=7$ ) a  $25^\circ C$ . (b): Parte do transiente, para tempos muito curtos, numa amostra nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão ( $pH=7$ ) a  $35^\circ C$ .  $i_c=10\mu A/cm^2$ .

Além disso, para densidades de correntes catódicas menores que  $10\mu A/cm^2$ , a corrente catódica,  $i_c$ , e a corrente anódica,  $i_a$ , são proporcionais, passando a seguir para correntes maiores a relação funcional em (iv.1), que também é válida para as amostras microcristalinas em todas as faixas de corrente medidas:

$$i_a \propto \sqrt{i_c} \quad (\text{iv.1})$$

Na fig.IV.8 está apresentada em um gráfico duplo-logarítimo a corrente anódica versus a corrente catódica, para lâminas com  $5\mu m$  nanocristalinas e para  $10\mu m$  microcristalinas recozidas. A reta traçada ligando os pontos experimentais tem uma inclinação de 0,55. Para as amostras com  $5\mu m$  e  $18\mu m$  recozidas (medidas em ácido sulfúrico+sulfato de sódio) foi obtido o mesmo valor, de 0,55, para a inclinação da reta. Portanto a relação da equação em (iv.1) vale tanto para as amostras recozidas de qualquer espessura, quanto para as nanocristalinas de 5 e  $10\mu m$  com correntes catódicas maiores que  $10\mu A/cm^2$ .

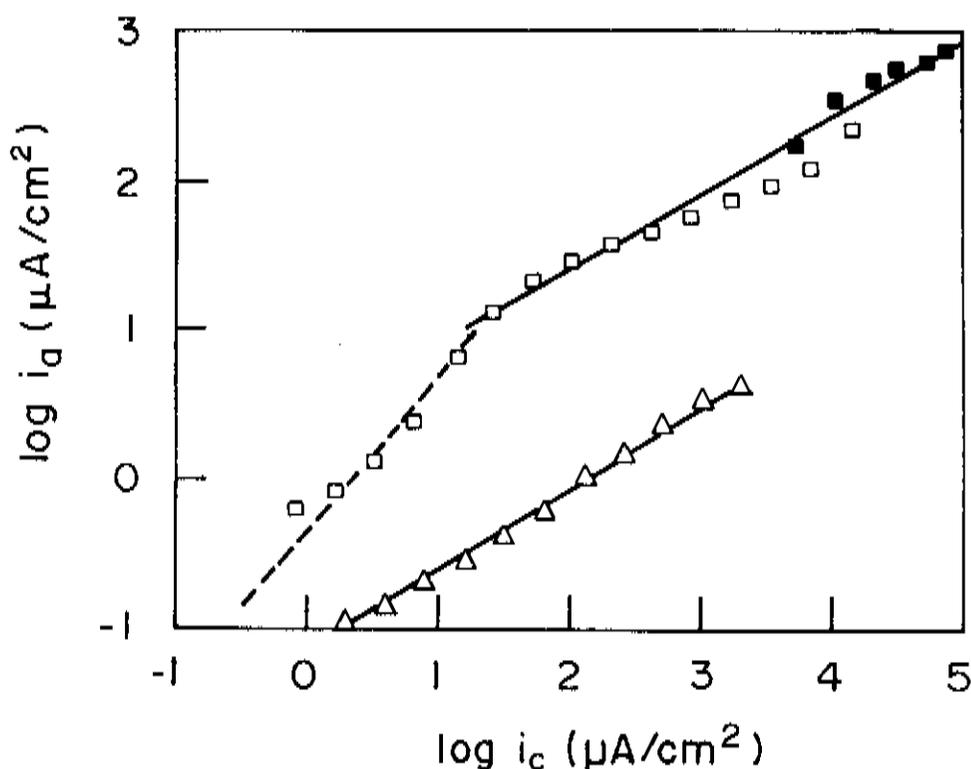


Fig.IV.8: Densidade de corrente anódica vs. densidade de corrente catódica em representação duplo-logarítmica para amostras de Ni.  $\Delta$ : microcristalina de  $10\mu m$ ,  $\square$ : nanocristalina de  $5\mu m$  na solução tampão de borato ( $pH=7$ ),  $\blacksquare$ : ídem anterior na solução ácida ( $pH=1,5$ ).

A partir dos transientes e utilizando a metodologia descrita no cap.III, foram calculados os *coeficientes de difusão* do hidrogênio nas folhas de Ni. Na tab.IV.3 são apresentados os coeficientes de difusão a 25° C em função da corrente catódica para amostras de 10µm recozidas.

Tabela IV.3: Coeficientes de difusão do hidrogênio em função da corrente catódica para amostras de Ni microcristalinas recozidas.

$i_c$ ( $\mu A/cm^2$ )	1,2	2,4	5,0	20	40	160	640	2560
$D$ ( $10^{-10}cm^2/s$ )	2,1	5,0	4,7	4,7	5,1	5,5	5,2	5,6

Com excessão do primeiro valor, todos os demais situam-se em torno de  $5,0 \cdot 10^{-10}cm^2/s$ , valor também representativo para as amostras recozidas de maior e menor espessura utilizadas no trabalho. A dependência em relação à temperatura do coeficiente de difusão nas amostras recozidas é apresentada na curva da fig.IV.9, um gráfico tipo *Arrhenius*. Desta curva determina-se/46/ a energia de ativação para o processo de difusão, conforme exposto no final cap.III. O valor obtido para amostras recozidas foi de 40,5kJ/mol e um  $D_0$  médio de  $6,6 \cdot 10^{-8}cm^2/s$  (veja também tab.IV.5).

Na tab.IV.4 são apresentados os valores do coeficiente de difusão a 25° C do hidrogênio nas folhas de Ni nanocristalino em função da corrente catódica. Aqui nota-se uma grande diferença em relação às amostras recozidas: o coeficiente de difusão apresenta uma dependência com a corrente catódica. Começando para pequenas correntes com valores comparáveis aos do Ni recozido, cresce até atingir valores superiores em 2 ordens de grandeza, em torno portanto de  $1,6 \cdot 10^{-8}cm^2/s$ .

Tabela IV.4: Corrente anódica e coeficientes de difusão do hidrogênio em amostras de Ni nanocristalinas de 5µm em função da corrente catódica.

$i_c$ ( $\mu A/cm^2$ )	20	80	160	640	1280	2560	5120	10240
$i_a$ ( $\mu A/cm^2$ )	6,6	22	30	50	60	78	120	160
$D$ ( $10^{-9}cm^2/s$ )	0,19	4,4	6,1	9,9	10,6	12,4	18,0	16,5

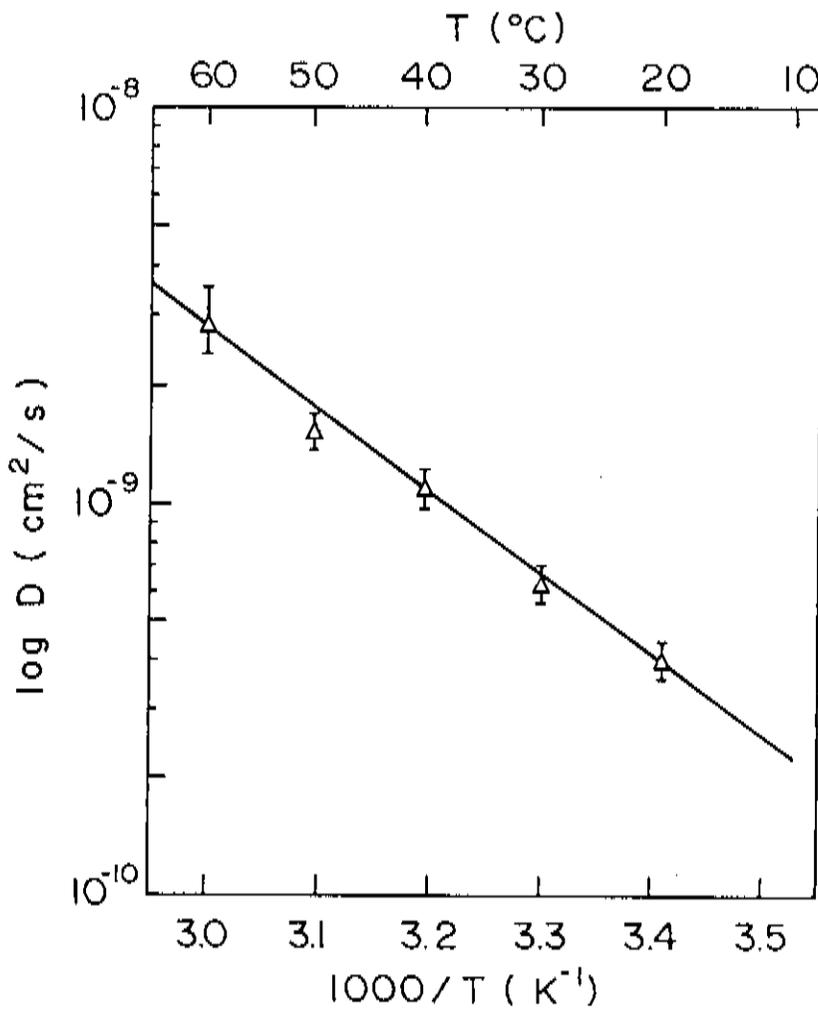


Fig.IV.9: Gráfico tipo *Arrhenius* para o coeficiente de difusão do H em amostras de Ni microcristalinas recozidas. A energia de ativação obtida é 40,5kJ/mol.

A curva de *Arrhenius* para as amostras nanocristalinas está apresentada na fig.IV.10. Da mesma forma que anteriormente o valor agora obtido para a energia de ativação da difusão é de 19kJ/Mol com  $D_0=3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para correntes catódicas de 2mA/cm<sup>2</sup>, e para correntes catódicas de 5mA/cm<sup>2</sup> e de 12kJ/Mol com  $D_0=3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (veja tab.IV.5).

Tabela IV.5: Coeficientes de difusão e correspondentes energias de ativação e pré-fatores para amostras de Ni.

tipo de amostra	$D (10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	$Q (\text{kJ/mol})$	$D_0 (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$
microcristalina	5,5	40,5	660
nanocristalina*	124	19	3,4

\* valores para  $i_c = 2 \text{ mA/cm}^2$

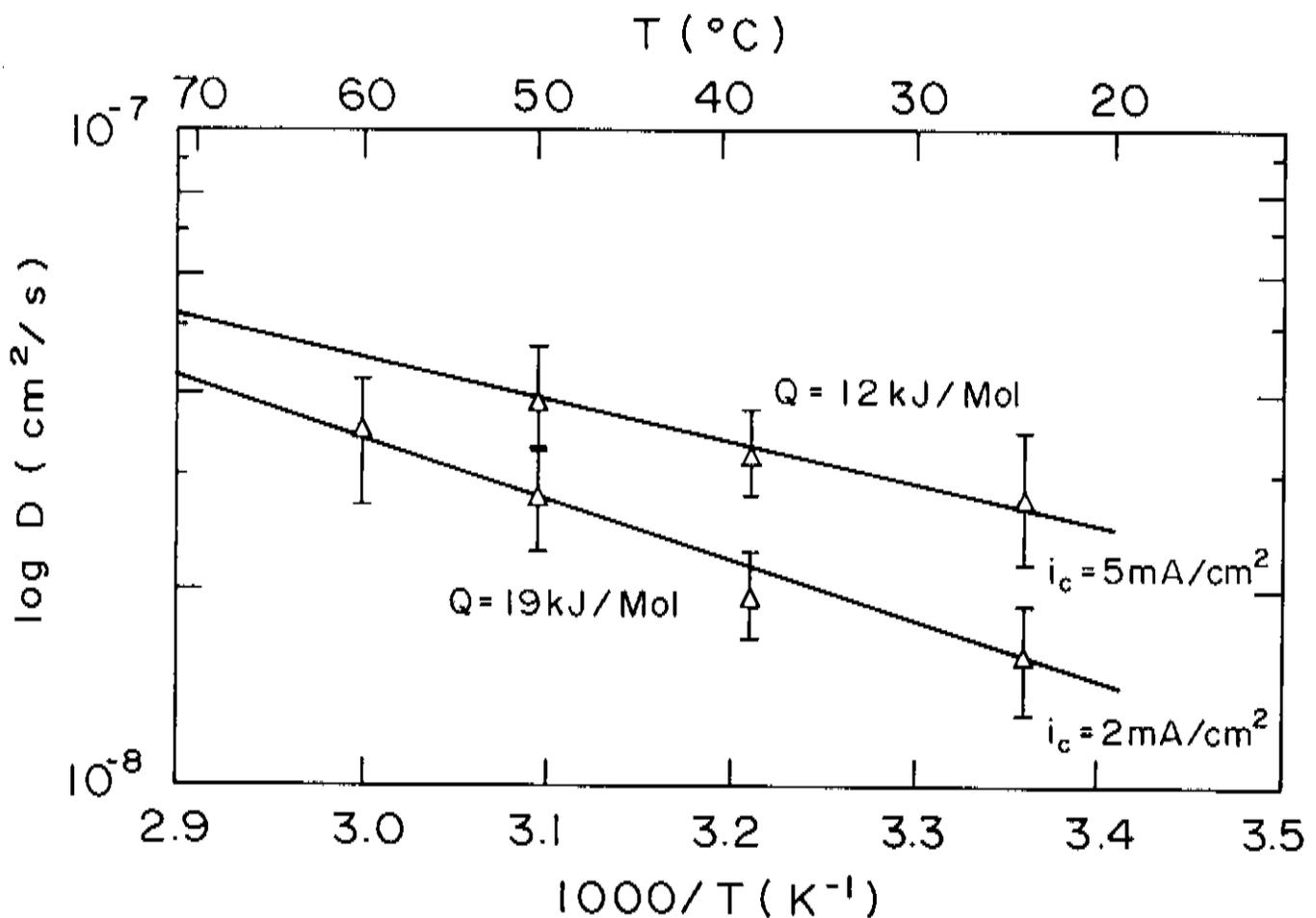


Fig.IV.10: Gráfico tipo *Arrhenius* para o coeficiente de difusão do H em amostras de Ni nanocristalinas. A energia de ativação obtida depende da corrente catódica.

#### IV.2.2- Permeação com Formação de Hidreto

Para correntes catódicas moderadas e altas, maiores que  $5\text{mA/cm}^2$ , a corrente anódica não mais se estabiliza após o período transiente existente no início da permeação (ou após aumento da corrente catódica). Ao contrário ela aumenta lentamente (muitas vezes durante mais de um dia) de 3 a 5 vezes, para após permanecer constante ou declinar de novo lentamente. Na fig.IV.11(a) é apresentada uma curva típica da corrente anódica e do potencial catódico contra o tempo para uma amostra de  $18\mu\text{m}$  recozida, na solução de ácido sulfúrico e sulfato de sódio ( $\text{pH}=1,5$ ), para diversos valores de corrente catódica. Na fig.IV.11(b) o mesmo que a anterior para uma amostra nanocristalina de  $5\mu\text{m}$ .

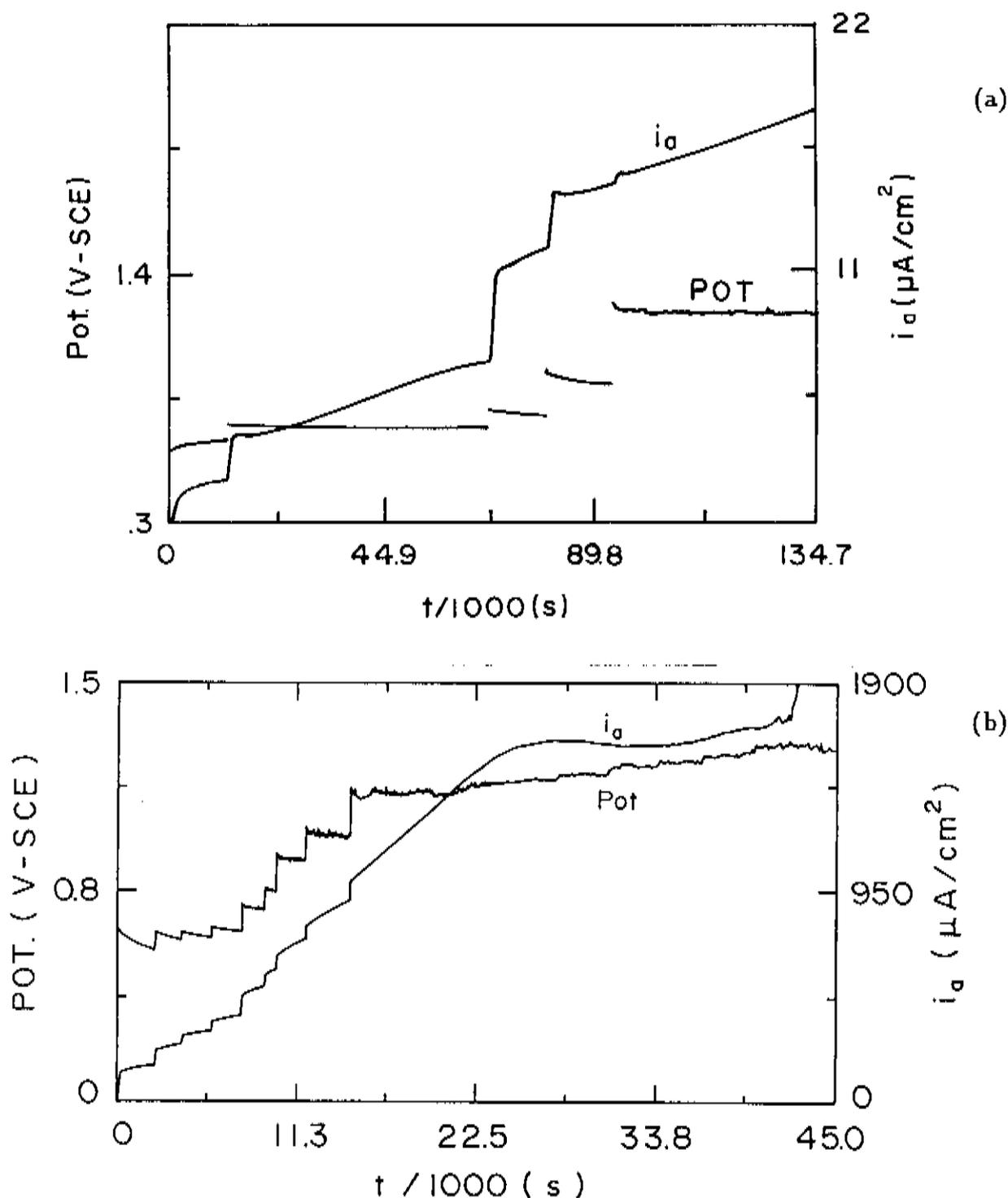


Fig.IV.11: Potencial catódico e densidade de corrente anódica contra o tempo, a  $25^\circ\text{C}$  na solução ácida, para as amostras de Ni. (a): microcristalina recozida de  $18\mu\text{m}$ , com os seguintes valores crescentes de densidade de corrente catódica em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 2, 5, 10, 30, 200; (b): nanocristalina de  $5\mu\text{m}$ , com os seguintes valores crescentes de densidade corrente catódica em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100.

Na fig.IV.12 tomou-se uma parte da curva da fig.IV.11(a), correspondente à densidade de corrente catódica de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ , onde se pode ver claramente o transiente da corrente anódica correspondente.

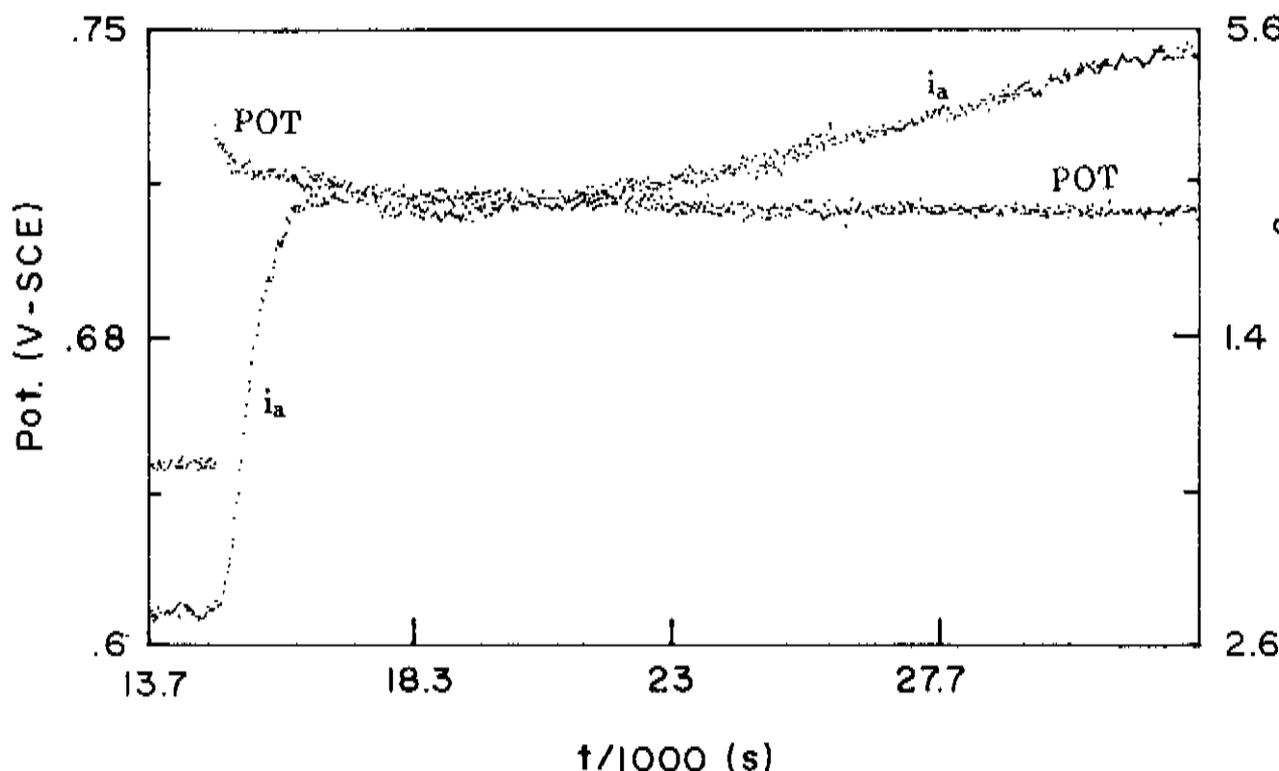


Fig.IV.12: Parte da curva na fig.IV.11(a), para a densidade de corrente catódica de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ .

O valor do potencial catódico ao longo do tempo, apresentado na fig.IV.11 e IV.12 após uma subida instantânea, ao se ligar a corrente catódica, deriva continuamente na direção de valores mais positivos, de início rapidamente, diminuindo sempre a taxa de variação, tendendo a uma estabilização para tempos muito grandes, sendo que em alguns casos volta a se deslocar para valores um pouco mais negativos antes de se estabilizar.

Os comportamentos da corrente anódica e do potencial catódico visto na fig.IV.11 e IV.12 são também qualitativamente representativos para as amostras de outras espessuras e estado cristalino, mudando naturalmente o intervalo no qual ocorre o transiente e o tempo do processo completo. Quanto maior o coeficiente de difusão e menor a espessura, menores serão o intervalo do transiente e o tempo do processo completo.

Ao final de longos períodos de polarização a correntes catódicas da ordem de  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , várias amostras apresentavam trincas microscópicas e até macroscópicas, que se estendiam através de toda sua espessura. Em consequência disto, ocorria uma interligação entre os lados anódicos e catódicos da célula, obrigando a se interromper a medida em curso. Após a retirada da amostra da célula, ela era imersa em água bi–destilada, quando então sua superfície do lado catódico se cobria de bolhas que evoluíam, num processo que durava minutos (até  $20\text{min.}$ ). Nas amostras de maior espessura ( $18$  ou  $50\mu\text{m}$ ) notou–se que ocorreu um aumento significativo das trincas com o decorrer do tempo, após sua retirada da célula. Na fig.IV.13 é apresentada a foto feita com elétrons secundários de uma amostra de  $18\mu\text{m}$  recosida.

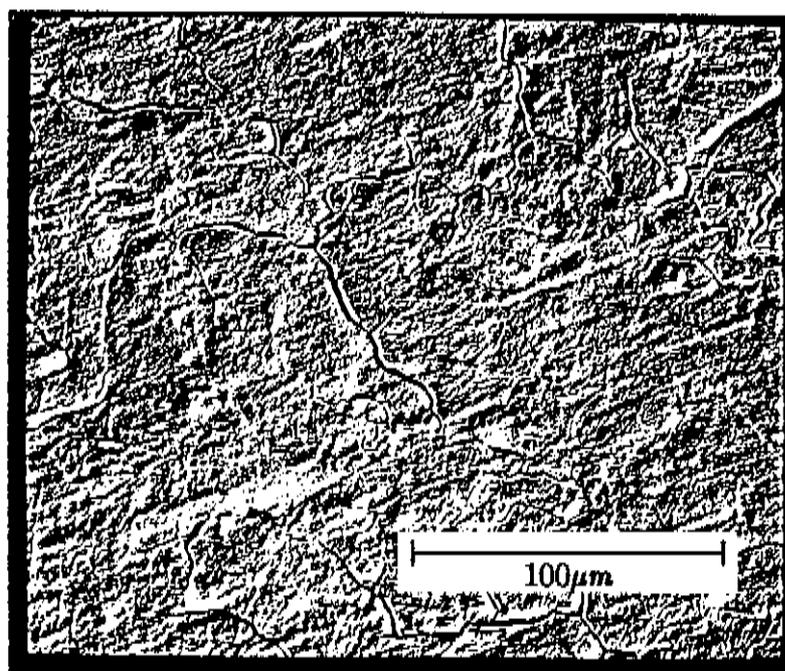


Fig.IV.13: Foto da imagem feita com elétrons secundários da superfície catódica de uma amostra de Ni microcristalina recozida de  $18\mu\text{m}$ , após carregamento catódico

No entanto algumas amostras, a maioria das nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$ , se apresentavam "inchadas", convexas do lado catódico, e não apresentavam trincas que se estendessem através da amostra. Após sua retirada da célula tinham um comportamento similar às anteriores, com uma característica mais: perdia o "inchaço" quando parava a evolução das bolhas. Na fig.IV.14 estão duas imagens de uma amostra nanocristalinas produzidas por elétrons secundários no equipamento AUGER. A imagem na fig.IV.14(a) é da amostra antes do carregamento e na IV.14(b) após o carregamento.

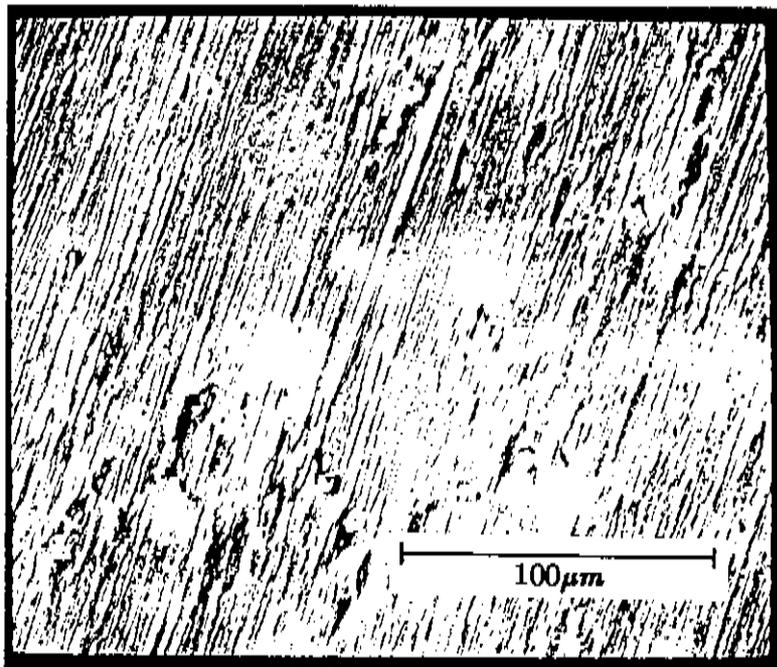


Fig.IV.14: Fotos de imagens feitas com elétrons secundários da superfície de uma amostra de Ni nanocristalina de  $5\mu m$ , (a): antes do carregamento, (b): mesma superfície após ter sido submetida à polarização catódica.

Pode-se notar que a amostra após a medida apresenta uma aparência de ter sofrido

um tensionamento bastante forte, inclusive com o desaparecimento parcial do relevo<sup>Ⓜ</sup> da superfície catódica da amostra existente antes do experimento.

A fim de determinar a influência da temperatura no processo de permeação/hidretação, polarizou-se 5 amostras de Ni nanocristalino com uma corrente catódica fixa de  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , cada uma a temperaturas diferentes: 25, 35, 41, 50 e  $60^\circ\text{C}$ . Na fig.IV.15 são apresentadas as curvas da corrente anódica contra o tempo para cada temperatura.

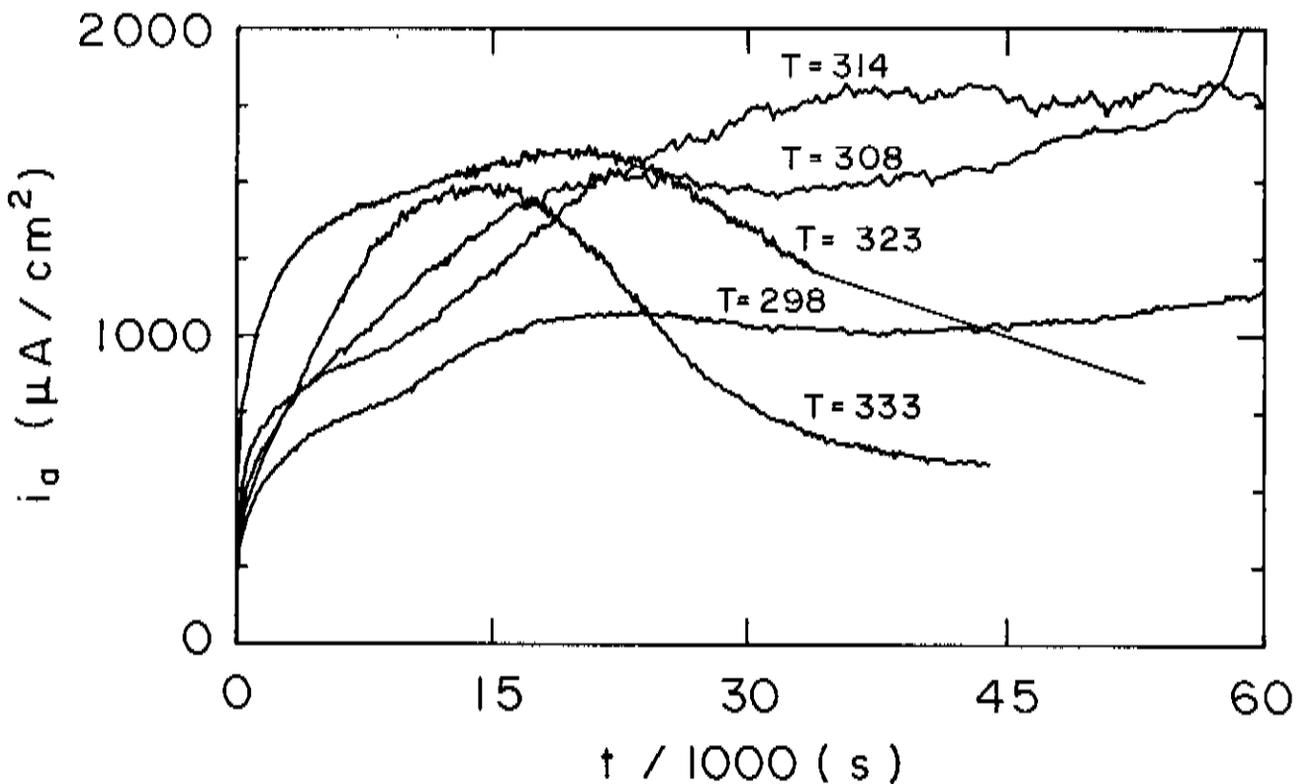


Fig.IV.15: Curvas de permeação,  $i_a$  vs.  $t$ , para amostras de Ni nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$  com densidades de corrente catódica de  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  na solução ácida ( $\text{pH}=1,5$ ) a diversos valores absolutos de temperatura.

A forma geral das curvas encaixa-se no padrão apresentado na fig.IV.12, para as 3 curvas com temperaturas mais baixas. Além disso, com exceção da curva para  $333\text{K}$ , a corrente anódica subiu conforme subiu a temperatura, na primeira parte das mesmas, i.e., até decorrida aproximadamente a primeira hora. Os valores estacionários das correntes

<sup>Ⓜ</sup> Trata-se das protuberâncias e depressões que permanecem na folha de Ni no lado que fica em contato com o substrato.

anódicas, que ocorreram para  $t \approx 22500s$ , no entanto, apresentam entre si uma relação diferente. Para as permeações nas 3 temperaturas mais baixas (298K, 308K e 314K), vale a mesma relação acima exposta. Para a temperatura de 323K, após uma rápida subida inicial, a corrente anódica praticamente estabilizou-se (para  $t \approx 7500s$ ), iniciando a seguir uma queda para um valor de tempo aproximadamente igual ao tempo de estabilização das 3 permeações com temperaturas inferiores. À temperatura de 333K, tanto o valor máximo foi o menor, quanto ocorreu uma queda da corrente anódica após o seu máximo, ocorrida ainda mais cedo que a 323K. Quedas rápidas da corrente anódica, como as detetadas por Romal e Morgan/13/, não ocorreram, a não ser em casos onde a análise superficial demonstrou uma forte contaminação na superfície catódica.

#### IV.3- Análise da Superfície das Amostras

Após cada medida as amostras tinham suas superfícies analisadas por espectrometria AUGER, assim como fotografava-se a imagem da área analisada obtida por emissão de elétrons secundários. Esta análise tinha importância quando eram utilizadas médias e altas densidades de corrente catódica. Para pequenas correntes o nível de contaminação era desprezível. Na fig.IV.16 é apresentado um diagrama típico da face catódica de uma amostra já utilizada na permeação de hidrogênio.

Na maioria das análises o grau de contaminação da superfície encontrado foi muito pequeno, sendo os principais contaminantes:

- **oxigênio**, provavelmente uma camada formada na transferência da amostra para o equipamento de análise, uma vez que admite-se o desaparecimento, com a polarização catódica, do filme de óxido natural que recobre as amostras;
- **carbono e nitrogênio**, que tem a mesma origem do oxigênio;
- **cobre**, provavelmente ainda resíduos não retirados na pré-eletrólise;
- **platina**, originada do contra-eletrodo;
- eventualmente **sódio**, provavelmente resíduos de solução ( $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ ) nas trincas formadas na superfície, os quais não saíram quando da lavagem com água bidestilada após a medida.

Não foi realizada análise quantitativa das impurezas para todas as amostras. No entanto foram realizados alguns mapeamentos de impurezas específicas para algumas

amostras, assim como perfis de profundidade.

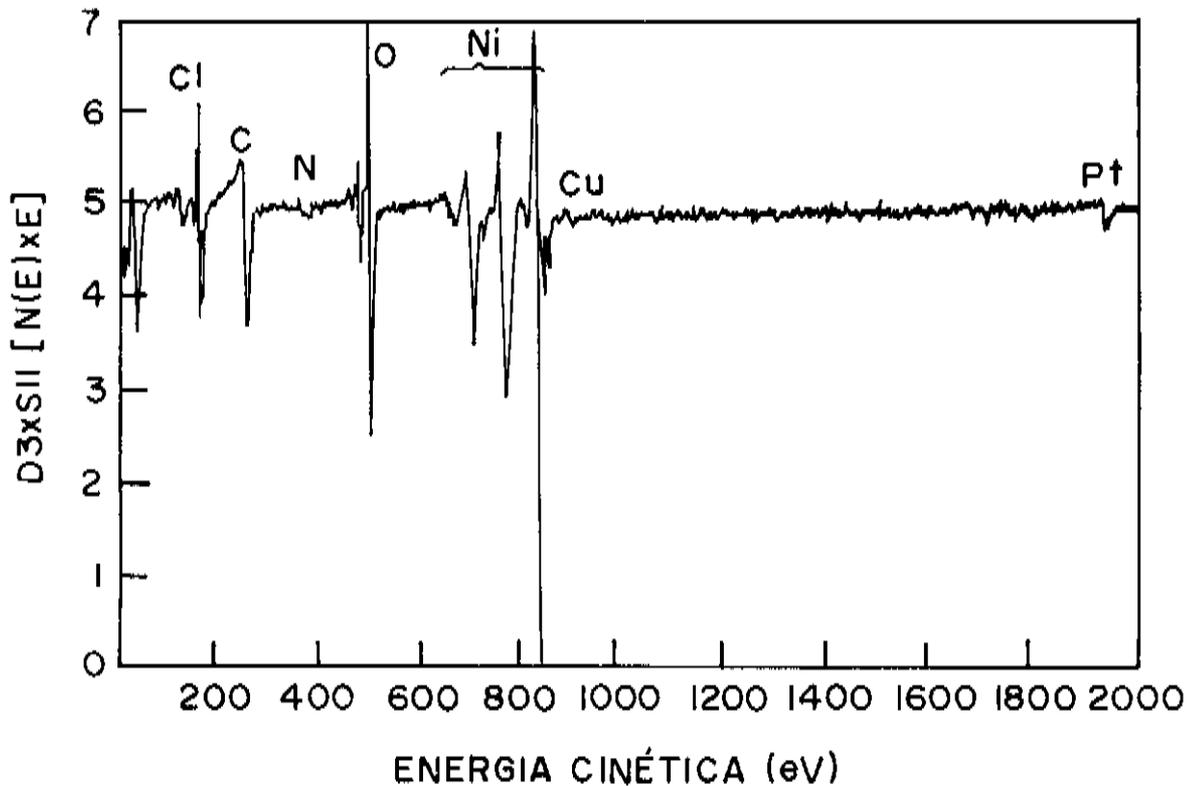


Fig.IV.16: Análise AES típica para a superfície da amostra polarizada catodicamente após a medida na solução ácida ( $pH=1,5$ ).

A análise do mapeamento da  $Pt$ , comparando-se com o do oxigênio, mostrou que houve uma deposição em alguns poucos locais de pequenas partículas de  $Pt$ , permanecendo livre a maioria da superfície, ao contrário do oxigênio que se distribui de maneira praticamente homogênea por toda superfície. Nos mapeamentos de outros metais notou-se que a deposição dos mesmos seguia a forma acima descrita para a  $Pt$ .

Na análise do perfil de profundidade deve-se ter em conta que a superfície não foi preparada metalograficamente, apresentando, como já foi dito antes, um relevo tipo "montanhas" e "vales" paralelos no seu lado catódico. Isso pode levar a erros de interpretação, uma vez que o bombardeamento iônico atinge primeiro os pontos elevados ("montanhas"), que devem ser desbastados, sendo que até que isso se passe o detector AUGER continua a receber sinais do "fundo dos vales" misturados aos sinais provenientes das superfícies já desbastadas. Ao lado disso existem as trincas na superfície, que podem ser

considerados também como "vales estreitos". Assim, admite-se que enquanto existirem sinais de oxigênio, ainda não se chegou ao "fundo dos vales". Com essa hipótese vê-se que não ocorreram mudanças químicas no volume do metal, apenas a deposição em alguns casos de impurezas na superfície.

Os resultados das análise de superfície do lado anódico mostraram-se quase constantes, sendo encontrado somente o ferro em pequenas quantidades, como impureza proveniente da solução, além dos sempre presentes nitrogênio, oxigênio e carbono. Em algumas amostras notou-se também a presença de sódio (a solução do lado anódico da célula era  $NaOH$ ). Na fig.IV.17 vê-se um diagrama AUGER da face anódica de uma amostra já utilizada, onde se pode ver os picos do  $Fe$ .

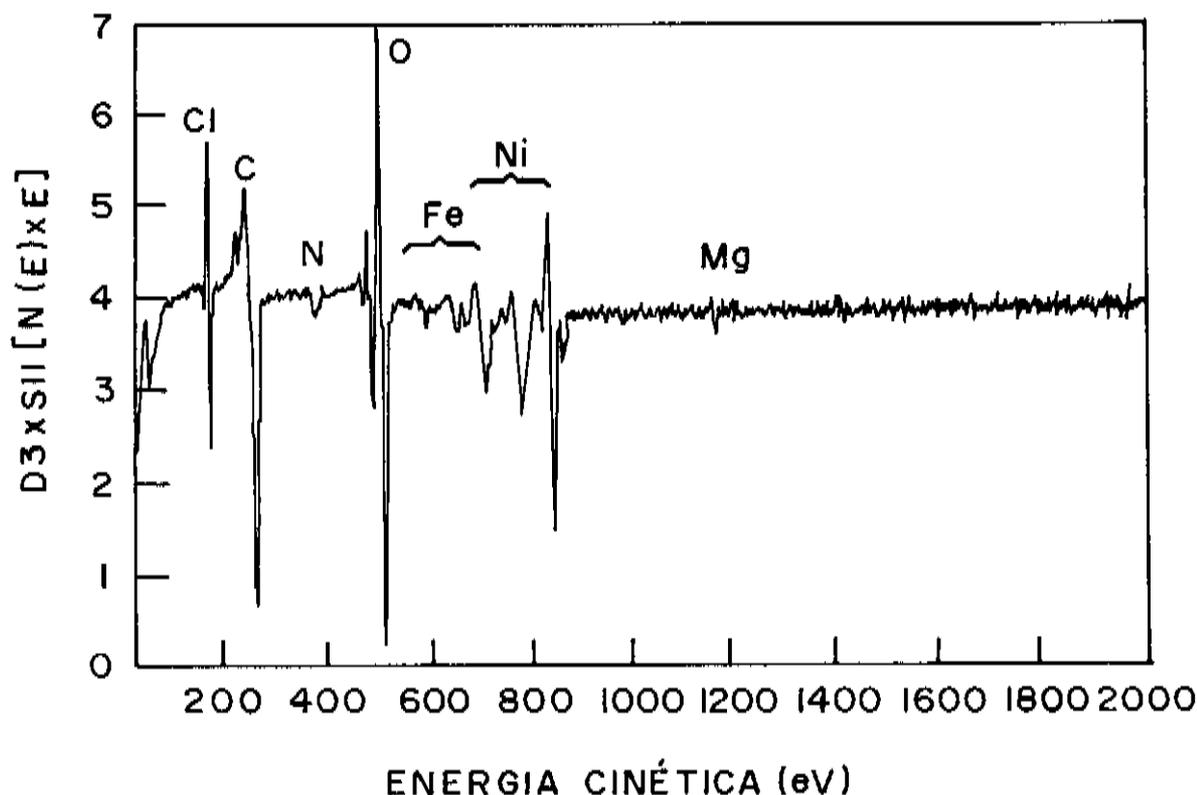


Fig.IV.17: Análise AES típica para a superfície da amostra polarizada anodicamente após a medida na solução de  $0,1M-NaOH$ .

Para se demonstrar a importância das impurezas do eletrólito no lado catódico da célula, esperou-se que a corrente anódica chegasse a seu estado estacionário adicionando-se então à solução ( $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ ) cerca de  $10ppm$  de sulfato de zinco na forma de solução

aquosa. O resultado pode ser visto na fig.IV.18.

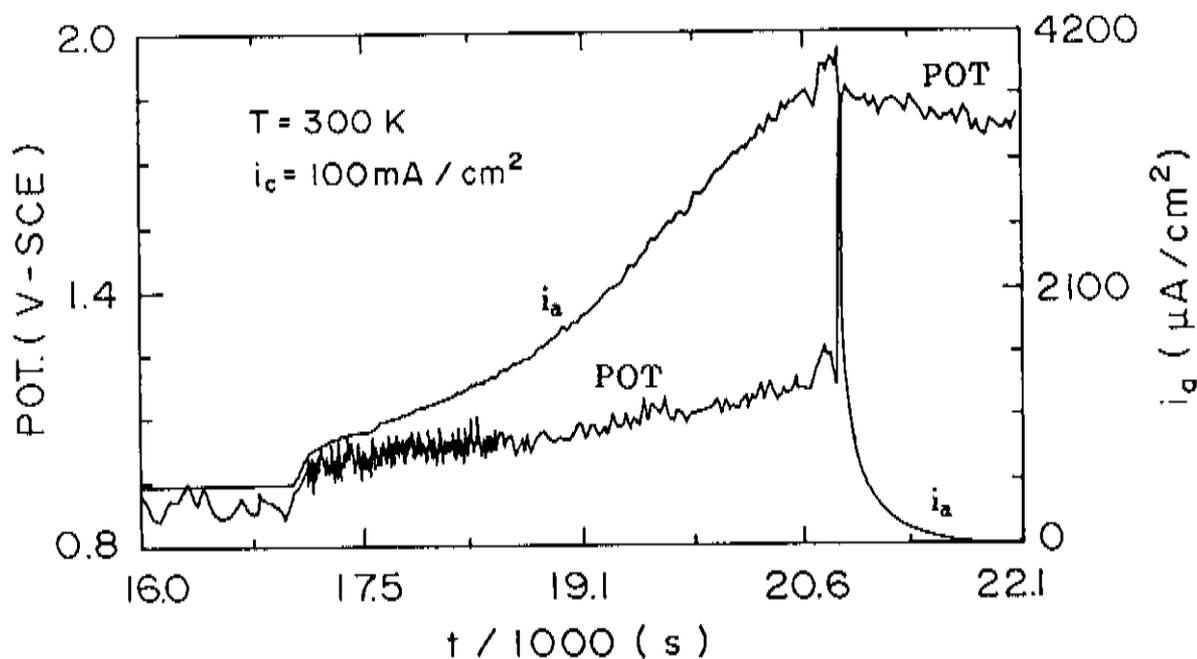


Fig.IV.18: Potencial catódico e densidade de corrente anódica antes e depois da adição de íons de Zn à solução do lado catódico.

Vê-se na figura anterior uma subida muito forte da corrente anódica, praticamente no mesmo instante da adição do Zn. A corrente anódica cresce até atingir um valor cerca de 8 vezes maior que o valor do estado estacionário anterior. Paralelamente a esse crescimento, aumenta também o potencial catódico, o qual, finalmente a cerca de 21.000s, sobe subitamente, no mesmo instante em que há uma queda também abrupta da corrente anódica.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na discussão dos resultados utiliza-se a mesma divisão de assuntos do cap.IV, ou seja, primeiro discute-se as curvas de polarização catódica, seguidas pela permeação sem e com formação de hidreto. É proposto um modelo fenomenológico para o processo de hidretação.

Também como no cap.IV as diferenças marcantes são entre as amostras microcristalinas e as nanocristalinas, o que reduz, na maioria dos casos, a distinção de amostras somente a estes dois tipos.

### V.1- Polarização Catódica

As curvas de polarização catódica apresentadas no cap.IV podem ser analisadas sob dois aspectos fundamentais: a *tangente de Tafel* e a forma em si da curva.

As curvas são lineares para uma larga faixa de corrente conforme as figs.IV.1, IV.2 e IV.3, sendo que os valores apresentados no cap.IV para a *tangente de Tafel*, para as amostras mono e microcristalinas (tanto as recozidas quanto as laminadas à frio),  $120\text{mV/dec.}$ , são semelhantes à trabalhos anteriores/16,18,40,47,48/. Para as amostras nanocristalinas, obteve-se também o mesmo valor de  $120\text{mV/dec.}$  Uma diferença marcante entre as curvas de polarização catódica das amostras micro e nanocristalinas é a *anomalia* para baixas correntes catódicas ( $<10\mu\text{A/cm}^2$ ), ocorrendo uma queda significativa,  $-0,5\text{V}$ , do sobrepotencial, mantendo-se no entanto o mesmo valor da *tangente de Tafel* (fig.IV.3). Deve-se notar também que o potencial para as amostras nanocristalinas é nitidamente inferior ao das microcristalinas.

A linearidade da curva  $\eta$  vs.  $\log i_c$  para diversas décadas de corrente, o valor obtido para a *tangente de Tafel* juntamente com a inclinação da reta traçada sobre a curva  $\log i_a$  vs.  $\log i_c$ , discutida no próximo item, confirmam o mecanismo de *Volmer-Tafel* como o predominante no processo de evolução do hidrogênio para correntes superiores à  $10\mu\text{A/cm}^2$  e

inferiores  $\theta$  à  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ , nas condições aqui empregadas. É importante notar que em comparação com os trabalhos anteriores/16,19,41/, confirmou-se este mecanismo para uma faixa de corrente significativamente maior para o Ni microcristalino, assim como pela primeira vez confirma-se este mecanismo também para Ni nanocristalino.

O valor da *tangente de Tafel* acima – bem como o valor encontrado para  $\partial \log(i_a)/\partial \log(i_c)$ , discutido mais à frente – indica que a etapa limitadora do processo de evolução de hidrogênio, tanto em solução tampão de borato ( $\text{pH}=7$ ) quanto em ácido sulfúrico ( $\text{pH}=1.5$ ), é a etapa de *descarregamento protônico*, de acordo com o exposto no cap.II e nas referências/11,16,18,41/. Outra indicação disto é a manutenção do mesmo valor da *tangente de Tafel* para amostras nanocristalinas, mesmo na faixa de densidade de corrente onde ocorre a discutida *anomalia*. Como foi dito acima, naquela faixa a reação de absorção não pode ser desprezada frente à de recombinação (Tafel), e apesar da maior absorção diminuir o recobrimento com H da superfície,  $\theta$ , e portanto dificultar a etapa de recombinação química, a *tangente de Tafel* permanece a mesma, indicando a manutenção da mesma etapa limitadora.

Como se viu na fig.IV.3 (cap.IV), a curva de polarização catódica das amostras nanocristalinas, em solução tampão de borato ( $\text{pH}=7$ ), apresenta uma *anomalia*. Para correntes catódicas menores que  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  há um desvio da reta obtida para valores de correntes maiores, apesar da *tangente de Tafel* permanecer com mesmo valor (se não levamos em consideração a transição entre as duas retas). A *anomalia* é uma decorrência, como se verá com maior clareza à frente, de uma grande penetração inicial de hidrogênio que ocorre nas amostras nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$ . Tal fato não permite mais que se despreze a reação em (II.3), a penetração do hidrogênio, frente a em (II.2), a reação de Tafel, como se faz tradicional e corretamente para amostras microcristalinas dentro da precisão das técnicas normalmente empregadas. Devido a este fenômeno, a grande penetração inicial, ocorre também um menor recobrimento da superfície pelo hidrogênio, o que esclarece os valores menores do potencial.

Quanto à *forma em si* das curvas, vale a pena comentar, além da já acima discutida *anomalia*, a perda de linearidade para correntes catódicas muito grandes e a diferença das curvas quando se realizava as medidas no sentido de correntes crescentes ou decrescentes

---

⊕ Correntes superiores a este valor induzem à formação de hidreto na superfície, alterando então os parâmetros acima referidos.

com amostras pré-polarizadas ou medidas realizadas lentamente (levando-se de 1,5 a 2min. por ponto).

Segundo Dinkelacker/49/ o potencial na reação de evolução de hidrogênio é a soma de vários fatores conforme a equação abaixo:

$$\Delta U = EN(p_g) + \eta(i_c) + \Delta U_{ohm}(i_c) \quad (v.1)$$

onde  $\Delta U$  é o potencial total do eletrodo,  $EN(p_g)$  o potencial de Nernst,  $\eta(i_c)$  o sobrepotencial eletroquímico e  $\Delta U_{ohm}(i_c)$  a correção da resistência ôhmica entre o capilar de Lugin e a amostra<sup>9</sup>. O terceiro componente do potencial total, o fator de resistência ôhmica, é o causador dos desvios da linearidade nas curvas  $\eta$  vs.  $\log i_c$  para grandes correntes/49/. E mesmo que se faça a correção tradicional da queda ôhmica entre o eletrodo e o capilar de Lugin ainda restará a influência das bolhas presas à superfície do eletrodo que alteram significativamente o sobrepotencial total a altas correntes. Na fig.V.1 reproduz-se um gráfico de Dinkelacker/49/ onde se diferenciam os componentes do sobrepotencial da reação de evolução de H.

Assim a perda de linearidade das curvas de polarização catódica para altas  $i_c$  em amostras microcristalinas pré-polarizadas deve ser atribuída à resistência ôhmica.

A diferença, que foi encontrada entre as curvas para amostras pré-polarizadas medidas com valores crescentes de corrente e as com valores decrescentes (ver fig.IV.3), também foi encontrada em trabalhos anteriores/11,14,40/. Como não se detetou no presente trabalho ocorrência de corrosão nas amostras medidas, a não ser com as amostras nanocristalinas na solução de  $pH = 1,5$ , a diferença não pode ser atribuída a esse motivo, como o fazem Bélanger e Vijn/40/ no estudo de ligas de Ni-Sn. Conway e colaboradores/11/ também notaram diferenças no potencial medido para correntes crescentes ou decrescentes, as quais foram atribuídas à formação/dessorção de uma camada de hidretos na superfície das amostras de Ni.

A explicação de Conway parece mais de acordo com o que se mediu neste trabalho de tese, principalmente se, como aqui realizado, o eletrodo é polarizado catodicamente a altas

<sup>9</sup> A correção  $\Delta U_{ohm}(i_c)$  deve-se por sua vez à soma de dois fatores/49/: a queda ôhmica devido às bolhas que se formam na superfície do eletrodo e a queda ôhmica devido a resistência da solução livre de bolhas entre capilar de Lugin e o eletrodo.

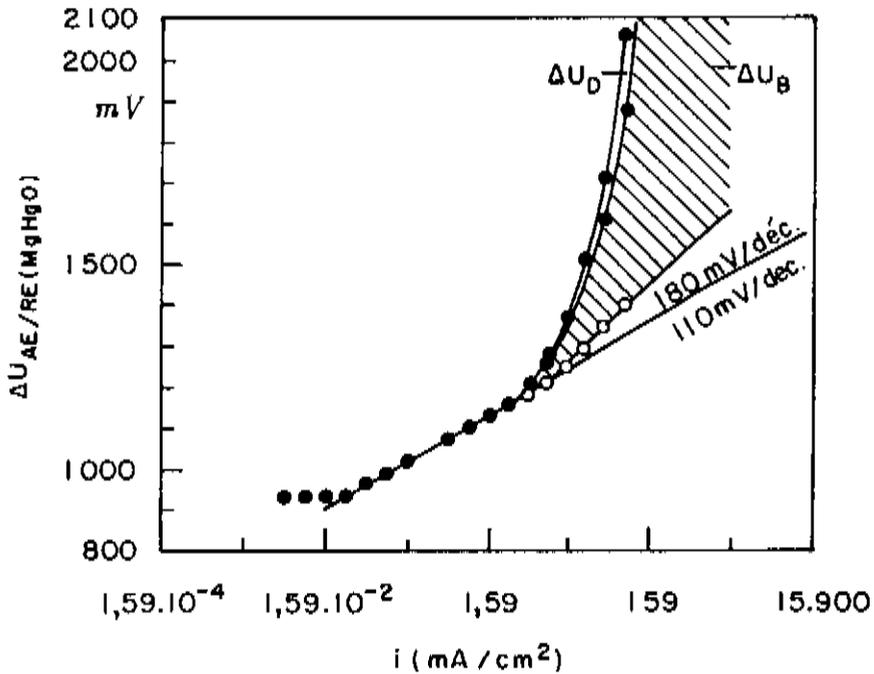


Fig.V.1: Curvas  $\eta$  vs.  $\log(i_c)$  onde se decompõe o sobrepotencial em seus componentes, segundo Dinckelacher/49/.  $\Delta U_D$ : devido à queda ôhmica no eletrólito,  $\Delta U_B$ : devido à resistência provocada pelas bolhas na superfície do eletrodo.

correntes por tempos maiores que os empregados por eles. Nota-se então não só um deslocamento da curva mas também uma mudança na sua inclinação e conseqüentemente na densidade de corrente de troca de equilíbrio, como ocorreu no trabalho de Makrides/16/ e principalmente no de Baranowisk e Szklarska-Smialowska/14/. Essas mudanças indicam que ocorre uma transformação da superfície catodicamente polarizada.

As tentativas de determinação da *tangente de Tafel* e da densidade de corrente de troca para amostras pré-polarizadas a altas correntes catódicas não foram bem sucedidas, devido à baixa reprodutibilidade das curvas de polarização catódica. Entretanto pode-se afirmar que as *tangentes de Tafel* na maioria das vezes apresentam valores menores (entre 100 e 120 mV/dec.) que as das amostras sem pré-polarização (120 mV/dec.), para faixas de correntes médias e baixas♥, e são semelhantes aos apresentados em /14/ (ver fig.V.2),

♥ Provavelmente, de acordo com Baranowski/14/, o eletrodo deve apresentar somente a fase alfa ou uma mistura da fase alfa com a beta.

indicando ou o surgimento de um caminho alternativo para a reação ou uma modificação da energia de adsorção do hidrogênio. Se a baixa reprodutibilidade se deve ao crescimento irregular da camada de hidretos ou a impurezas depositadas na superfície é algo a ser investigado.

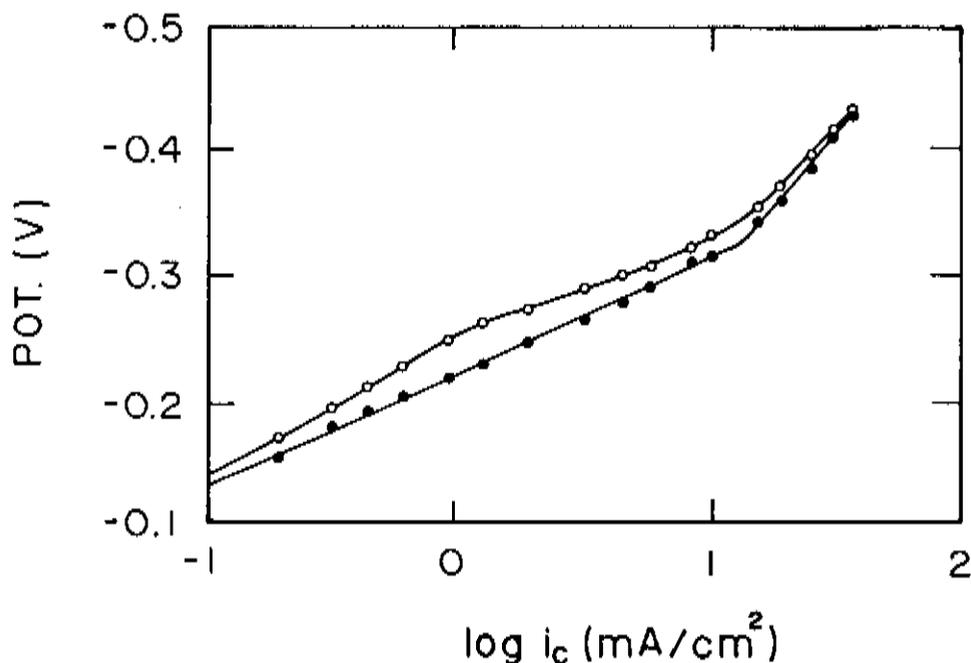


Fig.V.2: Curvas de polarização catódica traçadas para correntes crescentes e decrescentes em amostra de Ni pré-polarizada/14/. Valores de potencial referidos ao NIIE.

Uma das proposições deste trabalho foi determinar as influências dos defeitos na estrutura cristalina de um eletrodo de Ni sobre as reações que ocorrem durante a polarização catódica. No que se refere à *tangente de Tafel*, um dos parâmetros cinéticos considerados importantes, não foi possível medir diferenças entre as amostras **mono** e as **microcristalinas** (**recozidas** e **laminadas** à frio), dentro da sensibilidade das técnicas empregadas neste trabalho. Já quando se compara as **microcristalinas** e as **nanocristalinas** percebe-se a existência de um deslocamento da curva de polarização catódica como um todo no sentido de menores sobrepotenciais, bem como a existência da já citada *anomalia*.

Angely e colaboradores/50,51,52/ mostram a existência de diferenças para o Ni,

quando se tem estruturas cristalinas diversas. Nas três publicações acima, preparou-se amostras muito finas ( $1\mu m$ ) utilizando-se técnicas de evaporação em alto vácuo, visando-se a produção de superfícies com diferentes estruturas. Os resultados são apresentados em função das estruturas da superfície, não se discutindo, apesar de se admitir sua ocorrência, a penetração do hidrogênio e as consequentes modificações no volume do metal.

Sempre tomando em consideração somente a superfície, não foram encontradas diferenças entre Ni maciço com a superfície estruturada e a superfície de um corte, considerada desestruturada. As diferenças existiram somente quando esta desestruturação atingiu graus muito elevados (como p.ex. em amostras condensadas a  $100^\circ C$ ). Foram encontradas diferenças de até  $100mV$  no sobrepotencial para a mesma corrente catódica ( $1mA/cm^2$ ), sendo que a *tangente de Tafel* permaneceu constante para todas as amostras por eles testadas.

Como na pesquisa de Angely e colaboradores acima citada, neste trabalho de tese só foi possível detectar diferenças significativas entre as amostras microcristalinas e as nanocristalinas. Quando se compara quantidade de contornos de grão das amostras vê-se claramente o porque dos resultados/37/:

monocristalinas: nenhum contorno de grão

microcristalinas recozidas e laminadas à frio:  $10^{-4}\%$  vol.

nanocristalinas: 20% vol.

Assim percebe-se que as imperfeições, sejam elas defeitos de rede ou contornos de grão, só se tornam significativas na interação entre o hidrogênio e o Ni quando atingem valores relativos também significativos.

## V.2- Permeação sem Hidretação e Coeficientes de Difusão

Os resultados das permeações, com correntes catódicas menores que  $5mA/cm^2$  para as amostras microcristalinas recozidas, não mostraram qualquer anomalia em relação a trabalhos anteriores. Na tab. V.1 compara-se o valor médio obtido para o coeficiente de difusão do H e sua energia de ativação com os valores da literatura/43,46,53,/.

Tabela V.1: Comparação entre os valores do coeficiente de difusão e energia de ativação determinados neste trabalho e valores da literatura para amostras recozidas: a- presente trabalho, b- /21/, c- /46/, d- /53/. Coeficientes de difusão,  $D$ , em  $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$  e energias de ativação,  $Q$ , em  $\text{kJ}/\text{mol}$ .

ref.	a	b	c	d
$D$	5	7,8	4,02	5
$Q$	40,5	41	39,3	40,8

Vê-se que os valores apresentados na tab.IV.3 encontram-se, com exceção do primeiro valor, dentro da média dos trabalhos apresentados. A energia de ativação determinada, de  $40,5 \text{kJ}/\text{mol}$ , tem um valor que é muito próximo à média dos trabalhos anteriores/21,46,53/. Isto indica que a metodologia empregada, tanto para as medidas propriamente ditas quanto para os cálculos do coeficiente de difusão e energia de ativação delas decorrentes, é correta. Ou seja:

1- o recozimento das amostras não introduziu impurezas ou contaminações superficiais, como de resto já demonstrado pela análise química da superfície.

2- durante as permeações não se depositou impurezas na superfície que atrapalhassem o processo, mesmo tendo-se utilizado uma mesma amostra para várias permeações, também comprovado pela análise química superficial.

3- A escolha das condições iniciais e de contorno para o problema da difusão foram corretas, i.e., deve-se utilizar a condição de **concentração constante** na superfície e não **fluxo constante** (ver ap.III).

Ainda em relação às amostras microcristalinas, as diferenças (menor coeficiente de difusão e maior tempo de irrupção) entre a primeira irrupção e as seguintes (ver fig.IV.5), podem ser atribuídas a dois fatores: ao preenchimento de "trapps" no metal ou a redução da camada de óxido natural existente na superfície da amostra. É muito difícil, se não impossível, separar estes dois efeitos. MacDougall e Cohen/54/, bem como Flis e colaboradores/55/, afirmam que o filme de óxido natural (formado quando a amostra é exposta ao ar) é reduzido fácil e rapidamente na superfície exposta à polarização catódica em meio ácido, sem no entanto uma quantificação precisa do significado de "rapidamente", que, com certeza, não significa instantaneamente. Como é muito difícil produzir amostras sem existência de defeitos ("trapps" para o  $\text{H}\blacklozenge$ ), na maioria dos casos ter-se-á uma

♦ Sobre a influência dos "trapps" na corrente de permeação ver/56,57/.

sobreposição dos dois fatores na primeira irrupção, sendo portanto aconselhável não adotar os valores determinados através do primeiro transiente como representativos (além da anomalia encontrada para as amostras nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$  discutida mais à frente).

A obtenção dos mesmos valores para os coeficientes de difusão em amostras microcristalinas recozidas com grãos entre algumas dezenas de microns (amostras com  $18\mu\text{m}$  de espessura) e poucos microns (com 5 e  $10\mu\text{m}$  de espessura), indicam também que não há influência significativa dos contornos de grão no processo de difusão para metais com grãos na escala de microns. Isto está de acordo com os resultados de Brass e Chanfreau/59/, que trabalharam com amostras de algumas dezenas de microns, também com os de Latanision e Kurkela/19/ e Yao e Cahoon/20/ que por sua vez utilizaram grãos de poucos microns.

No caso da corrente anódica ter atingido o seu estado estacionário e a reação de recombinação química do H,



estar em equilíbrio local, é válida, para o fluxo,  $J$ , através das folhas micro e nanocristalinas, a seguinte relação/31/,

$$J = \frac{i_a}{F} = - \frac{\beta D^0}{\Omega} \frac{\partial a_H}{\partial x} = \frac{\beta D^0}{\Omega} \frac{a_{H_0}}{l} \quad (\text{v.2})$$

onde  $\Omega$  é o volume atômico do metal,  $\beta$  a razão entre o  $n_0$  de de sítios intersticiais e o  $n_0$  de átomos do metal,  $D^0$  um coeficiente de difusão constante médio,  $a_{H_0}$  a atividade do hidrogênio no metal e  $l$  a espessura da lâmina metálica. Utilizando-se a relação,

$$a_{H_0} \propto \sqrt{t_c} \quad (\text{ii.12})$$

obtem-se,

$$i_a \propto \sqrt{t_c} \quad (\text{iv.1})$$

que é a relação experimental encontrada através da inclinação de 0,5 da curva na fig.IV.9. Esta relação é válida para toda a faixa de corrente estudada e todos os tipos de amostras, não se aplicando somente às amostras nanocristalinas polarizadas com correntes catódicas

menores que  $10\mu A/cm^2$ . A relação (iv.1) acima foi obtida previamente por Latanision e Kurkela/19/ para o Ni e por Iyer e colaboradores/59,60/ para o Fe. Ela serve como confirmação do mecanismo de *Volmer-Tafel* para o processo de interação entre o H e o metal/19,61/.

É importante ressaltar que neste trabalho confirmou-se a relação em (iv.1) para o Ni microcristalino numa faixa de corrente bem maior do que p.ex. na referência /19/, e pela primeira vez, também para o Ni nanocristalino.

O desvio da relação (iv.1) para correntes menores que  $10\mu A/cm^2$  em amostras nanocristalinas de  $5\mu m$  (ver fig.IV.9), se deve à hipótese da reação de absorção do H no metal,



ser desprezível em comparação à recombinação química (relação (ii.2) na pg. anterior), o que para estas amostras e faixas de correntes mostrou-se falso. Assim, a reação em (ii.2) não pode mais ser tomada como no equilíbrio. A grande permeação inicial nestas amostras permite que quase todo hidrogênio produzido seja absorvido e transportado, de forma que a relação entre as correntes catódica e anódica passa a ser,

$$i_a \simeq i_c \quad (v.3)$$

e portanto a inclinação da curva da fig.IV.9 muda de 0,5 para 1, para correntes catódicas menores que  $10\mu A/cm^2$ , como obtido neste trabalho. Ainda como consequência dessa maior taxa de permeação inicial, o recobrimento com H da superfície polarizada catodicamente,  $\theta$ , torna-se menor, o que por sua vez esclarece o menor potencial medido, conforme mostrado na fig.IV.3.

A partir dos resultados obtidos para as amostras nanocristalinas vê-se que não se pode mais desprezar os efeitos dos contornos de grão. Ao contrário, para as amostras nanocristalinas de  $5\mu m$  só se pode explicar os resultados obtidos pela grande proporção dos contornos de grão, quando se compara com a proporção em metais microcristalinos.

A única referência que se reporta diretamente a determinação do coeficiente de difusão de H em Ni nanocristalino, é o recente trabalho de Harris e Latanision/21/. Eles

também encontraram uma dependência do coeficiente de difusão com a concentração<sup>♣</sup>, e apresentam um valor médio a 30° C de  $3,3 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  (com  $i_c$  variando de alguns  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a mais de  $30 \text{mA}/\text{cm}^2$ ), muito próximo ao último valor apresentado na tab.IV.4, para  $i_c = 10 \text{mA}/\text{cm}^2$ . A energia de ativação obtida por eles diretamente num gráfico tipo *Arrhenius* foi de  $14 \text{kJ}/\text{mol}$ , valor entre os encontrados por nós, 12 a  $19 \text{kJ}/\text{mol}$ . O pequeno valor da energia de ativação no Ni nanocristalino, quando se compara com o do microcristalino, é decorrente da distribuição das energias dos sítios nos primeiros, que provoca uma dependência do coeficiente de difusão com a concentração muito maior que com a temperatura. Apesar de não terem diretamente reportado o tamanho de grão de suas amostras, Romal e Morgan/13/ devem ter trabalhado com amostras de grãos muito pequenos, já que foram também produzidas por eletrodeposição, serem delgadas e não terem sofrido qualquer tratamento posterior. Isto explicaria o valor encontrado do coeficiente de difusão de  $1,51 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  (para uma amostra de  $9 \mu\text{m}$  de espessura), próximo aos valores determinados no presente trabalho, mas considerados muito alto por eles.

Os resultados indicam que as correntes anódicas para as amostras nanocristalinas com  $5 \mu\text{m}$  são 44 vezes maiores que as das amostras microcristalinas recozidas com  $10 \mu\text{m}$  (ver fig.IV.9). Admitindo-se, pelas razões apresentadas no cap.II, que a difusão se processa basicamente pelos contornos de grão/31,61/, e levando-se em conta a espessura da folha, através de (v.2), vê-se que o coeficiente de difusão nos contornos de grão é 22 vezes maior que nos grãos, onde seu valor médio é de  $5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ . Lembrando ainda que a fração superficial dos contornos de grão é (ver ap.II),

$$A_{cg} = \frac{2\Delta}{d} \quad (\text{v.4})$$

onde  $\Delta$  é a espessura média dos contornos de grão e  $d$  o tamanho médio dos grãos, para os quais se pode tomar respectivamente valores /31,37,38/ de  $1 \text{nm}$  e  $60 \text{nm}$ , o valor de  $D^0$  cresce de novo 30 vezes, chegando-se finalmente ao valor de  $3,3 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ . Tudo isso tomando-se como verdadeiro que, para correntes catódicas iguais é estabelecida a mesma atividade de hidrogênio na superfície tanto das folhas microcristalinas quanto das nanocristalinas.

♣ Eles falam de uma "pequena dependência" com a concentração, enquanto no presente trabalho encontrou-se uma forte dependência. Este deve ser um reflexo do tamanho médio de grão das suas amostras, de 100 a 2000nm, frente ao tamanho de grão das aqui empregadas, de 10 a 100nm.

Harris e Latanision/21/ utilizam a seguinte relação entre o coeficientes de difusão médio, nos grãos e nos contornos de grão,

$$D^0 = D_{cg}fs + D_g(1 - f) \quad (v.5)$$

onde  $f$  é a fração dos contornos de grão dada por (v.4),  $s$  é o coeficiente de segregação do H nos contornos de grão, que é um processo termicamente ativado podendo ser expresso por uma exponencial na forma/21/,

$$s = \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \quad (v.6)$$

sendo  $E_b$  por sua vez a energia de ligação do hidrogênio nos sítios intersticiais dos contornos de grão. Substituindo-se os valores obtidos neste trabalho na expressão em (v.5) obtém-se o valor de  $4kJ/mol$  para  $E_b$ . Baskes e Vitek/62/ e Lassila e Birnbaum/63/ encontraram valores para  $E_b$  no Ni superiores a este, na faixa de 5 a  $11kJ/mol$ .

Para um melhor entendimento do comportamento do coeficiente de difusão efetivo do H nas amostras nanocristalinas de  $5\mu m$ , expostos na tab.IV.4, deve-se reescrever a equação em (v.2) com o auxílio da definição do coeficiente de atividade  $\gamma$ , definido como,

$$\gamma = \frac{a_H}{C} \quad (v.7)$$

onde  $C$ , a concentração de H é em  $mol H/mol Ni$ , e como estado de referência deve ser escolhido o da solução de diluição ideal do H nas amostras microcristalinas recozidas. Na unidade corriqueira de concentração,  $mol H/cm^3$ , obtém-se

$$i_a = D^0 \gamma \frac{cH_0}{T} \quad (v.8)$$

sendo  $D^0\gamma$  de acordo com a representação do modelo/31/ da difusão do H em redes distorcidas (neste caso os contornos de grão), igual ao *coeficiente de difusão traço* para a solução de diluição ideal ( $C \rightarrow 0$ ).

Os valores para o coeficiente de difusão obtidos neste trabalho, apresentados na tab.IV.4, são mais representativos para o *coeficiente de difusão intrínseco*, que se relaciona

com o coeficiente de difusão traço através de/29,64/,

$$D_{\text{int}} = D^0 \gamma \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right] \quad (\text{v.9})$$

Pelo fato do  $D_{\text{int}}$  em amostras nanocristalinas aumentar com o aumento de corrente, e portanto com a concentração de H, segue-se que o termo no lado direito da equação em (v.9) é maior que 1. Além disso  $D_{\text{int}} \ll D^0$ , e portanto obrigatoriamente  $\gamma \ll 1$ , implicando que para uma mesma atividade de H, a concentração de H nas amostras nanocristalinas é maior que nas microcristalinas, ou seja, a concentração é acrescida da quantidade de H segregado nos contornos de grão.

Admitindo a aproximação, como no cap.II, que a difusão nas amostras nanocristalinas ocorre pelos contornos de grão, e que nos mesmos a energia dos interstícios obedece uma distribuição gaussiana, obtém-se tomando o logaritmo de (ii.27),

$$RT \ln(a) = \mu - G^1 = \sigma \operatorname{erf}^{-1}(1 - 2C) \quad (\text{v.10})$$

usando-se agora o coeficiente de difusão em (ii.33), reescrito com auxílio de (ii.34) e (ii.35), obtém-se por comparação com a definição da atividade em (ii.27)/61/,

$$D_{\text{int}} = a_2 (a_{\text{H}})^b \quad (\text{v.11})$$

com

$$b = 1 - \frac{RT}{\sigma} \quad (\text{v.12})$$

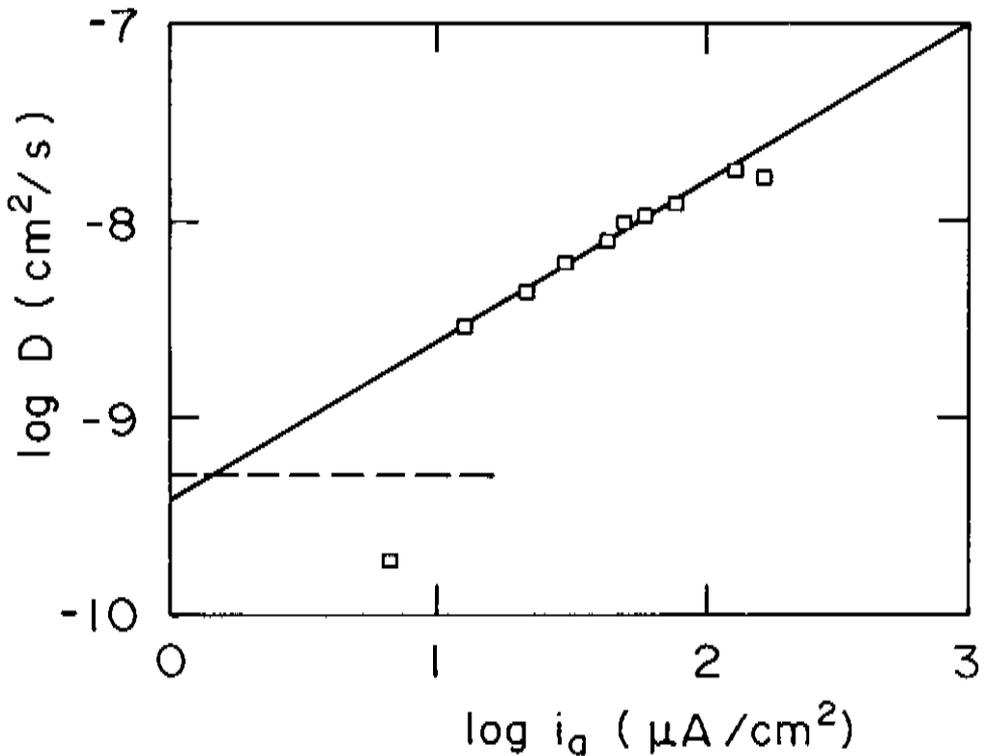
sendo  $a_2$  uma constante independente da atividade e  $\sigma$ , como no cap.II, a largura da curva gaussiana de distribuição de energia dos sítios intersticiais nos contornos de grão.

Para um tratamento matemático exato, dever-se-ia utilizar na determinação do coeficiente de difusão intrínseco, a II Lei de Fick para coeficientes de difusão dependentes da concentração. No entanto por simplicidade igualar-se-á os coeficientes da tab.IV.4, obtidos sem esse tratamento exato, ao coeficiente de difusão intrínseco, que é correspondente à atividade do H na superfície de entrada.

Sabendo-se que  $a_H$  é proporcional a  $i_a$ , de acordo com (v.2), e tomando-se o logaritmo de (v.11),

$$\ln D_{\text{int}} = b \ln(a_H) + a_2 = b \ln(i_a) + a_3 \quad (\text{v.13})$$

onde  $a_3$  é uma constante. A linearidade exigida por (v.13), é obedecida pela curva  $\log(D_{\text{int}})$  versus  $\log(i_a)$ , fig.V.3, desde que não se leve em consideração o primeiro ponto da mesma, onde ainda valia  $i_a \approx i_c$ , o que, como foi dito antes, afeta o mecanismo de *Volmer-Tafel*, invalidando a análise acima. Pode-se então determinar  $b$ , a inclinação da reta, e, através de (v.12), o valor de  $\sigma$ .



**Fig.V.3:** Coeficientes de difusão do H em Ni nanocristalino ( $5\mu\text{m}$ ) em função da densidade de corrente anódica ( $\alpha$  atividade do H) em gráfico duplo-logarítmico. A linha tracejada é correspondente às amostras recosidas.

O valor encontrado  $b = 0,8$  implica uma largura para gaussiana,  $\sigma$ , igual a  $12,5\text{kJ}/\text{mol}$ . Numa correspondente distribuição de energia para o Pd nanocristalino foram obtidos/8/ os valores de  $\sigma = 15\text{kJ}/\text{mol}$  e para ligas amorfas com base em Pd  $\sigma = 10$  à  $15\text{kJ}/\text{mol}$  (ver também tab.V.2).

Tabela V.2: Largura da curva gaussiana de distribuição de energia dos sítios intersticiais nos contornos de grão,  $\sigma$ , de acordo com o modelo proposto por Kirchheim/8/.

	Pd -nano/8/	amorfos met./8/	Ni nano
$\sigma$ (kJ/mol)	15	10 a 15	12,5

Pode-se interpretar os resultados quantitativos e qualitativos, acima descritos, de forma análoga à interpretação dada por Kirchheim/15/. Para pequenas concentrações, o hidrogênio ocupa preferencialmente os interstícios "mais profundos", i.e., os de energia mais negativa, dos quais só sai raramente, e portanto fica praticamente imóvel, não contribuindo para a difusão de longo alcance. À medida que aumenta a concentração, os sítios intersticiais são preenchidos sucessivamente do mais energético para o menos. Através desta ocupação dos interstícios cada vez mais "rasos", diminui a diferença média de energia para o ponto sela, ou seja, a energia de ativação, em decorrência do que cresce o coeficiente de difusão (ver figs.II.4(a) e II.6 e tab.IV.4).

Assim, ao contrário que nos microcristalinos, nos nanocristalinos a energia de ativação do processo de difusão é dependente da concentração (também o pré-fator  $\sigma$  é); diminui com o aumento da concentração, segundo o modelo de Kirchheim aqui apresentado. No entanto, não foi determinada quantitativamente esta dependência, uma vez que não foi medida a concentração de H, o que não é muito simples para o Ni. Apesar disto, na fig.IV.8, onde se apresenta a dependência do coeficiente de difusão com a corrente, bem como na tab.IV.4, há uma indicação clara da queda da energia de ativação com o aumento da concentração, já que uma maior corrente catódica implica uma maior concentração.

Conforme exposto no cap.IV existiu uma diferença marcante na primeira irrupção, principalmente para correntes menores que  $16\mu A/cm^2$  (ver fig.IV.7(b)), entre as amostras nanocristalinas de 5 e  $10\mu m$  de espessura: enquanto para as primeiras o tempo de irrupção era de poucos segundos, para as segundas nada ocorria antes de alguns minutos. Essa diferença deve ser atribuída, analogamente ao comportamento no Pd nanocristalino/65/, a espaços vazios internos, através dos quais é possível ocorrer uma rápida difusão superficial. Após a saturação destas superfícies internas, a difusão passa a ocorrer, como nas amostras de  $10\mu m$ , através dos contornos de grão.

### V.3— Permeação com Formação de Hidreto e as Impurezas na Superfície

A lenta subida da densidade de corrente anódica com o tempo, para densidades de correntes catódicas moderadas e altas, i.e., maiores que  $5mA/cm^2$ , poderia tanto ser uma consequência da deposição de impurezas na superfície da amostra, quanto uma consequência da formação de uma camada de hidreto, de acordo com o modelo apresentado mais à frente. A seguir os efeitos serão discutidos separadamente.

#### V.3.1 – As Impurezas na Superfície

Zamanzadeh e colaboradores/66,67/, através de implatação de íons de Pt em Fe e através de deposição eletrolítica de Cd e Sn em Fe, discutem o efeito de impurezas na penetração de H no Fe. Eles encontraram uma relação inversamente proporcional entre o grau de facilidade da evolução do H e a taxa de penetração no metal.

A Pt implantada no Fe provocou uma significativa redução na penetração do H, ao mesmo tempo que uma queda do sobrepotencial de evolução do H, tendo sido interpretados estes efeitos como consequências do aumento da corrente de troca de equilíbrio, devido à presença da Pt, metal nobre, que assim como o Pd, é bem conhecido pelo alto poder de catálise na reação de evolução do H.

Já a eletrodeposição de Sn e Cd sobre Fe, mostrou que a presença de impurezas, neste caso Sn e Cd, que possuem maior sobrepotencial que o substrato, provocam de início o aumento tanto do sobrepotencial como da penetração. Esse crescimento da penetração é interpretado como consequência do maior sobrepotencial nos pontos da superfície ainda não recobertos pelo material que está sendo depositado, o que por sua vez aumenta a penetração do H. Com o passar do tempo, a camada de material depositado recobre melhor a superfície original e torna-se mais espessa, e a partir de um determinado momento, provoca uma queda da penetração do H, pela presença de uma barreira à difusão, representada pelo material depositado.

Os resultados apresentados no cap.IV, para a adição de Zn na solução do lado catódico da célula, se encaixam perfeitamente nesta descrição (ver fig.IV.18). No primeiro momento houve um crescimento tanto do potencial como da densidade corrente anódica, passando em um determinado ponto por um crescimento abrupto do potencial, ao mesmo

tempo que a corrente anódica praticamente se reduz a zero. Este ponto deve corresponder ao recobrimento completo da superfície com Zn, criando uma barreira à penetração do H.

Na sua grande maioria, das amostras medidas neste trabalho que tiveram sua superfície analisada, apresentaram níveis de contaminação muito baixos. O mapeamento da Pt, como exposto no cap. IV, revela que a mesma se depositou preferencialmente em alguns pontos. De acordo com o que foi discutido nos parágrafos acima esse depósito de Pt serve para diminuir o sobrepotencial, e conseqüentemente a penetração do H. No entanto o efeito só tornou-se significativo quando ocorreu um grau de contaminação grande. Já a presença de Cu provoca um efeito contrário, i.e., o crescimento do sobrepotencial e da densidade de corrente anódica, uma vez que o Cu apresenta uma menor densidade de corrente de troca de equilíbrio que o Ni. Quanto ao oxigênio, encontrado nas análises de superfície, deve ter se formado posteriormente, porque, como citado no item V.2 neste cap., a camada natural de óxido existente na superfície é rapidamente reduzida no início da polarização catódica/54,55/.

Um outro fator a ser considerado na discussão *formação de hidretos vs. impurezas*, é o comportamento do potencial catódico. Qual deve ser o seu comportamento ao se formar uma camada de hidretos na superfície da amostra de Ni? Segundo Baranowski/14/, que trabalhou em meio ácido, há uma queda do potencial catódico com o tempo, à medida que a amostra é polarizada com uma corrente catódica constante. O porquê desta queda não é explicado claramente. Ele admite a possibilidade de uma mudança superficial que facilite a interação H-metal. Romal e Morgan/13/, trabalhando em meio básico, encontraram também para o Ni uma relação inversa, i.e., com o passar do tempo ocorre um aumento do potencial catódico, e decorrido um determinado tempo, há uma subida grande e repentina do mesmo. Eles atribuem este comportamento à criação de uma camada de hidreto na superfície, que impediria a entrada do H no metal, uma vez que ocorre paralelamente um decréscimo da densidade de corrente anódica. Ainda Makrides/16/, trabalhando em meio básico, verificou uma "ativação" da superfície, detectada por uma queda geral do potencial catódico, nas curvas  $\log i_c$  vs.  $U_c$ , para amostras prévia e catódicamente polarizadas. No presente trabalho, quando detectou-se uma subida do potencial catódico, foi encontrada na superfície da amostra uma forte contaminação com impurezas, sendo que ocorria além do aumento do potencial catódico uma queda da corrente anódica. Vale ressaltar ainda, que normalmente ocorreu uma queda do potencial catódico, tendendo a um valor estável para tempos grandes (ver fig.IV.11), e que utilizou-se meio ácido. Recentemente Soares e colaboradores/68/, em meio básico, encontraram o mesmo comportamento que Romal e

Morgan para o sobrepotencial, e procuram explicá-lo pelas modificações na estrutura de bandas eletrônicas do Ni quando ocorre sua hidretação.

Eliminadas as amostras com impurezas depositadas na superfície, todas as demais apresentaram o comportamento descrito anteriormente, portanto a queda inicial do potencial e o concomitante aumento da densidade de corrente anódica devem ser atribuídos à formação da camada de hidretos. Esses comportamentos são corroborados pelos resultados apresentados por Willems/5/, que notou uma queda do sobrepotencial de carregamento à medida que crescia o nº de ciclos de uma dada amostra. A queda do potencial é atribuída por Willems a uma "ativação" da superfície da amostra, interpretação também influenciada pelo fato da curva se repetir durante alguns ciclos de carregamento – descarregamento, sempre diminuindo de intensidade, até praticamente desaparecer, quando a superfície era então considerada "ativada". Somente então pode-se esperar que o potencial catódico e a concentração de H no eletrodo sigam a relação encontrada por Kumar e Saxena/69/ para duas ligas intermetálicas,  $Fe_{0.9}Mn_{0.1}Ti$  e  $Fe_{0.8}Ni_{0.2}Ti$ : para hidretos cuja a reação de formação é exotérmica, quanto maior a concentração maior o potencial, enquanto que para hidretos com reação de formação endotérmica, quanto maior a concentração menor o potencial.

Em função do exposto acima procurou-se desenvolver um modelo fenomenológico para o crescimento de uma camada de hidreto no eletrodo polarizado com correntes catódicas maiores que  $5 mA/cm^2$ , em meios ácidos.

### V.3.2 – Modelo de Crescimento de Camada de Hidreto

Considera-se a permeação de hidrogênio através de uma folha metálica de espessura  $l$ , na qual formou-se uma camada de hidreto de espessura  $\xi$ , no lado de entrada do H, i.e., na sua face catódica. Na fig.V.4 é apresentado um esquema das condições básicas do modelo. A concentração de hidrogênio na superfície de entrada é mantida em um valor constante,  $c_h + \Delta c_h$ , por meio da densidade de corrente catódica fixa. Na fronteira entre as duas fases, hidreto e metal, existe um equilíbrio local, com as respectivas concentrações  $c_h$ , concentração mínima da fase  $\beta$ , e  $c_s$ , concentração de saturação da fase  $\alpha$ . Na face de saída a concentração é mantida a zero.

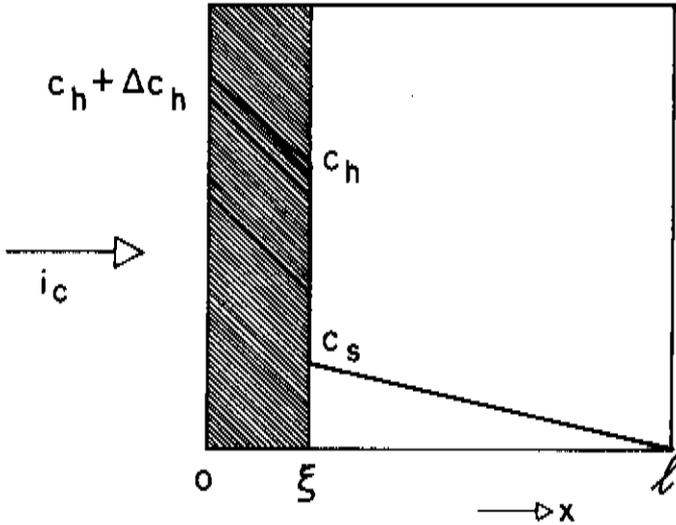


Fig.V.4: Figura esquemática da formação de uma camada de hidreto de espessura  $\xi$  (parte hachurada) no lado de uma lâmina de espessura  $l$ , polarizado com uma densidade de corrente catódica fixa ( $i_c$ ). São apresentados os perfis de cada fase.

Definindo os subíndices 1 para a fase hidreto e 2 para a fase metálica, obtém-se as seguintes condições de contorno:

$$c_1(0, t) = c_h + \Delta c_h \quad c_1(\xi, t) = c_h \quad (v.14)$$

$$c_2(\xi, t) = c_s \quad c_2(l, t) = 0 \quad (v.15)$$

as quais se deve empregar junto com a II Lei de Fick no cálculo da variação da concentração em ambas as fases,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (v.16)$$

onde  $D_1$  e  $D_2$  são respectivamente os coeficientes de difusão do H nas fases 1 e 2.

A solução para deste problema, no caso de um meio semi-infinito,  $l = \infty$ , foi apresentada por Neumann/36/:

$$c_1(x, t) = c_h + \Delta c_h + A \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right] \quad \text{e} \quad c_2(x, t) = B \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right] \quad (v.17)$$

Tomando-se  $x = \xi$ , vale na interface dos dois meios

$$\frac{\Delta c_h}{A} = \operatorname{erf}\left[\frac{\xi}{2\sqrt{D_1 t}}\right] \quad \text{e} \quad \frac{c_s}{B} = \operatorname{erfc}\left[\frac{\xi}{2\sqrt{D_2 t}}\right] \quad (\text{v.18})$$

para que as igualdades acima sejam válidas em qualquer  $t$  e  $\xi$ ,

$$\xi = k\sqrt{t} \quad (\text{v.19})$$

i.e., a camada de hidreto deve apresentar um crescimento parabólico, a mesma relação proposta no trabalho de Mintz e Bloch/35/, para hidretos que formam filmes aderentes à superfície do metal, que se está hidretando.

A outra equação necessária na determinação das constantes ainda desconhecidas, é obtida pelo balanço de massa na interface. Para um crescimento na interface  $d\xi$  da camada de hidreto no tempo  $dt$  é necessária uma quantidade de  $(c_h - c_s)d\xi$  mol H/cm<sup>2</sup>, obtidos da diferença entre a massa que chega da fase 1 e a massa que é transportada para fora da fase 2, ou seja,

$$(c_h - c_s) \frac{d\xi}{dt} = -D_1 \left. \frac{\partial c_1}{\partial x} \right|_{x=\xi} + D_2 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\xi} \quad (\text{v.20})$$

Com o auxílio de (v.17) e (v.19) obtém-se (ver ap.IV para os cálculos detalhados),

$$(c_h - c_s) \frac{k}{2\sqrt{t}} = -\frac{A\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_1 t}\right] - \frac{B\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_2 t}\right] \quad (\text{v.21})$$

As equações em (v.18), (v.19) e (v.21) podem então ser usadas para a determinação de uma solução por método numérico para a constante  $k$ , que então forneceria o crescimento da camada de hidreto num meio semi-infinito.

Para transportar esta solução para o caso de um eletrodo de espessura finita, utiliza-se um artifício de Seith/70/, que é mostrado esquematicamente na fig.V.5.

Seith propõe uma solução que é a subtração de duas soluções,

$$c(x,t)^* = c(x,t) - c(2l-x,t) \quad (\text{v.22})$$

e portanto também é solução de (v.16) e obedece ainda a segunda condição de contorno em

(v.15), i.e.,

$$c(l, t)^* = 0 \quad (\text{v.15})$$

sendo que a primeira condição de contorno em (v.15) é obedecida apenas aproximadamente, enquanto o  $2\alpha$  termo em (v.22) para  $x=\xi$  possa ser desprezado frente ao primeiro.

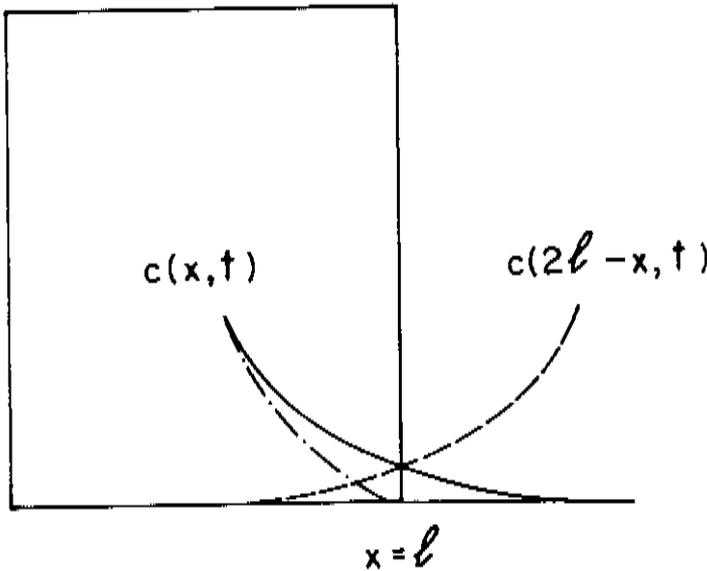


Fig.V.5: Perfil de concentração  $c(x, t)$  nas proximidades de  $x=l$  segundo (v.17) e o seu correspondente "reflexo" (tracejado), assim como a soma dos dois (ponto-traço), é a expressão da solução em (v.22).

Pode-se então calcular a densidade de corrente anódica da forma usual,

$$i_a = -FD_2 \left. \frac{\partial c_2}{\partial x} \right|_{x=l} \quad (\text{v.23})$$

e com auxílio de (v.16) e (v.22) (ver ap.IV para os cálculos) obtém-se,

$$\ln(i_a \sqrt{t}) = \ln \left[ \frac{2FB\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi}} \right] - \frac{l^2}{4D_2 t} \quad (\text{v.24})$$

A constante  $B$ , de acordo com (v.18) e (v.19), igual a,

$$B = \frac{c_s}{\operatorname{erfc}\left[\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right]} \quad (\text{v.25})$$

Quando  $k \rightarrow 0$  temos que  $B \rightarrow c_s$ , ou seja, o caso onde não se forma o hidreto. Por outro lado vale sempre  $B > c_s$ , de forma que, com a formação do hidreto, a densidade de corrente anódica cresce em relação à inicial.

Para o cálculo numérico da solução da equação em (v.16), os coeficientes diferenciais ( $\partial c$ ,  $\partial x$ ,  $dt$ ) foram substituídos por coeficientes de diferenças ( $\Delta c$ ,  $\Delta x$ ,  $\Delta t$ ), e a solução em (v.22) escolhida como condição inicial para a fase sem hidreto, onde o tempo foi escolhido tão pequeno quanto necessário, para que  $c(l, t)$  fosse muito pequeno. Pode-se então obter com este tempo inicial, através da equação (v.19), a espessura inicial do hidreto  $\xi$ . As faixas de cada uma das duas fases ( $0 \leq x \leq \xi$  e  $\xi \leq x \leq l$ ) foi dividida em dez incrementos iguais. Os pontos de apoio correspondentes a estes incrementos tiveram sua concentração inicial calculada, na faixa com hidreto, pela equação em (v.17) e, na faixa sem hidreto, através de (v.22). A alteração das concentrações no tempo  $\delta t$  então numericamente calculadas a partir de (v.16), ao mesmo tempo que (v.20) fornece o valor do crescimento da camada de hidreto  $\delta \xi$ . Proporcional a este crescimento os dez pontos de apoio nas duas fases são deslocados, de forma a que se mantenham equidistantes. A concentração nos novos pontos de apoio é obtidas por interpolação quadrática. E o processo se repete: após um novo incremento temporal  $\delta t$ , a variação na concentração  $\delta c$  e o crescimento da camada de hidreto  $\delta \xi$  são calculados através de (v.16) e (v.20) respectivamente. Depois da cada incremento temporal, ou após um determinado nº deles, a densidade decorrente anódica é calculada por meio de (v.23).

As curvas obtidas com esse cálculo são apresentadas nas fig.V.6(a), V.(6b) e V.(6c), para as quais se empregou respectivamente valores de coeficiente de difusão para o hidreto 10 vezes maior, igual e 10 vezes menor ao coeficiente de difusão na fase metálica.

No cálculo da solução numérica encontrou-se que para tempos tais que

$$t > \operatorname{Max}\left[\frac{\xi^2}{4D_1}, \frac{(l - \xi)^2}{4D_2}\right] \quad (\text{v.26})$$

se estabelece um estado de quase-equilíbrio, com perfis de concentração lineares nas duas fases, de forma que vale (ver fig.V.4),

$$c_1 = c_1 + \Delta c_h \frac{\xi - x}{\xi} \quad \text{e} \quad c_2 = c_s \frac{l - x}{l - \xi} \quad (\text{v.27})$$

substituindo-se em (v.21), separando-se variáveis e integrando-se com a condição de que para  $t = 0$  temos  $\xi = 0$ , obtém-se a solução implícita (ver ap.IV para cálculos detalhados)

$$t = \frac{l^2 (c_1 - c_s)}{\Delta c_h D_1} \left[ \frac{a+1}{a^2} \frac{\xi}{l} - \frac{a+1}{a^3} \ln(1+a \frac{\xi}{l}) - \frac{1}{2a} (\frac{\xi}{l})^2 \right] \quad (\text{v.28})$$

onde

$$a = - \left[ 1 + \frac{c_s D_2}{\Delta c_1 D_1} \right] \quad (\text{v.29})$$

De novo através de (v.23) pode ser calculado  $i_a$ . Nas fig.V.6(a), (b), (c) é apresentada a curva correspondente a solução aproximada em (v.28), que concorda muito bem para tempos grandes com a solução geral, além da curva correspondente a (v.24) para tempos pequenos.

Quando se compara as curvas na fig.V.6 com as obtidas experimentalmente (p.ex. na fig.IV.15) vê-se que a curva do modelo na fig.V.6(b) apresenta uma forma geral aproximadamente igual às experimentais, no entanto está deslocada em um fator 10 no tempo. É difícil determinar, qual é a causa desta defasagem: se em decorrência ainda da contaminação da superfície, uma vez que foram desprezados somente os resultados com contaminação considerada excessiva, ou se decorrente da formação desigual da camada de hidreto, p.ex. com o crescimento de uma camada não fechada ou com espessura não homogênea. Considerando os resultados obtidos recentemente por Soares e colaboradores/68/, a hipótese mais provável é a segunda, uma vez que eles detetaram com um SEM a formação desigual de hidreto na superfície. Uma análise profunda do desenvolvimento temporal do processo, é no momento muito difícil, dado que a reprodutibilidade quantitativa dos resultados ainda não é garantida.

A dependência do processo de hidretação com a temperatura pode ser qualitativamente discutida através das curvas apresentadas na fig.IV.15. Os valores iniciais da corrente anódica para as quatro temperaturas mais baixas apresentam entre si a relação que se esperaria, ou seja, quanto maior a temperatura maior a solubilidade e maior o coeficiente de difusão, portanto deve-se esperar uma corrente anódica maior. Esta relação se apresenta no início das curvas  $i_c(298) < i_c(308) < i_c(314) < i_c(323)$ . A medida que ocorre

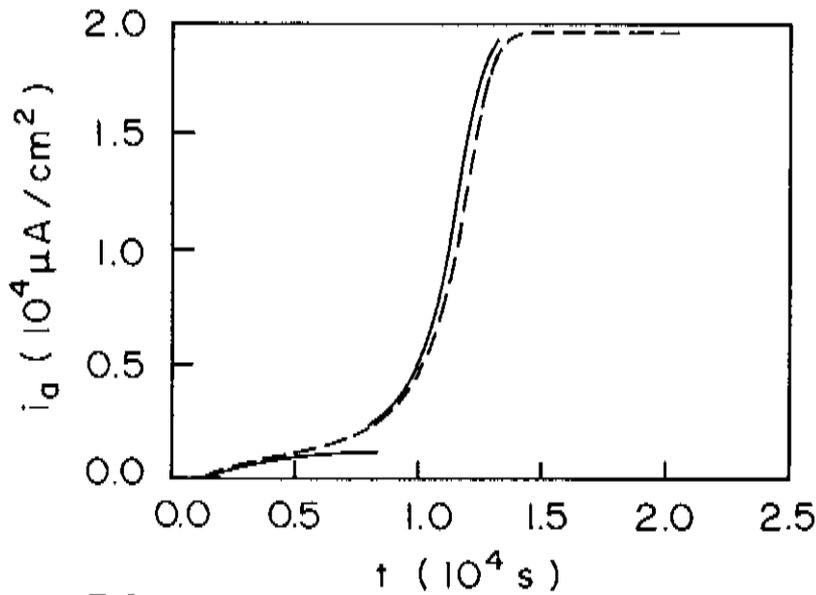


Fig.V.6(a): Densidade de corrente anódica calculada como função do tempo para os seguintes parâmetros:  $\alpha_h=0,9$ ,  $\Delta\alpha_h=0,1$ ,  $\alpha_s=0,02$ ,  $D_1=1 \times 10^{-8}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ ; Tracejada: calculada numericamente; contínuas: aproximações para pequenos tempos (v.24) e tempos grandes (v.28).

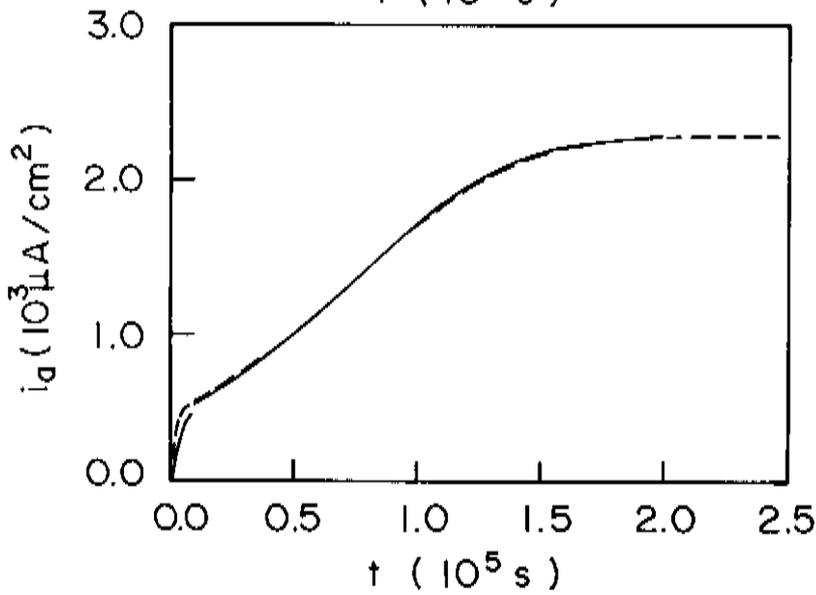


Fig.v.6(b): Ídem anterior com  $D_1=1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ .

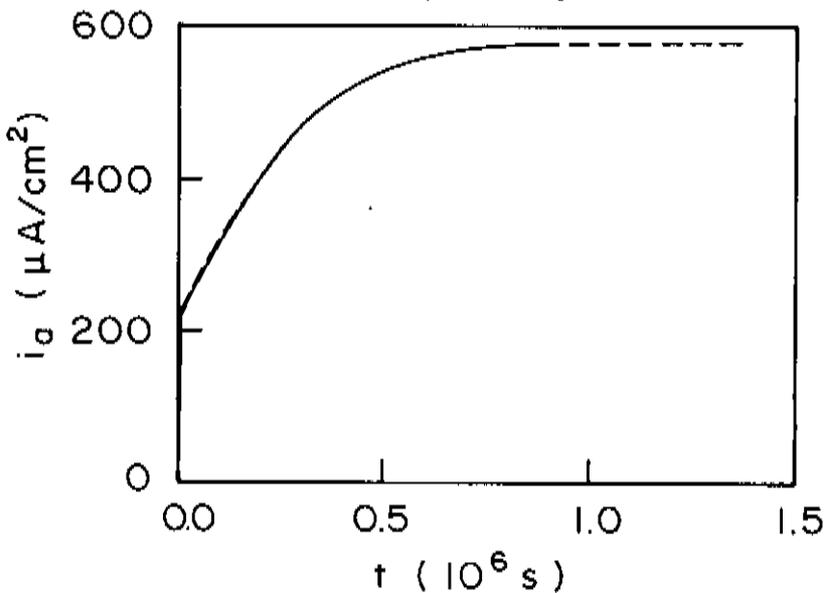


Fig.v.6(c): Ídem com  $D_1=1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $D_2=1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ .

o processo de hidretação um outro fator deve ser levado em conta: a concentração máxima de H na fase  $\beta$  diminui com a temperatura, o que implicaria numa corrente anódica menor. O conhecimento exato do processo de hidretação permitiria quantificar o efeito dos fatores acima citados (e outros porventura existentes) sobre a relação entre as correntes medidas em função da temperatura, o que não foi possível neste trabalho, pelas razões já explicitadas no parágrafo anterior. A amostra medida a 333K apresentou impurezas em sua superfície o que poderia explicar a lenta queda da corrente anódica. Já a amostra medida à 323K não continha impurezas, sendo necessário ainda esclarecer-se a lenta queda para um valor estacionário inferior às demais.

A queda súbita da densidade de corrente anódica para um valor muito pequeno, como observada por Romal e Morgan/13/, foi notada no presente trabalho somente quando a superfície do eletrodo de Ni estava fortemente contaminada (veja fig.IV.21), sendo portanto a barreira para a difusão do H, neste caso, não a camada de hidreto, mas uma camada de impurezas.

Ainda sobre a deformação e/ou fragilização das amostras devido à formação/dissociação do hidreto, confirmou-se para as amostras microcristalinas (ver figs.13(a) e (b)) que as trincas são na sua maior parte intergranulares/18/, sendo que aumentavam de forma significativa com o passar do tempo após o carregamento ser interrompido, e portanto quando ocorre a dissociação do hidreto/18/. No entanto, talvez em função das condições de contorno aqui empregadas, observou-se que as trincas surgiram já durante o carregamento, o que é corroborado pelo rompimento das amostras (ou trincas que as atravessam de lado a lado), o que não está de acordo com a afirmação de Kitagawa/18/, de que as trincas surgem somente após a interrupção do carregamento.

No caso das amostras nanocristalinas de  $5\mu m$  o comportamento foi diferente, como descrito no cap.IV (ver figs.IV.14(a) e (b)). As amostras visivelmente "incharam" durante o carregamento, "desincharam" logo após a retirada da amostra, tendo as mesmas mais tarde se apresentado muito tensionadas, sem que, na maioria dos casos, ocorresse trincas durante ou após os experimentos. Este fato deve ser uma decorrência dos "vazios internos" (já referidos na explicação do crescimento "instantâneo" da corrente anódica). Estes "vazios", que são "poros fechados"/37/, permitiriam uma acomodação do metal, evitando assim a forte fragilização pelo hidrogênio, que se apresenta para a maioria dos metais. Desta forma o Ni nanocristalino, apesar de não se fragilizar na mesma intensidade que o microcristalino, passa por um acomodamento estrutural, possivelmente até passando de um estado de

equilíbrio metaestável (apresentado por todos os materiais nanocristalinos) para um outro estado também metaestável, já que permanece nanocristalino. Este reacomodamento ocorre neste caso devido às enormes pressões internas, pelas quais passam a amostra quando é carregada com H. O efeito de pressões na redução da densidade de poros em materiais nanocristalinos, é conhecido/37/, sendo os mesmos substituídos por um aumento de contornos de grão.

## CONCLUSÕES

### VI.1 – Polarização Catódica

Todas as amostras testadas, monocristalinas, microcristalinas recozidas ou laminadas a frio e nanocristalinas obedeceram a relação de *Volmer-Tafel* em larga faixa de corrente/potencial catódicos, com indicação do *descarregamento protônico* ser a etapa limitadora do processo, com os seguintes parâmetros:

$$\alpha = 0,5 \quad \frac{\partial U_c}{\partial \ln(i_c)} = \frac{2,3RT}{\alpha F} = 119mV/dec \quad \frac{\partial \ln(i_a)}{\partial \ln(i_c)} = 0,5$$

Os *defeitos da estrutura cristalina* (aí incluídos os contornos de grão) influem nas curvas de polarização catódica,  $U_c$  vs.  $\log(i_c)$ , somente quando atingem um porcentual significativo do volume das amostras, como é o caso das nanocristalinas, ou seja, para grãos na escala de sub-mícrons. A influência se traduz num menor sobrepotencial, com um deslocamento paralelo da curva, mantendo-se, como já explícito acima, a mesma inclinação que as microcristalinas. Este desvio torna-se particularmente significativo para  $i_c < 10\mu A/cm^2$ , onde não se pode mais desprezar a *penetração* do hidrogênio no metal frente à sua *recombinação química*, demonstrado pela novo valor para  $\partial \log(i_c) / \partial \log(i_a) = 1$ , ou seja, quase todo hidrogênio produzido penetra no metal, acarretando um menor recobrimento e portanto menor sobrepotencial.

A pré-polarização com altas densidades de corrente catódica, induzem modificações na curva  $U_c$  vs.  $\log(i_c)$ : a *tangente de Tafel* não mais apresenta seu valor característico de  $120mV/dec$  em toda a extensão da curva, como nos experimentos realizados com amostras sem pré-polarização e medidas rápidas, mas varia conforme a faixa de corrente entre  $90mV/dec$  para pequenas correntes e  $160mV/dec$  para altas correntes; induz também uma diferença entre os valores do potencial para curvas medidas com densidades de corrente crescentes dos valores medidos para curvas com densidades de corrente decrescentes. Estes efeitos devem ser decorrentes da formação de uma camada de hidretos na superfície das amostras assim previamente tratadas.

O potencial catódico é particularmente sensível a impurezas existentes na solução, sendo imprescindível realizar-se uma pré-eletrólise da solução a ser utilizada. Mais estudos são necessários para determinar-se o efeito de cada impureza no potencial catódico.

## VI.2 – Solubilidade e Difusão do Hidrogênio

Admitindo-se que uma mesma densidade de corrente catódica gera na superfície de um eletrodo nanocristalino a mesma atividade que num microcristalino, encontrou-se que a concentração total de H no primeiro é maior que no último, sendo a diferença, o maior volume de H segregado nos contornos de grão no nanocristalino. Em outras palavras, a solubilidade do H nos nanocristalinos é maior que nos microcristalinos.

A primeira irrupção mostrou-se sempre mais lenta que as demais (em particular a pequenas densidades de corrente catódica), devido provavelmente a uma soma de dois efeitos: ao filme natural de óxido sobre a superfície, ainda em processo de dissolução; e ao preenchimento dos "trapps" profundos com os primeiros átomos de H. Assim, aconselha-se desprezar o coeficiente de difusão da primeira irrupção, quando o mesmo é calculado pelo transiente da mesma.

A condição de contorno teórica que melhor reproduziu os resultados das condições experimentais de permeação utilizadas (densidade de corrente catódica fixa na face de entrada e potencial anódico fixo na face de saída), foi concentração constante de H na face de entrada, e não fluxo constante.

As amostras nanocristalinas de  $5\mu\text{m}$  de espessura parecem apresentar espaços vazios ("occos"), cujas superfícies internas permitiriam uma rápida difusão do H, explicando a permeação inicial, praticamente instantânea nelas notada.

Como já expresso no início deste cap., para densidades de corrente catódicas maiores que  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  encontrou-se a seguinte relação entre  $i_c$  e  $i_a$ ,

$$i_c \propto \sqrt{i_a} \quad (\text{iv.1})$$

e para  $i_c < 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a relação,

$$i_c \approx i_a \quad (v.3)$$

O coeficiente de difusão do H é independente da sua concentração nas amostras microcristalinas, apresentando um valor médio a  $25^\circ C$  de  $5,5 \cdot 10^{-10} cm^2/s$ , com uma energia de ativação de  $40,5 kJ/mol$ .

Já nas nanocristalinas é dependente da concentração, variando em mais de duas ordens de grandeza a  $25^\circ C$ , de  $1,9 \cdot 10^{-10} cm^2/s$  ( $p/ i_c = 20 \mu A/cm^2$ ) a  $1,6 \cdot 10^{-8} cm^2/s$  ( $p/ i_c = 10 mA/cm^2$ ); com energia de ativação dependente da concentração com um valor de  $19 kJ/mol$  para  $i_c = 2 mA/cm^2$ .

Admitindo-se que nas nanocristalinas quase toda difusão do H ocorre pelos contornos de grão, chega-se a um coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-7} cm^2/s$  nos mesmos. Usando este valor e o modelo apresentado por T.M.Harris e R.M.Latanision/21/, obtém-se o valor de  $4 kJ/mol$  para a energia de ligação do H nos interstícios dos contornos de grão, valor menor que o esperado/21/.

O modelo de R.Kirchheim para materiais desordenados mostrou-se não somente capaz de explicar a maior solubilidade do H, a dependência do coeficiente de difusão e da energia de ativação da concentração do H no Ni nanocristalino, como possibilitou a determinação da largura da gaussiana de distribuição de energia dos sítios intersticiais nos contornos de grão,  $\sigma$ , com o valor de  $12,5 kJ/mol$ .

### VI.3 – Hidretação e Impurezas

As impurezas metálicas depositadas durante a polarização catódica influem na penetração do H no eletrodo. Como dito acima, em relação ao comportamento do potencial catódico, é necessário um estudo detalhado da influência de cada elemento. No entanto, um exame qualitativo dos resultados obtidos indica que a co-deposição de elementos metálicos que aumentem o sobrepotencial implicam no aumento da corrente de permeação, e vice-versa. Esta relação permanece válida desde que a quantidade das impurezas não seja tão grande a ponto de formar uma barreira à difusão.

O aparecimento de trincas no metal, a formação de bolhas após a interrupção da polarização catódica, o crescimento, com o tempo da densidade de corrente anódica após o

período transiente da irrupção, indicam a formação e crescimento de uma camada de hidretos nos eletrodos, para densidades de corrente catódica maiores que  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ .

O modelo teórico proposto para o crescimento de uma camada de hidreto a partir da superfície do eletrodo para o interior do metal reproduz qualitativamente as curvas experimentais de permeação; entretanto, o afastamento entre os valores experimentais e teóricos do tempo característico do processo indica a necessidade de aperfeiçoamentos no modelo e/ou processo de medida, levando em conta outros fatores, como a formação irregular da camada de hidreto.

O comportamento do potencial catódico em função da formação da camada de hidretos mostrou ser o mesmo já encontrado em trabalhos anteriores em meios ácidos/11,14,16/: apresenta uma queda com o tempo, tendendo a se estabilizar para tempos muito longos. Não foram observados aumentos súbitos e/ou grandes do sobrepotencial catódico com o tempo, a não ser quando a superfície catódica do eletrodo apresentou-se fortemente contaminada.

## REFERÊNCIAS

- /1/ A.J.Maeland em "Rapidly Quenched Metals", Ed. S.Steeb e H.Warlimont, Elsevier 1985.
- /2/ H.Wenzl em "Properties and Application of Metal Hydrides in Energy Conversion Systems", International Metals Reviews 27(1982)140.
- /3/ R.Wishall em "Hydrogen in Metals II" cap.5, Ed. G.Alefeld e J.Völkl, Springer Berlin (1978).
- /4/ H.Buchner "Energiespeicherung in Metallhydriden", Springer Wien (1982).
- /5/ J.J.G.Willems , Philips J. Research, 39(1984)Suppl.1.
- /6/ R.Kirchheim, Acta metall. mater., 30(1982)1069.
- /7/ R.M.Latanision e H.Opperhauser Jr., Met. Trans., 5A(1974)483.
- /8/ R.Kirchheim, Prog. Mat. Sc., 32(1988)261.
- /9/ B. Baranowski em "Hydrogen in Metals II" cap.4, Ed. G.Alefeld e J.Völkl, Springer Berlin (1978).
- /10/ J.Y.Huot, A.Van Neste, L.Brossard e R.Schulz, J. Electrochem. Soc., 136(1989)630.
- /11/ B.Conway, H.Angerstein-Kozłowska, M.A.Sattar e B.V.Tilak, J. Electrochem. Soc., 130(1983)1825.
- /12/ H.E.G.Rommel e P.J.Moran, J. Electrochem. Soc., 132(1985)325.
- /13/ H.E.G.Rommel e P.J.Moran, J. Electrochem. Soc., 135(1988)343.
- /14/ B.Baranowski e Z.Szklarska-Smialowska, Electrochem. Acta, 9(1964)1497.
- /15/ Y.Sakamoto, K.Yuwasu e K.Hirayama, J. Less-Common Met., 88(1982)115.
- /16/ A.C.Makrides, J. Electrochem. Soc., 109(1962)977.
- /17/ S-I.Pyun e A.R.Oriani, Corrosion Sc., 29(5)(1989)485.
- /18/ S.Kitagawa, Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Minikami, Japão(1979)497.
- /19/ R.M.Latanision e M.Kurkela, Corrosion, 39(5)(1983)174.
- /20/ J.Yao e J.R.Cahoon, Acta metall. mater., 39(1991)119.
- /21/ T.M.Harris e R.M.Latanision em "Hydrogen Effects on Material Behavior", Ed. N.R. Neville e A.W.Thompson, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania(1990)133.
- /22/ T.Mütschele e R.Kirchheim, Scripta metall. e mater., 21(1987)135.

- /23/ Y.Sakamoto e A.Miura, Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Minikami, Japão(1979) 309.
- /24/ M.A.Riley e P.J.Moran, J. Electrochem. Soc., 133(1986)760.
- /25/ R.N.Iyer e H.W.Pickering, Annual Rev. Mat. Scie., 20(1990).
- /26/ J.O M.Bockris e A.K.N.Reddy, "Modern Electrochemistry", Plenum N.Y.(1970).
- /27/ H.Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", II Ed., Springer Berlin (1979).
- /28/ H.Yayama, K.Kroki, K.Hirakawa e A.Tomokiyo, Jap. J. Appl. Phys., 23(12)(1984) 1619.
- /29/ R.Kirchheim, J. Non-cryst. Solids, 55(1983)243.
- /30/ R.Kirchheim, Acta metall. mater., 29(1981)845.
- /31/ R.Kirchheim e U.Stolz, J. Non-cryst. Solids, 70(1985)323.
- /32/ W.Jost, "Difusion in Solids, Liquids, Gases, Academic N.Y.(1952).
- /33/ U.Stolz, R.Kirchheim, J.E.Sadoc e M.Laridjani, J. Less-Common Met., 103(1984)81.
- /34/ W.M.Mueller, J.P.Blackledge e G.G.Libowitz, "Metal Hydrides", Academic N.Y. (1974).
- /35/ M.H.Mintz e J.Bloch, Prog. Solid St. Chem., 16(1985)163.
- /36/ J.Crank, "The Mathematics of Difusion", Oxford Univ., London(1964).
- /37/ H.Gleiter, Prog. Mat. Sc., 33(1989)223.
- /38/ R.Kirchheim, X.Y.Huang, P.Cui, R.Birringer e H.Gleiter, publicação interna.
- /39/ B.Heine, Tese de Doutoramento, Stuttgart Universität, Alemanha(1988).
- /40/ A.Bélanger e A.K.Vijh, Surf. Coatings Tech., 28(1986)93.
- /41/ K.Tokuda, T.Gueshi, K.Aoki e H.Matsuda, J. Electroch. Soc., 132(1985)2390.
- /42/ M.A.V.Devanathan e Z.Stachurski, J. Electrochem. Soc., 110(1963)886.
- /43/ Y.Sakamoto e T.Nishino, Proc. 24<sup>o</sup> Japan Congress on Materials. Research-Metallic Materials, (1981)178.
- /44/ R.Kirchheim e R.B.McLellam, J. Electrochem. Soc., 127(1980)2419.
- /45/ E.Gileadi, E.Kirowa-Eisner e J.Penciner, "Interfacial Electrochemistry-An Experimental Approach", Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., Massachusetts(1975).
- /46/ W.M.Robertson, Z. Metallkde., 64(1973)(H.6)436.
- /47/ J.-Y.Huot, J. Electrochem. Soc, 136(1989)1933.
- /48/ B.E.Conway, E.M.Beatty e P.A.D.DeMaine, Electrochem. Acta, 7(1962)39.
- /49/ M.Dinkelacker, Tese de Doutoramento, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt-DLR, Stuttgart-Alemanha(1989).
- /50/ L.Angely, G.Bronoel e G.Peslerbe, J. Electroanal. Chem., 96(1979)183.

- /51/ L.Angely, G.Bronoel e G.Peslerbe, *J. Electroanal. Chem.*, **96**(1979)191.
- /52/ L.Angely, G.Bronoel e G.Peslerbe, *J. Electroanal. Chem.*, **96**(1979)203.
- /53/ B.Völkl e G.Alefeld, em "Hydrogen in Metals", vol.I, Springer, Berlin(1978).
- /54/ B.MacDougall e M.Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1976)191.
- /55/ J.Flis, S.Ashok, N.S.Stoloff e D.J.Duquette, *Acta metall. mater.*, **35**(1987)2071.
- /56/ H.H.Johnson, N.Quick e A.J.Kunnick, *Scripta metall. mater.*, **13**(1979)67.
- /57/ A.McNabb e P.K.Foster, *Trans. TMS - AIME*, **227**(1963)618. gleich vorig.
- /58/ A.M.Brass e A.Chanfreau, *Scripta metall. mater.*, **24**(1990)499.
- /59/ R.N.Iyer, H.W.Pickering e M.Zamanzadeh, *Scripta metall. mater.*, **22**(1988)911.
- /60/ R.N.Iyer, H.W.Pickering e M.Zamanzadeh, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)2463.
- /61/ D.R.Arantes, X.Y.Huang e R.Kirchheim, em *Energieträger Wasserstoff*, VDI-Verlag, Düsseldorf(1991)214.
- /62/ M.I.Baskes e V.Vitek, *Met. Trans. A*, **16A**(1985)1625.
- /63/ D.H.Lassila e H.K.Birnbaum, *Acta metall. e mater.*, **34**(1986)1237.
- /64/ R.Kirchheim, *Acta metall. mater.*, **30**(1982)1069.
- /65/ T.Mütschele, "Tese de Doutorado", Stuttgart Univers., (1987)Stuttgart - Alemanha.
- /66/ M.Zamanzadeh, A.Allam e H.W.Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(8)(1980)1688.
- /67/ M.Zamanzadeh, A.Allam, C.Kato, B.Ateya e H.W.Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(2)(1982)284.
- /68/ D.M.Souares, O.Teschke e I.Torriani, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1)(1992)98.
- /69/ J.Kumar e S.Saxena, *proceed. "International Hydrogen Energy Conference"*, (1988)Moscou - URSS.
- /70/ W.Seith, "Diffusion in Metallen", Springer, Berlin(1955).
- /71/ H.Angermann, "Tese de Doutorado", Stuttgart Univers., (1990)Stuttgart - Alemanha.
- /72/ C.J.Smithells, "Metals Reference Book", 6ª Ed, Butterworths, (1974)London - Inglaterra.
- /73/ X.Huang, "Tese de Doutorado", Stuttgart Univers., (1989)Stuttgart - Alemanha.
- /74/ R.Birringer, *Mat. Science Eng.*, **A117**(1989)33.
- /75/ H.E.Schaefer e R.Würschum, *J. Less- Common Metals*, **140**(1988)161.
- /76/ R.Kirchheim, T.Mütschele e W.Kieninger, *Mat. Science Eng.*, **99**(1988)457.
- /77/ N.Boes e H.Züchner, *J. Less - Common Met.*, **49**(1976)223.
- /78/ M.D.Archer e N.C.Grant, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **395**(1984)165.

## APÊNDICE I

### AI.1 – Polimento Eletrolítico de Ni

Para o polimento eletrolítico das amostras utilizou-se metodologia descrita em detalhes na tese de doutoramento de H.Heinrich/70/ e também empregada por H. Angermann/71/.

Prepara-se uma solução de  $2M-H_2SO_4$  em metanol. A reação é fortemente exotérmica e não se deve permitir que a temperatura da mesma ultrapasse  $323K$ , para que não ocorra a formação de dimetilsulfato, que é altamente venenoso. Monta-se então um banho em que o eletrodo de Ni é o anodo, e pode-se utilizar como catodo uma lâmina de Cu ou Al. O tipo de desgaste da amostra é controlado pelo valor do potencial fixado entre catodo e anodo. Na fig.AI.1 apresenta-se a curva  $U$  vs.  $i$ , com a definição das faixas de potencial em relação ao tipo de desgaste procurado. A mesma curva pode ser vista também em Smithels Metals Ref. Book/72/.

Aqui desejava-se apenas o polimento das amostras, portanto utilizou-se o valor de  $5V$ , obtendo-se ótimos resultados.

### AI.2 – Grau de Deformação Plástica das Amostras

A laminação das amostras à frio foi realizado somente em uma direção, obtendo-se amostras com uma espessura praticamente constante. O grau de deformação plástica foi determinado pela variação da seção transversal,  $\Psi$ . Ela pode ser expressa por/73/,

$$\Psi = \left[ \frac{A - A_0}{A} \right] \cdot 100\% \quad (ai.1)$$

onde  $A$  e  $A_0$  são respectivamente o valor da seção transversal antes e depois da laminação.

Foram obtidas amostras de  $50\mu m$  e  $18\mu m$ , com variação muito pequena na espessura (aproximadamente  $0,1\mu m/cm$ ), com graus de deformação entre 60 e 70%.

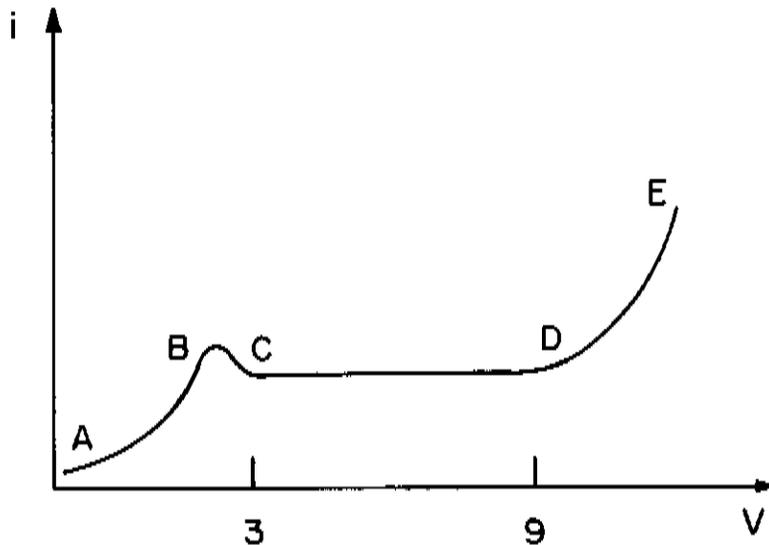


Fig.AI.1: Figura esquemática da densidade de corrente contra o potencial mostrando o efeito da aplicação de diferentes faixas de potencial sobre o Ni numa solução  $2M-H_2SO_4$  em metanol. A-B: afinamento, B-C: filme instável, C-D: polimento, D-E: "pitting" e evolução de gás.

## APÊNDICE II

### AII.1- Materiais Nanocristalinos

#### AII.1.1- O Que São

Desde o início deste século/37/, percebeu-se que a existência de defeitos nos materiais possibilitava a existência de características/propriedades desejáveis. Desta busca da introdução de defeitos de forma direcionada, resultou recentemente o desenvolvimento dos materiais **nanocristalinos**. Mas ao contrário dos **amorfo**s e outros materiais resultantes do resfriamento ultra rápido ("congelamento") de estados desordenados, os **nanocristalinos** são resultantes da incorporação de defeitos (desvios da estrutura de um cristal perfeito) tais como vacâncias, deslocamentos, contornos de grão ou fronteiras entre fases. Enquanto os materiais produzidos por congelamento armazenam energia térmica na sua estrutura, os **nanocristalinos** são decorrentes das incompatibilidades introduzidas na rede cristalina e não necessitam de nenhuma energia térmica. Uma característica decorrente de sua origem é a existência de uma grande variedade de estruturas nos contornos de grão.

Um material policristalino convencional (tamanho médio de grãos  $\geq 1\mu m$ ) as estruturas atômicas dos contornos de grão não são detetáveis pela maioria das técnicas de investigação estrutural, porque a fração dos átomos nos contornos de grão é de  $10^{-4}$  ou menor. No entanto a produção de um material com 50% de seus átomos nos contornos de grão implicará que suas propriedades dependerão dos átomos aí situados. Esta é, segundo Gleiter/37/, a idéia básica sobre a qual se apoia a construção dos **nanocristalinos**.

Eles consistem basicamente de uma larga fração de regiões defeituosas e regiões cristalinas (tensionadas). Um exemplo de tal estrutura em duas dimensões pode ser vista na fig.AII.1. Os contornos de grão (círculos vazios) são caracterizados por uma densidade atômica reduzida e os espaços interatômicos diferem entre si e dos de um cristal perfeito. A

---

⊗ *Metais, ligas, cerâmicas e ainda mais recentemente amorfo*s nanocristalinos.

estrutura cristalina de baixa energia dos grãos é conservada às expensas dos contornos de grão, onde se concentram todas as incongruências, de tal forma que uma estrutura muito afastada do equilíbrio é formada.

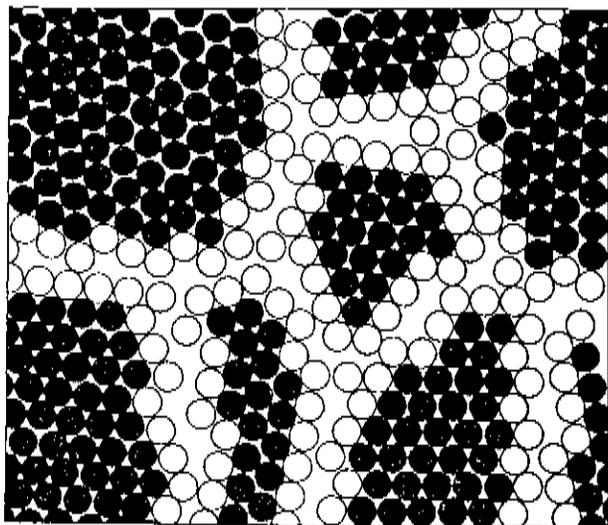


Fig.AII.1: Estrutura atômica de um material nanocristalino bidimensional calculada numericamente/37/. Os átomos no centro dos cristais são mostrados cheios (pretos) e os nos contornos de grão vazios.

### AII.1.2- Algumas Características

As impurezas contidas nos materiais nanocristalinos dependem basicamente do processo de sua produção, que segundo Gleiter/37/ são muitos. Entre eles a eletrodeposição, método utilizado na confecção das amostras utilizadas no presente trabalho, de acordo com as informações do fabricante (Goodfellow- England). Neste caso as impurezas vêm da solução eletrolítica utilizada, informação a qual não temos acesso.

Os nanocristalinos metálicos apresentam densidades entre 74% e 90% da densidade de um monocrystal do mesmo material. No caso de materiais delgados o déficit de densidade parece ser decorrente da reduzida densidade da região intergrão. Não foi detetada nenhuma porosidade aberta nos materiais compactados sem nenhum outro tipo de tratamento.

Estudos com microscopia eletrônica de alta resolução (TEM) indicam que os materiais nanocristalinos metálicos são constituídos de cristalites de diferentes orientações cristalográficas separados por contornos de grão, conforme apresentado na fig.AII.2.

Assumindo o modelo segundo o qual tem-se cristalites embebidos numa matriz

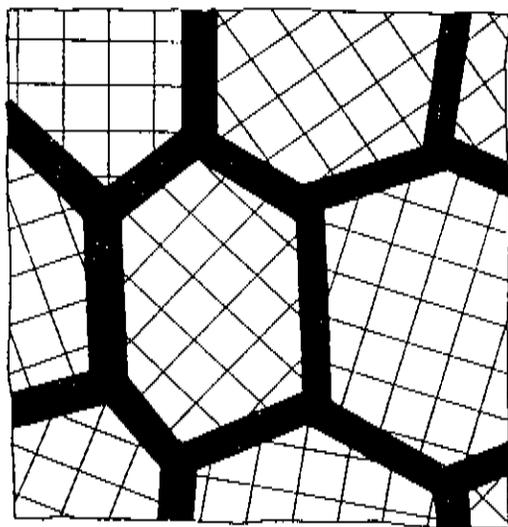


Fig. AII.2: Microestrutura de materiais nanocristalinos metálicos. A parte quadriculada representa os cristais com diferentes orientações cristalográficas. As regiões pretas separando os cristais representam os contornos de grão.

uniforme de contornos de grãos, determina-se uma densidade muito pequena<sup>⊗</sup> para os últimos de 60% da densidade da rede cristalina. Esta baixa densidade deve ser decorrente de uma larga distribuição das distâncias interatômicas, o que dá lugar a esta estrutura muito "aberta". Assume-se que as interfaces têm aproximadamente 4 camadas atômicas. Estudos com raios-X indicam a existência de alta densidade de volume livre do tipo vacância e uma considerável fração dos átomos estão em sítios que não possuem simetria de rede. Ainda, os resultados dos estudos com EXAFS concordam com a imagem de um material que consiste de um componente cristalino (ordenado), com o mesmo arranjo atômico do interior de um cristal e um componente de contornos de grão com uma larga distribuição das distâncias interatômicas.

O efeito de pressões de consolidação na microestrutura parece ser um aumento da quantidade de contornos de grão. Pressões crescentes reduzem a densidade de poros e reduzem as superfícies livres (p.ex. superfícies de poros) substituindo-as por contornos de grão.

Foi determinada uma solubilidade do hidrogênio quase duas vezes maior nos materiais nanocristalinos frente aos microcristalinos, diferença atribuída a alta densidade de sítios aos quais o hidrogênio pode ser incorporado nos contornos de grão. Foi demonstrado que a segregação do hidrogênio não segue uma equação simples do tipo Langmuir- McLean, porque existe um espectro de energias dos sítios para o hidrogênio nos contornos de grão, equanto que a equação de Langmuir- McLean exige sítios de

<sup>⊗</sup> Os amorfos, p.ex., diferem em apenas poucos % da rede cristalina.

energia equivalentes. Se por um lado a solubilidade nos **nano** é maior que nos **microcristalinos**, é possível chegar-se a apenas 44%*at* no Pd **nano** até a sua completa transformação em fase  $\beta$ , frente aos 58%*at* no Pd **microcristalino**. Esta diferença é atribuída a exclusão de uma fração considerável da amostra da transformação de fase. Esta fração do volume corresponde às regiões distorcidas dos contornos de grão, que não permitem a transformação em fase  $\beta$ .

### AII.2– Medida da Diferença de Potencial Entre Ni Poli e Nanocristalino Devida a Corrosão

Na medida da diferença do potencial de corrosão entre o Ni **nano** e **policristalino recozido** utilizou-se dois eletrodos, um de cada material acima, imersos na mesma solução empregada no estudo da difusão/permeação (1N-  $H_2SO_4$  + 1N-  $Na_2SO_4$ ,  $pH=1,5$ ). Os eletrodos foram recobertos parcialmente com resina (Scandiplast 9101) em um dos cantos, de forma a cobrir o contato elétrico, ao mesmo tempo que definia uma área aparente, igual em ambos os eletrodos, de  $0,5cm^2$ .

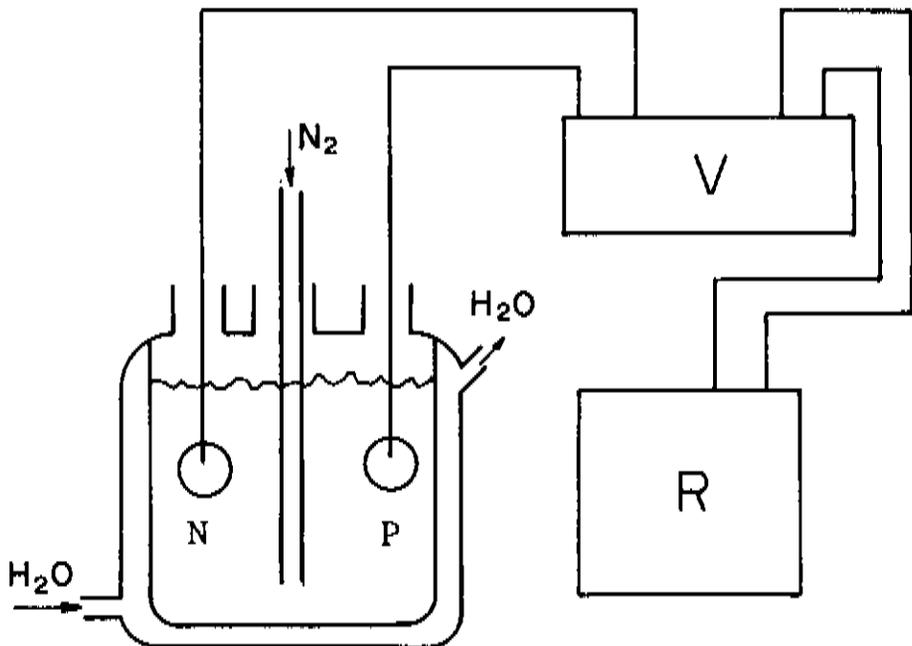


Fig.AII.3: Arranjo eletroquímico para medida da diferença do potencial de corrosão entre o Ni poli e nanocristalino. N: amostra nanocristalina, P: amostra policristalina, V: voltímetro com alta impedância de entrada, R: registrador gráfico.

Os eletrodos assim preparados foram então ligados a um voltímetro digital com alta impedância de entrada ( $10^{12} \text{ Ohm}$ ). A saída analógica do voltímetro ligada a um registrador de pena, onde se registrou o potencial contra o tempo ( $U$  vs.  $t$ ), esperando-se que o potencial atingisse um valor estável. O arranjo eletroquímico é apresentado na fig. AII.3.

Obteve-se, como foi dito no cap. III, um valor de  $-0,5 \text{ V}$ , semelhante ao obtido por Kirchheim e colaboradores/38/.

## APÊNDICE III

### AIII.1 – Condições de Contorno Para a Permeação de Hidrogênio

A equalização da concentração,  $c$ , do hidrogênio num metal é descrita pela II lei de Fick/32/, onde  $D$  é o coeficiente efetivo de difusão do hidrogênio no metal:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{aiii.1})$$

Dependendo das condições experimentais impostas para a difusão de H numa folha metálica delgada, tem-se diferentes representações matemáticas das condições de contorno e iniciais/77/, sendo que a solução da equação decorre da escolha destas condições. Neste trabalho, dadas as imposições experimentais, são admitidas duas possibilidades na face de entrada: ou se tem **concentração constante de H**, ou se tem **fluxo constante de H**. A primeira hipótese está apresentada de forma esquemática na fig. AIII.1<sup>ⓐ</sup>: no instante  $t = 0$  a concentração de hidrogênio no metal é zero; para  $t > 0$  força-se uma concentração  $c_0$  numa das faces da folha metálica (a face de carregamento ou catodicamente polarizada – neste trabalho por uma corrente catódica fixa) enquanto mantém-se a outra a zero de concentração (a face de saída ou anodicamente polarizada). Ou matematicamente:

$$\begin{cases} t = 0: & c = 0 & \text{para } 0 \leq x \leq l \\ t \geq 0: & c(x=0) = c_0 & \text{e } c(x=l) = 0 \end{cases} \quad (\text{aiii.2})$$

A solução de (aiii.1) com as condições de contorno (aiii.2) é dada pela expressão (aiii.3)/36/ para a concentração da primeira irrupção,  ${}_1c(x,t)$ :

$${}_1c(x,t) = \frac{c_0}{l} (l-x) - \frac{2c_0}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2} t\right] \quad (\text{aiii.3})$$

<sup>ⓐ</sup> Para uma melhor compreensão de como estas condições são obtidas experimentalmente ver cap. III.

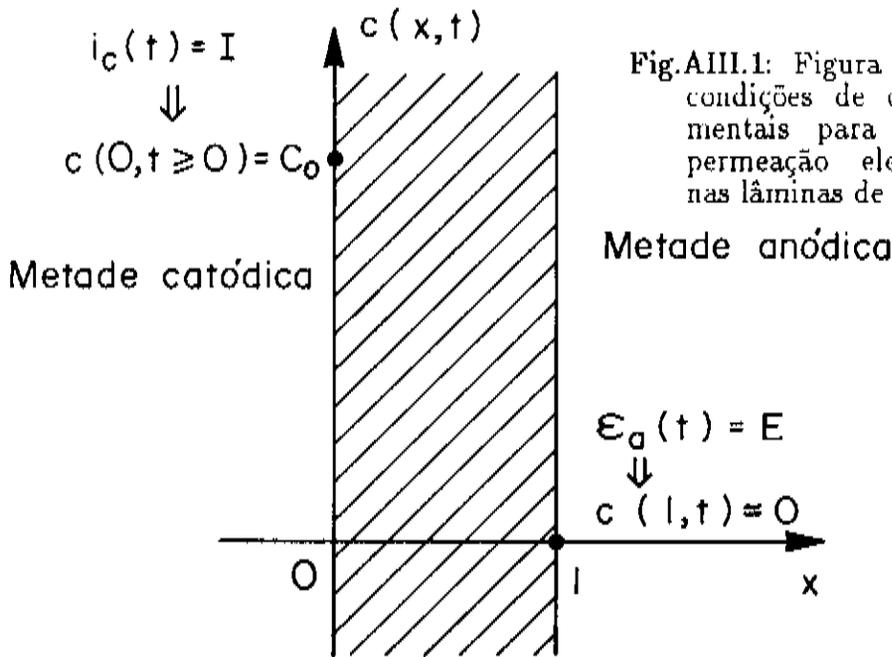


Fig.AIII.1: Figura esquemática das condições de contorno experimentais para as medidas de permeação eletrolítica do H nas lâminas de Ni.

O perfil de concentração em função do tempo definido por (aIII.3) pode ser visto na fig.AIII.2.

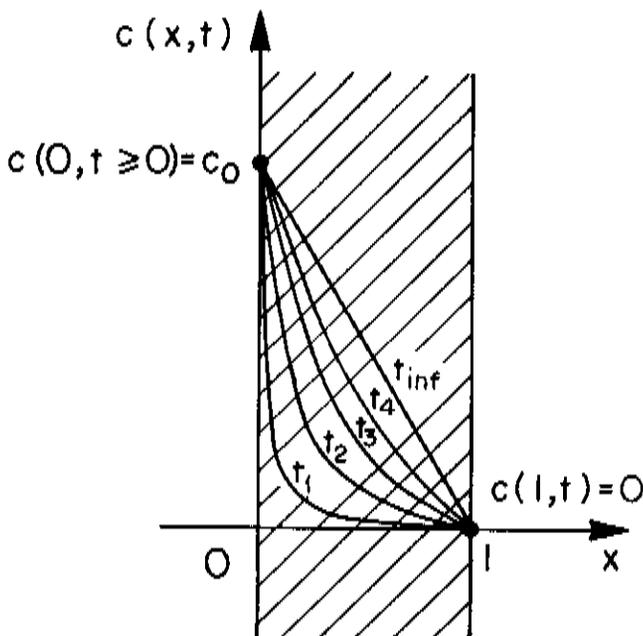


Fig.AIII.2: Perfil de concentração ao longo do tempo correspondente à equação em (aIII.3). Sendo:  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_{inf}$ .

Experimentalmente, no entanto, medimos o fluxo de hidrogênio que sai da amostra na face  $l$  que pode ser obtido pela primeira lei de Fick derivando-se (a.iii.3) e tomando o valor para a face  $l$

$$i_a(x=l, t) = i_a(l, t) = - DF \left[ \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=l} \quad (\text{a.iii.4})$$

$$i_a(l, t) = i_{inf} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left[ - \frac{Dn^2 \pi^2}{l^2} t \right] \right] \quad (\text{a.iii.5})$$

onde  $i_{inf}$ ,

$$i_{inf} = - \frac{DFc_0}{l} \quad (\text{a.iii.6})$$

a curva que é obtida de (a.iii.5) pode ser vista em forma esquemática na fig.AIII.3:



Fig.AIII.3: Curva esquemática correspondente à (a.iii.5).

Na segunda possibilidade de escolha das condições de contorno: admite-se que, ao se forçar uma determinada corrente ou potencial catódicos fixos na superfície de

carregamento ou entrada, obtém-se não uma concentração constante, como acima, mas um fluxo constante, ou matematicamente,

$$\begin{cases} t = 0: & c = 0 & \text{para } 0 \leq x \leq l \\ t \geq 0: & - \left[ \frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i_0}{DF} & \text{e } c(x=l) = 0 \end{cases} \quad (\text{aiii.7})$$

A solução para (aiii.1) para as condições de contorno em (aiii.7) é/26/,

$$c(x,t) = \frac{i_0(l-x)}{FD} - \frac{8 l i_0}{FD\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \left[ \frac{2n+1}{2l} \pi (l-x) \right] \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (\text{aiii.8})$$

e ainda usando (aiii.4), obtém-se,

$$i_a(t) = i_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \right] \quad (\text{aiii.9})$$

Para testar qual a melhor escolha para as condições de contorno empregadas no presente trabalho, tomou-se para a constante efetiva de difusão valores entre  $1 \cdot 10^{-10}$  e  $1 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ , calculou-se as curvas teóricas soluções para os dois tipos de condições de contorno usando-se (aiii.5) e (aiii.9), comparando-as com as obtidas experimentalmente para amostras de  $18 \mu\text{m}$  microcristalinas recozidas. Na fig. AIII.4 são apresentadas as duas curvas teóricas (com  $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ) e uma experimental típica.

Como se pode ver, sem dúvida as condições de contorno que melhor se adaptam às condições experimentais, são as em (aiii.2). Archer e Grant/78/ num estudo similar em folhas de Pd e Ni, encontraram evidências de que para o Pd as duas condições são válidas, dependendo da faixa de correntes ou potenciais catódicos utilizados. Para altas correntes/potenciais deve-se utilizar as condições (aiii.2) e para baixas correntes/potenciais as (aiii.7). Para o Ni no entanto deve-se utilizar em todas as faixas por eles testadas as condições em (aiii.2).

Neste trabalho mediu-se com uma mesma amostra a permeação de hidrogênio para diversas concentrações crescentes na superfície de entrada. Neste caso a condição inicial para o problema, colocadas em (aiii.2), só se aplica para a primeira concentração. A partir da segunda é necessário ter-se em conta que o perfil de concentração do hidrogênio na amostra modificou-se. A partir do momento em que a corrente anódica já

atingiu, para a primeira concentração  $c_0$  na face de entrada, o seu valor final estável, pode-se admitir que o perfil de concentração de hidrogênio na amostra apresenta um decaimento linear, começando com  $c_0$  em  $x = 0$  terminando com zero de concentração em

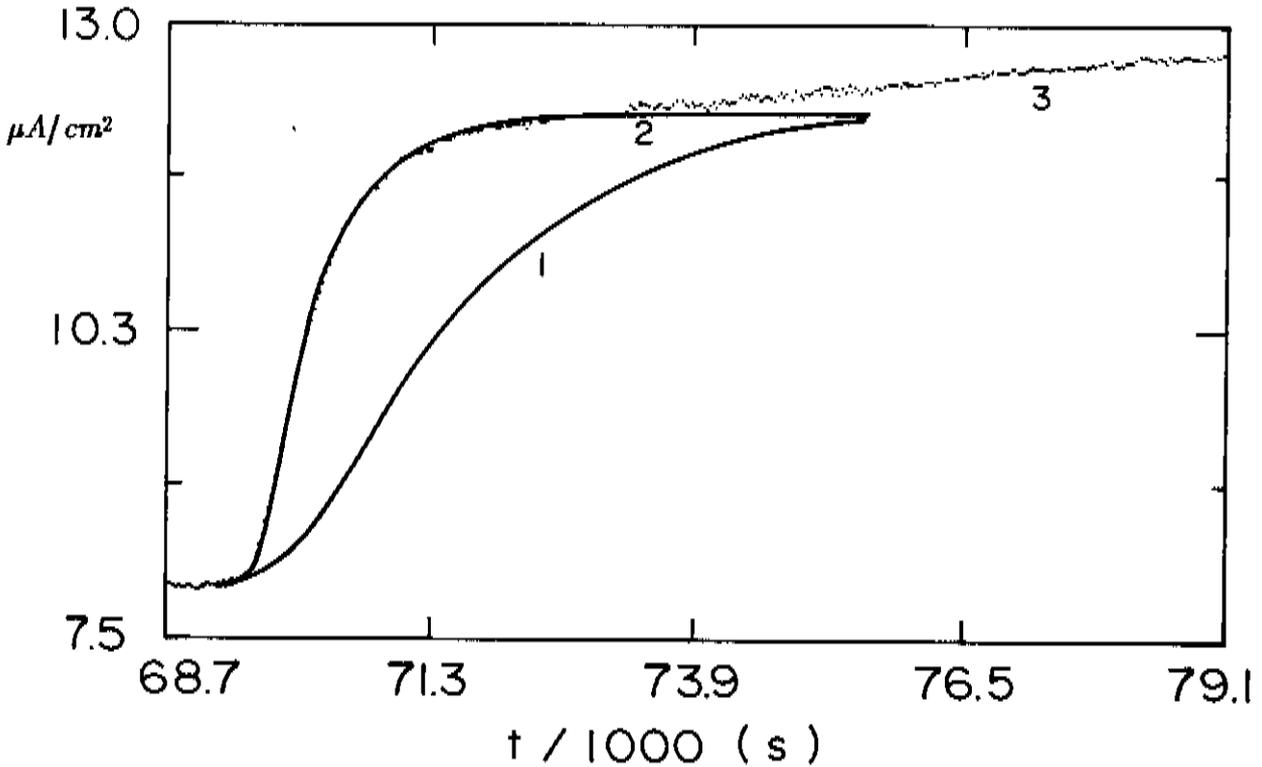


Fig.AIII.4: Comparação entre uma curva de permeação experimental típica: 3 (Ni recozido-  $18\mu\text{m}$ -  $25^\circ\text{C}$  solução ácida) e duas curvas teóricas, com a condição de fluxo constante na superfície na superfície de entrada (aIII.9): 1 e concentração constante (aIII.5): 2.

$x = l$ , conforme se mostra na fig.AIII.2 (para  $t \rightarrow \infty$ ). Se agora a concentração na face de entrada é aumentada em  $\Delta c$ , as condições inicial e de contorno passam a ser:

$$\begin{cases} t = 0: & c = c_0 - \frac{c_0}{l}x & \text{para } 0 \leq x \leq l \\ t \geq 0: & c(x=0) = c_1 = c_0 + \Delta c & \text{e } c(x=l) = 0 \end{cases} \quad (\text{aIII.10})$$

cuja solução é/26/:

$$\begin{aligned} c(x,t) = & c_1 - \frac{c_1}{l}x - \frac{2c_1}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right] + \\ & + \frac{2}{l} \sum_1^{\infty} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right] \frac{c_0}{l} \int_0^l (l-\xi) \text{sen}\left(\frac{n\pi\xi}{l}\right) d\xi \end{aligned} \quad (\text{aIII.11})$$

calculando-se a integral definida obtém-se:

$$\begin{aligned}
 {}_2c(x,t) = & \frac{c_1}{l}(l-x) - \frac{2c_1}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right] + \\
 & + \frac{2c_0}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right]
 \end{aligned} \tag{aiii.12}$$

ou, substituindo  $c_1 = c_0 + \Delta c$  e rearranjando,

$${}_2c(x,t) = \frac{c_0}{l}(l-x) + \frac{\Delta c}{l}(l-x) - \frac{2\Delta c}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right] \tag{aiii.13}$$

Aplicando-se (aiii.4) para  $c(x,t)$  acima,

$${}_2i_a(x=l,t) = {}_1i_{\text{inf}} + {}_2i_{\text{inf}} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{l^2}t\right] \right] \tag{aiii.14}$$

onde  ${}_1i_{\text{inf}}$  é definido por (aiii.6) e  ${}_2i_{\text{inf}}$  de forma similar:

$${}_2i_{\text{inf}} = -\frac{DF\Delta c}{l} \tag{aiii.15}$$

A equação em (aiii.14) mostra que a corrente na superfície de saída é a soma da corrente estável anterior ao aumento da concentração na superfície de entrada,  ${}_1i_{\text{inf}}$ , com a corrente decorrente do aumento da concentração,  $\Delta c$ .

Para valores pequenos de concentração na face de entrada, a rede cristalina se expande devido à ocupação pelo hidrogênio dos espaços intersticiais, e a corrente de permeação atinge após certo tempo, que depende da espessura da amostra do coeficiente de difusão e da temperatura, o valor constante  ${}_n i_{\text{inf}}$ .

## APÊNDICE IV

Aqui serão mostrados detalhes dos cálculos de algumas equações apresentadas no cap.V, durante a apresentação do modelo teórico para crescimento de camada de hidreto numa lâmina metálica delgada, onde se mantém um dos lados a concentrações superiores à concentração de saturação de H no metal, enquanto a outra face é mantida à concentração zero.

### AIV.1 – Obtenção da Equação (v.21)

As soluções, (v.17), para cada uma das fases numa lâmina metálica onde cresce uma camada de hidreto a partir do lado catodicamente polarizado, conforme modelo apresentado no cap.V, são

$$c_1(x,t) = c_h + \Delta c_h + A \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right] \quad \text{e} \quad c_2(x,t) = B \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right] \quad (\text{v.17})$$

com o crescimento parabólico da espessura da camada,  $\xi$ ,

$$\xi = k \sqrt{t} \quad (\text{v.19})$$

O crescimento da camada de hidreto corresponde ao fluxo líquido de massa na interface dado por,

$$(c_h - c_s) \frac{d\xi}{dt} = -D_1 \left. \frac{\partial c_1}{\partial x} \right|_{x=\xi} + D_2 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\xi} \quad (\text{v.20})$$

Chamando-se  $y = x/2\sqrt{D_2 t}$  e sabendo-se que,

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad \text{e} \quad \operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) \quad (\text{aiv.1})$$

tem-se,

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-y^2) \frac{dy}{dx} \quad (\text{aiv.2})$$

e portanto,

$$\left. \frac{dc_1}{dx} \right|_{x=\xi} = \frac{A}{\sqrt{\pi D_1 t}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_1 t}\right) \quad \text{e} \quad \left. \frac{dc_2}{dx} \right|_{x=\xi} = -\frac{B}{\sqrt{\pi D_2 t}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_2 t}\right) \quad (\text{aiv.3})$$

empregando-se ainda  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{k}{2\sqrt{t}}$  e substituindo-se em (v.20),

$$-(c_h - c_s) \sqrt{\pi} = \frac{A}{\xi} \frac{2\sqrt{D_1 t}}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_1 t}\right) + \frac{B}{\xi} \frac{2\sqrt{D_2 t}}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_2 t}\right) \quad (\text{aiv.4})$$

ou utilizando-se (v.19) obtém-se,

$$(c_h - c_s) \frac{k}{2\sqrt{t}} = -\frac{A\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_1 t}\right] - \frac{B\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_2 t}\right] \quad (\text{v.21})$$

#### AIV.2 – Obtenção da equação (v.28)

Para tempos tais que

$$t > \operatorname{Max}\left[\frac{\xi^2}{4D_1}, \frac{(l - \xi)^2}{4D_2}\right] \quad (\text{v.26})$$

se estabelece um estado de quase-equilíbrio, com perfis de concentração lineares nas duas fases, de forma que vale,

$$c_1 = c_h + \Delta c_h \frac{\xi - x}{\xi} \quad \text{e} \quad c_2 = c_s \frac{l - x}{l - \xi} \quad (\text{v.27})$$

substituindo-se em (v.21),

$$(c_h - c_s) \frac{d\xi}{dt} = -D_1 \left. \frac{d}{dx} \left[ c_h + \Delta c_h \frac{\xi - x}{\xi} \right] \right|_{x=\xi} + D_2 \left. \frac{d}{dx} \left[ c_s \frac{l - x}{l - \xi} \right] \right|_{x=\xi} \quad (\text{aiv.5})$$

$$(c_h - c_s) \frac{d\xi}{dt} = D_1 \frac{\Delta c_h}{\xi} - D_2 \frac{c_s}{l - \xi} \quad (\text{aiv.6})$$

rearranjando-se,

$$(c_h - c_s) \rho \frac{d(\xi/l)}{dt} = \frac{D_1 \Delta c_h (1 - \xi/l) - D_2 c_s \xi/l}{\xi/l(1 - \xi/l)} \quad (\text{aiv.7})$$

chamando  $y = \xi/l$  e separando as variáveis,

$$\rho (c_h - c_s) \frac{y(1 - y)}{D_1 \Delta c_h (1 - y) - D_2 c_s y} dy = dt \quad (\text{aiv.8})$$

reescrevendo,

$$\frac{\rho (c_h - c_s)}{\Delta c_h D_1} \frac{y(1 - y)}{1 - y(1 + \frac{D_2 c_s}{D_1 \Delta c_h})} dy = dt \quad (\text{aiv.9})$$

chamando

$$a = - (1 + \frac{D_2 c_s}{D_1 \Delta c_h}) \quad (\text{v.29})$$

$$\frac{\rho (c_h - c_s)}{\Delta c_h D_1} \frac{y(1 - y)}{1 + ay} dy = dt \quad (\text{aiv.11})$$

integrando-se com a condição de que para  $t = 0$  tem-se  $\xi = 0$ , obtém-se a solução implícita

$$\frac{\rho (c_h - c_s)}{\Delta c_h D_1} \left[ -\frac{y^2}{2a} + \frac{y}{a^2} + \frac{y}{a} + \frac{3}{2a^3} - \left[ \frac{1}{a^3} + \frac{1}{a^2} \right] \ln(1 + ay) \right] \quad (\text{aiv.12})$$

substituindo-se  $y = \xi/l$ ,

$$t = \frac{\rho (c_h - c_s)}{\Delta c_h D_1} \left[ \frac{a+1}{a^2} \frac{\xi}{l} - \frac{a+1}{a^3} \ln(1 + a \frac{\xi}{l}) - \frac{1}{2a} (\frac{\xi}{l})^2 \right] \quad (\text{v.28})$$

## AGRADECIMENTOS, DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Stuttgart durchgeführt. Sie wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft in Rahmen des Sonderforschungsbereich 270 - "Wasserstoff als Energieträger" finanzielle unterstützt. Meine Aufenthalt in Deutschland wurde vom Deutscher Akademischer Austauschdienst durch eines Sandwich-Stipendium ermöglicht, und von der Universität Estadual de Campinas, Instituto de Física, Departamento de Física Aplicada, Laboratório de Hidrogênio, in Campinas, Brasilien, genehmigt und unterstützt. Ich danke noch die Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, die die Hin- und Rückflugkarte bezahlt hat.

Este trabalho foi realizado no Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, em Stuttgart-Alemanha. Ele foi sustentado financeiramente pela Deutsche Forschungsgemeinschaft no quadro do Sonderforschungsbereich 270 - "Hidrogênio como Vetor Energético". Minha estada na Alemanha foi possibilitada pelo Deutscher Akademischer Austauschdienst através de uma bolsa de estudos tipo sandwich, e foi também aprovada e apoiada pela Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física, Departamento de Física Aplicada, Laboratório de Hidrogênio, em Campinas. Agradeço ainda a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, que pagou as passagens aéreas de ida e volta.

Ich bedanke mich im besonderen Dr. Reiner Kirchheim, einer Freund, der nicht nur mich während meiner Doktorarbeit betreut hat, sonder hat er mir vertraut, ermuntert und immer mir auch in meiner Privatleben unterstützt.

Agradeço também em especial ao Dr. Wolfgang May: um amigo de longa data, que em certo momento me tirou das minhas incertezas e abriu o caminho para o trabalho na Alemanha.

Herrn Prof. Dr. H. Fischmeister danke ich für die Möglichkeit zur Durchzuführen der vorliegenden Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft.

Siegler und Karin danke ich für ihre Geduld und Bereitschaft mit den viele Oberflächeanalyse; für ihre Freundschaft und alle über Deutsch, Deutschland und seine Volk, die sie mir gelehrt haben.

Den Kollegen von MPI Dr. Huang, Hartmut, Dr. Kieninger, Dr. Hans, Heike, Urs, Ursula gilt mein Dank für ihre Unterstützung und Freundlichkeit, die meiner Arbeit viel leichter und meinen Aufenthalt angenehmer in Deutschland gemacht haben.

Ao Dr. J. C. Valladão de Matos meu agradecimento pelo auxílio na luta contra a natural lentidão dos caminhos burocráticos da UNICAMP.

Aos colegas do LH2, Carlão, Chico, Claudemir, Edison, Josiane, Pimenta, Regina agradeço pelo nosso, em geral, gostoso ambiente de trabalho; em particular ao Eder pelo esforço na correção gramatical deste trabalho e ao Edgar que cuidou dos meus assuntos particulares durante minha estada na Alemanha.

Ao Dr. Ennio e à Dra. Margarita o meu agradecimento pelas discussões e sinalização das imperfeições da primeira versão deste trabalho.

Ao Dr. Sérgio Gama agradeço pela sua participação nas bancas (pré-requisito e tese) onde foi julgado este trabalho.

Ao Dr. Bernardo Laks agradeço pela sua compreensão quanto aos já dilatados prazos.

A Inês, Cidinha e Armando meu agradecimento pela sua presteza quando precisei me desvencilhar dos inúmeros entraves burocráticos, com os quais todos topamos.

Schließlich danke ich allen, die ich nicht zitiert habe, die aber mit seinen Beitrag dieser These ermöglicht haben.

Por fim agradeço a todos, aqui não citados, que participaram ou contribuíram direta ou indiretamente para esta tese.