HAL
open science

Hydrogen interaction with the microstructures of Pd alloys

Viviane Azambuja

To cite this version:

Viviane Azambuja. Hydrogen interaction with the microstructures of Pd alloys. Engineering Sciences [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Portuguese. NNT : . tel-00315776

HAL Id: tel-00315776

https://theses.hal.science/tel-00315776

Submitted on 30 Aug 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE

Thèse présentée par :
VIVIANE MONTEIRO AZAMBUJA
Pour obtenir le titre de docteur en physique

INTERACTION DE L'HYDROGENE AVEC LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES DE PALLADIUM

Soutenue le 22 janvier 2008

Composition du jury :

Président	Benoît Boulanger
Directeur de thèse (UJF)	Daniel Fruchart
Directeur de thèse (UFRJ)	Dilson Silva dos Santos
Rapporteur (France)	Jean Paul Itié
Rapporteur (Brésil)	Walter J. Botta Filho
Examinateur	Vitória Maria T. S. Barthem

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Cristallographie – Institut Néel – CNRS/Grenoble
et du
Département d'Ingénierie Métallurgique et Matériaux – UFRJ/Brésil

Remerciements

À Dieu, pour me montrer Le chemin, me protéger et m'avoir donné la force pour supérer les obstacles et les tristesses et me permettre d'aller jusqu'à la fin de ce travail.

À Emmanuel pour l'amour, l'attention constante pendant les années du travail. Sans toi je n'aurais pas réussi à passer toutes les étapes de cette conquête.

Je remercie aussi en premier lieu les examinateurs d'avoir accepter de participer au jury et les rapporteurs de ma thèse.

Au laboratoire de cristallographie CNRS/Grenoble – France, qui m'a acceuilli avec une grande sympathie durant mon année de doctorat « sanduíche » et qui fut responsable d'une grande partie des expérience de mes thèse. Merci Beaucoup. Je voudrais remercier en particulier mon directeur de thèse, Dr. Daniel Fruchart (l'incroyable grand chef), mon co-directeur de thèse, Dr. Salvatore Miraglia, et Dr. Liliane Pontonnier pour l'attention, la dédication et la grande aide du point de vue professionnelle et personnel pendant cette période « Française » de ma thèse.

À mon directeur de thèse Brésilien pour les années de dédications, lui qui m'a suivi au long de mon parcours universitaire depuis la licence, lui avec lequel j'ai conquis beaucoup de victoires professionnelles.

Aux amis d'ici ou de là qui ont su rendre les longues journées de recherche encore plus agréables. Les repas, les rencontres, les cinémas, les innombrables thés à la cafette..., tant de moments innoubliables.

À la CAPES pour La bourse de doctorat et l'appui financier à cette recherche.

Présentation de la thèse

Cette thèse franco-brésiliènne en co-tutelle entre l'Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) et l'Université Joseph Fourier (UJF). Le directeur de thèse français et le co-directeur français sont respectivement Daniel Fruchart et Salvatore Miraglia, et le directeur de thèse brésilien est Dilson Silva dos Santos.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été effectués au Département d'Engenharia Metalurgica e de Materiais à l'UFRJ et le Laboratoire de Christallographie du CNRS – Grenoble dans le groupe de Daniel Fruchart.

Ces travaux se situent dans le cadre général de l'étude de l'hydrogène dans le alliages metallique, en particuliers dans les alliages de palladium.

Dans les premières pages on trouve un résumé en français de chaque chapitre de la thèse. Ensuite, on trouve la thèse en langue portuguaise.

Après un premier chapitre qui introduit le domaine, le chapitre 2 discute l'état de l'art à propos de la formation des oxides provenant de une oxydation interne et de l'interaction de l'hydrogène dans les métaux. Le chapitre 3 discute les procédures expérimentales, y sont présentés la technique de diffraction de rayons-X, la microscopie électronique et la perméation élétrochimique de l'hydrogène. Le chapitre 4 présente les résultats de la thèse, celle-ci étant suivit d'une analyse des données discutées au chapitre 5. Je finis par la conclusion générale de la thèse et par quelques propositions pour de futurs travaux.

Thèse en Cotutelle

Résumé

Interaction de l'hydrogène avec la microstructure des alliages de palladium

Auteur: Viviane Monteiro Azambuja

22 Janvier 2008

Directeur de thèse français: Daniel Fruchart
CoDirecteur de thèse français: Salvatore Miraglia

Directeur de thèse Brésilien : Dilson Silva dos Santos

Chapitre 1 – Introduction

Il y a de nombreuses années que les effets physiques et mécaniques induits par l'hydrogène dans les métaux et alliages métalliques sont connus. Parmi ces effets, nous pouvons citer le risque de fragilisation par l'hydrogène des aciers au carbones et des aciers faiblement alliés [HIRTH, J.P., RICE, J.R., 1980]. Cependant, l'effet de fragilisation par l'hydrogène se produit de manière peu prononcée dans le Pd pur ou dans des alliages riches en palladium avec, par exemple, des ajouts de Rh, Ni et Pt. Puisque ces matériaux possède la capacité de pouvoir emmagasiner de grandes quantités d'ion hydrogène dans leur réseau cristallin, pouvant alors former des hydrures [KIRCHHEIM, R., 1982, FUKAI, Y., 1993, FLANAGAN T.B. et PARK C.N., 1999].

Le palladium est un métal noble de coût élevé mais qui cependant possèdent des caractéristiques particulière en relation avec l'hydrogène, comme une excellente cinétique d'absorption de l'hydrogène, grande durabilité et efficacité en ce qui concerne le stockage et la libération de l'hydrogène, de même qu'une bonne résistance mécanique quand à la formation de la phase hydrure.

Le système Pd-H possède diverses applications technologiques comme les pilles à combustibles, filtres et séparateur d'hydrogène. Il peut aussi être utiliser comme réservoir d'hydrogène ou comme catalyseur.

Quand de petites quantités d'éléments chimiques métalliques sont ajouté dans du palladium ou dans un alliage de palladium comme par exemple de aluminium, du zirconium, du cérium, du cuivre, du manganèse..., il est possible d'induire une oxydation interne dans ces alliages, si ceux-ci sont soumis à des traitements thermiques adéquats. On peut alors induire la formation d'oxydes clairsemés dans la matrice de palladium, provenant de l'oxydation des ces éléments chimiques.

La motivation principal de ce travaille est l'étude des alliages de palladium contenant du cérium et du zirconium en solution solide, ces derniers possèdent une grande affinité chimique avec l'oxygène et donc peuvent être astreints à une oxydation interne si il sont soumis à un traitement thermiques appropriés, formant alors des céramiques oxydes dans la matrice de palladium.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec la structure cristalline d'alliages de palladium contenant différents oxydes clairsemés dans la matrice provenant d'une oxydation interne, ainsi que la caractérisation cristallographique de la formation de ces oxydes dans la matrice de palladium. Pour ce faire, ont été fondus des alliages de palladium contenant de petites quantités de cérium et de zirconium. La détermination des phases présentes dans les alliages a été effectuée par diffraction de rayons X. Quelques échantillons, sélectionnés parmi ces alliages, ont été soumis à une oxydation interne utilisant des traitements thermiques à différentes températures. Ensuite les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM) afin de caractériser chimiquement et du point de vue cristallographique les phases présentes dans les échantillons avant et après le traitement d'oxydation interne. Des tests de perméation ont été aussi réalisés de manière à déterminer l'influence de la microstructure des alliages sur la diffusivité et solubilité de l'hydrogène dans les alliages.

Chapitre 2 – État de l'art

Oxidation interne

Si des alliages de palladium, contenant un ou plusieurs éléments de substitution, sont exposés à une atmosphère oxydante à hautes température pendant un temps déterminé, une oxydation interne des éléments de substitution peut survenir. Celle-ci se produit si le soluté est présent en quantité suffisamment faible de manière à éviter la formation d'une phase intermétallique entre l'élément additionné et le palladium [AZAMBUJA, V.M. et al, 2002, BALASUBRAMANIAM, R. et al,1997]. Si un composé intermétallique est formé, l'oxydation interne de ces éléments ne sera pas possible puisque la liaison des éléments de substitution avec le palladium sera plus forte qu'avec l'oxygène. De plus, l'oxydation se produit si les éléments du soluté possèdent une énergie libre inférieure à celle de la matrice de palladium [WANG, D. et al, 2000], formant ainsi un composé matrice/oxyde interne. Ce procédé est un exemple d'oxydation interne dans le quel les atomes dissouts dans la matrice d'une élément noble peuvent être oxydés.

Les oxydes provenant d'une oxydation interne sont formés à partir de la loi de nucléation et croissance d'une particule précipité dans les métaux et alliages métalliques. Pendant le procédé d'oxydation surviendra lors de la nucléation d'oxydes lorsque la concentration d'oxygène et d'éléments dissouts atteindra une valeur critique de saturation.

Forme et taille des précipités (oxydes) dans les alliages de palladium

Il existe de nombreux facteurs qui peuvent influencer la morphologie des oxydes précipités formés à partir d'un traitement thermique d'oxydation interne. Parmi ces divers facteurs, certains semblent être les plus importants [HUANG, X. et al, 1991, KOOI, B.J. et DE HOSSON, J.Th.M., 2000]:

• le temps et la température de traitement thermique, lesquels définissent la quantité d'oxygène introduit dans le matériel.

• la différence entre le taux de nucléation et de croissance d'un précipité: pouvant tendre vers des précipités allongés lorsque le taux de nucléation est plus important.

• la diffusivité de l'oxygène dans les alliages : si le taux de diffusion est faible, des précipités larges vont se former car le précipité a du temps pour croître dans toutes les directions, mais si le taux de diffusion est élevé, des précipités longs se formeront puisque la croissance des précipités accompagnera la direction de diffusion.

• la vitesse du front d'oxydation interne : en général les vitesses faibles favorisent la formation de précipités larges, alors que les vitesse plus élevées favorisent la nucléation, favorisant la formation de petites particules.

• la texture de la matrice: si le métal possède une forte texture, la direction de croissance des précipités sera fortement influencer par la direction préférentielle du métal texturé.

En plus des facteurs cités précédemment, la nature cristallographique est peut-être l'aspect le plus important en ce qui concerne la forme et la taille final du précipité.

Hydrogène dans les métaux et alliages métalliques

De nombreux facteurs ont stimulé l'étude des interactions de l'hydrogène avec la structure des matériaux métalliques, qu'ils soient cristallins, nano cristallins ou amorphe comme la

fragilisation par l'hydrogène qui se produit à cause de la ségrégation de l'hydrogène dans les défauts de la structure métallique [COTTERILL, P., 1961]; le stockage de l'hydrogène dans les métaux et alliages [WENZL, H., 1982]; la contamination des métaux par l'hydrogène pendant sa fabrication voire même pendant leur utilisation [MUNDIM, M.J. et CAMPOS, E.B., 1994 e TYSON, W.R., 1980]; la réaction chimique de formation d'hydrure [FUKAI, Y., 1993, KIRCHHEIM, R., 1982, SAKAMOTO Y., 1982]. Cette dernière se produit à cause de l'absorption de grande quantités d'hydrogène, ce qui est vérifié pour de nombreux métaux et alliages métalliques comme, par exemple, le palladium [KIRCHHEIM, R., 1982], le nickel [SAKAMOTO Y., 1982] et le titane [PERNG, T.P. et ALTSTETTER, C., 1986]. Un autre aspect intéressant du système métal-hydrogène est son utilisation comme sonde dans des tests de perméation pour évaluer l'existence de défauts dans la structure des métaux [RICHARDS, P.M., 1983].

Interation de l'hydrogène avec les oxydes précipités

L'interaction de l'hydrogène avec les oxydes précipités provenant d'une oxydation interne a suscité de nombreuses études. La seule présence d'éléments dissolus dans la matrice de palladium, qu'il soient oxydés ou non, contribuent à l'élévation de la quantité de sites piégeurs d'hydrogène dans l'alliage [WANG, D. et al, 1999, DOS SANTOS, D. S. et al, 2003, HUANG, X. Y. et al, 1991]. Huang et al [1991] ont analysés cette interaction, entre l'hydrogène et les sites piégeurs dans un structure internement oxydée en utilisant la technique de diffusion de l'hydrogène dans différents alliages de palladium. Kluthe et al [2004] ont observés, grâce à la technique de diffraction de neutrons en incidence rasante, que, dans les alliages d'argent oxydés internement (Ag/MgO), se produit une ségrégation de l'hydrogène au niveau de l'interface métal-oxyde.

Chapitre 3 – Procédures expérimentales

Trois alliages à base de palladium ont été utilisés. Leur composition est la suivante :

I – $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ II – $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ III – $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$

Les indices désignent les pourcentages en masse

Les pourcentages atomiques des éléments des alliages au cérium et zirconium ont été choisis de manière à ce que ces éléments subsistent en solution solides et que aucune phases intermétallique ne soit formé avec le palladium, rendant alors possible l'oxydation interne de ces éléments à l'intérieur de la matrice de palladium.

Les alliages ont été fondus dans un four à arc, sous atmosphère inerte d'argon. Les alliages ont été préparés à partir d'éléments chimiques pures (99,99%), fournis par Good-Fellow Inc de manière à obtenir environ 7 grammes pour chaque alliage.

Immédiatement après la fusion, les alliages ont été laminés à froid dans un laminateur manuel en plusieurs étapes jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 100 microns, chaque étape étant suivie d'un traitement thermique pour relâcher les contraintes. Un groupe d'échantillons de chaque alliage a été soumis à un traitement thermique interne dans un four tubulaire dans une atmosphère d'air à 1 atm à différentes températures. Un autre groupe a été traité dans un vide secondaire. Ce sont les échantillons suivants :

I - 24 h - 1073 K ; **II -** 24 h - 1273 K ; **III -** 24 h - 1473 K (air)
IV - 24 h - 1273 K (vide secondaire)

Les spectres de diffractions X ont été réalisés avec un diffractomètre de marque Rigaku (modèle miniflex). La radiation utilisée est CuKα (λ= 1,5405 Å). L'identification des phase a été faite avec le programme *Powder-Cell* et la base de donnée du Pearson's handbook [VILLARS, P., 1995]. Les paramètres cristallins ont été calculés avec le programme *Celref*, disponible gratuitement sur internet.

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) utilisant un microscope Jeol, modèle JSM 6460 LV opérant à 30 kV. Les contrastes de phases ont été obtenus à partir du signal d'électrons retrodiffusés. La préparation des échantillons analysés par MEB a été faite par polissage mécanique sans attaque chimique.

L'analyse par microscopie en transmission a été réalisée pour tous les échantillons dans un microscope (TEM) de marque Philips (modèle CM 300), travaillant à 300 kV, qui est équipé d'un détecteur EDS (Thermo Noran), pour l'analyse chimique avec une sonde de dimension λ = 0,0196 Å. Les échantillons analysés au TEM ont été préparés de la forme suivante : les échantillons ont été coupés par électro-érosion en forme de disque de 3 mm de diamètre, ensuite polis avec précaution avec des particules de taille décroissantes jusqu'à une taille de 1 micron (pâte de diamant). L'épaisseur des échantillons après la fin du polissage atteint environ 30-40 microns. L'amincissement final des échantillons a été obtenue par gravure ionique exposé avec un appareil GATAN 600, utilisant un angle d'incidence du bombardement ionique de 13° pendant 15 heures.

Pour les tests de perméation électrochimique de l'hydrogène, une cellule électrochimique (figure 1) a été utilisée. Elle est composée de 2 compartiments identiques, séparés par l'échantillon à être analysé. Chaque compartiment possède deux électrodes, une de référence (calomel saturé Hg/HgCl2) et une de platine pur. Dans un des compartiments un potentiel cathodique est appliqué de manière à produire de l'hydrogène par électrolyse qui diffusera à travers la surface de l'échantillon. Dans le compartiment opposé, est appliqué un potentiel légèrement anodique afin que tous l'hydrogène qui émerge de la surface de l'échantillon soit oxydé. Pour que la réaction d'oxydation des atomes d'hydrogènes aie lieu, il est nécessaire de fournir un électron par atome d'hydrogène qui traverse le métal. Le courant d'électrons libéré est directement proportionnel au flux d'hydrogène qui traverse le métal.

Les deux compartiments de la cellule contiennent une solution aqueuse électrolytique de NaOH 0,1 molaire servant de source d'hydrogène. Le contrôle des potentiels et l'acquisition des données sont faites avec un potentiostat/galvanostat de marque TAI (modèle GP201H) accouplé à un ordinateur.

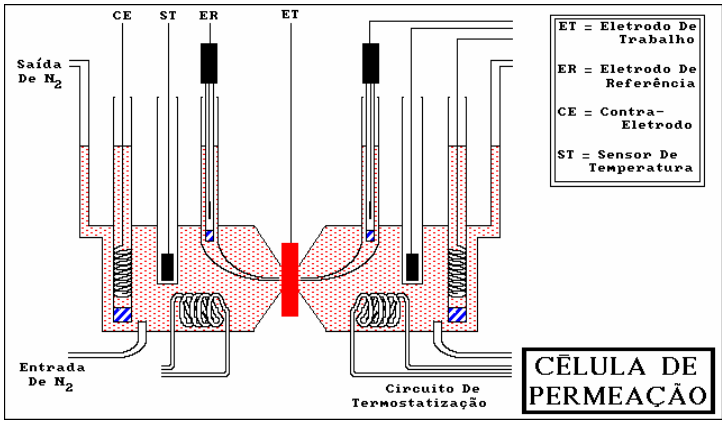


Figure 1- Schéma de la cellule de perméation d'hydrogène. (CE) = contre-électrode ; (ST) = thermostat ; (ER) = électrode de référence et (ET) = électrode de travail (échantillon).

Chapitre 4 - Résultats

Diffraction de Rayons-X

Les pics présents dans les diffractogrammes de rayons-X des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ fondus et laminés à froid ont tous été indexés comme ayant la structure du palladium avec des paramètres de maille distinct. Les paramètres de mailles (ao) des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ sont respectivement 3,9194 Å, 3,9165 Å et 3,9158 Å. Les paramètres de mailles de tous les alliages sont supérieurs à celui du palladium pur (a_o = 3,8902 Å). Ces différences sont dues à la présence d'atomes en solution solide qui induisent l'augmentation du paramètre de maille.

Aucun tests de diffraction X n'a été réalisé pour les échantillons oxydés, puisque La concentrztion dês éléments oxydable est três faible (3%). Des fractions volumétriques de cet ordre de grandeur sont indétectables à partir de ce type d'analyse.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

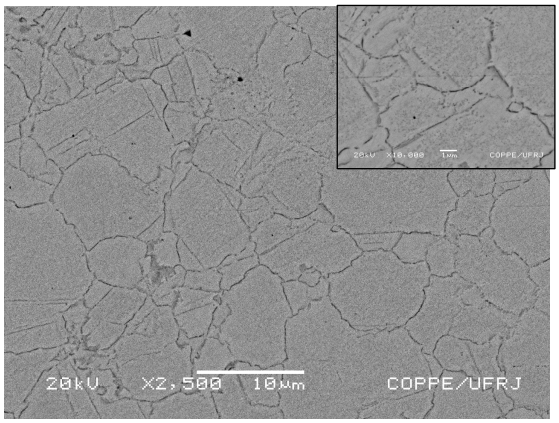
Les échantillons $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydés internement à 1073, 1273 et 1473 K pendant 24 h ont été observés au MEB. Les observations réalisées par MEB ont pour objectif la caractérisation de possibles précipités induits par l'oxydation interne et d'observer leur composition chimique et leur organisation dans la matrice de palladium. Des mesures de spectroscopie de rayons par dispersion en énergie (EDS) ont été réalisée dans différentes régions: dans l'intérieur et près des précipités ainsi que dans la matrice de palladium. Dans la partie suivante est présentée une figure avec quelques résultats obtenus au MEB pour l'échantillon $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydé internement à différentes température.

On observe sur la figure 2 la révélation des joints de grains, l'évolution et la croissance des précipités en fonction de l'augmentation de la température de traitement, ainsi que la variation chimique dans régions différentes d'échantillons. Le même comportement est observé pour d'autres alliages de ce travail de thèse. Pour un échantillon de palladium pur traité thermiquement dans les mêmes conditions, les contours de grains n'ont pas pu être révélés. La révélation des joints de grains est possible grâce à une précipitation au niveau des joints de grains.

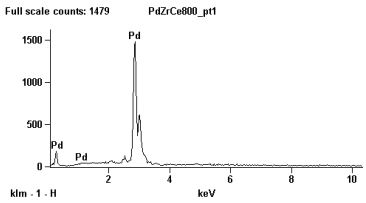
La figure 3 montre les variations spatiales de la composition du précipité pour l'échantillon $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydé internement à 1473 K.

Dans certaines régions, la concentration du zirconium est supérieure à celle do cérium et vice et versa. La région de la matrice de palladium est exempt des autres éléments de l'alliage.

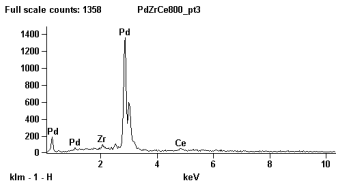
Sur cette figure, on voit que les joints de grains sont révélés, que les précipités croissent avec la température de traitement. De plus, on y montre les compositions chimiques en différentes régions de l’échantillon.



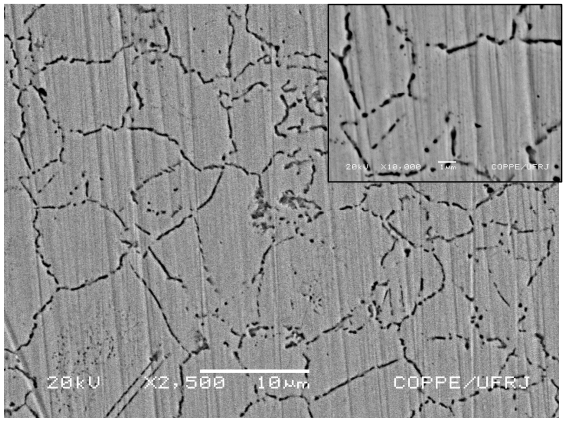
(a) – 1073 K



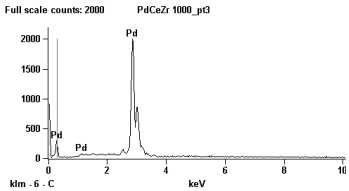
Matrice de Pd



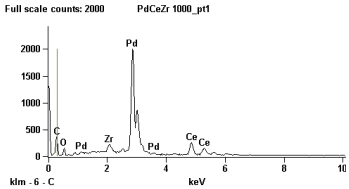
Joint de Grain



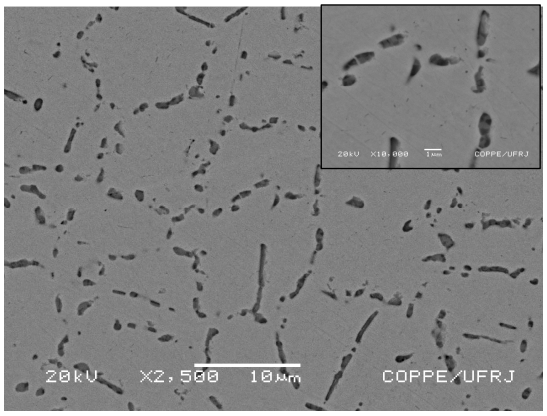
(b) – 1273 K



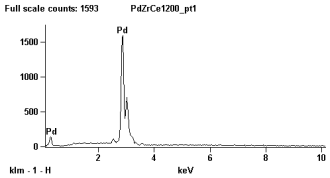
matrice de Pd



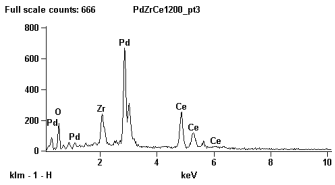
Joint de Grain



(c) – 1473 K



Matrice de Pd



Joint de Grain

Figure 2 – Image et spectres EDS des échantillons de $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydés internement à 1073,1273 et 1473 K.

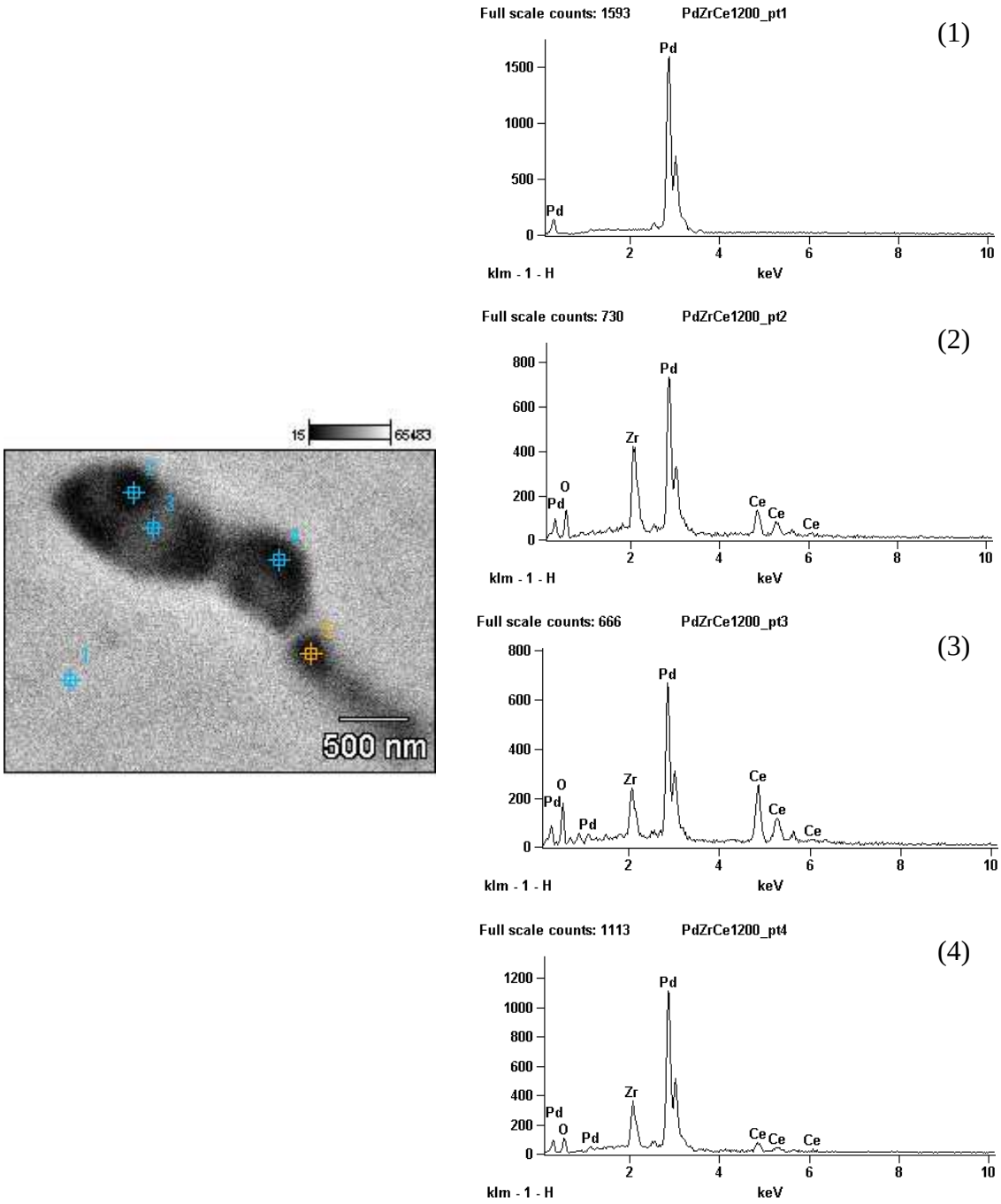
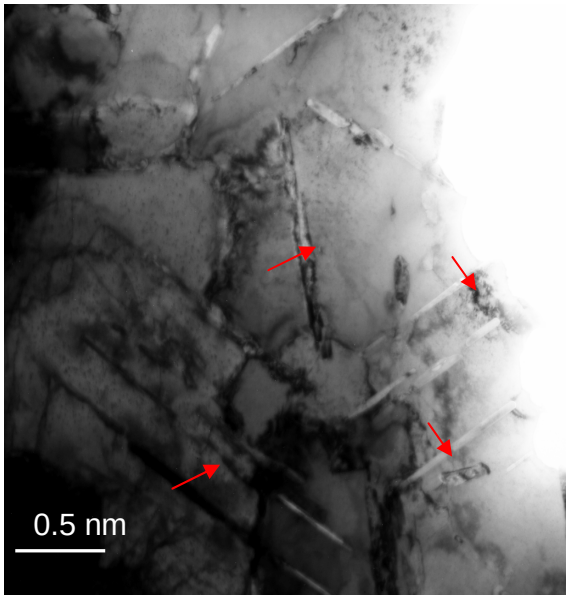


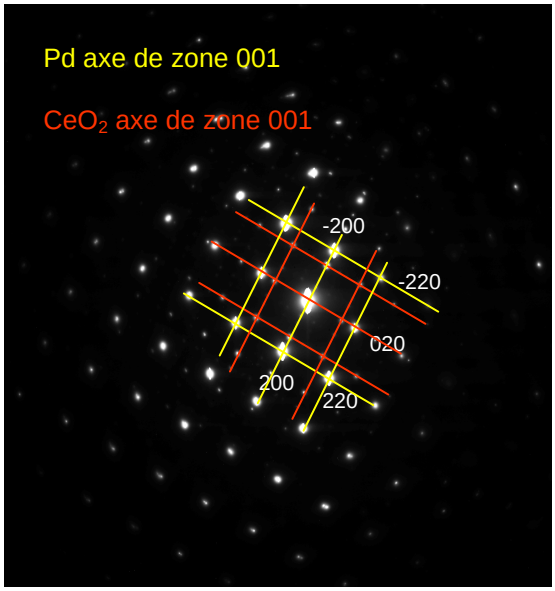
Figure 3 – Analyse chimique de l'échantillon de $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxydé internement à 1473 K pendant 24 h. Les spectres 1,2, 3 e 4 à droite sont pris dans les positions repérées sur le cliché de gauche.

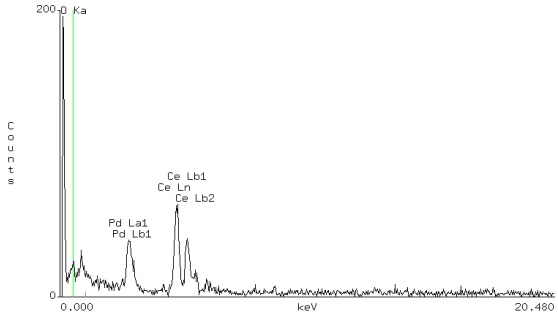
Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les échantillons $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ laminés à froid et oxydés internement à 1073, 1273 et 1473 K pendant 24 h ont été observés au TEM. Les images montrées sont de champ clair. En référence à ces images, des clichés de diffraction en aire sélectionné ont été effectués. L'objectif de cette étude est d'observer la croissance et la forme final des possibles précipités formés dans la matrice de palladium dans les échantillons décrits ci-dessus pour les différents traitements thermiques effectués. Les effets des précipités dans la matrice de palladium en terme d'arrangement cristallographique et de adaptation structurale du précipité dans la matrice ont aussi été étudiés. À partir des clichés de diffraction et de l'analyse EDS il a été possible d'identifier les précipités et de les caractériser du point de vue cristallographique et de la microstructure.

La figure 4 montre une image de TEM, le cliché de diffraction d'électron obtenu pour cette zone et le spectre EDS pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydé internement à 1073 K pendant 24 heures.







Élements	% en masse	% atomique
Pd-L	27,44	33,25
Ce-L	72,56	66,75
Total	100,00	100,00

Figure 4 – Image TEM, cliché de diffraction d'électron correspondant et spectre EDS pour l'échantillon $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ traité par oxydation interne à 1073 K pendant 24 h.

Mesures expérimentales de la distance interplanaire observée dans le cliché de diffraction de la figure 4.

d mesuré	d théorique CeO_2	hkl
d = 2,64	d = 2,7062	200
d = 1,89	d = 1,9135	220
d mesuré	**d théorique Pd**	**hkl**
d = 1,90	d = 1,9451	200
d = 1,40	d = 1,3753	220

Dans l'image 4 de TEM, sont observés des précipités d'oxydes de cérium en forme d'aiguille distribués dans la matrice de palladium. Les plus grandes distance interplanaire dans l'espace réciproque correspondent à celles de la matrice de palladium et les autres distances (inférieures) correspondent à celles du précipité. À partir du cliché de diffraction, il a été possible d'indexer les précipités de CeO_2 avec ayant une structure cubique à face centrée (CFC) de paramètre de maille a_o = 5,41 Å, laquelle possède clairement un caractère cohérent avec la structure de la matrice.

La figure 5 montre une image TEM et la figure de diffraction d'électrons correspondante pour l'alliage de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydé internement à 1473 K pendant 24 H. Les précipités observés dans cette image montre des précipités nanométriques de formes arrondies et plus grands que les mêmes alliages traités à 1073 K. La figure de diffraction électronique montre un arrangement cristallographique du CeO_2 tourné de 34° par rapport à celle de la matrice de palladium. La structure cristallographique du précipité de CeO_2 issu d'un traitement thermique de 1473 K pendant 24 heures n'est pas cohérent avec celle de la matrice de palladium.

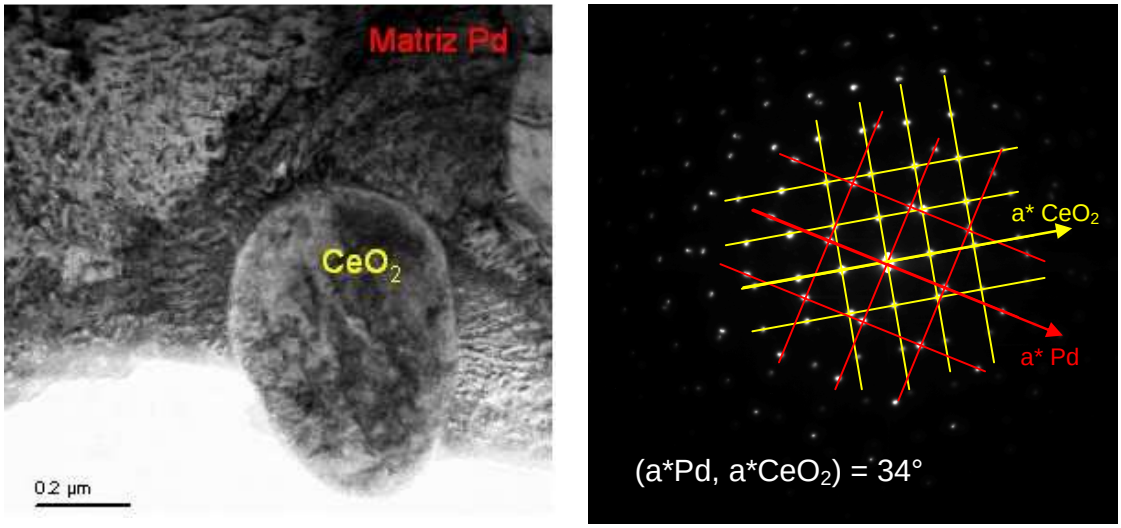


Figure 5 – Image de TEM et cliché de diffraction électronique correspondant pour l'échantillon $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ traité par oxydation interne à 1473 K pendant 24 heures.

Mesure expérimentale de la distance interplanaire observée dans le cliché de diffraction de la figure 5

d mesuré	**d théorique CeO_2**	**hkl**
d = 2,66	d = 2,7062	200
d = 1,90	d = 1,9135	220
d mesuré	**d théorique Pd**	**hkl**
d = 1,90	d = 1,9451	200
d = 1,33	d = 1,3753	220

La figure 6 montre l'image de TEM doublée de spectres EDS pris dans la longueur du précipité pour l'échantillon $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ traité thermiquement par oxydation interne à 1273 K pendant 24 heures.

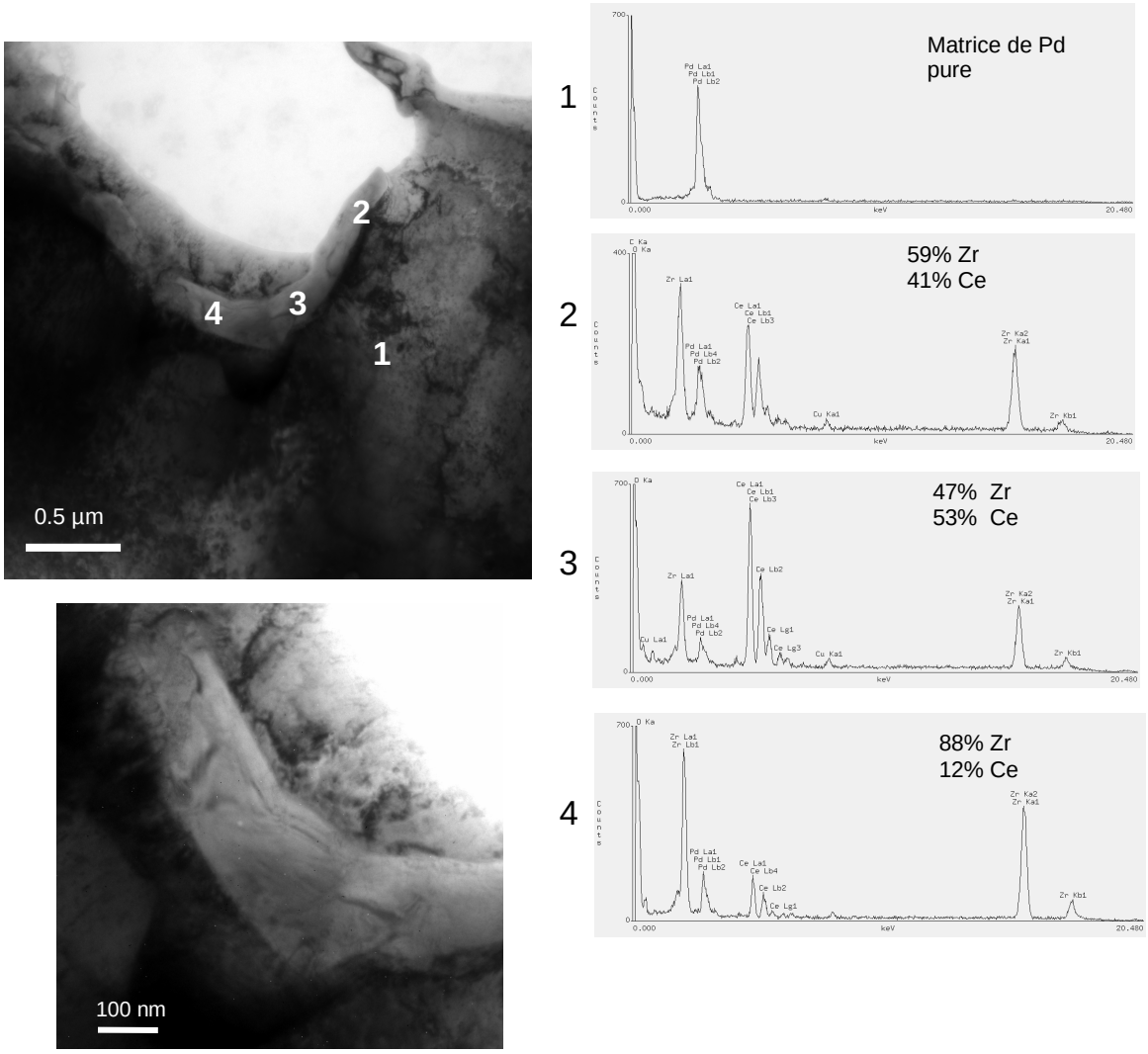
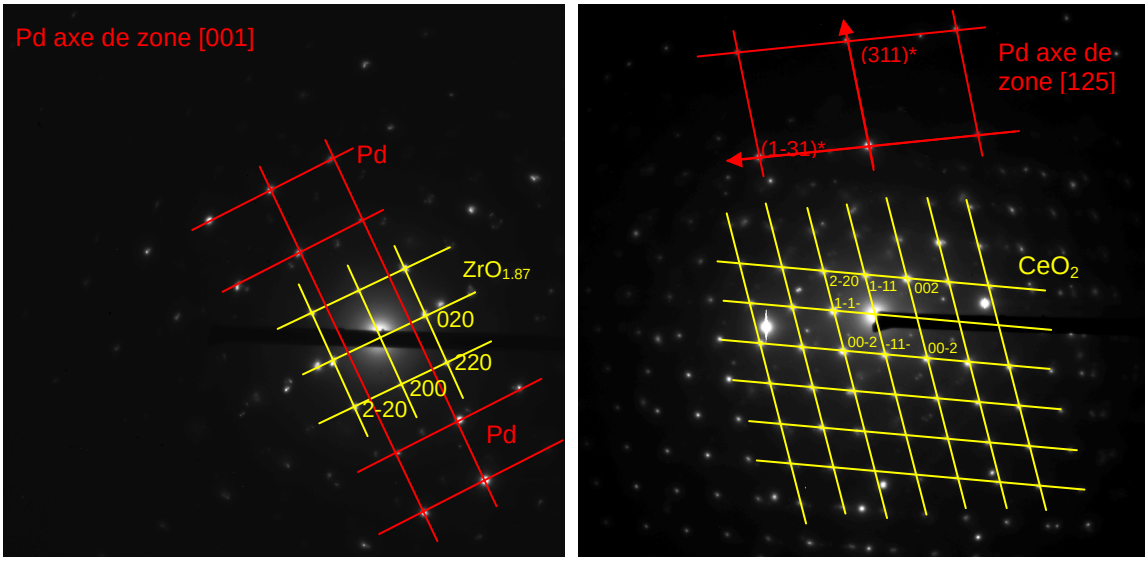


Figure 6 - Image TEM et spectre EDS pour l'échantillon $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ traité par oxydation interne à 1273 K pendant 24 h.

L'image 6 montre un précipité tordu (positions 2, 3 et 4). L'analyse EDS a permis de révéler que la composition chimique du précipité n'est pas uniforme dans sa longueur. La concentration de zirconium est renforcée aux extrémités du précipité et affaiblie au milieu du précipité où la concentration de cérium est plus élevée. La matrice de palladium ne présente aucune trace de zirconium ou de cérium. Ceci suggère que la quantité totale des éléments dissoutes ont migrés pour former les précipités. Les précipités ont été indexés comme étant $ZrO_{1,87}$ et CeO_2, comme montre la figure 7.



(a) (b)

Figure 7- Cliché de diffraction électronique correspondant à l'image de la figure 6, pour l'échantillon $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ traité par oxydation interne à 1273 K pendant 24 h.

Mesures expérimentales de la distance interplanaire observées dans la figure 7 (a) de diffraction d'électrons.

d mesuré	**d théorique $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,63	d = 2,5761	200
d = 1,80	d = 1,8216	220
d mesuré	**d théorique Pd**	**hkl**
d = 1,94	d = 1,9451	200
d = 1,33	d = 1,3753	220

Mesures expérimentales de la distance interplanaire observées dans la figure 7 (b) de diffraction d'électrons.

d mesuré	**d théorique CeO_2**	**hkl**
d = 3,12	d = 3,1248	111
d = 2,66	d = 2,7062	200
d mesuré	**d théorique Pd**	**hkl**
d = 1,18	d = 1,1729	311
d = 0,88	d = 0,8925	331

Courbes de perméation d'hydrogène

Pour calculer la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène, des tests de perméation d'hydrogène ont été réalisées pour les alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, dans différentes conditions de préparation, laminé à froid (échantillon écroui) et oxydé internement à 1073 K, 1273 K et 1473 K pendant 24 heures. Pendant les tests de perméation d'hydrogène, ont été appliqués 3 cycles successifs de stockage et déstockage de l'hydrogène, comme observé sur la figure 8. Les phases d'emmagasinement de l'hydrogène. L'introduction d'hydrogène par chargement cathodique appliqué à chaque échantillon ont été choisi de manière à correspondre à des valeurs de densité de courant égales à 20 et 100 $mA.m^{-2}$.

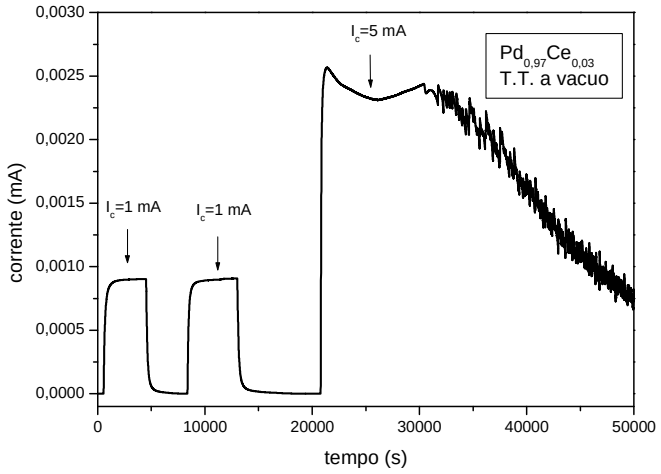


Figure 8- Courbe de perméation de l'hydrogène montrant les 3 chargement cathodiques successifs.

La figure 9 montre les courbes de perméation d'hydrogène pour l'alliage de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ pour les différentes conditions de préparations. Dans cette figure, sont montrées les courbes de première (■) et seconde (○) perméation d'hydrogène. L'aire entre les courbes de la première et seconde absorption d'hydrogène représentent la quantité d'hydrogène emprisonnée dans l'échantillon, puisqu'à la suite de la première absorption d'hydrogène nous avons effectué une désorption pour laquelle est espéré que l'hydrogène a été entièrement retiré de l'échantillon. Une aire entres les deux courbes d'absorption plus importante indique une densité de stockage plus importante. De la figure 9, est déduit que les échantillons oxydés internement à 1073 K pendant 24 heures possèdent l'aire entres les deux courbes la plus importante, ce qui indique que les sites piégeurs d'hydrogène de cet échantillons sont les plus efficaces.

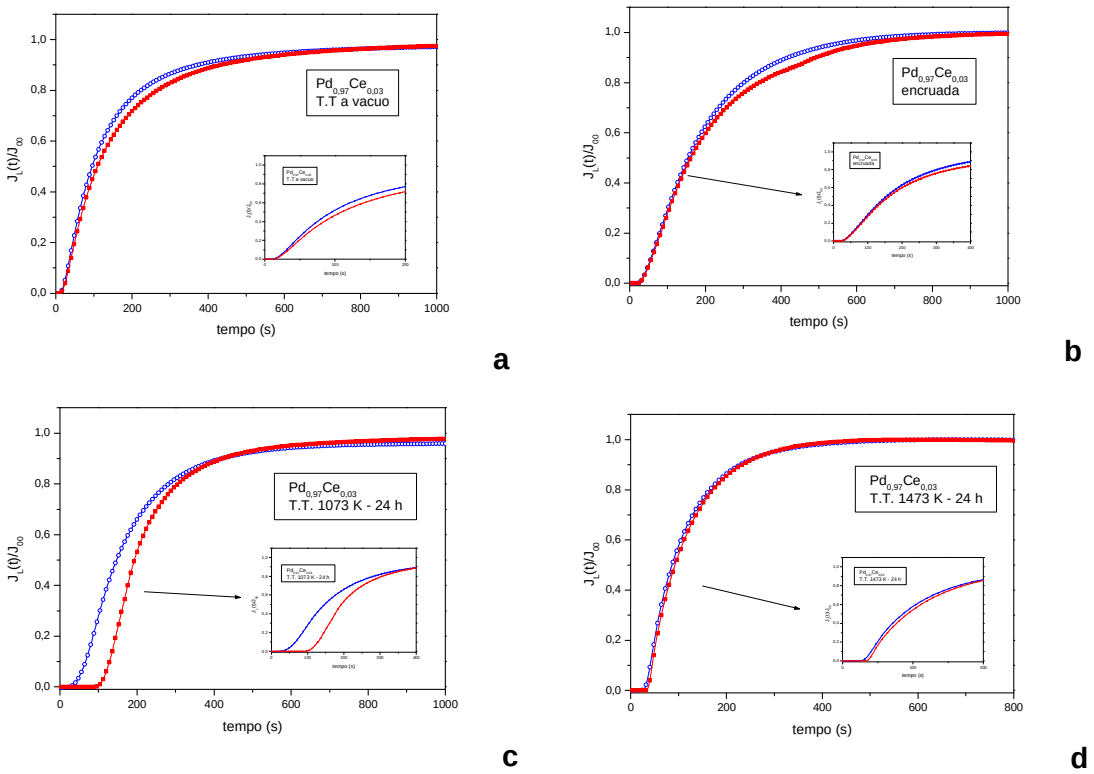


Figura 9 – Courbes de perméation d'hydrogène pour l'alliage de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ (a) traité thermiquement sous vide, (b) laminé à froid, (c) traité par oxydation interne à 1073 K et à (d) 1473 K.

Formation d'hydrure

Les courbes de perméation d'hydrogène des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ ont été faites pour les différentes conditions de préparation. Un chargement cathodique de 5 mA a été utilisé, une valeur suffisante pour induire la formation d'hydrures dans le palladium pur. À partir de courbes de perméation, est déduit que pour certains alliages la formation d'hydrure est plus facile et pour d'autres alliages le contraire est observé.

La figure 10 montre les courbes de perméation d'hydrogène pour l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. Pour l'échantillon laminé à froid, la formation de phase survient tardivement, contrairement à l'échantillon oxydé internement à 1073 K pour lequel l'hydrure est formé au début du chargement d'hydrogène.

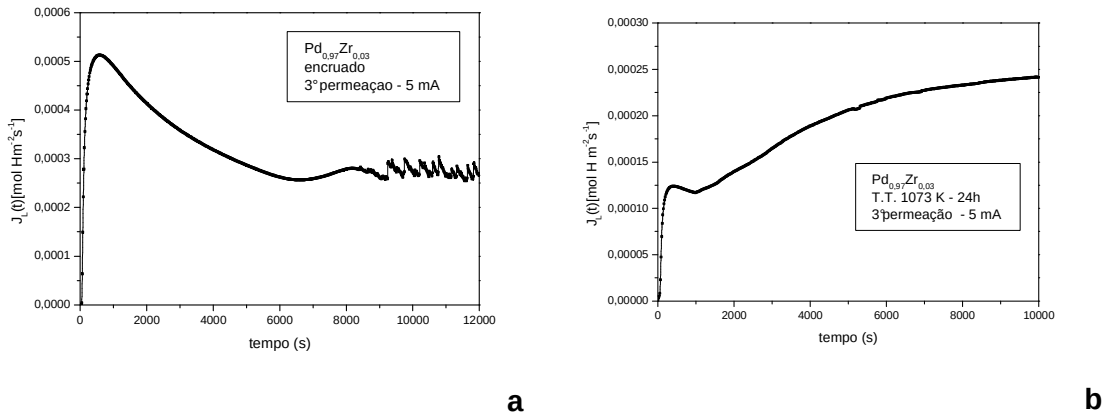


Figura 10- Courbes de perméation d'hydrogène de l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ (a) laminé à froid et (b) traité par oxydation interne à 1073 K pendant 24 heures.

Chapitre 5- Analyse des données

Dans chapitre, les résultats de la thèse montrés dans le chapitre précédent sont analysés de manière détaillée.

En ce qui concerne les analyses faites par MEB, cette technique n'a pas permis de détecter avec précision la formation de précipités pour les échantillons traité thermiquement à 1073 K du fait de leur taille insuffisante. Le traitement thermique à la première température supérieure (1273 K) a permis cependant une modification de l'ensemble des résultats observés à la température de 1073 K. L'utilisation de cette température plus élevée (1273 K) a provoqué une précipitation a plus apparente au MEB, montrant une précipitation préférentielle au niveau des joints de grains de la matrice cristalline. La température de 1273 K induit un effet de diffusion supérieur de ces éléments oxidants qui se déplacent vers les joints de grains où il seront oxydés. La précipitation a lieu préférentiellement aux joints de grains puisque c'est une région de grande énergie qui facilite la diffusion atomique. Les autres facteurs qui régissent la diffusion totale étant notamment le potentiel chimique, la durée et la température du traitement thermique. Le traitement thermique à 1473 K est plus efficace en ce qui concerne la diffusion de l'oxygène qui est plus importante au niveau des joints de grains et à l'intérieur de la matrice.

Les images de TEM des alliages de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydés internement à 1073 K pendant 24 heures mettent en évidence la présence d'oxydes en forme d'aiguille dispersés dans la matrice cristalline. Ceux-ci ont été identifiés par diffraction d'électrons et EDS comme de l'oxyde de cérium, CeO_2. Ceci montre que, pour cette température, les précipités existent bel et bien, mais qu'il sont trop petits pour avoir été détecté avec le MEB utilisé. Le cliché de diffraction d'électrons a permis de montrer une cohérence des précipités avec la matrice cristalline de palladium. Les images TEM du même alliage oxydé à une température plus élevée (1273 K) révèlent la présence d'oxyde de cérium dispersés dans la matrice de palladium de formes arrondies et, aciculaires suivant des orientations préférentielles de croissance dans la matrice de palladium. L'oxydation du cérium occasionne des stoechiométrie d'oxydes distincts, les plus communs étant [VILLARS, P., 1995]: CeO cubique; CeO_2 cubique; Ce_2O_3 trigonal et Ce_7O_{12} trigonal. Les clichés de diffraction montrent par contre seulement l'oxyde de cérium CeO_2 cubique. La croissance préférentielle dans la matrice de palladium, observée dans les images TEM s'expliquent du fait de la bonne accommodation de la maille cristalline du précipité avec celle de la matrice. Le côté de la cellule cubique du CeO2 (a_0 = 5,42 Å) s'aligne avec les diagonales de la face de la celule du palladium qui a pour dimension 5,50 Å. En résumé, le traitement thermique à plus basse température (1073 K) pour l'alliage de Pd0,97Ce0,03 a formé des petits précipités cohérent avec la matrice et avec l'augmentation de température, les précipités ont crû ce qui les a rendus incohérents avec la matrice.

Les images de TEM pour l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxydé internement à 1073 K pendant 24 heures ont montré des précipités de tailles nanométrique préférentiellement localisés au niveau des joints de grains. Les clichés de diffraction d'électrons ont révélé que les précipités sont des oxydes de zirconium, dans certains cas $ZrO_{1,87}$, cubique CFC et dans d'autres cas ZrO_2 monoclinique. Pour certaines images TEM, certains précipités ne présentent pas une forme parfaite d'aiguille comme c'est le cas pour l'alliage Pd0,97Ce0,03 et sont plus tordus. Ceci s'explique du fait que le zirconium possède une plus grande difficulté que l'oxyde de cérium à s'adapter dans la matrice cristalline. La maille cristalline du zirconium (5,15 Å) ne s'adapte pas très bien avec la maille do palladium (5,50 Å). Il est possible de prévoir soit des déformations du réseau cristallin de la matrice de palladium soit la présence de différentes formes d'oxyde de zirconium.

Pour l'échantillon $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ traité thermiquement à 1273 K pendant 24 heures, les images TEM montrent des précipités tordus et les analyses de EDS évidencient une matrice de

palladium pur et un gradient de concentration des éléments chimiques oxydant, Zr et Ce au long des précipités. Les clichés de diffraction des précipités de cet échantillon indiquent deux types de phases, ou oxyde de cérium ou oxyde de zirconium. Ceci suggère que la précipitation se tient préférentiellement dans certaines régions dépendant du type d'oxyde (la chaleur latente de formation des deux oxydes est très proche). Les deux oxydes sont cohérent avec la matrice de palladium.

En ce qui concerne la perméation d'hydrogène, l'échantillon écroui présente une valeur de diffusivité apparente de l'hydrogène (D_{ap}) inférieure comparer à l'alliage recuit sous vide. Cette diminution se doit à la formation de défauts dans la structure cristalline tel que des lacunes et brouillé des dislocation qui se forment dans le matériel déformé à froid et qui servent de barrière pour la diffusion de l'hydrogène [KIRCHHEIM, R., 1988]. Ces défauts possèdent une énergie différente de liaison différente de ceux présents dans les sites intersticiaux du réseau, par lesquels la diffusion s'effectue [PRESSOUYRE, 1982].

L'échantillon écroui présente des grains distordus et plus petits que l'échantillon recuit sous vide. Ceci suggère qu'il existe une influence de la taille des grains sur les valeurs de diffusivité de l'hydrogène. Le coefficient de diffusion pour un matériel nanocristallin correspond à la diffusion au niveau des joints de grains puisque une grande partie de l'hydrogène se trouve dissout dans ces zones. Pour les faibles concentrations d'hydrogène, la diffusivité de l'hydrogène du palladium nanocristallin est inférieure à celle du palladium monocristallin, mais à mesure que la concentration d'hydrogène croit, les sites de plus haute énergie sont occupés et la diffusivité du palladium nanocristallin rejoint celle du palldium monocristallin [MÜTSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., 1987]. Pour le palladium monocristallin, le coefficient de diffusion est identique à l'intérieur des grains et dans les joints de grains et donc ne dépend pas de la concentration d'hydrogène [MÜTSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., 1987]. Pour cette raison, l'influence de la taille des grains sur les valeurs de diffusivité de l'hydrogène dans le palladium et seulement significatif lorsque celui-ci est sous forme nanocristalline, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon écroui.

Les échantillons de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydés internement possèdent des valeurs de D_{ap} inférieures à celles des échantillons écrouis et recuits sous vide. Comme vu plus haut par MEB et TEM, les échantillons oxydés internement présentent des précipités sous la forme d'oxydes de cérium CeO_2 dispersés dans la matrice cristalline du palladium. Ces oxydes montrent, à travers des valeurs de D_{ap} trouvée dans ces échantillons, qu'ils sont des obstacles effectifs de la diffusion de l'hydrogène. Ce comportement a aussi été observé dans des travaux antérieurs [AZAMBUJA, V.M., 2002 e 2004], dans lesquels ont été étudiés l'alliage $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ qui induit la formation d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et aussi par d'autres auteurs comme Balasubramaniam, R. et al [1999] et Flanagan, T.B. et Park, C.N., [1999].

Parmi les échantillons de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydés internement, celui traité à 1073 K est pourvu de la valeur de D_{ap} la plus faible et celui traité à 1473 K, la plus importante. Les analyse de TEM ont montré que l'alliage traité à 1073 K possède des précipités nanométriques alors que celui traité à 1473 K possèdent des précipités de tailles plus importante. Par conséquent, les plus petits précipités sont des obstacles plus efficaces que les grands précipités pour limiter la diffusion de l'hydrogène. Les petits précipités, quand il sont cohérent avec la matrice de palladium, distordent plus la matrice, causant de plus grande régions de tensions, qui difficultent la diffusion de l'hydrogène [TAKAHASHI, I. e MATSUMOTO, Y., 1981].

La solubilité de l'hydrogène est inférieure pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ recuit sous vide et supérieur pour le même alliage oxydé internement à 1073 K. L'alliage recuit sous vide présente de nombreux atomes de substitution de cérium qui distordent peu la matrice et pour cela, il ne montrent pas de gains effectif en ce qui concerne la solubilité apparente de l'hydrogène (S_{ap}), comparé au palladium pur [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001]. Néanmoins, la présence des précipités d'oxydes de cérium nanométriques se sont montrés très efficaces en ce qui concerne

l'augmentation de la solubilité de l'alliage, comparé aux autres échantillons. Ceci se doit aux champs de tensions que ces précipités produisent dans la matrice qui attirent l'hydrogène.

Cependant lorsque les échantillons $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxydés internement sont comparés dans les mêmes conditions, on trouve que les échantillons de $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ possèdent des valeurs de D_{ap} inférieurs à celle du $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$. Pour les échantillons oxydés internement, les valeurs de solubilité de l'hydrogène obtenue pour les précipités de zirconium sont supérieures à celle des précipités d'oxyde de cérium. Ceci se doit au fait que les précipités de zirconium s'accommodent avec plus grande difficulté que l'oxyde de cérium dans la matrice de palladium. Les précipités de zirconium induisent donc une plus grande distorsion dans le réseau cristallin et ainsi donc augmentent le numéro de sites piégeurs de l'hydrogène dans l'alliage.

Dans le graphique 11, on note que la solubilité de l'hydrogène augmente, pour tous les alliages, est fonction de leur condition de préparation, dans l'ordre croissant de solubilité : état recuit sous vide, écrouit, traité par oxydation interne à 1073 K pendant 24 heures. Ces pour ce derniers que sont observé des précipités de tailles nanométriques. À mesure que la température de traitement thermique augmente, S_{ap} diminue du fait l'augmentation de la taille des précipités.

Pendant les tests de perméation, si le métal possèdent des sites piégeurs, une partie de l'hydrogène est consommée pour remplir ces sites. Dans ce cas il s'observe un retard pour que l'hydrogène traverse l'échantillon, ce qui diminue la diffusivité de l'hydrogène. Un moyen d'observer la différence de solubilité de l'hydrogène présente pour chaque microstructures est d'utiliser un ajustement de courbes à partir d'une courbe théorique.

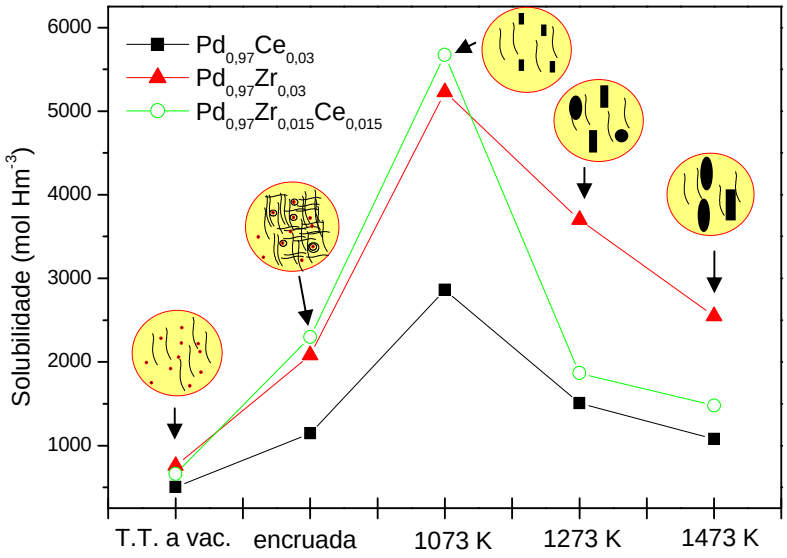


Figure 11- Valeurs de S_{ap} des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, pour différentes conditions de traitement thermiques.

La figure 12 montre les courbes de perméation reconstruites au travers de l'équation théorique 1 pour les alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, écroui, recuit sous vide et oxydé internement à 1073 K, 1273 K et 1473 K pendant 24 heures, les courbes étant normalisée par leur valeur maximale.

$$i_L(t) = i_0\left(1 - \frac{4}{\pi}\sum_0^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right)\right) \quad (1)$$

Où $i_L(t)$ c'est la courrent de permeation.

La reconstruction de ces courbes par l'équation 1 a comme objectif de s'abstreindre de l'effet d'épaisseur pour pouvoir comparer la diffusivité de l'hydrogène à partir des courbes de perméation. Dans la figure 12, on observe que les courbes des échantillons recuit sous vide on une pente initiale la plus accentuée et atteignent le plus rapidement leur maximum. Ces échantillons possèdent donc les valeurs de diffusivité plus élevées. La plus faible pente initiale est observée pour la courbe de l'échantillon oxydé internement à 1073 K pendant 24 heures pour lequel le temps de perméation total est le plus important. On observe aussi que le zirconium cause un effet plus important sur la diminution de D_{ap} que le cérium.

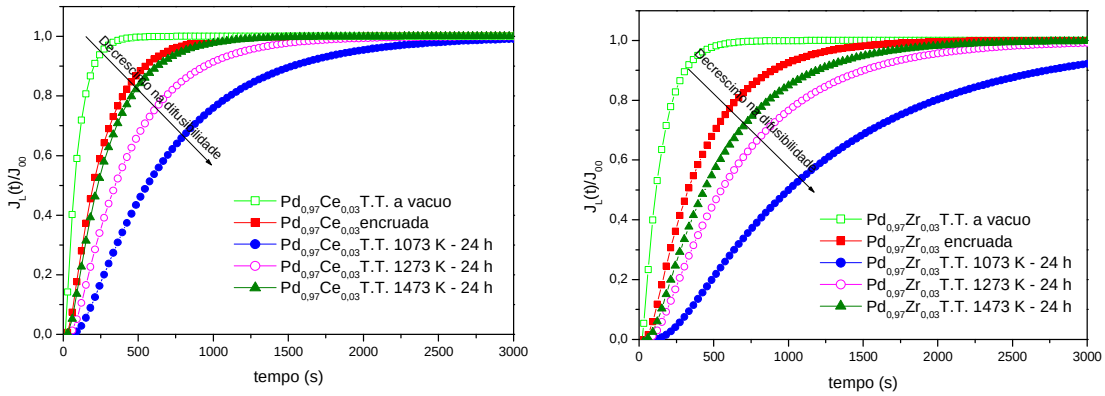


Figure 12- Courbes de perméation reconstruites à partir de l'équation théorique 1 des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, pour différentes conditions de traitement thermiques.

En relation avec la formation de la phase d'hydrure, on observe que pour les échantillons oxydés internement à 1073 K, la formation de la phase hydrure s'obtient plus difficilement que pour les autres échantillons oxydés à 1273 K et 1473 K. Ceci est dû au fait que cet échantillon possède une matrice de palladium avec région de grandes tensions autour des précipités, lui sont de taille nanométrique et cohérent avec la matrice. Ces régions de tensions attirent l'hydrogène et retardent la formation de la phase hydrure. En outre, l'oxydation interne dans ces alliages peut ne pas être totale. Les échantillons oxydées à 1273 K et 1473 K présentent plus facilement la phase d'hydrure que tous les autres échantillons, puisque à ces températures, les précipités sont plus grands et induisent des tensions moins importantes dans la matrice de palladium qui rendent propice la formation d'hydrure.

L'alliage ternaire $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydé internement présente une formation d'hydrure retardé comparé aux autres alliages binaires $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. Wang et al [2004] ont observé à partir des courbes de PCT d'hydrogène que l'alliage ternaire Pd-Rh-Al oxydé internement présente un plateau de formation d'hydrure à des pressions supérieures à celles observées pour les alliages binaires Pd-Rh et Pd-Al oxydés internement et à des pressions environ trois fois plus importantes que pour du palladium pur. Ceci suggère que la pression d'hydrogène utilisée pour le test de perméation d'hydrogène de 5 mA, n'a pas été suffisant pour montrer la formation d'hydrure dans l'alliage ternaire. Cependant, on observe que pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxydé internement à 1073 K, il y a clairement une formation de phase hydrure. En accord avec les études de Wang et al [2004] et Noh et al [1995], les alliages de palladium oxydés seulement partiellement, présentent deux plateaux distincts de formation d'hydrure, le premier, à pression plus basse, correspondant au Pd-H et un autre à pression plus élevée d'hydrogène, correspondant au PdAl-H. Ceci suggère que pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ (1073 K), l'oxydation interne est incomplète et la formation d'hydrure observée correspond à une partie de l'alliage Pd-H qui n'a pas été oxydée.

Chapitre 6- Conclusion

Les alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ ont été etudiés dans différentes conditions de traitement. En accord avec les résultats il a été conclu que :

- L'oxydation interne des alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ induit respectivement la formation de précipités d'oxydes de cérium (CeO_2 cubique, a = 5,41 Å) et d'oxydes de zirconium (ZrO_2 monoclinique, a = 5,14 Å, b = 5,21 Å et c = 5,31 Å et $ZrO_{1,87}$ cubique, a = 5,15 Å) et l'oxydation interne de l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ induit simultanément la formation de précipités des deux types d'oxydes.

- Les alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxydés internement à différentes températures présentent une évolution des précipités. Pour le traitement thermique à température plus basse (1073 K), les précipités sont de tailles nanométriques, et tendent à augmenter à températures plus haute (1273 K et 1473 K). Cet augmentation de la taille des précipités peut être observé dans les résultats présentés par MEB et TEM.

- Les alliages $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxydés internement présentent, en général, une augmentation de la solubilité et une diminution dans la diffusivité de l'hydrogène. Ceci est dû à la présence des oxydes dans la matrice cristalline qui montrent leur rôle de piégeurs effectifs de l'hydrogène.

- Les alliages qui présentent les plus faibles valeurs de solubilité (501 $molHm^{-3}$ pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$) et les plus grandes valeurs de diffusivité de l'hydrogène ($5,1x10^{-11}$ m^2s^{-1} pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$) sont ceux traités thermiquement sous vide. Ces alliages présentent une matrice avec des atomes solutés dispersés en solution solide et une basse densité de dislocations et de défauts provenant de la déformation plastique.

- Les alliages qui présentent les plus grandes valeurs de solubilité (5672 $molHm^{-3}$ pour l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$) et la plus basse valeur de diffusivité ($0,3 \times 10^{-11} m^2s^{-1}$ pour l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$) d'hydrogène sont ceux oxydés internement à 1073 K. Ceci est dû à la présence de précipités nanometriques qui distordent beaucoup la matrice de palladium et qui interfèrent de manière plus intense les propriétés de diffusion et de solubilité de l'hydrogène.

- Les échantillons qui contiennent les précipités d'oxyde de zirconium présentent une plus grande solubilité d'hydrogène comparé avec ceux qui contiennent des précipités d'oxyde de cérium ($0,3 \times 10^{-11}$ m^2s^{-1} pour l'alliage $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ et $0,6 \times 10^{-11}$ m^2s^{-1} pour l'alliage $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, les deux traités à 1073 K). C'est à cause de la plus grand difficulté qu'a l'oxyde de zirconium pour s'accommoder dans la matrice cristalline, distordant plus significativement la matrice de palladium et augmentant la région d'interaction avec l'hydrogène.

- Quand Il est fait un chargement cathodique de l'hydrogène de 5 mA, les alliages écrouis et traités thermiquement sous vide présentent une plus grand difficulté à former la phase hydrure par rapport à ceux oxydés internement. Ceci est dû à la présence de défauts provenant de la déformation à froid et aussi les atomes solutés dans la matrice de palladium qui retardent la formation de la phase hydrure.

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DE LIGAS À BASE DE PALÁDIO

Viviane Monteiro Azambuja

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Walter José Botta Filho, Ph.D.

Prof. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, D.Sc

Prof. José A.C.Ponciano Gomes, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2006

AZAMBUJA, VIVIANE MONTEIRO
Interação do Hidrogênio com a
Microestrutura de Ligas à Base de
Paládio [Rio de Janeiro] 2006
VIII, 174 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2006)
Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE
1. Oxidação Interna
2. Microscopia Eletrônica
3. Difusibilidade e Solubilidade do Hidrogênio
4. Ligas de Pd
I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À memória do meu Pai herói, à minha Mãe querida e aos meus Irmãos tão amados que não só dedico esse meu trabalho, mas toda a minha vida.

Agradecimentos

À Deus, por me iluminar, proteger e ter me dado força para superar os obstáculos e as tristezas e me permitir chegar até o final deste trabalho.

Ao Emmanuel pelo amor, atenção e companherismo nesses 4 anos de trabalho. Sem você não conseguiria ter completado todas as etapas dessa minha conquista.

À toda a minha família e amigos, Patrícia, Bárbara, Luciana e Malú por me apoiar e me incentivar sempre na minha vida.

Ao meu orientador, pelos anos de carinho, atenção e dedicação. O qual fez parte do meu crescimento acadêmico, que começou na graduação e terminou no doutorado. Conquistamos juntos muitas vitórias profissionais.

Aos professores do programa de engenharia metalúrgica, responsáveis pelo meu aprendizado e formação. Em especial o professor Luiz Henrique, o qual sempre me ajudou e acolheu em seu laboratório, PROPMEC/UFRJ.

Aos amigos da PROPMEC, Fred, Sebastião, Paula, Flávia, Sílvia, Cíntia, Karla, Léo, Sônia e todos os outros que ajudaram muito os dias de trabalho serem mais agradáveis e prazerosos.

Aos técnicos da universidade, os quais sempre se mostraram prestativos para ajudar, em especial o Oswaldo que poliu quase todas as minhas amostras.

Ao Laboratoire de Cristallographie CNRS/Grenoble – França, o qual me acolheu com grande simpatia durante 1 ano de doutorado sanduíche e foi responsável por grande parte dos experimentos da tese, Merci Beaucoup. Queria agradecer em especial, ao Dr. Daniel Fruchart, Dr. Salvatore Miraglia e Dra. Liliane Pontonnier pela atenção, dedicação e grande ajuda profissional e pessoal durante esse período na França, o qual acredito que se extenda por muitos anos.

Ao laboratório NUCAT/UFRJ pelas análises de raios-X.

A CAPES pela bolsa de doutorado e apoio financeiro a esta pesquisa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA
DE LIGAS À BASE DE PALÁDIO

Viviane Monteiro Azambuja
Agosto/2006

Orientador: Dilson Silva dos Santos
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A interação do hidrogênio em ligas de paládio com adição de Ce e Zr foram estudadas no presente trabalho. As ligas sintetizadas por fusão a arco, nas composições $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$; $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$, foram laminadas a frio e posteriormente umas amostras de cada liga foram submetidas a oxidação interna por meio de diferentes tratamentos térmicos. A oxidação interna promoveu a formação de precipitados óxidos de cério e zircônio nas respectivas ligas, os quais foram observados por MEV e MET para a sua caracterização e análise estrutural. As ligas também foram testadas em permeação do hidrogênio de modo a caracterizar a influência da microestrutura na difusibilidade, solubilidade e também na formação de hidreto nessas ligas. As ligas oxidadas internamente a 1073 K por 24 h apresentaram valores de difusibilidade do hidrogênio menore ($0,3 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$) e valores de solubilidade do hidrogênio maiores (5672 $molHm^{-3}$ para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$) do que as outras amostras tratadas em diferentes condições. Isso foi devido à formação de precipitados nanométricos de CeO_2 e ZrO_2 provenientes da oxidação interna, os quais são coerentes com a matriz de paládio, distorcem bastante a matriz e, portanto, interagem efetivamente com o hidrogênio. A medida que os precipitados crescem, diminui a interação com o hidrogênio aumentando os valores de difusibilidade e diminuindo os valores de solubilidade do hidrogênio nas ligas. Em relação a formação da fase hidreto, as amostras sem tratamento de oxidação interna apresentaram uma maior dificuldade para a formação de hidreto do que as amostras oxidadas internamente, isso foi devido a presença de átomos em solução sólida e grande densidade de discordâncias e lacunas na matriz de paládio, os quais não deixam a matriz de paládio livre para a formação da fase hidreto.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

HYDROGEN INTERACTION WITH THE MICROSTRUCTURE OF PALLADIUM-BASED ALLOYS

Viviane Monteiro Azambuja
August/2006

Advisor: Dilson Silva dos Santos
Department: Material and Metallurgical Engineering

Effects of hydrogen in palladium alloys with Ce and Zr additions were studied in this work. These alloys of chemical compositions $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ and $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ were produced in an electric-arc furnace and then cold worked (rolling). Different thermal treatments were applied to several samples in order to induce internal oxidation which induces formation of precipitates of Cerium and Zirconium oxides. Characterization and structural properties of the precipitates were conducted using SEM and TEM techniques. Hydrogen permeation tests were also undertaken in the alloys in order to describe the influence of the microstructure on the diffusivity, the solubility and also the formation of hydride. Samples internally oxidized at 1073 K during 24H show smaller values of hydrogen diffusivity ($0,3 \times 10^{-11} m^2s^{-1}$ for the $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ alloy) and higher values of hydrogen solubility (5672 $molHm^{-3}$ for the $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ alloy) than other samples treated using different conditions. This is due to the presence of nanometric precipitates of CeO_2 and ZrO_2 induced by the internal oxidation. Theses precipitates are cristallographically coherent with palladium matrix and induce strong distortion in the matrix and thus effectively interact with the hydrogen. When precipitates increases, interaction with hydrogen is getting smaller, increasing values of diffusivity and reducing values of solubility of hydrogen in alloys. In relation with hydride formation, samples without internal oxidation show more difficulties to form hydride than internally oxidized ones. This is due to the presence of atoms in the solid solution and to the high density of dislocation and vacancies which don't let to the possibility to form hydrides to the palladium matrix.

Índice

1 – Introdução 1

2- Revisão Bibliográfica 3

2.1- Aplicações de Paládio e suas Ligas 3

2.2 – Óxidos Cerâmicos 13

2.2.1- Óxido de Zircônio – Zircônia 13

2.2.2- Óxido de Cério – Ceria 14

2.3- Oxidação Interna 17

2.4- Precipitação 21

2.4.1- Forma e tamanho de precipitados (óxidos) em ligas de Pd 22

2.5- Hidrogênio em Metais e Ligas Metálicas 31

2.5.1- Estado e Localização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas 31

2.5.2- Difusibilidade e Solubilidade do Hidrogênio 32

2.5.3- Efeitos da Microestrutura na Difusibilidade do Hidrogênio 35

2.5.4 – Interação do Hidrogênio com os Óxidos 38

2.5.5- Métodos de Caracterização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas 42

2.5.6 - Curvas de Permeação de Hidrogênio com formação de Hidreto 46

2.6 – Solução Sólida 49

2.6.1 – Energia da Solução Sólida e Estabilidade de fases 50

3 - Procedimentos Experimentais 53

3.1- Fundição e Laminação das Ligas 53

3.2- Tratamento Térmico de Oxidação Interna 56

3.3- Difração de Raios-X 57

3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV 57

3.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET 58

3.6- Permeação de Hidrogênio 60

4 – Resultados 62

4.1- Raios – X 62

4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 65

4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 87

4.4 – Curvas de Permeação de Hidrogênio 109

4.5 – Formação de Hidreto 124

5- Discussão 134

6 – Conclusões 159

7- Sugestões para Trabalhos Futuros 161

8- Referências Bibliográficas 162

1 – Introdução

São conhecidos, à vários anos, os efeitos físicos e mecânicos induzidos pelo hidrogênio em metais e ligas metálicas. Dentre esses efeitos, cíta-se o risco de fragilização por hidrogênio em aços ao carbono e de baixa liga [HIRTH, J.P., RICE, J.R., 1980]. Entretanto, o efeito de fragilização pelo hidrogênio, não ocorre de forma pronunciada no Pd puro ou em ligas ricas em paládio com adição de Rh, Ni, Pt entre outros, pois estes materiais possuem a capacidade de acomodar elevadas quantidades de íons de hidrogênio na sua rede cristalina, podendo assim formar hidretos [KIRCHHEIM, R., 1982, FUKAI, Y., 1993, FLANAGAN T.B. e PARK C.N., 1999].

O Pd é um metal nobre e de custo elevado, entretanto, ele possui características especiais com respeito ao hidrogênio, como excelente cinética de adsorção e absorção do hidrogênio, durabilidade e eficiência em função de carregamento e descarregamento de hidrogênio, além de boa resistência mecânica quando há formação da fase hidreto.

O sistema Pd-H possui diversas aplicações em engenharia, como em pilhas a combustível, filtros e separadores de hidrogênio e ainda pode ser usado como armazenadores de hidrogênio e em catalisadores.

Quando são adicionadas, ao Pd ou em suas ligas, pequenas quantidades de elementos químicos metálicos que possuem forte interação com o oxigênio, como exemplo: Al, Zr, Ce, Cu, Mn..., pode ocorrer a oxidação interna nessas ligas, quando estas são submetidas a tratamentos térmicos adequados. Com isso, tem-se a formação de óxidos dispersos na matriz de Pd, proveniente da oxidação desses elementos de liga. Esses óxidos podem contribuir de forma significativa para melhorias nas propriedades físicas, químicas e catalíticas dessas ligas.

A grande motivação deste trabalho é o estudo de ligas de paládio contendo cério e zircônio em solução sólida, os quais possuem grande avidez pelo oxigênio e portanto são sujeitos a oxidação interna quando submetidos a um tratamento térmico adequado, formando assim, óxidos cerâmicos na matriz de paládio. Essas ligas são formadas por um composto metal/cerâmico, as quais apresentam vantagens no armazenamento e filtragem de hidrogênio e em usos de catalizadores em relação aos materiais usados comumente nessas aplicações.

Essas ligas foram escolhidas por apresentar uma grande afinidade com o hidrogênio, tendo em vista o paládio que faz um papel de esponja para o hidrogênio, isto é, acomoda grande quantidade de hidrogênio na sua rede cristalina. Os elementos de liga Ce e Zr, foram escolhidos por apresentarem grande utilização como suporte

cerâmico usados em catalisadores suportados e por formarem óxidos, a partir de uma oxidação interna, os quais aumentam a interação com o hidrogênio.

O objetivo deste trabalho é o estudo da interação do hidrogênio com a estrutura cristalina de ligas de paládio, contendo diferentes óxidos dispersos na matriz provenientes de uma oxidação interna, assim como a caracterização cristalográfica da formação desses óxidos na matriz de Pd.

Para tal foram fundidas ligas de paládio contendo pequenas concentrações de cério e zircônio, as quais foram laminadas a frio até uma espessura de aproximadamente 100 µm. Foi realizado difração de raios–X para a determinação das fases presentes nas ligas fabricadas. Algumas amostras dessas ligas, foram submetidas a oxidação interna através de diferentes temperaturas de tratamentos térmicos, com o objetivo de formar precipitados óxidos de cério e zircônio no interior da matriz. Todas as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM) de modo a caracterizar quimicamente e cristalograficamente as fases presentes nas amostras antes e depois do tratamento de oxidaçéao interna. Foram também, realizados testes de permeação de hidrogênio, de modo a determinar o efeito da microestrutura das ligas na difusibilidade e solubilidade do hidrogênio.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Aplicações do Paládio e suas Ligas

A motivação para o estudo das ligas de paládio tem sido cada vez mais efetiva pelas inúmeras aplicações no campo da engenharia.

Dentre as mais relevantes estão o uso dessas ligas como:

- **Pilhas a combustível –** Uma tecnologia alternativa de produção de energia, onde o combustível é o hidrogênio.
- **Filtros e separadores de hidrogênio –** Técnicas desenvolvidas para a purificação do hidrogênio, onde se destaca a permeação de hidrogênio através de membranas.
- **Armazenadores de hidrogênio –** Materiais e técnicas desenvolvidos para a estocagem de hidrogênio, onde se destacam o armazenamento de hidrogênio através de hidretos e em solução sólida.
- **Catalisadores –** Uma das mais importantes aplicações de ligas à base de paládio, onde se destacam os catalisadores automotivos.

A seguir serão mostradas algumas características das ligas de paládio que propiciam a sua utilização nas aplicações listadas anteriormente.

2.1.1- Pilhas a Combustível

Em vista dos problemas climáticos e da necessidade de reduzir a emissão de gases poluentes como CO_2 e CH_4, deu-se início a exploração de tecnologias e fontes energéticas alternativas. Um outro aspecto importante vem das reservas limitadas em energias fósseis (petróleo, gás natural e carvão), sendo, para a maioria dos países industrializados, um fator de dependência energética considerável. Por isso, o sinergismo entre as áreas energia e meio ambiente tem representado uma linha de tendência dominante nos dias de hoje.

Uma tecnologia alternativa de produção de energia são as pilhas a combustível, sendo o hidrogênio, uma fonte de energia renovável e não poluente, o que o torna o combustível ideal para essa aplicação.

As pilhas a combustível são componentes desenvolvidos para a geração de eletricidade, as quais permitem converter diretamente energia química em energia elétrica. Elas possuem várias características semelhantes a de uma bateria como operações silenciosas, ausência de movimentação de partes estruturais e reação eletroquímica para a geração de uma potência. Uma diferença dos meios tradicionais de produção de energia é que o seu rendimento não depende do ciclo de Carnot [pag. Web "CEA", 2005].

As pilhas a combustível produzem eletricidade pela combinação de hidrogênio (como combustível) e oxigênio (retirado do ar) através de uma reação simples de oxidação do hidrogênio.

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad \text{Quando em eletrólito ácido} \qquad (2.1.1a)$$

$$H_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,e^- \qquad \text{Quando em eletrólito básico} \qquad (2.1.1b)$$

Para tal reação é necessário dois eletrodos os quais são separados por um eletrólito. Como a reação de oxidação do hidrogênio é lenta, os eletrodos são constituídos por catalisadores como paládio, platina ou ródio, os quais possibilitam uma cinética mais apropriada em termos de velocidade de reação [GOSSELINK, J.W., 2002].

A figura 2.1.1 mostra um esquema de uma pilha a combustível mostrando as reações químicas acontecendo nos eletrodos, além do combustível utilizado e produtos produzidos pelas reações químicas presentes.

Figura 2.1.1 - Esquema de uma pilha a combustível [pag. Web "CEA", 2005]

As pilhas a combustível são projetadas para serem usadas em geração de energia para grandes instalações como em fábricas, em substituição às baterias ou geradores em equipamentos portáteis e ainda em substituição ao motor de combustão interna de um automóvel [pag. Web “chemicals.matthey”, 2000].

2.1.2- Filtros e Separadores

O hidrogênio, nos dias de hoje, é apontado como sendo o combustível do futuro. O hidrogênio tem se mostrado o combustível ideal para o uso em pilhas a combustíveis e outros fins. Entretanto, o hidrogênio não existe no seu estado natural na natureza, é preciso produzí-lo. Por isso, as técnicas de purificação do hidrogênio através de filtros e separadores têm sido largamente desenvolvidas. Esses materiais apresentam como características principais elevadas permeabilidade do hidrogênio e resistência mecânica [ROA, F. et al, 2003]

O processo se dá pela produção de um gás rico em hidrogênio através da reforma de um composto de hidrocarbonetos (metanol, etanol, metano,...), do próprio ar e/ou da água.

Um método físico de separação do hidrogênio que se destaca pela alta pureza desse elemento obtido, é a permeação do hidrogênio através de membranas.

O processo é simples: o hidrogênio é adsorvido na superfície da membrana, se dissocia e passa do estado de molécula H_2 à dois íons H^+, os quais se difundem através da membrana, ver figura 2.1.2.

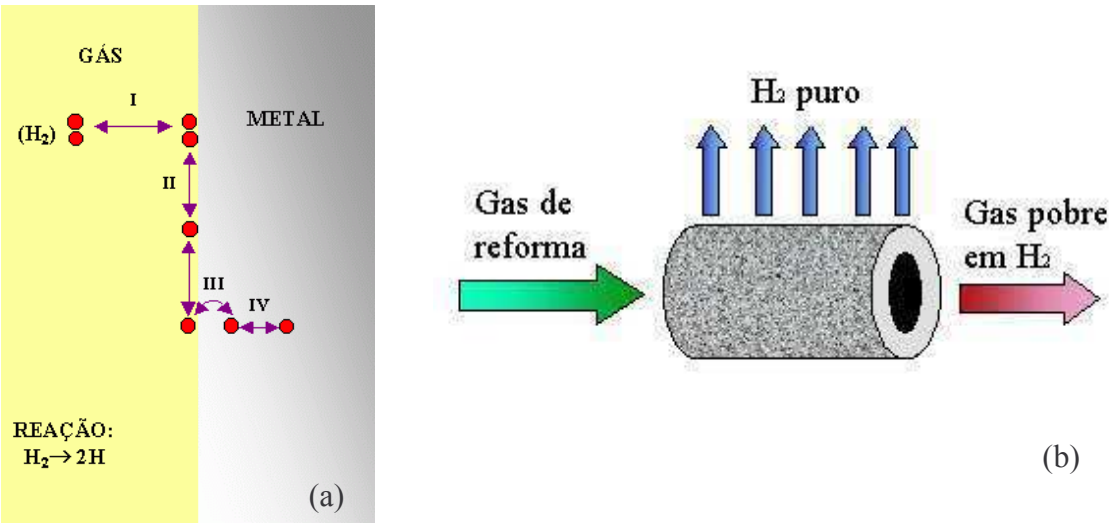


Figura 2.1.2 - (a) Princípio da reação metal-hidrogênio,onde as etapas são divididas em: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal e (b) Representação esquemática de uma membrana [adaptado de DE MIRANDA, P.E.V e RODRIGUES, J.A. e pag. Web "CEA", 2005].

Membranas de paládio e ligas de paládio têm mostrado alto desempenho em termos de permeabilidade do hidrogênio por causa da alta solubilidade e difusibilidade do hidrogênio e seus isótopos na rede cristalina [GRYAZNOV, V., 1999, CORONAS, J., 1999].

Ligas de paládio possuem propriedades que superam alguns dos problemas apresentado pelo paládio puro, como por exemplo, a temperatura crítica para a existência da fase hidreto, β, é menor em ligas de paládio do que em paládio puro. Isso ajuda a eliminar rupturas de membranas devido ao empenamento, trincas e falhas ocasionadas por temperaturas cíclicas [ROA, F. et al, 2003].

Muitas ligas apresentam uma maior permeabilidade ao hidrogênio do que o paládio puro, dentre elas estão: $PdAg_{23}$ [HUNTER, J.B., 1956 - apud - BUXBAUM R.E., et al, 1996], $PdCu_{40}$ [MCKINLEY D.L., 1969 - apud - BUXBAUM R.E., et al, 1996], PdY_7 [JUDA, W. et al, 2000 - apud - BUXBAUM R.E., et al, 1996] e $PdRu_7$ [GRYAZNOV V.M., 1974 - apud - BUXBAUM R.E., et al, 1996]. Ligas contendo Au e Cu são mais resistentes a compostos contendo enxofre [MCKINLEY D.L., 1967].

A permeabilidade do hidrogênio numa liga Pd-Cu com no máximo 40% em peso de Cu, propicia uma importante redução no custo relativo da membrana, em relação ao paládio puro, além disso, essas ligas apresentam aumento na resistência ao H_2S [MCKINLEY D.L., 1967].

A liga Pd-Ag é uma das mais usadas em membranas permeseletivas de hidrogênio. Em particular pela adição de prata no paládio, a fragilidade ao hidrogênio é

reduzida (transição de fase do hidreto $\alpha \rightarrow \beta$ Pd), além disso essas ligas podem resistir a repetidos ciclos térmicos ocasionando menores deformações do que o Pd puro [TOSTI S. et al, 2003, ROA, F. et al, 2003]. Essas propriedades também se aplicam para a adição de Cu [MCKINLEY D.L., 1969], Y [JUDA, W. et al, 2000] e Ru [GRYAZNOV V.M., 1974].

Além do uso das membranas de paládio na reforma de hidrocarbonetos para as pilhas à combustível, as membranas à base de paládio, são sempre usadas em aplicações onde se busca a produção do hidrogênio de alta pureza. Isso pela sua alta permeabilidade e completa seletividade do hidrogênio. Como exemplos de outras aplicações tem-se: processos nucleares na separação do hidrogênio e seus isótopos [TOSTI S. et al, 2003]; semicondutores manufaturados; usos em geral em laboratórios; em recentes aplicações energéticas, como a produção de hidrogênio puro por reformas de hidrocarbonetos [BUXBAUM R.E., et al, 1996] e recuperação do hidrogênio em plantas petroquímicas [TOSTI S. et al, 2003];

O paládio e suas ligas também são usados em membranas compósitas, onde é depositado na forma de filme fino num substrato que pode ser de metal, cerâmica porosa, polímeros ou vidro poroso. [UEMIYA, D. et al,1988, GOVIND, R. e ATNOOR, D., 1991, SHU, J. et al, 1994, SHU, J. et al, 1995, BUXBAUM, R.E. e MARKER, T.L., 1993 - Apud - HOU, K. e HUGHES, R., 2003]. Essas membranas, baseadas em filmes finos de paládio possuem uma boa estabilidade e custo reduzido de material, mas a sua principal atribuição é proveniente da sua estrutura que permite um fluxo de hidrogênio maior e melhores propriedades mecânicas, quando comparada com as membranas de metal mais espessas [HOU, K. e HUGHES, R., 2003]. Metais permeáveis ao hidrogênio como tântalo revestido de paládio também funcionam como efetivos separadores de hidrogênio [BUXBAUM R.E., et al, 1996].

Um interesse crescente no estudo das membranas, tem levado ao desenvolvimento de reatores de membrana; onde a reação de desidrogenação é promovida: o hidrogênio promovido pela reação de desidrogenação permeia a membrana e a reação se move em direção ao equilíbrio termodinâmico. [UEMIYA, S., 1991]

A figura 2.1.3 apresenta um exemplo de reator de membrana e um esquema de permeação de H_2 em membranas compósitas.

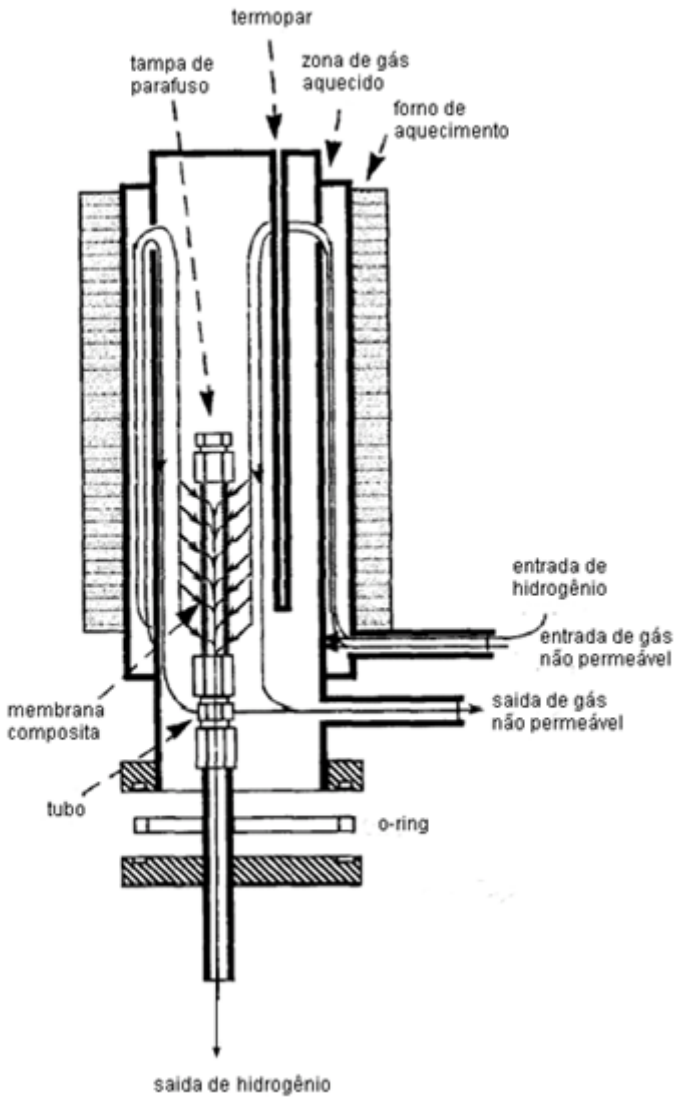


Figura 2.1.3 - Esquema de um reator de membrana. [BUXBAUM R.E., et al, 1996]

2.1.3- Armazenadores de Hidrogênio

Tendo em vista que o hidrogênio representa um potencial vetor energético, o estudo de modos de estocagem de hidrogênio tem sido de interesse crescente. Os dois modos de estocagem mais usados tem sido: gás comprimido e liquefeito, os quais estão longe de satisfazer os requisitos esperados.

A análise das performances dos modos de estocagem se faz pelas densidades volumétrica e gravimétrica do conjunto hidrogênio e sua forma de estocagem. Além disso, as condições gerais de estocagem e liberação do hidrogênio, como eficácia e

rapidez e ainda aparelhos em anexo ao conjunto total, se somam aos critérios de segurança e de custo financeiro.

Outros modos de estocagem estudados são compostos boretos do tipo $NaBH_4$, hidreto metálico, carvão ativo, nanofibra e nanotubo de carbono e fulerenos [pag. Web "CEA", 2005].

O interesse em armazenar o hidrogênio em ligas metálicas sob a forma de hidreto ou em solução sólida, deve-se ao fato desse processo apresentar uma maior segurança se comparado com outras formas de armazenamento, como por exemplo, hidrogênio comprimido sob a forma de gás em um cilindro, além do hidrogênio produzido dessa forma ser extremamente puro.

Essa forma de armazenamento se deve a certos metais ou ligas metálicas possuirem a capacidade de acomodar íons de hidrogênio na sua rede cristalina criando ligações químicas entre o hidrogênio e os átomos da rede cristalina, formando assim, hidretos.

Os hidretos metálicos são em geral formados por metais de transição e suas ligas e apresentam uma composição do tipo MH_n, com uma variação de estequiometria (n=1, 2, 3), além de existir em sistemas de múltiplas fases [ZÜTTEL, A., 2004]. Na estrutura cristalina do hidreto, o hidrogênio ocupa sítios intersticiais, sendo sítios octaédricos, sítios tetraédricos ou a combinação dos dois, dependo da estrutura da rede em questão. Na tabela periódica existe uma descontinuidade em relação a formação de hidretos, começando no grupo 6 (Cr), indo até o grupo 11 (Cu), onde os únicos hidretos formados são hidreto de paládio; hidreto de níquel ($NiH_{<1}$), o qual é instável; hidreto de cromo (CrH, CrH_2) e hidreto de cobre (CuH).

Os hidretos metálicos também podem ser formados por compostos intermetálicos, os quais constituem um sistema ternário AB_xH_n [ZÜTTEL, A., 2004].

As ligas usadas para armazenar o hidrogênio precisam apresentar uma série de características como elevada capacidade de absorção, baixo peso do composto e estabilidade para suportar ciclos sucessivos de carregamentos e descarregamentos de hidrogênio [WIPF H., 1997].

As ligas de paládio apresentam-se bastante eficazes para o uso como armazenadores devido à elevada solubilidade que o hidrogênio possui nessas ligas, podendo atingir até 1% do seu peso além de possuírem maior resistência à ciclagem (carregamento/descarregamento de hidrogênio) [ZÜTTEL, A., 2004]. Entretanto elas possuem alto custo financeiro além de elevado peso em virtude da densidade do paládio (12 kg/dm^3) [WIPF H., 1997]. A presença de precipitados do tipo óxidos dispersos na ligas de paládio, pode induzir um aumento da solubilidade do hidrogênio, em vista do papel bastante efetivo de conter o hidrogênio que esses óxidos possuem.

Além disso, a adição de elementos oxidantes contendo uma menor massa, promove uma redução no peso das ligas [AZAMBUJA, V.M. et al, 2002].

2.1.4- Catalisadores

Uma das mais relevantes aplicações, hoje em dia, de ligas metálicas à base de paládio é em catalisadores. Nesta aplicação, uma grande quantidade em peso deste metal nobre é usado na fabricação de catalisadores anualmente. Citam-se como exemplo os catalisadores automotivos. Estes catalisadores visam reduzir a poluição ambiental que se dá pela emissão de gases constituídos por uma mistura complexa de espécies oxidantes, redutoras e inertes [DE RESENDE, N.S., 1995, NAKAMURA, I. et al, 2005].

O catalisador mais usado em automóveis é o chamado de três-vias (three-way) [ANDERSON, J.B.F.,1984], o qual possui atividade satisfatória para três reações consideradas importantes: oxidação de monóxido de carbono (CO), oxidação de hidrocarbonetos (HC) e redução de óxidos de nitrogênio (principalmente NO e NO_2).

O catalisador de exaustão três-vias é constituído basicamente de um substrato, geralmente uma cerâmica monolítica e da aplicação de camadas de metais nobres como Pd, Ag, Au, Pt, e Rh (figura 2.1.4) [ANDERSON, J.B.F.,1984]. Os metais ródio (Rh), platina (Pt) e paládio (Pd), são seguramente os mais eficientes para uso conjunto em catalisadores três-vias. Entretanto estes metais são excessivamente caros o que torna o preço final do catalisador bastante elevado [HEGEDUS, L.L. e GUBLETON, 1980, McCABE, R.W. e MITCHELL, P.J., 1987].

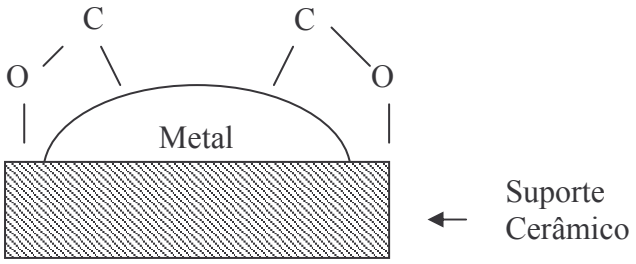


Figura 2.1.4- Desenho esquemático da superfície de um catalisador suportado (metal-cerâmico) [ANDERSON, J.B.F.,1984]

Em geral os catalisadores para gases de exaustão de automóveis são suportados em materiais cerâmicos. O uso da alumina, Al_2O_3 [NORTIER, P. e SOUSTELLE, M., 1987] e da céria CeO_2 [DE RESENDE, N.S., 1995] são recomendáveis como suporte para esses tipos de catalisadores, pois reúnem vários dos requisitos necessários: baixo custo, superfície eletricamente carregada permitindo a adsorsão de íons seletivamente, além de possuir porosidade controlada.

Além disso, o óxido de cério é um dos mais importantes aditivos na formulação de catalisadores de três-vias [BOZO, C., 2001]. O papel chave é compensar as flutuações no nível de composição da exaustão, permitindo com isso, expandir a janela de operação ar/combustível de conversores catalíticos. Essa propriedade é relacionada com a capacidade de armazenar oxigênio (OSC), associada à redução de Ce^{+4}/Ce^{+3}. A alta capacidade de estocagem de oxigênio de um catalisador três-vias é uma importante propriedade em aplicações automobilísticas [FORNASIERO, P. et al, 1995]. Desde que a estrutura do óxido de cério é capaz de acomodar uma larga quantidade de lacunas de oxigênio sem uma mudança de estrutura, a transformação $CeO_2 \Leftrightarrow CeO_{2-x}$ correspondente a estocagem de oxigênio é reversível, rápida e fácil. Entretanto, sabe-se que CeO_2 é fracamente termoestável [COLÓN, G. et al, 1999]. A perda na área superficial é normalmente relacionada as mudanças na estrutura de poros e crescimento do cristalito. Por isso, é muito importante aumentar a estabilidade superficial. Isso é feito, dopando o CeO_2 com cátions como: Al^{+3}, Zr^{+4} ou Si^4, aumentando significantemente a estabilidade superficial da céria em altas temperaturas [COLÓN, G. et al, 1999].

Melhores desempenhos catalíticos são alcançados quando o óxido de zircônio ZrO_2 é incorporado ao CeO_2 e uma solução sólida de céria-zircônia é utilizada no lugar de CeO_2. A incorporação do Zr na estrutura cristalina do CeO_2 leva: a uma redução de Ce^{+4}, uma maior capacidade de armazenamento do oxigênio [VLAIC, G. et al, 1999, DONG, F. et al, 2004] e também a uma maior resistência a sinterização à alta temperatura [PIJOLAT, M. et al, 1995 – apud - BOZO, C., 2001]. De acordo com a quantidade do elemento cério, a solução sólida CeO_2-ZrO_2, existe em 3 diferentes estruturas: monoclínica, tetragonal e cúbica. [BOZO, C., 2001]. Alguns trabalhos foram realizados variando a composição dos óxidos mistos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ para o estudo da influência nas propriedades catalíticas.

Nakahuma, I. et al. [2005] estudaram a decomposição do NO_x, gás poluente proveniente da exaustão de gases automobilísticos, em catalisadores de Pd-Zr. A figura 2.1.5 a seguir, ilustra a formação e decomposição do ZrO_x na superfície do Pd (311). Sendo (i) o oxigênio e nitrogênio são produzidos pela dissociação do NO, oxidando Zr em ZrO_x, e o nitrogênio é desorvido como N_2 pela superfície (ii).

Aquecendo a superfície ZrO_x/Pd (311) a 823 K a vácuo, leva a decomposição do ZrO_x em Zr e O_2 (iii) resultando reversivamente a superfície original da liga Pd-Zr. Esse catalizador foi produzido a partir de uma deposição de Zr num substrato de Pd puro (311), onde uma liga Pd-Zr foi formada.

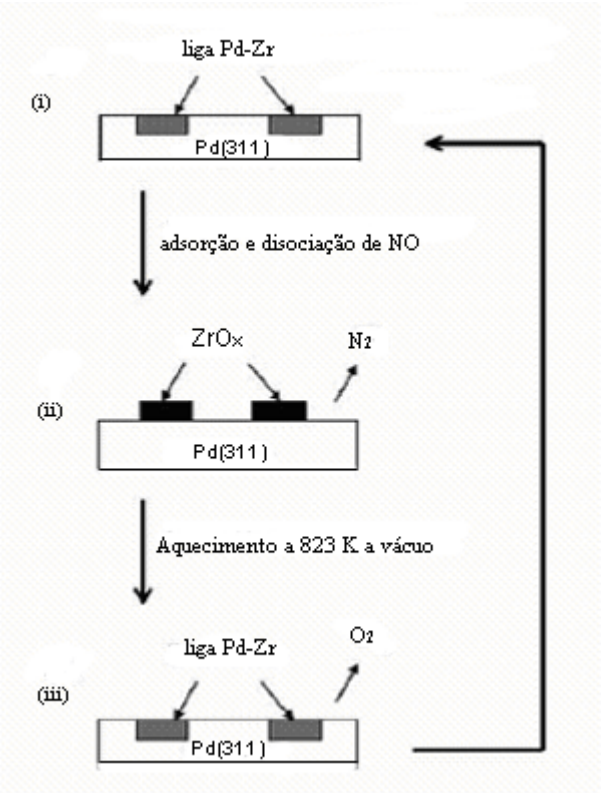


Figura 2.1.5 - Ilustração da dissociação do NO em catalisadores Pd-Zr
[Nakahuma, I. et al,2005]

As ligas de paládio com óxidos dispersos apresentaram o mesmo papel de catalisadores suportados por um material cerâmico, pois possuem superfícies semelhantes. Para se trabalhar e fabricar um catalisador suportado, em vista que se trata de um material composto metal/cerâmico, é preciso levar em conta inúmeros fatores como afinidade do material depositado com o substrato, condições e uniformidade do material depositado. Por isso, as ligas de paládio apresentaram melhores propriedades considerando que são materiais únicos produzidos por simples oxidação interna.

2.2 – Óxidos Cerâmicos

2.2.1- Óxido de Zircônio – Zircônia

O óxido de zircônio possui alto ponto de fusão (2973 K), baixa condutividade térmica e uma alta resistência à corrosão. Ele é usado em refratários, pigmentos, dispositivos piezoeletrônicos, redutores cerâmicos, sensores de oxigênio, material estrutural refratário em aplicações nucleares, entre outras aplicações. O desenvolvimento da zircônia parcialmente estabilizada, apresentando alta resistência mecânica e alta tenacidade, está abrindo o campo da cerâmica fina para o óxido de zircônio.

O óxido de zircônio é o único óxido metálico que apresenta quatro funções diferentes em sua superfície, as quais são ácida, básica, oxidante e redutora (TANABE, K., 1985). Estas propriedades são bastantes exploradas em catálise, seja com o óxido atuando como catalisador ou como suporte (TANABE, K. e YAMAGUCHI, T, 1994).

Estrutura Cristalina

A zircônia pode ser preparada a partir de hidróxido, alcóxidos ou sais de zircônio. O método de preparo influencia fortemente as propriedades do precipitado, como se encontra na literatura.

De acordo com o diagrama de fases Zr-O_2, existe um único óxido ZrO_{2-x}, no qual a concentração de oxigênio varia com a temperatura. A zircônia pode ser encontrada em quatro formas: amorfa, monoclínica, tetragonal e cúbica. O ZrO_2 monoclínico é estável abaixo de 1443 K, o ZrO_2 cúbico é estável apenas a temperaturas acima de 1793 K, enquanto o ZrO_2 tetragonal é estabilizado em temperaturas intermediárias, como mostra o esquema a seguir:

$$\text{Monoclínico} \overset{1443\ K}{\Leftrightarrow} \text{tetragonal} \overset{1793\ K}{\Leftrightarrow} \text{Cúbico}$$

O ZrO_2 monoclínico é termodinamicamente estável, enquanto o ZrO_2 tetragonal e cúbico são considerados metaestáveis, os quais podem ser estabilizados com um metal de transição [HSIEHA, H.H. et al,2004].

Os modelos estruturais existentes para o óxido de zircônio são apresentados na figura 2.2.1.

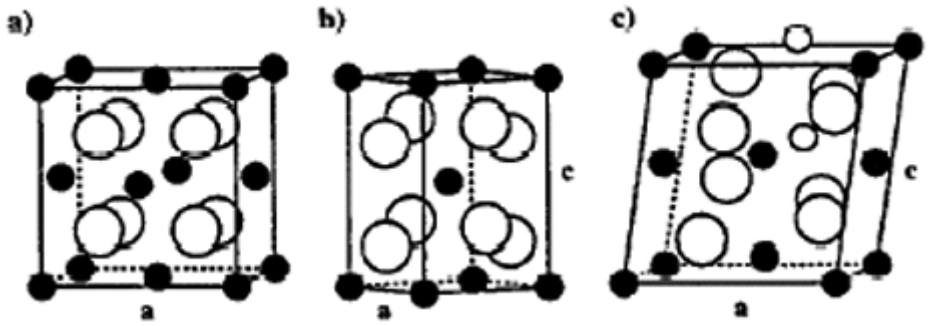


Figura 2.2.1 - Modelo estrutural da zircônia a) cúbica, b) tetragonal e c) monoclínica. Círculos cheios – Zr e círculos abertos – O [AMBERG, M. e GÜNTER, J. R., 1996]

Na tabela 2.2.1 a seguir mostra dados cristalográficos para diferentes fases do óxido de zircônio [VILLARS, P., 1995].

Tabela 2.2.1 – Estrutura cristalina, grupo de espaço e parâmetros de rede de diferentes oxidos ZrO_2 [VILLARS, P., 1995].

ZrO_2	Grupo de espaço	Parâmetros de rede (Å)
Cúbico	Fm3 m	a = 5,09
Tetragonal	$P4_2/mmc$	a = 3,591 c = 5,169
Monoclínico	$P2_1/c$	a = 5,1505 b = 5,2116 c = 5,3173 β = 99,230°

2.2.2- Óxido de Cério – Céria

O óxido de cério é constituído de um elemento terra-rara, da família dos lantanídios. Esse óxido é um cerâmico encontrado com diferentes estequiometrias, como: CeO; CeO_2; Ce_2O_3 e Ce_7O_{12}. [VILLARS, P., 1995]. O óxido CeO_2 é termicamente mais estável com várias aplicações em tecnologias de materiais [BROOK, R.J., 1991].

O óxido de cério CeO_2 possui ponto de fusão de 1950℃ e estrutura cristalográfica do tipo cúbica fluorídrica, ilustrada na figura 2.2.2 a seguir. Tem sido considerado durante muito anos um dos óxidos mais importantes por causa das suas propriedades características. Dessas propriedades se destacam: boa transmissão e

adesão, alta estabilidade contra abrasão mecânica, ataque químico e alta temperatura e boas características refratárias.

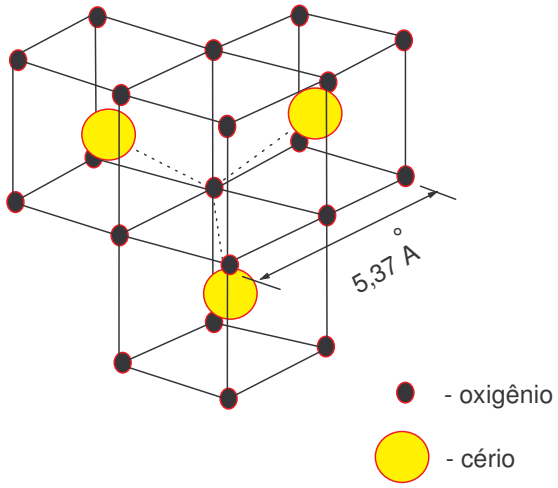


Figura 2.2.2- Modelo esquemático da estrutura cristalina do óxido de cério, CeO_2, semelhante a fluorita, CaF_2

O CeO_2 é utilizado: em dispositivos capacitores (memoria RAM), devido a sua alta constante dielétrica; como uma camada protetora para supercondutores à altas temperaturas (HTSC), devido a sua estabilidade química; em redução do brilho em porcelanas-esmaltadas; e em polimentos em vidros, mármore e superfíceis óticas; além de ser largamente utilizado em catalisadores suportados de controle de emissão de gases de exaustão em automóvel, onde exerce um importante papel na oxidação de CO e hidrocarbonetos e na redução de NO_x. [McCOLM, I. J., 1994, BROOK, R.J., 1991]

Na tabela 2.2.2 a seguir são listadas variações estequiométricas do óxido de cério com os respectivos parâmetros cristalográficos [VILLARS, P., 1995].

Tabela 2.2.2 – Estrutura cristalina, grupo de espaço e parâmetros de rede de diferentes oxidos de Ce [VILLARS, P., 1995].

Óxido de Cério	**Grupo de espaço**	**Estrutura Cristalina**	**Parâmetros de rede (Å)**
CeO	Fm$\bar{3}$ m	Cúbico	a = 5,089
CeO_2	Fm$\bar{3}$ m	Cúbico	a = 5,409
Ce_2O_3	P$\bar{3}$ m1	Romboédrico	a = 3,891 c = 6,059 γ = 120°
Ce_7O_{12}	R$\bar{3}$	Romboédrico	a = 10,37 c = 9,67 γ = 120°

2.3- Oxidação Interna

Quando uma liga composta de um metal nobre e de um elemento soluto, é submetida a um tratamento térmico em atmosfera oxidante, pode ocorrer a oxidação interna. A oxidação interna ocorre se o elemento soluto for mais favorável à oxidação do que o metal solvente [KIRCHHEIM, R. et al, 1990], o elemento oxidante (O,N, etc.) se difunde pela liga metálica e oxida o soluto internamente [LI, Y. e MORRAL, J. E., 2002].

O soluto B pode oxidar dentro de uma matriz A se [GROEN, H.B., 1999]:

$$c_O D_O > c_B D_B \qquad (2.3.1)$$

onde c_O é a concentração do oxigênio e c_B é a concentração de B em A. D_O e D_B são os coeficientes de difusão do oxigênio e de B em A. Então, segundo a equação, a oxidação ocorre se a concentração de oxigênio versus a difusibilidade do oxigênio for maior do que a concentração de B versus a difusibilidade de B em A. Com algumas simplificações o processo de oxidação interna pode ser descrito como:

- D_B pode ser muito pequeno e o processo de oxidação ocorre dentro do metal.
- a solubilidade do oxigênio é tão pequena que a quantidade necessária para aumentar a sua concentração pode ser ignorada comparada com a quantidade de oxigênio usada no processo de oxidação.
- a concentração de oxigênio na superfície é igual a solubilidade c_O.

Se ligas de paládio contendo um ou mais elementos substitucionais são expostas a uma atmosfera oxidante em alta temperatura por um determinado tempo, a oxidação interna desses elementos pode ocorrer. Isso acontece se o soluto estiver presente em pequenas quantidades, sendo esta em porcentagens insuficientes para a formação de uma fase entre o paládio e o elemento de liga adicionado, ou seja, um composto intermetálico [AZAMBUJA, V.M. et al, 2002, BALASUBRAMANIAM, R. et al, 1997]. Se os elementos de liga formarem um composto intermetálico com o paládio, a oxidação interna desses elementos não será possível em vista da ligação dos elementos de liga com o paládio ser mais forte do que com o oxigênio. Além disso, a oxidação ocorre se os elementos solutos possuírem menor energia livre para a formação de óxido do que a matriz de paládio [WANG, D. et al, 2000] formando assim um composto matriz/óxido interno. Esse procedimento é um exemplo de oxidação interna no qual átomos solutos dissolvidos na matriz de um elemento nobre podem ser oxidados.

As condições de tratamento térmico, temperatura, tempo e pressão de oxigênio para que a oxidação interna seja completa em uma liga metálica, podem variar significantemente de uma liga para outra. Essas condições de tratamento térmico estão relacionadas com a atividade, difusibilidade e solubilidade do oxigênio nessas ligas [PHILIBERT, J., 1991]. Alguns exemplos de tempo de oxidação interna total realizada em ar com uma pressão de 1 atm a 1000°C, para ligas de Pd com espessura de aproximadamente 40 μm são: 24 h para Pd-Al, 44 h para Pd-Mg e 60 h para Pd-Zn [HUANG, X. et al, 1991].

A oxidação interna se dá com uma frente de oxidação, onde a concentração do soluto na matriz varia de acordo com o avanço dessa frente de oxidação. O fenômeno é ilustrado na figura 2.3.1 a seguir, onde C_B^0 é a concentração inicial do soluto na matriz metálica. Não há diferença entre a concentração média do soluto nas duas fases, α + óxido e a concentração do soluto na fase α. O que varia neste caso, é a concentração do soluto na fase α, antes e depois da interface da frente de oxidação, isso ocorre pois o soluto é consumido pela formação do óxido.

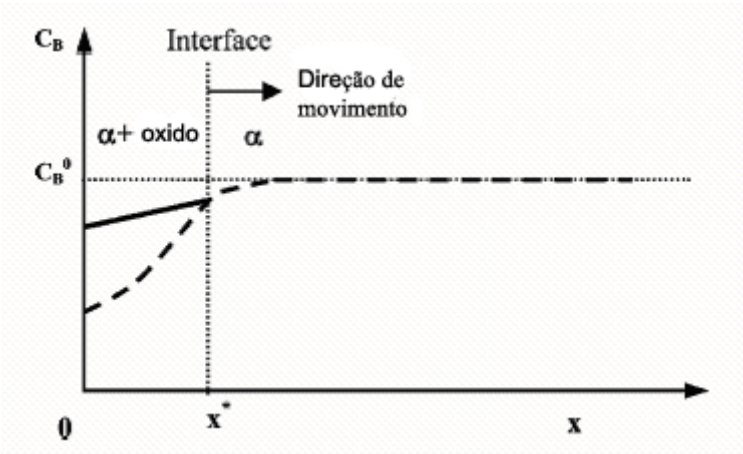


Figura 2.3.1 - Esquema do perfil da concentração do soluto para a oxidação interna. A concentração inicial do soluto é C_B^0 e a interface da frente de oxidação é x^*, em função de t. A linha contínua representa a concentração do soluto em α+ óxido e a linha tracejada representa a concentração de soluto na fase α [LI, Y. e MORRAL, J. E., 2002]

A espessura da frente de oxidação interna (ξ) em função do tempo (t) é dada pela equação a seguir, considerando uma aproximação de um estado quase-estacionário:

$$\xi = \sqrt{\frac{2c_O D_O}{nc_B} t} \qquad (2.3.2)$$

onde c_O é a concentração de equilíbrio do oxigênio no Pd, D_O o coeficiente de difusão do oxigênio no Pd, c_B a concentração de do metal B na matriz de Pd e n é igual a metade da valência de B. Esta é uma lei parabólica, a qual é aplicada em muitos casos onde a concentração de B não é muito grande. O crescimento dos precipitados se inicia logo após a frente de oxidação ter passado pela dissociação e difusão somente dos átomos oxidados [GROEN, H.B., 1999, NOH, H. et al, 1996].

Cosandey F. e Lu P. [1994] estudaram a frente de oxidação interna por microscopia eletrônica de varredura, MEV, numa liga de Pd e 10,8% at. Al. A liga foi oxidada a 1273 K por 48h e a oxidação interna do alumínio gerou precipitados de α-Al_2O_3. A análise revelou o crescimento alongado de partículas de óxido de alumínio em direção à frente de oxidação. O fenômeno é mostrado na figura 2.3.2.

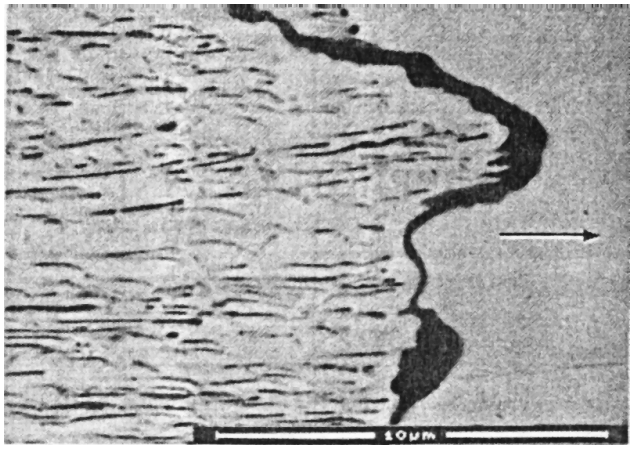


Figura 2.3.2- Imagem de MEV mostrando o avanço da frente de oxidação, indicado pela flecha e o crescimento alongado das partículas de Al_2O_3 [Cosandey F. e Lu P., 1994]

Noh, H. et al. [1996] mostraram que isotermas de hidrogênio, as quais relacionam pressão de equilíbrio de H_2 e quantidade de H na liga, é um excelente método para monitoração do progresso de oxidação interna em ligas binárias ricas em paládio.

Isotermas de hidrogênio são obtidas através de testes para obtenção de curvas PCT (pressão – composição – temperatura), as quais são utilizadas por vários autores para observar a formação da fase hidreto em materiais metálicos [FLANAGAN, T.B. et al, 1995, WANG, D., 2004, LUO, S. et al, 2004, PARK, C.N., 2004].

Através de curvas PCT, onde se mantém constante a temperatura, varia-se a pressão e monitora-se a absorção de hidrogênio no metal, é possível obter histereses

térmicas. Os metais capazes de formar hidretos metálicos (M-H) apresentam um patamar metaestável de pressão, a pressão de hidrogênio é invariante com o aumento da concentração de hidrogênio, que significa justamente a formação do hidreto metálico. O hidrogênio que está participando da reação química da formação da fase hidreto não causa um aumento da pressão parcial de hidrogênio, até que a transformação seja totalmente concluída.

Isotermas de hidrogênio tem sido usadas para o acompanhamento da oxidação interna de ligas binária de Pd, porque partes da liga internamente oxidada e não oxidada terão patamares de pressão diferentes, isto é, a liga apresentará a formação de dois tipos de hidretos que se formam em pressões distintas. Esses hidretos se subdividem em Pd-H para a parcela oxidada e Pd-Me-H para a parcela da liga não oxidada. Quando a liga é internamente oxidada por completo, a isoterma deverá corresponder àquela do Pd-H.

Wang et al. [2000] estudaram através da mesma técnica, ligas ternárias ricas em paládio. Eles escolheram a liga $Pd_{0,90}Rh_{0,05}Ni_{0,05}$, por ser uma liga ternária representativa, por causa da grande quantidade de H que é dissolvida na matriz de Pd e dos dois elementos soluto que oxidam internamente em temperaturas suficientemente diferentes para permitir uma oxidação interna sequencial. O óxido de Rh é instável em temperaturas acima de 1125 K, o que possibilitou a oxidação interna apenas do Ni acima desta temperatura. Depois da oxidação interna do Ni, o Rh pode ser internamente oxidado a temperaturas mais baixas. Isso é comprovado com isotermas de hidrogênio, as quais apresentaram três plataformas de pressão demostrando que os dois solutos possuem taxas de oxidação interna diferentes.

A figura 2.3.3 mostra um exemplo de isotermas de H_2 para a liga binária e ternária parcialmente oxidada [NOH, H. et al, 1996 e WANG et al, 2000].

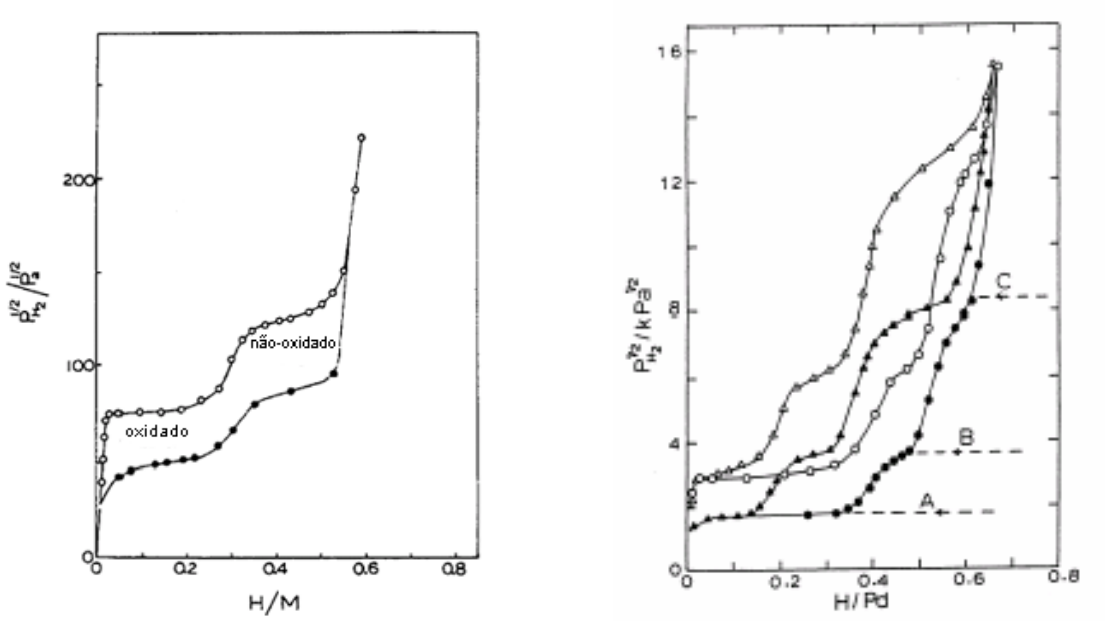


Figura 2.3.3 - Isotermas de hidrogênio com a presença de mais de um patamar indicando a oxidação interna incompleta para as ligas (a) binária $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ tratada termicamente a 1073 K por 12h e (b) ternária $Pd_{0,90}Rh_{0,05}Ni_{0,05}$ tratada termicamente a 1073 K por (Δ) 18h e (O) 32h. Os patamares de pressão de H_2 A, B e C referem-se ao Pd, $Pd_{0,95}Rh_{0,05}$ e $Pd_{0,95}Rh_{0,05}Ni_{0,05}$ respectivamente [NOH, H. et al, 1996 e WANG et al, 2000].

2.4- Precipitação

Os óxidos provenientes de uma oxidação interna são formados a partir da lei de nucleação e crescimento de uma partícula precipitada nos metais e ligas metálicas. Durante o processo de oxidação, partículas de óxido vão nuclear quando a concentração do oxigênio e do elemento soluto atingirem um valor crítico de saturação.

A precipitação por oxidação interna acontece através de uma nucleação homogênea, a qual é a formação espontânea do núcleo, através de flutuações de composição de soluto. Nela, os átomos de soluto se agrupam no reticulado da matriz e iniciam o crescimento da partícula da segunda fase. A nucleação homogênea ocorre sempre com considerável dificuldade, pois requer bastante energia em vista que ao mesmo tempo em que a partícula de segunda fase nucleia cria-se uma nova superfície [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000].

Em muitos casos o precipitado, formado a partir de uma solução sólida super saturada, não se origina com sua estrutura final, apresentando várias estruturas cristalinas intermediárias antes que se desenvolva o precipitado estável final [REED-

HILL, R.E., 1982]. No início do crescimento dos precipitados, eles são em geral coerentes, onde os planos do reticulado serão contínuos com os planos da matriz. Se os diâmetros dos átomos de soluto e do solvente forem diferentes, a matriz e o núcleo estarão deformados pela presença deste, de modo que a deformação associada ao núcleo aumenta com o seu crescimento. Como o tamanho do precipitado não poderá aumentar indefinidamente, é possível que o precipitado não acompanhe mais o reticulado da matriz mudando de orientação e, quando isso ocorrer, haverá a formação de uma superfície, ou contorno entre as duas fases. Essa perda de coerência deverá reduzir bastante a deformação da matriz associada aos precipitados. As deformações associadas à coerência poderão ser eliminadas ou reduzidas quando a nova fase for semi-coerente ou incoerente com a matriz [DIETER, G.E.,1981].

2.4.1- Forma e tamanho de precipitados (óxidos) em ligas de Pd

Existem inúmeros fatores que influenciam a morfologia dos óxidos precipitados formados a partir de um tratamento térmico de oxidação interna. Entre esses fatores destacam-se [HUANG, X. et al, 1991, KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000]:

- tempo e temperatura de tratamento térmico, os quais definem a quantidade de oxigênio difundida no material.
- a diferença entre taxa de nucleação e taxa de crescimento de um precipitado, tendo para precipitados alongados uma taxa de crescimento maior.
- difusibilidade do oxigênio nas ligas - se a taxa de difusão for baixa precipitados largos vão se formar devido a um tempo maior para o crescimento do precipitado em todas as direções. Mas se a taxa de difusão for alta precipitados longos irão se formar, pois o crescimento do precipitado acompanhará a direção da difusão.
- velocidade da frente de oxidação interna - em geral, a baixa velocidade favorece a formação de precipitados largos, enquanto, que a alta velocidade favorece a alta taxa de nucleação resultando em partículas de óxido pequenas.
- textura da matriz - se o metal possuir uma forte textura, a direção de crescimento dos precipitados será fortemente influenciada pela direção preferencial do metal texturado.

Além desses fatores citados anteriormente, a natureza cristalográfica é talvez o aspecto mais importante na forma e dimensão final do precipitado.

A tabela 2.4.1 a seguir relaciona alguns tipos de precipitados formados na matriz do paládio por oxidação interna.

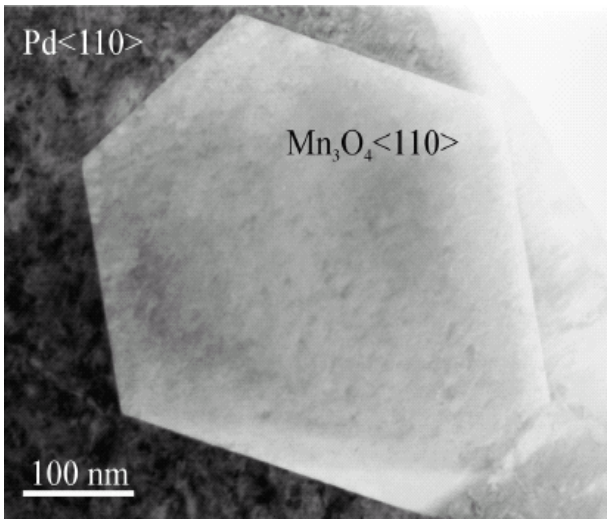
Tabela 2.4.1- Exemplos de precipitados óxidos formados a partir de tratamento térmico de oxidação interna na matriz de paládio.

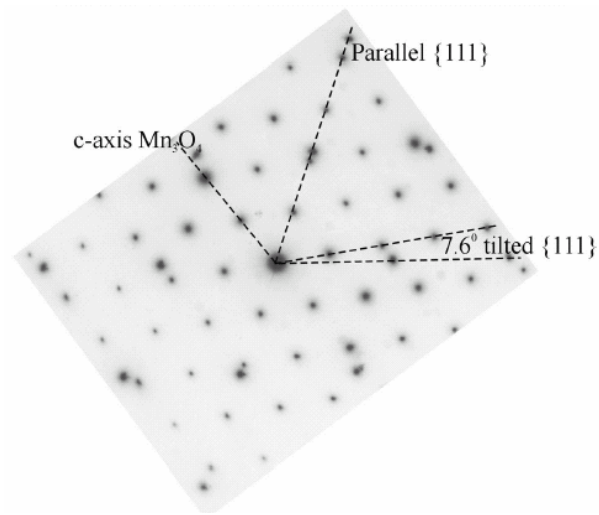
Precipitados	Porcentagem atômica no Pd	Tratamento térmico	Forma	Dimensões
Al_20_3 [GROEN, H. B. e HOSSON, J. T. M, 1998]	3 % at. Al	24 h a 1000 °C	Prismas	350 nm de comprimento e 100 nm de lado
Al_20_3 [COSANDEY F. E LU P. 1994]	10,8% at. Al	48 h a 1000°C	Alongado	50 a 200 nm em diâmetro
ZnO [GROEN, H. B. e HOSSON, J. T. M, 1998]	3 % at. Zn	60 h a 1000 °C	Placas	1,0 µm de largura e 0,2 µm de espessura
MgO [GROEN, H. B. e HOSSON, J. T. M, 1998]	1,9 % at. Mg	44 h a 1000 °C	Octaedro regular	Aproximadamente 40 nm de diagonal
ZrO_2 [GROEN, H. B. e HOSSON, J. T. M, 1998]	3 % at. Zr	134 h a 1000 °C	Distribuição não uniforme de partículas muito pequenas	
Mn_3O_4 [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2001]	3% at. Mn	48 h a 1000 °C	Poliedros facetados	350 x 350 nm
Al_2O_3 [AZAMBUJA, V.M., 2002]	3 % at. Al	72 h a 800 °C	Prisma	Lados e comprimento de 10 – 20 nm

Kooi e Hosson [2000], observaram que a forma do Mn_3O_4 octaédrico na matriz do Pd é bastante similar à observada para o Mn_3O_4 octaédrico na matriz de Ag. Entretanto, uma diferença foi encontrada, pois os precipitados de Mn_3O_4 são mais largos no Pd por um fator de aproximadamente 10 em relação a liga com Ag. E isso é causado por uma menor permeabilidade do oxigênio (c_oD_o, onde c_o é a solubilidade e D_o o coeficiente de difusão do oxigênio na matriz metálica) no Pd do que no Ag [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000]. A permeabilidade do oxigênio através do Pd sendo mais lenta, permite o Mn ter mais tempo para desenvolver precipitados óxidos maiores. Geralmente, a menor diferença na afinidade do oxigênio entre o elemento metálico a ser oxidado e o metal da matriz é responsável por precipitados maiores,

mas essa justificativa não se enquadra na diferença de tamanho dos precipitados de Mn_3O_4 no Pd e não na Ag, pois esses apresentam uma afinidade semelhante.

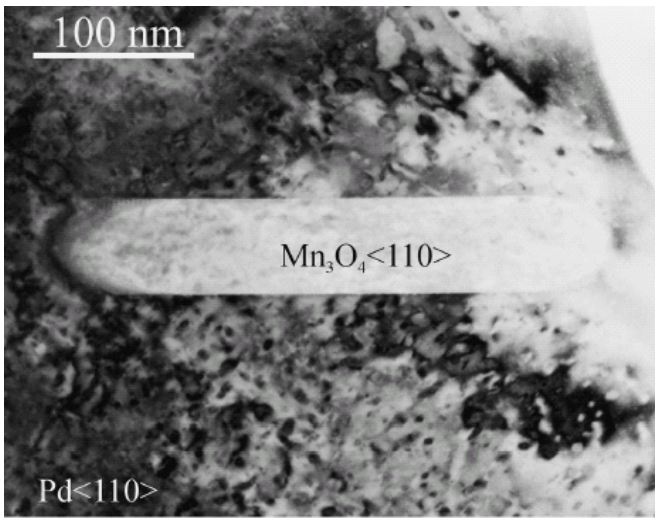
As figuras a seguir 2.4.1 e 2.4.2 mostram as diferentes formas de Mn_3O_4 na matriz de Pd e suas respectivas orientações cristalográficas entre si [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000].

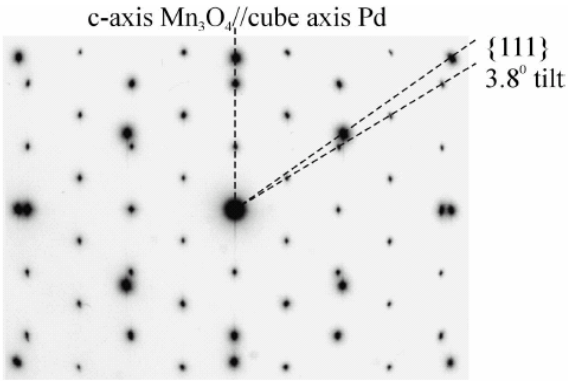




parallel = paralelo; tilted = inclinado

Fig 2.4.1- A figura de HRTEM mostra o precipitado Mn_3O_4 de forma octaédrica, na matriz de Pd, visto ao longo do eixo comum entre as estruturas <110>. Pela figura de difração de elétrons, referente a imagem de HRTEM, observa-se que um par de facetas de plano {111} do Mn_3O_4 e Pd são alinhados paralelamente e um outro par de facetas ambos de plano {111} mostra uma mútua defasagem de 7,6° [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000]





axis = eixo; cube axis = eixo do cubo; tilt = inclinação

Fig 2.4.2 - Imagem de campo-claro de MET e correspondente figura de difração de elétron do Precipitado Mn_3O_4 em forma de placa na matriz de Pd. Para a interface dominante da placa(002) do Mn_3O_4 é paralelo ao plano do cubo do Pd e os planos {111} de ambas as estruturas apresentam uma defasagem de 3,8° [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000]

A figura 2.4.3 a seguir mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de variações de Mn_3O_4 /MnO na matriz de Ag [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2001].

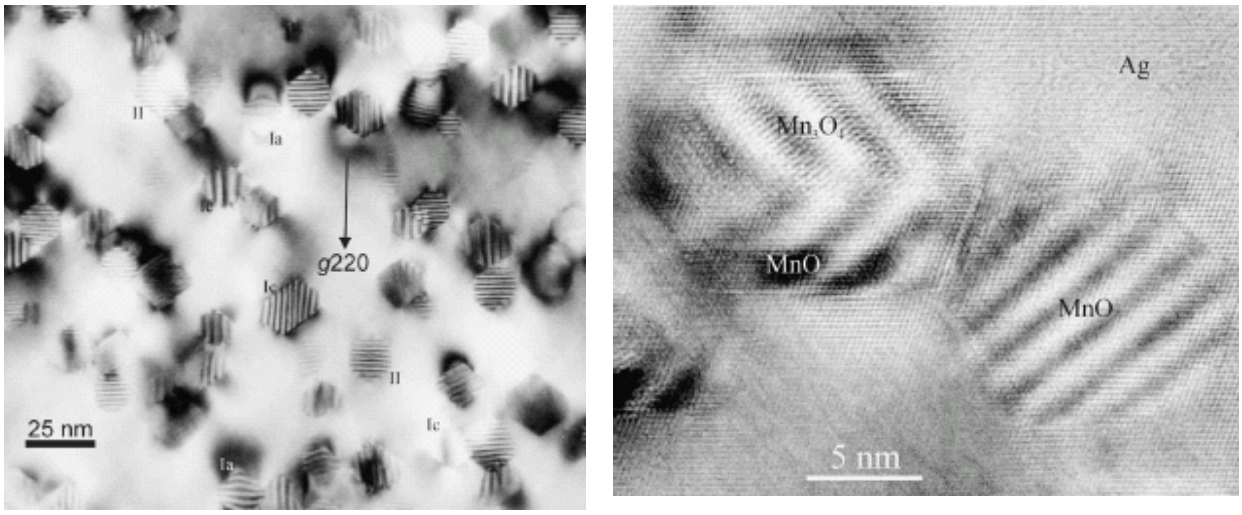


Figura 2.4.3 - Imagens de HRTEM a) presença de precipitados Mn_3O_4 (Ia e Ic) e MnO (II) na matriz de Ag b) do precipitado misto Mn_3O_4 /MnO na matriz de Ag com eixo de zona <110> [KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2001]

Observa-se que as análises por HRTEM mostram-se as mais indicadas para a indentificação e caracterização da estrutura cristalina de um composto de segunda fase. A forma, o tamanho e a cristalografia desses compostos de segunda fase com a matriz metálica são claramente observados por esta técnica.

Em outro estudo de Groen e Hosson [1998] com precipitados de ZnO, provenientes de uma oxidação interna na matriz de Pd- 1,6% at. Zn, observou que são formados precipitados como placas com um tamanho aproximado de 1 µm de largura e 100 nm de espessura. A maioria dos precipitados possui forma trigonal truncada com facetas no plano basal {0001} paralelas ao plano {111} do paládio e a direção [11$\bar{2}$ 0] do ZnO paralela à direção [110] do paládio. Essas relações de orientação também foram observadas, por estudos anteriores do próprio autor, em sistemas Ag-ZnO e Cu-ZnO.

Um estudo com o Al_2O_3 [COSANDEY F. E LU P., 1994] na matriz de paládio mostrou que, num mesmo tratamento térmico, o precipitado de óxido pode assumir morfologias diferentes, como hexagonal, retangular e alongado dependendo da relação específica da orientação cristalográfica. Neste estudo foram relacionados os eixos de zona do Al_2O_3 e da matriz de Pd e orientação de alguns respectivos planos cristalográficos das duas estruturas em questão. Isso se dá devido a diferença na

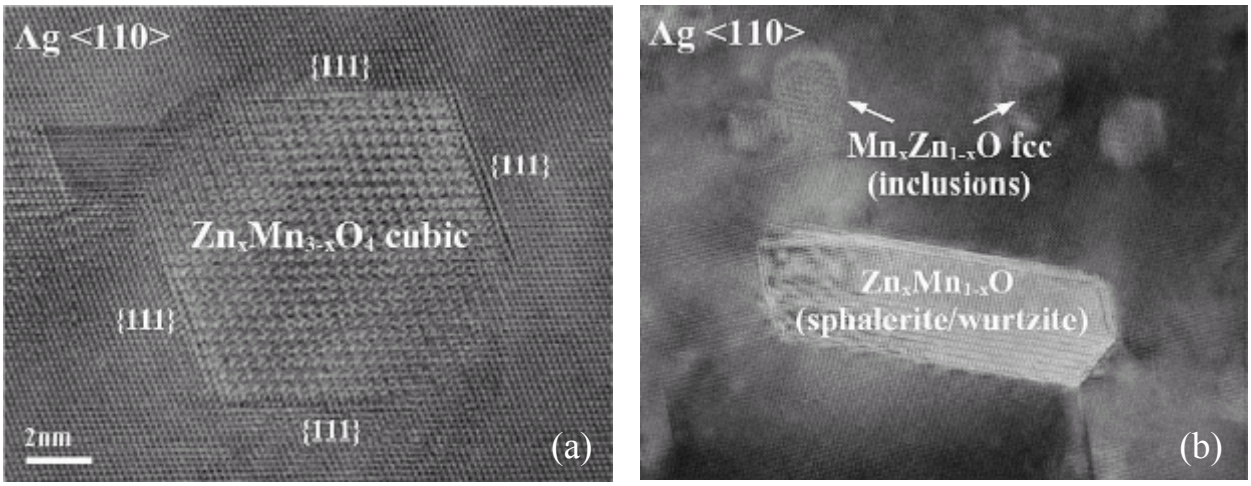
simetria do cristal entre a fase cúbica do Pd e a fase romboédrica do Al_2O_3, onde apenas algumas orientações específicas darão mais que um conjunto de planos paralelos de baixa indexação.

A forma e dimensões dos precipitados também foram estudadas variando-se a composição químíca dos elementos oxidáveis numa matriz metálica. Como exemplo disso tem-se os precipitados $Zn_xMn_{3-x}O_4$ numa matriz de Ag com x variando entre 0 e 1,5. A variação de x foi obtida pela oxidação interna ao ar de Ag - 2% at.Mn – 4% at.Zn seguido de recozimento à vácuo em diferentes temperaturas [MOGCK, S. et al, 2004]. A tabela 2.4.2 lista algumas variações obtidas no estudo.

Tabela 2.4.2: Forma e dimensão do precipitado $Zn_xMn_{3-x}O_4$ numa matriz de Ag, variando a composição química x e tratamentos térmicos, os quais as amostras foram submetidas [MOGCK, S. et al, 2004].

Tratamento Térmico	Fase do Precipitado	Concentração de Zn	Forma dos Precipitados	Dimensão dos Precipitados
Oxidação a 800°C por 5h em ar	$Zn_xMn_{3-x}O_4$ Fd3m	x = 1,5 ± 0,1	Octaédrico	5–15 nm
Oxidação a 800°C por 5h em ar + recozimento à vácuo a 800°C por 24h	$Zn_xMn_{1-x}O_4$ cfc Fd3m Wurtzita/Esfalerita $Zn_xMn_{1-x}O_4$ $P6_{3mc}$/F-43m	x = 0,15 ± 0,04 x = 0,88 ± 0,05	Placas Octaédricas Forma trigonal truncada	5-10 nm Comprimento = 50-100 nm e largura = 10-15 nm
Oxidação a 900°C por 1/2h em ar + recozimento à vácuo a 900°C por 5h	$Zn_xMn_{3-x}O_4$ I4/amd Wurtzita/Esfalerita $Zn_xMn_{1-x}O_4$ $P6_{3mc}$/F-43m	x = 0,56 ± 0,1 x = 0,93 ± 0,03	Placas Octaédricas e alongadas Forma trigonal truncada	Comprimento = 10-25 nm e largura = 5-10 nm; Comprimento = 50-120 nm e largura = 8-25 nm
Oxidação a 800°C por 5h em ar + recozimento à vácuo a 800°C por 24h + Oxidação a 900°C por 1/2h em ar	$Zn_xMn_{3-x}O_4$ I4/amd Wurtzita/Esfalerita $Zn_xMn_{1-x}O$ $P6_{3mc}$/F-43m e $Zn_xMn_{3x}O_4$/Zn(Mn)O	x = 1,03 ± 0,14 x = 0,96 ± 0,02 x = 1,47 ± 0,02	Placas Octaédricas/ Forma trigonal truncada; $Zn_xMn_{3x}O_4$/ $Zn_xMn_{1-x}O$	5-10 nm; Comprimento = 50-100 nm e largura = 10-15 nm; Comprimento = 30-40 nm e largura = 10-15 nm

As figuras 2.4.4 e 2.4.5 são imagens de HRTEM de diferentes formas de precipitados provenientes da oxidação interna de Ag - 2% at.Mn – 4% at.Zn [MOGCK, S. et al, 2004].



Cubic = cúbico; sphalerite = esfarelita; wurtzite = wurtzita; inclusions = inclusões

Figura 2.4.4- (a) Oxidação interna da liga Ag-2% at.Mn–4% at.Zn a 900°C por 1/2h resultando em precipitados de forma octaédrica de tamanho 5-10 nm, rodeado por planos {111} na matriz de Ag. Observa-se que as interfaces do precipitado/matriz são paralelas (b) Precipitados em forma de placa de $Zn_{0.98}Mn_{0.02}$º, depois de oxidação interna a 900°C por 1/2h e recozimento a vácuo a 900°C por 5h [MOGCK, S. et al, 2004]

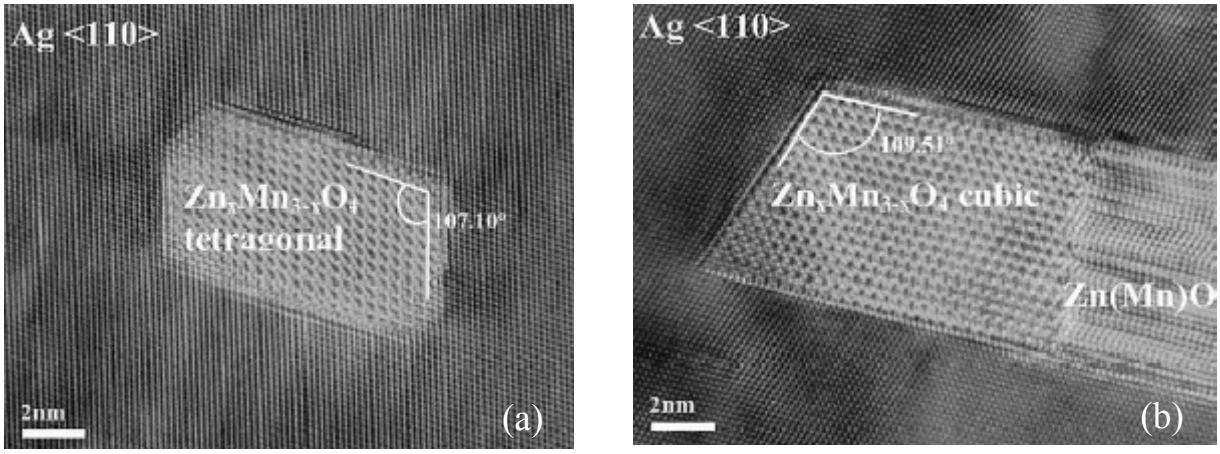


Figura 2.4.5- (a) Imagem de HRTEM mostrando o precipitado $Zn_{0.54}Mn_{2.46}O_4$ de forma octaedral alongada proveniente da oxidação interna da liga Ag-2% at.Mn–4% at.Zn a 900°C por 1/2h e recozimento a vácuo a 900°C por 5h (b) Imagem de HRTEM mostrando o precipitado $Zn_{1.47}Mn_{1.53}O_4$ conectado ao $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$ esfarelita/wurtzita [MOGCK, S. et al, 2004]

Azambuja et al. [2002] estudaram a oxidação interna na liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$. As figura 2.4.6a e 2.4.6b mostram as micrografias da liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ tratada termicamente a 1073 K por 24 h e 72 h. Foi observado, neste caso, a existência de precipitados de Al_2O_3 dispersos na matriz de Pd, em forma de prismas de tamanho 10 - 20 nm, para a liga oxidada durante 24 h. Entretanto, para a liga oxidada durante 72 h, os precipitados são maiores em formato arredondado de aproximadamente 50 nm. Isso é devido a um maior tempo de tratamento térmico o qual permite o crescimento dos precipitados. Resultados análogos para as de liga Pd – Al oxidadas internamente também foram obtidos por diversos autores [EASTMAN, J.A. e RÜHLE, M., 1989, HUANG, X. Y. et al, 1988].

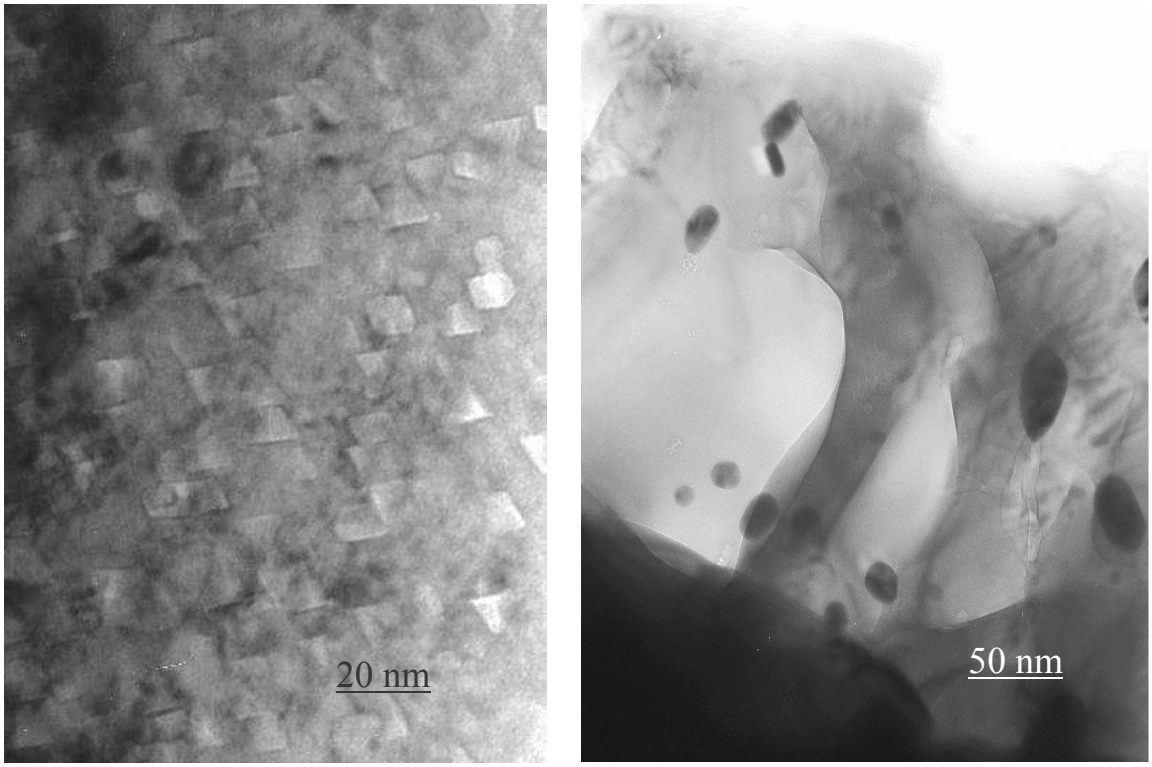


Figura 2.4.6 - Micrografias da liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ tratada termicamente : (a) 1073 K por 24 h, mostrando precipitados prismáticos e (b) 1073 K por 72 h, precipitados arredondados [AZAMBUJA, V.M. et al. 2002]

Eastman e Rühle [1989] também observaram na liga Pd-Al oxidada internamente em diferentes temperaturas por 24 h, a presença de precipitados de Al_2O_3 no interior da matriz metálica. Estes precipitados tinham a forma de prismas triangulares os quais possuíam o seu comprimento mais largo do que os lados quando

o tratamento de oxidação era feito a 1273 K, enquanto que para a oxidação a 1073 K, os comprimentos eram similares aos seus lados.

Já Huang et al. [1988], mostraram que os precipitados resultantes da oxidação a 983 K por 24 h eram cerca de dez vezes menores do que aqueles obtidos durante a oxidação interna a 1273 K por um mesmo tempo de tratamento. Eles não mediram o tamanho dos precipitados oriundos da oxidação a 983 K devido ao pequeno tamanho dos mesmos e a baixa resolução do microscopio utilizado. Por essa razão eles estimaram o seu tamanho através da quantidade de hidrogênio irreversível aprisionado nas interfaces dos precipitados.

Na oxidação interna a competição entre a taxa de nucleação e a subseqüente taxa de crescimento das partículas cerâmicas determinam a sua forma e tamanho. Na oxidação interna, a taxa de nucleação é menos afetada pelo aumento da temperatura do que a taxa de crescimento e, portanto, o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura de oxidação. O crescimento e alongamento das partículas ocorrem se a taxa de difusão é rápida e a velocidade da frente de oxidação interna é baixa. A velocidade da frente de oxidação interna é baixa para ambas as temperaturas e por isso os precipitados de alumina são alongados depois da oxidação a 1273 K devido à rápida taxa de difusão nesta temperatura [EASTMAN, J.A. e RÜHLE, M., 1989].

A oxidação interna da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ a 800°C por 72 h foi estudada por AZAMBUJA, V.M. et al. [2006]. Foi observado que o óxido de cério apresentou um comportamento bem diferente do óxido de alumínio, considerando as mesmas concentrações de elemento oxidante numa mesma matriz de Pd. A liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ após a oxidação interna, apresenta precipitados de CeO_2 em forma de agulhas seguindo uma direção preferencial de crescimento, figura 2.4.7.

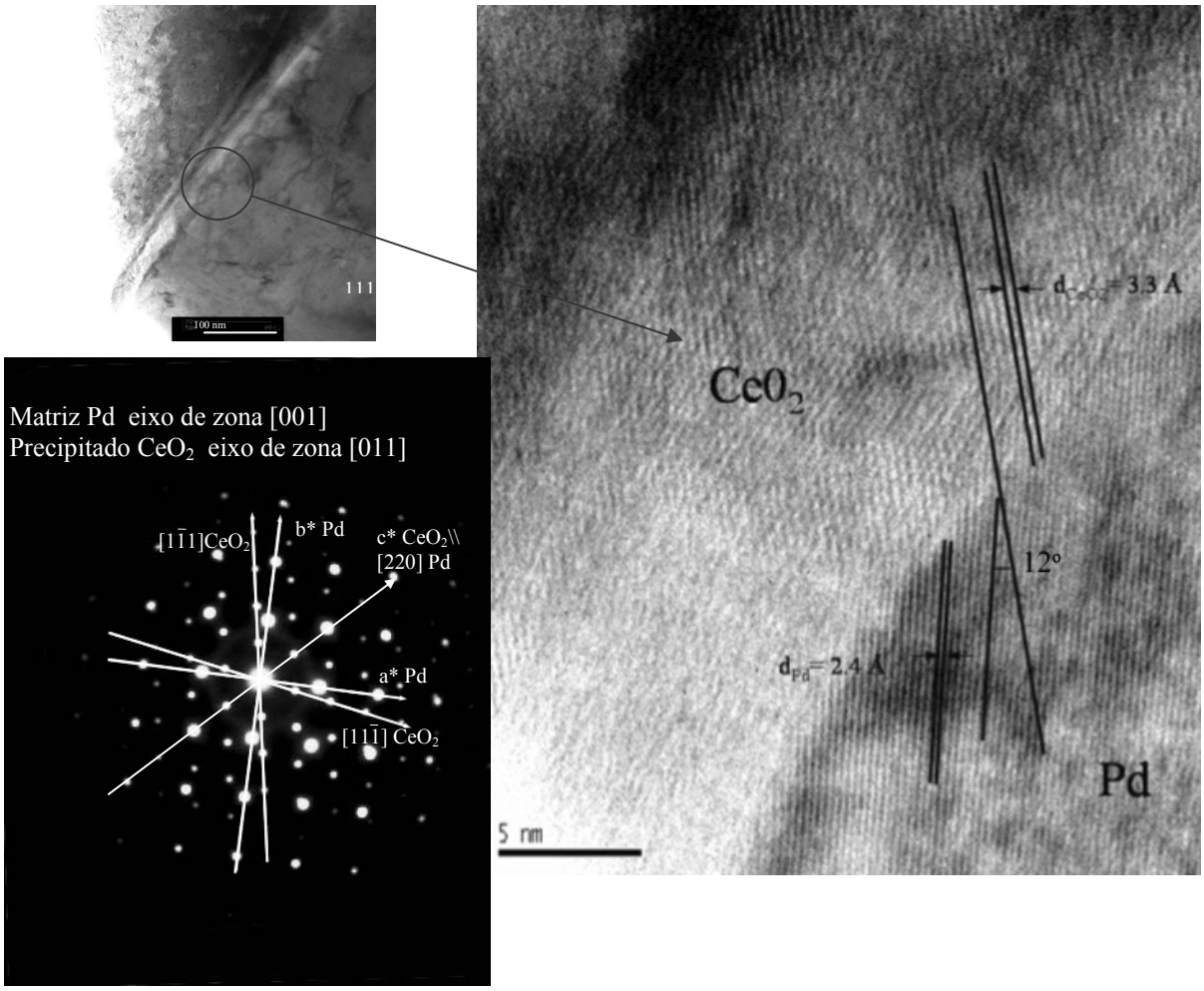


Figura 2.4.7 - Oxidação interna para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ mostrando precipitados em forma de agulhas e a coerência desses precipitados com a matriz de Pd através da imagem de HRTEM e sua respectiva figura de difração de elétrons [AZAMBUJA, V.M. et al. 2006]

Os precipitados de CeO_2 apresentaram uma coerência com a matriz de Pd. Isso pode ser observado através da figura de difração de elétrons, onde os planos [$11\bar{1}$] do CeO_2 e a* do Pd possuem uma inclinação de aproximadamente 10°. A figura de HRTEM confirmou a análise feita através da figura de difração de elétrons, onde se observa os ângulos entre os planos e também suas respectivas distâncias interplanares [AZAMBUJA, V.M. et al. 2006].

2.5- Hidrogênio em Metais e Ligas Metálicas

Inúmeros fatores têm incentivado o estudo das interações do hidrogênio com a estrutura dos materiais metálicos sejam eles cristalinos, nanocristalinos ou amorfos, entre eles: a fragilização pelo hidrogênio, que ocorre devido à segregação do hidrogênio em defeitos da estrutura metálica [COTTERILL, P., 1961]; o armazenamento de hidrogênio em metais e ligas [WENZL, H., 1982]; a contaminação dos metais com o hidrogênio, durante a sua fabricação ou mesmo em serviço [MUNDIM, M.J. e CAMPOS, E.B., 1994 e TYSON, W.R., 1980]; a reação química de formação de hidreto [FUKAI, Y., 1993, KIRCHHEIM, R., 1982, SAKAMOTO Y., 1982]. Essa última ocorre devido à absorção de elevada quantidade de hidrogênio, tais como são verificadas para vários metais e ligas metálicas como, por exemplo, o paládio [KIRCHHEIM, R., 1982], níquel [SAKAMOTO Y., 1982], titânio [PERNG, T.P. e ALTSTETTER, C., 1986] entre outros. Um outro aspecto interessante do sistema metal-hidrogênio é o de usá-lo como uma sonda em testes de permeação para avaliar a existência de defeitos na estrutura dos metais [RICHARDS, P.M., 1983].

2.5.1- Estado e Localização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas.

O hidrogênio encontra-se sob diferentes formas na estrutura dos metais. Entre elas: solução sólida sob a forma atômica (H) ou ligado a defeitos [BESENBACHER, F., 1985, HIRTH, J. P., 1980] tais como as discordâncias, vazios, precipitados e partículas de segundas fases. O hidrogênio também pode se encontrar em uma cavidade (superfície livre) e/ou nas interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica (H^+), formando gás H_2 ou CH_4 ou ainda sob a forma de hidreto (H_xMe). Em geral, quando ocorre a formação de hidreto em metais e ligas metálicas a solubilidade do hidrogênio aumenta expressivamente [FUKAI, Y., 1993].

Para ilustrar algumas estruturas típicas de hidretos, sítios intersticiais em três principais estruturas cristalinas, cúbica de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hcp) e cúbica de corpo centrado (ccc) serão mostrados na figura 2.5.1 a seguir. Os dois tipos de sítios intersticiais - sítios octaédricos (O) e sítios tetraédricos (T) - são mostrados para cada tipo de estrutura da figura 2.5.1. Em geral o hidrogênio tem preferência pelos sítios tetraédricos para os metais cúbicos de corpo centrado, ccc e octaédricos para os metais cúbicos de faces centradas, cfc e também para os metais hexagonais compactos, hcp [FUKAI, Y., 1993]. Na realidade essa preferencia se deve

ao tamanho do sítio, o que define a intensidade da energia requerida para se acomodar o hidrogênio nos sítios.

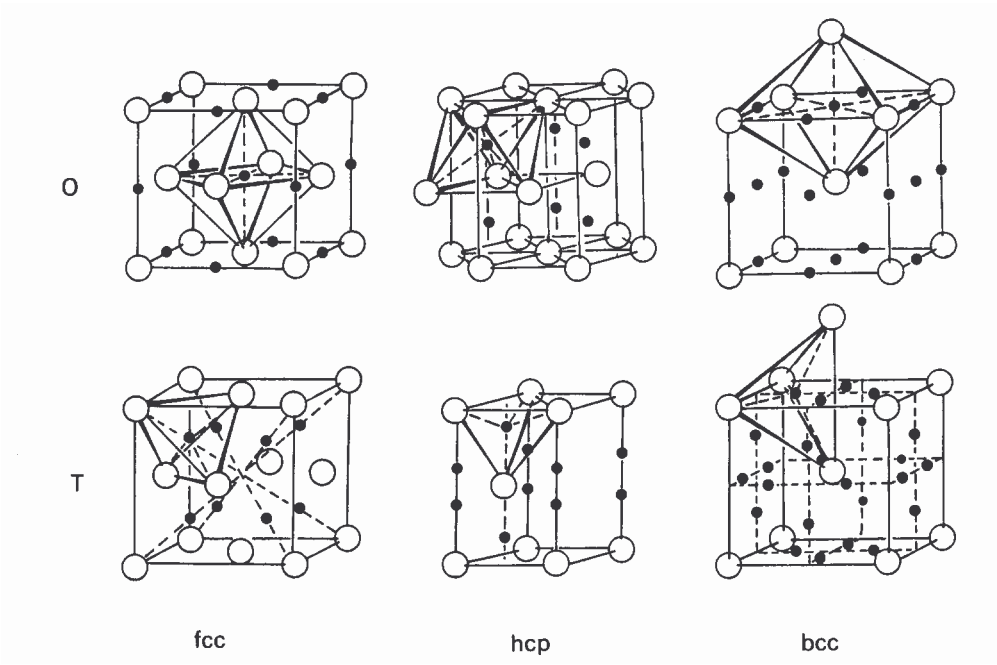


Figura 2.5.1 - Locais intersticiais octaédricos (o) e tetraédricos (T) para o hidrogênio nas estrutura cristalina metálica, cfc, hcp e ccc [FUKAI, Y., 1993]

2.5.2- Difusibilidade e Solubilidade do Hidrogênio

Solubilidade do Hidrogênio

Considerando um volume de gás hidrogênio puro sob uma pressão, P, a uma dada temperatura, T, em contato com um metal, Me, à mesma temperatura, a reação de equilíbrio entre o gás e o metal é descrita como sendo [RODRIGUES, J.A., 1994]:

$$\tfrac{1}{2} H_2 \rightarrow H(\text{dissolvido}) \qquad (2.5.1)$$

A atividade termodinâmica, **a**, da substância dissolvida, neste caso o hidrogênio, em função do seu potencial químico, μ, é dada pela seguinte relação:

$$a = \exp\left(\frac{\mu}{RT}\right) \qquad (2.5.2)$$

onde R é a constante dos gases.

No equilíbrio termodinâmico a atividade do hidrogênio deve ser a mesma em todas as fases o que inclui o metal e o meio. Esta relação pode ser escrita como sendo:

$$\mu = \mu_o + \frac{RT}{2} \ln P_{H_2} \qquad (2.5.3)$$

onde μ_o é o valor do potencial químico no estado padrão à pressão de 1 atmosfera, na temperatura de 25°C e P_{H2} é a pressão parcial de gás hidrogênio. Combinando as equações (2.5.3) e (2.5.2) tem-se que:

$$a = \sqrt{P_{H_2}} \exp\left(\frac{\mu_0}{RT}\right) \qquad (2.5.4)$$

Como o hidrogênio é dissolvido nos metais e ligas metálicas sob a forma atômica, a atividade, **a**, passa a ser proporcional a concentração de hidrogênio, $\mathbf{C_H}$, que pela lei de Sievert é dada por:

$$C_H = K\sqrt{P_H} \qquad (2.5.5)$$

onde **K** é a constante de Sievert.

Esta relação indica que a concentração de hidrogênio no metal aumenta linearmente com a raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio a uma temperatura constante. Isto é, se não há formação de hidreto.

A fugacidade *f,* descreve o desvio do gás real a partir do comportamento do gás ideal, mantendo a mesma forma funcional da lei dos gases ideais. Para altas fugacidades, a pressão a qual pode ser desenvolvida em lacunas é muito menor. Relacionando a concentração de hidrogênio com a fugacidade, a lei de Sievert pode ser escrita como [WIPF H., 1997]:

$$C_H = \left(\frac{K}{\gamma}\right) f^{\frac{1}{2}} \qquad (2.5.6)$$

onde gamą é o coeficiente de atividade e K é a constante de equilíbrio para a reação ½ H_2 (gás) ↔ H (solução). O coeficiente de fugacidade é $\varphi = f / p$.

Por definição, a solubilidade S é igual à concentração de hidrogênio dissolvido no metal, logo tem-se que:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \qquad (2.5.7)$$

onde ΔG é a energia livre do sistema correspondente à dissolução de 1 mol de hidrogênio em solução sólida sob pressão de 1 atmosfera, contendo 1% de gás puro.

Admitindo-se que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH e ΔS são respectivamente a entalpia e a entropia da dissolução, a solubilidade do hidrogênio pode ser escrita da seguinte forma:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp\frac{\Delta S}{R} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \qquad (2.5.8)$$

Como em geral o calor de solução ΔH é chamado de Q_H, e o primeiro termo da equação é chamado de S_0 que vale $S_0 = \sqrt{P_H} \cdot \exp\frac{\Delta S}{R}$, logo tem-se que:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

$$\text{ou} \qquad (2.5.9)$$

$$S = S_o \exp\left(\frac{-Q_H}{RT}\right)$$

Se a solubilidade, S, aumenta com o aumento da temperatura, T, significa dizer que a entalpia, ΔH, é positiva, logo a dissolução do hidrogênio no metal é endotérmica.

Difusibilidade do Hidrogênio

Assumindo a hipótese de que o fluxo, J, de uma substância, (quantidade de matéria que se difunde, por unidade de tempo através de uma superfície unitária) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração dessa substância ao longo da espessura, x, conforme mostra a equação a seguir [SHEWMON P.G., 1998]:

$$J(x) = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (2.5.10)$$

onde D é o coeficiente de difusão da substância que se difunde através de um sólido; o sinal negativo da equação (2.5.10), indica que a corrente de difusão ou seja, o fluxo, se dá em direção contrária ao gradiente de concentração. Esta equação que é chamada de 1ª Lei de Fick, permite a determinação do coeficiente de difusão, D, no estado estacionário.

Em geral, em um processo de difusão no estado sólido o conhecimento do coeficiente de difusão, D, ainda no estado transiente é muito importante. Neste caso, a concentração média do elemento que se difunde, em uma dada região do sólido varia apenas em função do tempo. A utilização de uma outra relação matemática é necessária para melhor representar o estado transiente, ou seja, não estacionário. Obedecendo as condições de continuidade e restringindo o problema para o caso em que o coeficiente de difusão, D, independe da concentração, C, e, por conseguinte não

dependa da posição, ainda que unidirecionalmente, a segunda lei de Fick pode ser obtida através da combinação da equação (2.5.10) com equação (2.5.11) do balanço de massa, mostrada a seguir:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} \qquad (2.5.11)$$

logo, combinando as equações (2.5.10) e (2.5.9) tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \text{ ou,}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \qquad (2.\ 5.12)$$

2.5.3- Efeitos da Microestrutura na Difusibilidade do Hidrogênio

A difusibilidade varia consideravelmente com o tipo de tratamento o qual o material foi submetido além da composição química da liga metálica.

A seguir são relacionados exemplos de fatores que alteram a difusibilidade do hidrogênio:

i) A deformação a frio;

A deformação a frio, devido à geração de discordâncias e lacunas que representam efetivas barreiras para o hidrogênio, quanto mais o material for deformado, mais barreiras serão formadas.

Como exemplo será avaliada a figura 2.5.2 [KIRCHHEIM, R., 1988] que mostra a dependência da difusibilidade aparente com a concentração de hidrogênio para o paládio cristalino nas condições recozido a 1673 K e encruado 20 %, por laminação a frio. Observa-se na figura 2.5.2 que para o paládio recozido, a difusibilidade aparente é invariante com a concentração para a faixa analisada. Já para a condição encruada a frio, onde se introduz uma grande quantidade de defeitos tais como vazios e discordâncias, a difusibilidade aparente é fortemente dependente da concentração, sendo que esta dependência é mais expressiva para baixas concentrações de hidrogênio. Para concentrações elevadas, os sítios aprisionadores são preenchidos e com isso passam a não ter influência marcante na difusão do hidrogênio, logo a difusibilidade aproxima-se daquela correspondente ao metal puro recozido isento de sítios aprisionadores e se torna constante.

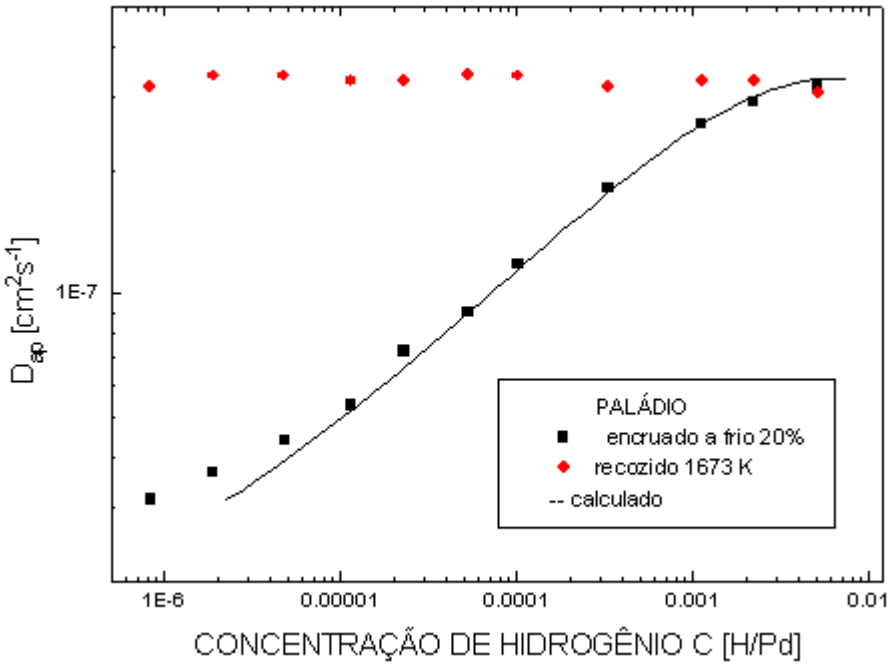


Figura 2.5.2 - Dependência da difusibilidade aparente, D_{ap}, com a concentração de hidrogênio, C, para o paládio nas condições recozida e encruada. [KIRCHHEIM, R., 1988]

ii) A adição de elementos de liga;

A adição de elementos de liga num determinado metal, influenciará na difusibilidade do hidrogênio dependendo da maneira com que eles se arranjam na matriz.

Esses elementos podem se apresentar dispersos na matriz, formando solução sólida ou sob a forma de precipitados, que podem ser de natureza coerente, semi-coerente ou incoerente com a matriz. Todas essa formas de defeitos descritos representam uma significativa introdução de defeitos os quais atuam como obstáculos para a difusibilidade do hidrogênio, podendo ser menos ou mais efetivos [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001].

Um outro fator que influencia também a difusibilidade do hidrogênio é o raio atômico dos elementos de liga adicionados [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001]. Isto porque, quanto maior a diferença entre o raio atômico do elemento soluto e do elemento que compõe a matriz, mais a matriz é distorcida e menor será a difusibilidade.

A figura 2.5.3 a seguir [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001] mostra a variação da difusibilidade em função da adição de elementos de liga e da deformação da matriz, onde se observa que a difusibilidade do hidrogênio decresce consideravelmente em função da adição de elementos de liga de menor raio atômico do que o paládio (r_a = 0,1376 nm); Pt = 0,1373 nm; Rh = 0,1345 nm e Ni= 0,1246 nm. (r_a= raio atômico).

Cabe ressaltar, que a interação eletrônica do átomo adicionado com a matriz também pode desempenhar um papel preponderante no aprisionamento do hidrogênio.

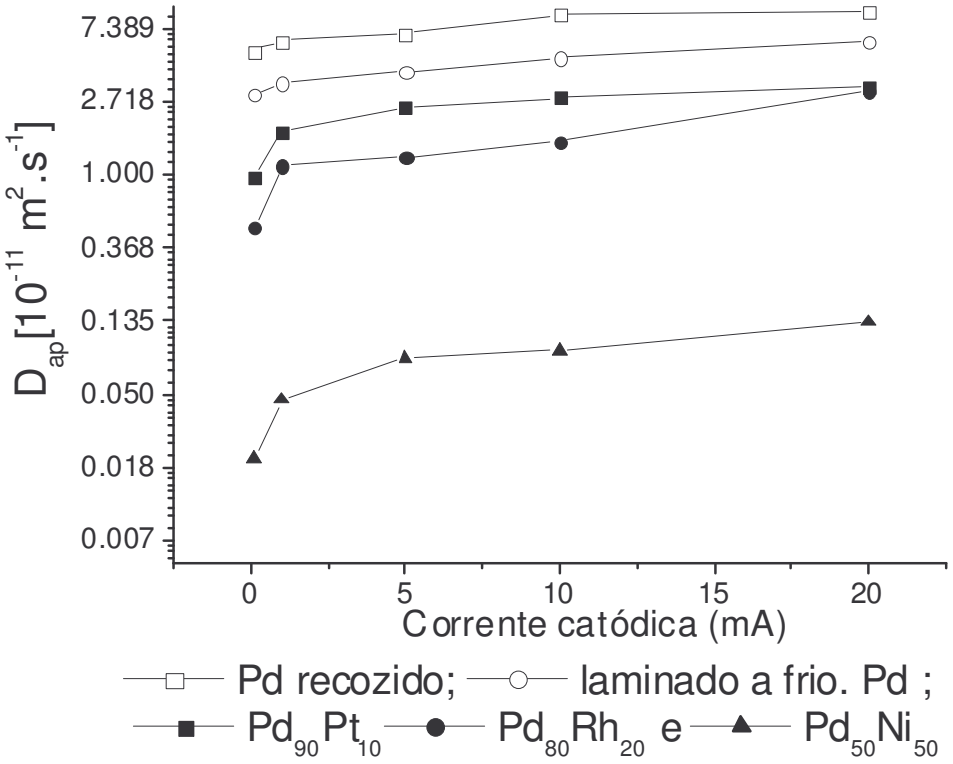


Figura 2.5.3 – Difusibilidade do hidrogênio em função da variação da corrente catódica para paládio puro e ligas ricas em paládio [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001]

iii)- Tamanho de grão:

Para efeitos de comparação, temos a difusibilidade do hidrogênio no Pd cristalino e nanocristalino. Para o paládio nanocristalino, o coeficiente de difusão do hidrogênio é dependente da sua concentração [MUETSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., 1987]. O coeficiente de difusão para um material nanocristalino corresponde à difusão no contorno de grão, porque grande quantidade de hidrogênio é dissolvida lá. Para baixas concentrações de hidrogênio os átomos são bloqueados em sítios de baixa energia e o coeficiente de difusão é igualmente baixo como para o paládio monocristalino. Mas com o aumento da concentração de hidrogênio, sítios de alta energia são ocupados decrescendo a energia de ativação da difusão e um aumento correspondente da difusibilidade é ocasionado. Sendo assim, o coeficiente de difusão do hidrogênio para concentrações elevadas é maior para o paládio nanocristalino.

Para o níquel, quanto menor o tamanho de grão, maior a difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio nos materiais [ARANTES, D.R. et al, 1993]. Isso se deve ao fato de que tamanho de grãos pequeno representam circuitos mais curtos para a difusão de impurezas substitucionais do que tamanho de grãos maiores.

2.5.4 – Interação do Hidrogênio com os Óxidos

A interação do hidrogênio com precipitados óxidos provenientes de uma oxidação interna tem sido largamente estudada.

A simples presença de elementos dissolvidos na matriz de Pd tal como a oxidação desses elementos contribuem para elevar a quantidade de aprisonadores de hidrogênio na liga [WANG, D. et al, 1999, DOS SANTOS, D. S. et al, 2003, HUANG, X. Y. et al, 1991].

Huang et al [1991] analizaram esta interação entre hidrogênio e aprisonadores numa estrutura internamente oxidada usando técnicas de difusão de hidrogênio em diferentes ligas de Pd.

Kluthe et al [2004] observaram através da técnica de difração de nêutrons de baixo ângulo que em ligas de prata oxidadas internamente (Ag/MgO), ocorre a segregação do hidrogênio na interface metal-óxido.

Azambuja et al [2002] estudaram a interação do hidrogênio com as ligas $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ e $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ oxidadas a 1073K por 72h. E através dos testes eletroquímicos de permeação do hidrogênio foi possível determinar a quantidade de hidrogênio aprisionada por cada microestrutura. Isto é feito através da comparação entre as curvas de permeação e dessorção do hidrogênio.

A figura 2.5.4 mostra, respectivamente, curvas de permeação e dessorção de hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ e $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ oxidadas a 1073K por 72h, onde a área entre as curvas indica a quantidade de hidrogênio aprisionado na amostra.

A figura 2.5.4 mostra que a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ apresentou uma grande quantidade de hidrogênio aprisionado, indicando um maior número de sítios aprisionadores de hidrogênio na estrutura cristalina do material. Entretanto, a liga $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ apresentou uma quantidade insignificante de hidrogênio aprisionado. Isso se deve ao fato que a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ apresenta óxidos de Al_2O_3, provenientes da oxidação interna, dispersos na matriz de Pd, os quais se mostraram um excelente aprisionador de hidrogênio. Entretanto a liga $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ não apresenta precipitados óxidos na matriz de Pd, mostrando que a Pt inibiu a formação desses óxidos. No terceiro ciclo de

permeação, observa-se que a área entre as curvas é muito pequena, indicando que os sítios aprisionadores de hidrogênio foram totalmente preenchidos.

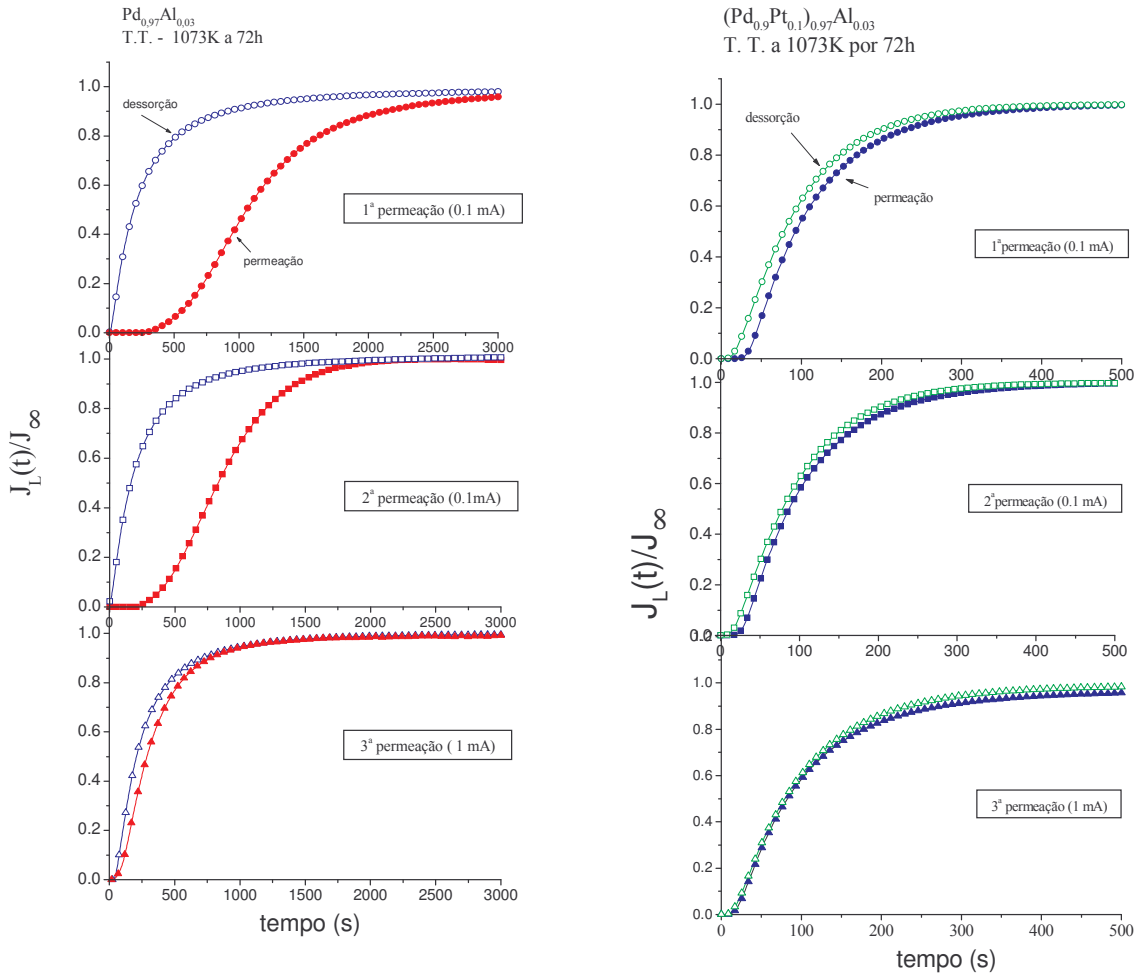


Fig 2.5.4 - Curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ e $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ oxidadas internamente por 72 h a 1073 K [AZAMBUJA, V.M. et al, 2002]

A difusibilidade do hidrogênio numa matriz metálica pode ser fortemente influenciada pela presença de óxidos dispersos nesta matriz. A figura 2.5.5 mostra o efeito da difusão do hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ e $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ oxidadas internamente.

Observa-se para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ oxidada internamente, o tempo de permeação aumenta e a difusibilidade diminui em relação a liga laminada a frio e sem tratamento térmico. A liga laminada a frio, apresenta grande densidade de discordâncias e de lacunas que aprisionam o hidrogênio, diminuindo assim a difusibilidade tal como é mostrado na figura 2.5.5. Considerando que após a oxidação interna essa grande quantidade de defeitos foram aniquilados, o hidrogênio é barrado pelas novas interfaces de óxido de alumínio gerados pela oxidação interna. Esses

óxidos se mostraram efetivos aprisionadores do hidrogênio no material [HUANG, X. Y. et al, 1991].

A liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ por sua vez, apresenta uma menor difusibilidade em relação ao paládio puro. Isso se deve ao fato da liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ possuir átomos de Al em solução sólida na matriz de paládio, os quais apresentam uma barreira para a difusibilidade do hidrogênio.

Para a liga $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ é observado um comportamento contrário aquele observado para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$. Neste caso a difusibilidade do hidrogênio aumenta com o tratamento de oxidação interna. Isso se deve ao fato de que além da platina atuar como um inibidor da oxidação do alumínio, durante o tratamento de oxidação interna da liga $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ grande parte das discordâncias que apresentavam-se como barreiras para a difusão do hidrogênio foram aniquiladas. Por isso a difusão do hidrogênio é facilitada e a difusibilidade é maior para essas ligas após o tratamento térmico.

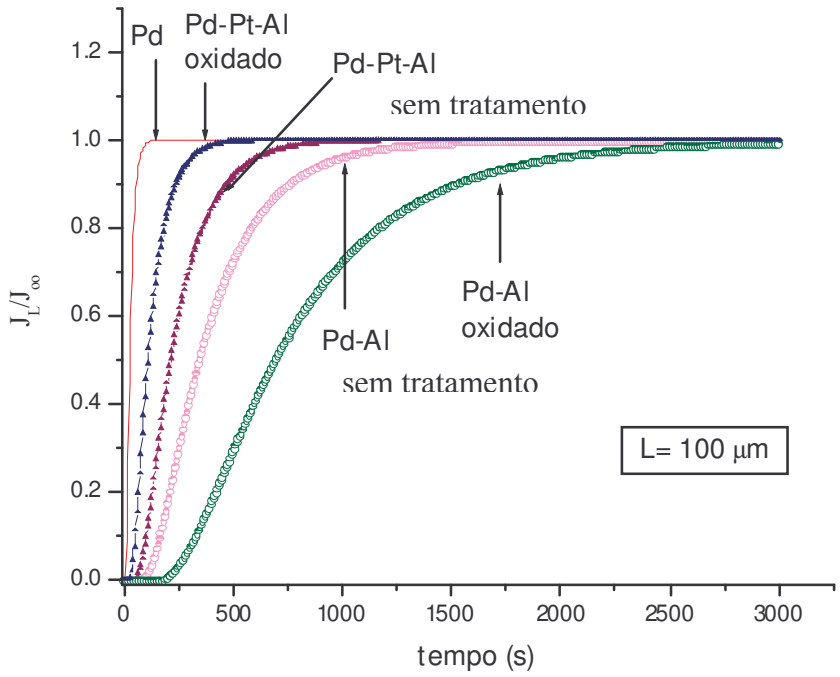


Figura 2.5.5: Curvas de permeação de hidrogênio para o paládio puro recozido e para as ligas $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ e $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ laminadas a frio com e sem tratamento térmico de oxidação interna [DOS SANTOS, D. S. et al, 2003]

A tabela 2.5.1 a seguir relaciona os parâmetros de difusibilidade e solubilidade para as ligas $Pd_{0,97}Al_{0,03}$;$(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ e paládio puro após tratamento térmico [DOS SANTOS, D. S. et al, 2003]. Através da tabela 2.5.1 observamos que a solubilidade de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ é cerca de 10 vezes maior do que para a liga $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$ e cerca de 20 vezes maior do que o paládio puro. Isso é devido à presença de óxidos de alumínio Al_2O_3, dissolvidos na matriz de paládio. Esses aprisionadores contribuem para o aumento da solubilidade do hidrogênio na liga metálica. Entretanto para o $(Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03}$, uma simples distorção da rede devido a adição de átomos de Pt e Al contribuiram para o aumento da solubilidade do hidrogênio em relação ao paládio puro.

Tabela 2.5.1- Parâmetros de permeação do hidrogênio para o Pd e ligas de Pd [DOS SANTOS, D. S. et al, 2003]

Amostras	**D_{ap}** ($m^2.s^{-1}$)	**S_{ap}** (mol $H.m^{-3}$)
Pd recozido	$5,5 \times 10^{-11}$	60
$Pd_{0.97}Al_{0.03}$ oxidado 72h a 800 °C	$0,2 \times 10^{-11}$	1075
$(Pd_{0.9}Pt_{0.1})_{0.97}Al_{0.03}$ oxidado a 72h a 800 °C	$1,4 \times 10^{-11}$	170

2.5.5- Métodos de Caracterização do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas

Na literatura são reportados inúmeros métodos experimentais para a caracterização física do hidrogênio nos metais e ligas metálicas. Em geral esses métodos objetivam determinar a difusibilidade, solubilidade, localização, interação com a microestrutura e a formação de compostos hidretos. Citam-se como exemplo dessas técnicas comumente utilizadas: o atrito interno [MATSUMOTO, M. et al, 1995], a relaxação Gorsky [BERRY, B. S. e PRITCHET, W. C., 1988], a difração de neutrons [RODMACQ, B. et al, 1988], a cromatografia gasosa [EZIKOV, V.I. et al, 1980), a dessorção gasosa [LEE S.M. e LEE J.Y., 1986], a permeação por via gasosa, do hidrogênio e seus isótopos (deutério e trítio) [TISON, P., 1983], a técnica eletroquímica de permeação [DEVANATHAN, M. A. V. e STACHURSKI, Z., 1962, BOES, N. e ZUCHNER, H., 1976, KIRCHHEIM, R. e McLELLAN, R. B., 1980a], entre outras. Dentre esses métodos experimentais, destaca-se a permeação eletroquímica do hidrogênio, por ser de baixo custo laboratorial, grande versatilidade podendo-se inclusive dispor, experimentalmente, de diferentes técnicas de análises através de simples variações experimentais, nas condições inicial e de contorno a serem aplicadas. Além disso, essa técnica fornece com relativa rapidez e de forma bem objetiva os parâmetros relativos à permeação do hidrogênio, que são eles a difusibilidade aparente, D_{ap} e a solubilidade aparente, S_{ap}, além do fluxo de hidrogênio, $J_L(t)$, que permeia o material. Esses fatores fazem com que a técnica de permeação eletroquímica seja bastante indicada para o estudo do hidrogênio em metais e ligas metálicas.

Kirchheim [1988] observou que para uma amostra de paládio puro laminada a frio, o tempo necessário para que a difusão do hidrogênio ocorra é maior do que para uma amostra de paládio recozido. Isso acarreta em uma menor D_{ap}. Essa diminuição da difusibilidade para uma amostra laminada a frio, se deve a geração de emaranhados de discordâncias, lacunas e vazios oriundos da deformação plástica, que servem como barreira para a difusão do hidrogênio. A difusibilidade é ainda menor para uma liga Pd -10 % em peso de Pt laminada a frio, pois além dos defeitos provenientes da deformação plástica, o material ainda apresenta distorções devido a presença de um elemento substitucional na sua rede [ARANTES, D.R. et al, 1993]. Considerando a liga Pd – 3 % em peso de Al, observa-se uma diminuição da difusibilidade do hidrogênio ainda menor para essa liga, mesmo possuindo uma menor quantidade de elemento de liga em solução sólida na matriz do que a liga Pd-Pt, isso é

devido o raio atômico do alumínio (r = 1,431 Å) ser maior do que os raios atômicos do paládio (r = 1,375 Å) e da platina (r = 1,387 Å), distorcendo ainda mais a matriz de paládio[DOS SANTOS, D. S. et al, 2003]. Esses mesmos efeitos de natureza física foram observados para outras ligas de Pd por outros autores [KIRCHHEIM, R. e McLELLAN, R. B., 1980b].

A influência dos óxidos cerâmicos, provenientes de uma oxidação interna na matriz de paládio, na difusibilidade e solubilidade do hidrogênio, também já foi estudada anteriormente. Observou-se [AZAMBUJA, V. M. e DOS SANTOS, D.S., 2004] que para o composto Pd/Al_2O_3, a presença de oxidos Al_2O_3 diminuiram a solubilidade do hidrogênio e aumentaram a sua solubilidade quando comparada com a mesma liga sem tratamento de oxidação interna.

Entretanto, Kirchheim et al [1990] e Huang et al [1991, 1988] estudaram a interação do hidrogênio na matriz de paládio com diferentes precipitados óxidos produzidos pela oxidação interna. Esse estudo baseou-se na difusão do hidrogênio sendo a atenção voltada diretamente à região de baixa quantidade de hidrogênio aprisionado, irreversível e reversível perto da interface. Eles acreditam que uma parte do hidrogênio irreversível esteja ligado aos átomos de oxigênio localizados próximos a interface matriz-óxido como também resultando aqueles formando os óxidos de paládio (PdO e PdO_2).

Método para determinação da Difusibilidade e Solubilidade do Hidrogênio

Para o cálculo da difusão do hidrogênio, pode-se usar a segunda lei de Fick. Para se obter a solução geral dessa lei, equação diferencial de 2ª ordem (2.5.12), para o caso de uma amostra metálica onde o caso de difusão ocorre em uma placa semi-infinita, torna-se necessário estabelecer condições inicial e de contorno. Para tal, foram desenvolvidas metodologias experimentais que serão usadas nos testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio que permitem impor condições iniciais e de contorno específicas e bem estabelecidas. A seguir será descrita a técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio utilizada para a obtenção da difusibilidade e solubilidade do hidrogênio, denominada: método galvonostático-potenciostático.

Método Galvanostático-Potenciostático

Nessa técnica desenvolvida por Devanathan e Stachurski [1962] e mais tarde aperfeiçoada matematicamente por Boes e Züchner [1976], um fluxo constante de hidrogênio, através da aplicação de uma corrente catódica constante, iniciando-se em t = 0, é estabelecido em um lado da amostra o qual denomina-se de lado de geração

de hidrogênio (lado galvanostático). O hidrogênio gerado é adsorvido à superfície do material, em seguida absorvido e subseqüentemente difunde-se através da espessura da amostra. No outro lado da amostra, no qual se faz a detecção de hidrogênio, a t > 0 aplica-se uma corrente anódica, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero (lado potenciostático). A chegada de hidrogênio no lado de detecção da célula eletroquímica produz uma corrente anódica que aumenta com o aumento do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo, até que seja atingido o estado estacionário. Cada um dos elétrons da geração da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio que deixa o metal.

A figura 2.5.6 a seguir mostra o perfil de concentração de hidrogênio em relação à espessura e uma típica variação da corrente anódica em função do tempo.

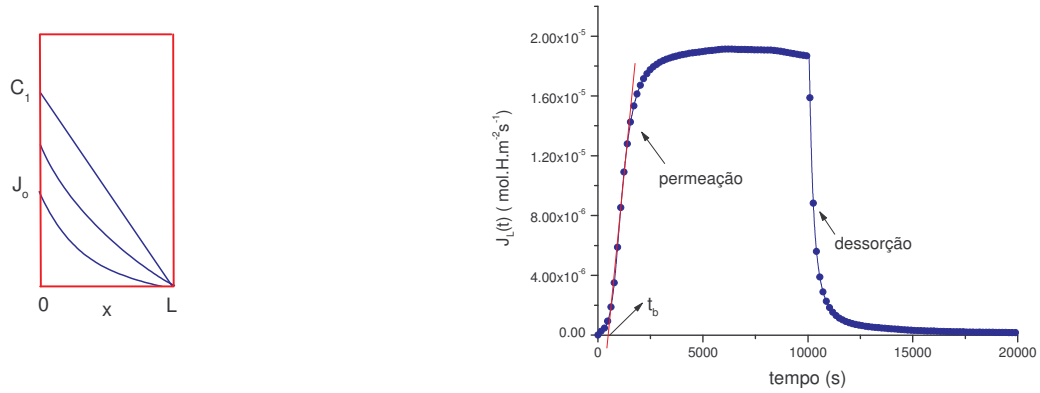


Figura 2.5.6 - Perfil de concentração de hidrogênio em um metal durante um teste galvanostático potenciostático [BOES, N. e ZUCHNER, H., 1976]

As condições, inicial e de contorno, definidas para esta técnica são descritas a seguir:

Em $t = 0$ $C = 0$ para $0 \leq x \leq L$

Para $t > 0$ $j_o = DC_\infty/s = \text{const.}$ $C_L(t) = 0$

A solução da equação usando-se o método de separação das varáveis, série de Fourier, através da aplicação das condições iniciais e de contorno para esta técnica resulta em:

$$c(x,\ t) = \frac{j_0 (L - x)}{D} - \frac{8\, j_0 L}{D \pi^2} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \operatorname{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi (L - x) \exp\left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 L^2} \right) \quad (2.5.13)$$

onde **n** =1,2,3....

Esta equação acima representa a distribuição da concentração de hidrogênio ao longo da espessura, **L**, da amostra. Aplicando-se a equação (2.5.10) em (2.5.13), para **x** = **L**, tem-se que:

$$i_L(t) = i_0\left(1 - \frac{4}{\pi}\sum_{0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right)\right) \qquad (2.5.14)$$

onde: $\mathbf{i_L(t)}$ é a corrente de permeação, como esquematizado na figura acima.

O fluxo de hidrogênio pode ser obtido por:

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{zFA} \qquad (2.5.15)$$

onde F é a constante de faraday, A é a área e z o número de elétrons da reação.

O tempo t_i, refere-se ao ponto de inflexão da curva da figura 2.5.6 é dado por:

$$t_i = \frac{3\ln 3}{2}\frac{L^2}{\pi^2 D} \qquad (2.5.16)$$

A interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial $i_L = 0$, fornece o tempo t_b, onde o coeficiente de difusão pode ser calculado.

$$t_b = 0{,}76\frac{L^2}{\pi^2 D} \qquad (2.5.17)$$

No estado estacionário, ou seja, quando a corrente atinge um valor máximo e não varia com o tempo, a relação entre o tempo e a difusibilidade é dada por:

$$t_\infty = \frac{L^2}{2D} \qquad (2.5.18)$$

A forma mais adequada para se determinar a difusibilidade do hidrogênio a partir de uma curva de permeação é através do ajuste da curva experimental em relação à curva construída através da equação (2.5.14). Entretanto, em alguns casos esse método não pode ser usado, como por exemplo, quando a amostra possuir fortes aprisionadores de hidrogênio. A presença de aprisionadores de hidrogênio absorvem uma certa quantidade de hidrogênio provocando uma defasagem no tempo de subida da curva de permeação de hidrogênio. O melhor método para ser usado nesses casos é o cálculo do coeficiente de difusão pela medida de t_b dada pela equação (2.5.17).

2.5.6 - Curvas de Permeação de Hidrogênio com formação de Hidreto

Os hidretos são formados em função da elevada concentração de hidrogênio, que promove um aumento da pressão interna e propicia a formação desse novo composto (H-Me). A formação de hidreto somente é verificada em alguns metais e ligas metálicas tais como o paládio, níquel, titânio, entre outros [SEARSON, P.C., 1991; GOLDSCHMIDT, H.J., 1967; ARANTES, D.R., 1992]. No ferro e nos aços não é observada a formação de hidreto, somente em pressões parciais de hidrogênio muito elevadas [FUKAI, Y., 1993]. A fase hidreto possui elevada solubilidade sólida do hidrogênio e em geral a difusibilidade do hidrogênio nela é maior que no metal isento de transformação de fase. Desta forma a cinética de permeação é fortemente alterada pela formação da fase hidreto.

A caracterização de hidretos em metais e ligas pode ser facilmente detectados pela difração de raios-X. Em testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio, o hidreto pode ser identificado através das curvas de permeação de hidrogênio as quais apresentam um formato duplo-sigmoidal, com a formação de um novo patamar devido a um maior gasto de tempo para a formação desta fase [DOS SANTOS, D.S. e DE MIRANDA, P.E.V., 1997 e 1998]. O formato duplo-sigmoidal nas curvas de permeação de hidrogênio é atribuído à formação de uma camada de hidreto compacta na superfície da amostra no lado de geração do hidrogênio. Esta camada começa a ser formada quando a concentração de hidrogênio imposta ao metal excede o limite de solubilidade da fase α. A espessura da camada da fase hidreto é limitada por condições experimentais, impondo um perfil acentuado de hidrogênio do outro lado da espessura da amostra. Desde que a superfície da fase hidreto (fase β) é formada, a difusão do hidrogênio é controlada pela fase original da amostra (fase α). Quando a camada de hidreto é formada, a amostra passa a ser um material composto e o hidrogênio se difunde através da fase α + β.

A figura 2.5.8 mostra um exemplo de uma curva de permeação com a formação da fase hidreto e um diagrama esquemático do perfil da evolução da concentração de hidrogênio para a formação dessa fase.

Observa-se na figura 2.5.8 que a extração de hidrogênio na face da amostra oposta, a qual o carregamento de hidrogênio ocorre, impõe um perfil no qual a concentração decresce através da espessura da amostra, por isso, a formação de hidreto apenas ocorre numa porção restrita do volume da amostra. Inicialmente, uma concentração C_H é imposta na amostra, antes da formação de hidreto apenas uma concentração C_α é absorvida pela amostra (a), mas quando a fase hidreto começa a se

formar a amostra passa a absorver uma maior concentração de hidrogênio C_β (b) até a camada de hidreto se completar. Quando a formação de hidreto acaba, a curva atinge um patamar (c) e o fluxo de hidrogênio atinge um novo estado estacionário e a concentração de hidrogênio se estabiliza em C_β.

Para tempos curtos (região I) a permeação do hidrogênio é tipicamente controlada pela fase α, sendo este trecho da curva bem ajustado pela equação teórica 2.5.14. A partir do momento que o limite de solubilidade da fase α é atingido, começa a ocorrer a nucleação da fase β (hidreto), na superfície da amostra onde há o carregamento catódico (região II). Essa fase cresce com o tempo até atingir uma fração volumétrica de 100% numa camada superficial. A espessura dessa camada é dependente da magnitude do carregamento catódico aplicado. Mesmo assim, o crescimento dessa camada está limitado pelo perfil de concentração de hidrogênio decresce ao longo da espessura do matal até atingir um valor nulo na superfície oposta a de carragamento catódico. Durante as etapas de nucleação e crescimento da camada de hidreto não há permeação na fase β, pois todo o hidrogênio que excede a concentração limite da fase α está sendo usado exclusivamente para formar a fase β. No momento em que a camada superficial de hidreto satura, começa então haver a permeação pela fase β (região III) e com isso há um aumento expressivo do fluxo de hidrogênio, que descreve outra vez o formato sigmoidal com o tempo. No segundo estágio da curva de permeação, o controle da difusão é exclusivamente devido a fase β, apesar da difusão ocorrer no material composto por α e β, pois a fase α encontra-se saturada e participa do processo de permeação apenas como um canal para a difusão do hidrogênio.

Searson [1991] para o paládio e Arantes [1992] para o níquel nanocristalino, observaram um comportamento duplo sigmoidal análogo nas curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio. Para o paládio, foram determinados, para vários níveis de carregamento catódico valores de D_{ap} na fase α igual a $3{,}3 \times 10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$ e na fase β de 1 a 4×10^{-10} $m^2.s^{-1}$.

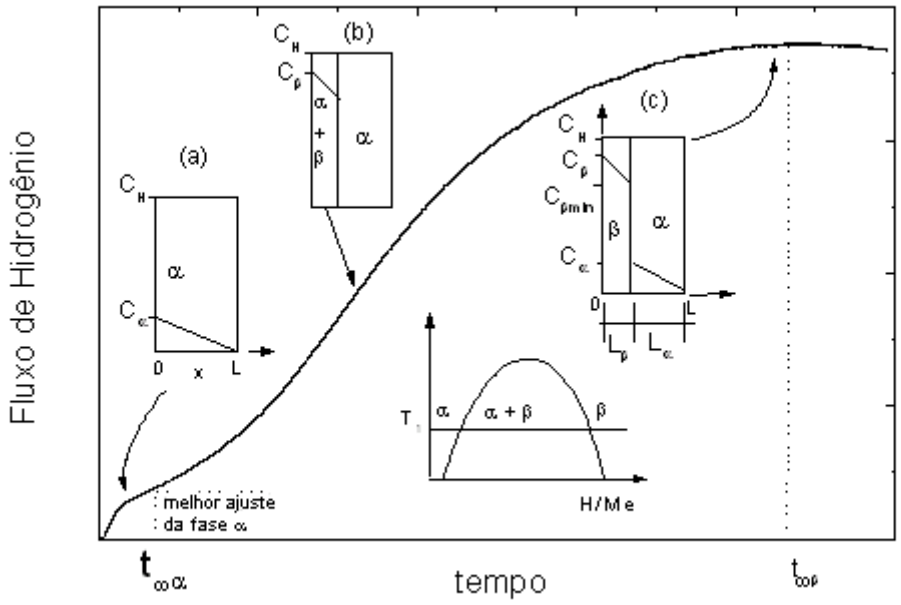


Figura 2.5.8 - Curva de permeação característica para a formação da fase hidreto com o perfil da variação da concentração de hidrogênio nas regiões da curva [DOS SANTOS, D.S., DE MIRANDA, P.E.V., 1998]

A figura 2.5.9 mostra um exemplo de curva de permeação de hidrogênio com e sem a formação de hidreto para as ligas Pd-Al e Pd-Pt-Al.

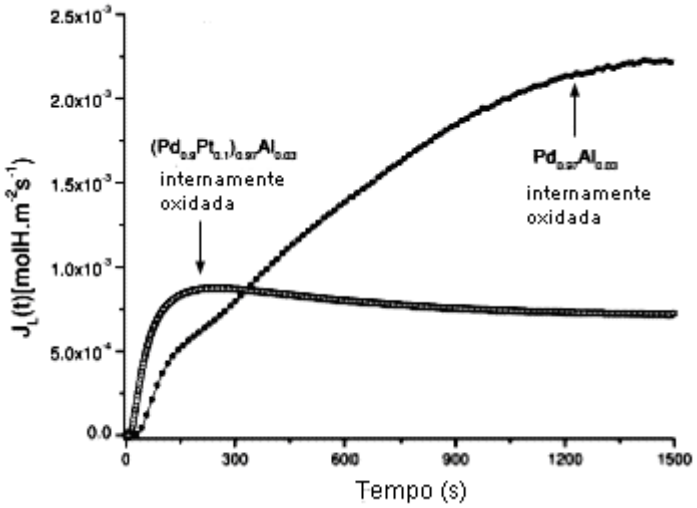


Figura 2.5.9 - Curva de permeação do hidrogênio mostrando a formação de hidreto para a liga Pd-Al e a não formação de hidreto para a liga Pd-Pt-Al [DOS SANTOS, D.S. et al, 2003]

2.6 – Solução Sólida

Quando misturas homogêneas de duas ou mais espécies atômicas ocorrem no estado sólido, elas são chamadas de soluções sólidas. Essas soluções cristalinas são muito comuns e equivalem a soluções líquidas e gasosas, pois as proporções dos componentes podem variar dentro de certos limites fixos e as misturas não se separam naturalmente. Deve-se destacar que o termo solvente se refere a forma atômica mais abundante e soluto a menos abundante [REED-HILL, R.E., 1982].

Desde que dois elementos podem ser substituídos em todas as proporções em todo o sistema, eles formam uma série contínua de solução sólida. Se a solubilidade sólida é limitada a apenas algumas porções do diagrama de fase os quais estão associados a elementos puros, as fases resultantes são conhecidas como solução sólida terminal. Cada solução possui a mesma estrutura dos elementos na qual a solução sólida é baseada. Todas as outras fases são conhecidas como fases intermediárias e são chamados de compostos intermetálicos. Fases intermediárias possuem estruturas as quais normalmente são diferentes da estrutura de cada um dos elementos componentes.

A diferença entre soluções sólidas e compostos intermetálicos pode ser compreendida com exemplos reais. Quando o cobre e o zinco se combinam para formar o latão, várias novas estruturas se formam para diferentes faixas de composição. Entretanto a relação aproximada de um átomo de cobre para um átomo de zinco é a única com valor comercial. A estrutura cristalina dessa nova fase é cúbica de corpo centrado, enquanto que o cobre é cúbico de face centrada e o zinco é hexagonal compacto. Como essa estrutura de corpo centrado existe para um certo intervalo de coposições, ela não é um composto e sim uma solução sólida. Por outro lado, quando o carbono é adicionado ao ferro, observa-se um composto intermetálico bem definido. Este composto tem uma composição fixa (6,67% em peso de carbono) e uma estrutura cristalina complexa (ortorrômbica, com 12 átomos de ferro e quatro átomos de carbono por célula unitária), que é bastante diferente tanto da do ferro (cúbico de corpo centrado) como da do carbono (grafita) [REED-HILL, R.E., 1982].

As soluções sólidas podem ser de dois tipos distintos. Solução sólida substitucional e solução sólida intersticial. No caso de solução sólida substitucional, ocorre uma substituição direta de um tipo de átomo por outro, de forma que os átomos de soluto se localizam em posições normalmente ocupadas por átomos de solvente. Se a diferença de tamanho entre os átomos participantes da solução sólida é suficientemente larga, torna-se possível para um tipo de átomo ser depositado em vazios ou interstícios entre os outros átomos da rede cristalina do solvente, trata-se

então da solução sólida intersticial. Ambas as soluções sólidas substitucional e intersticial podem ser randômica, com uma distribuição estatística de átomos, ou elas podem ser parcialmente ou completamente ordenada. A solução sólida completamente ordenada é algumas vezes conhecida como superestrutura, tendo como exemplo o NaCl. Entretanto, os átomos idênticos também tendem a se associar para formar clusteres na solução sólida. Novamente, os clusteres podem ser dispersos randomicamente ou eles podem ser ordenados ou orientados de várias maneiras, produzindo uma variedade de subestruturas dentro da solução sólida, como observado na figura 2.6.1. [CAHN, R.W., 1996]

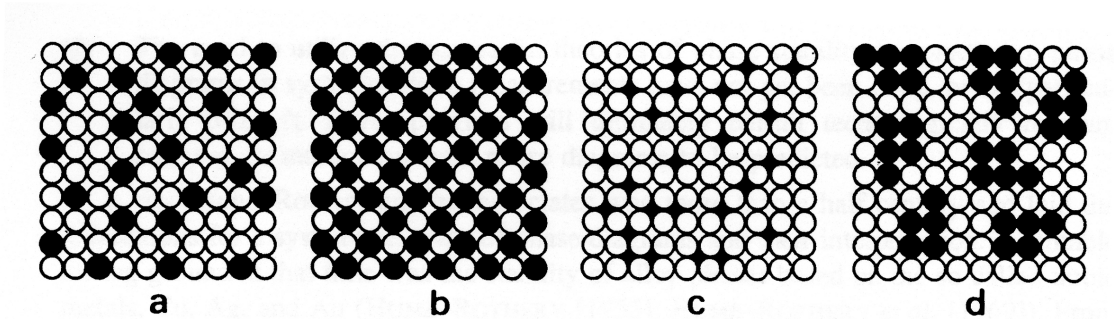


Figura 2.6.1- Os átomos em solução sólida (a) substitucional, (b) substitucional ordenado, (c) interticial e em formando(d) clusteres [CAHN, R.W., 1996]

2.6.1 – Energia da solução sólida e estabilidade de fase

A extensão da solubilidade sólida de fases, a estabilidade de fases, a dependência da temperatura para a estabilidade, e a escolha de estruturas que são observados em diagramas de fase, formam a competição dentre inúmeras possíveis estruturas as quais podem ser estáveis para um dado sistema. Essa competição é baseada em valores respectivos de energia livre de Gibbs para cada fase competitiva e a variação dessa energia com a temperatura, pressão, composição e outros possíveis extensivos parâmetros.

Existem três parâmetros metalúrgicos que regem a solução sólida, conhecidos como regra de Hume-Rothery, são eles:

- A diferença em tamanhos atômicos dos componentes;
- A diferença eletroquímica entre os componentes;
- A variação da concentração de elétrons na liga.

Considera-se o exemplo do caso da solução sólida cobre e níquel, os átomos de um cristal de cobre puro têm diâmetro (2,551 Á) aparentemente 2% maior que os de um cristal de níquel puro (2,487 Á). Essa diferença é pequena e ocorre somente uma pequena distorção do reticulado quando um átomo de cobre entra num cristal de níquel, ou vice-versa, e assim conclui-se que esses dois elementos são capazes de cristalizarem simultaneamente num reticulado cúbico de face centrada, em qualquer proporção. A prata, assim como o cobre e o níquel, cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada. Apesar de ser quimicamente semelhante ao cobre, a solubilidade do cobre na prata ou vice-versa é de apenas 1% à temperatura ambiente. Há uma diferença fundamental entre os sistemas cobre-zinco e cobre-prata. Isso é devido à diferença dos tamanhos relativos dos átomos na liga cobre-prata. O diâmetro aparente da prata é 2,884 Á, isto é 13% maior do que o de um átomo de cobre. Este valor está muito próximo do limite de 15% estabelecido por Hume-Rothery. Se a diferença entre os tamanhos atômicos dos elementos que formam a solução sólida exceder 14-15%, a solução sólida se torna restrita. É conhecida como a regra dos 15%. Se o diâmetro atômico de um elemento soluto em particular estiver fora da zona de tamanho do solvente, o fator tamanho é dito ser desfavorável e a solubilidade sólida primária será restrita em algumas proporções. Dentro da zona favorável o fator tamanho tem apenas uma importância secundária e outros fatores irão determinar a extensão total da solubilidade sólida.

O fator tamanho é apenas uma condição necessária para um alto grau de solubilidade. Não é uma condição suficiente, pois outros requisitos precisam ser satisfeitos. Um dos mais importantes é a posição relativa dos elementos na série eletroquímica. Dois elementos muito separados nessa série normalmente não formam ligas, mas se combinam conforme as regras da valência química. Nesse caso o elemento mais eletropositivo cede seus elétrons de valência para o elemento mais eletronegativo, resultando em um cristal de ligação iônica. Um exemplo típico desse tipo de cristal é o NaCl. Por outro lado, quando os metais estão próximos na série eletroquímica, eles tendem a agir como se fossem quimicamente idênticos, o que resulta na ligação metálica em vez da iônica. Mesmo que o fator tamanho e as posições na série eletroquímica sejam favoráveis, tais sistemas somente são possíveis quando os componentes (metais puros) têm a mesma valência e cristalizam com o mesmo tipo de reticulado.

A relação entre as redes cristalinas dos átomos participantes da solução sólida devem ser levados em conta. Para uma certa extensão uma célula unitária deve ser escolhida arbitrariamente. Para isso, por exemplo, numa estrutura cúbica

de face centrada mostrado na figura 2.6.2, três diferentes células unitárias são possíveis, sendo elas romboédrica, cúbico de face centrada e tetragonal de corpo centrado. A célula a qual revela essencial simetria com a estrutura cúbica de face centrada é a cúbica simples. Na figura 2.6.2 também se observa que para a célula de estrutura hexagonal compacta apresenta-se as estruturas tetragonal e ortorrombica como possíveis estruturas.

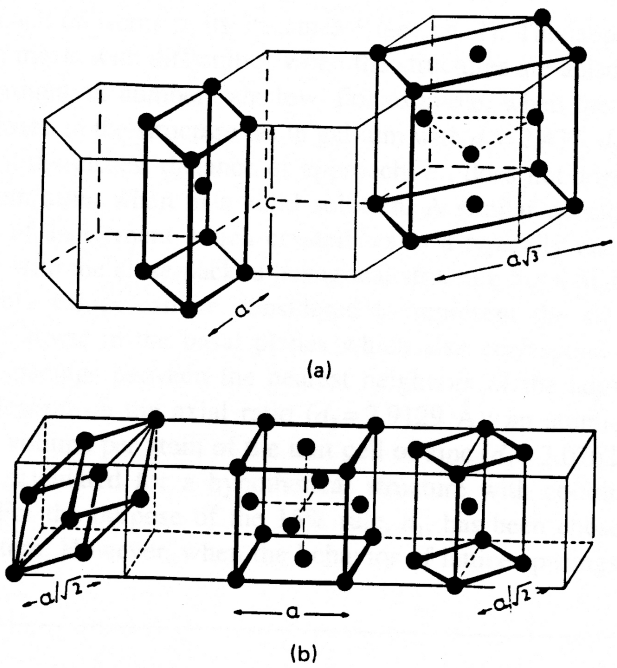


Figura 2.6.2 – Células possíveis para a estrutura (a) hexagonal compacta e (b) cúbica CFC [CAHN, R.W., 1996]

Soluções sólidas intersticiais extensas ocorrem somente se o átomo de soluto possui um diâmetro aparente menor que 0,59 do solvente. Os quatro mais importantes solutos intersticiais são carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, todos eles de pequeno diâmetro atômico. O tamanho do átomo não é o único fator que determina se haverá ou não a formação de solução sólida intersticial. Os pequenos átomos de soluto intersticiais se dissolvem mais facilmente nos elementos de transição do que nos outros metais. De fato verifica-se que o carbono é insolúvel em metais de não-transição. Acredita-se que a capacidade dos elementos de transição dissolverem átomos intersticiais seja devida a sua estrutura eletrônica. Todos os elementos de transição possuem uma camada eletrônica incompleta antes da camada de valência. Por outro lado, os metais de não-transição possuem as camadas eletrônicas anteriores às de valência totalmente preenchidas.

3 - Procedimentos Experimentais

3.1- Fundição e Laminação das Ligas

As ligas escolhidas para o presente trabalho, constituem 3 ligas à base de paládio. Uma contendo uma quantidade de 3% em peso de cério, a segunda com 3% em peso de zircônio e a terceira contendo uma mistura de cério e zircônio ambos em 1,5% at. A composição química dessas ligas são listadas a seguir:

I - $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ **II -** $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ **III -** $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$

Os índices referem-se a porcentagem em peso

As porcentagens atômicas dos elementos de liga Ce e Zr foram escolhidas de modo que esses elementos permanecessem em solução sólida e nenhuma fase intermetálica fosse formada com o Pd, tornando assim, possível a oxidação interna desses elementos dentro da matriz de paládio. Pode-se observar isso através da análise dos diagramas de fases Pd-Zr, Pd-Ce e Ce-Zr para uma pressão de 1atm mostrados na figura 3.1, 3.2 e 3.3.

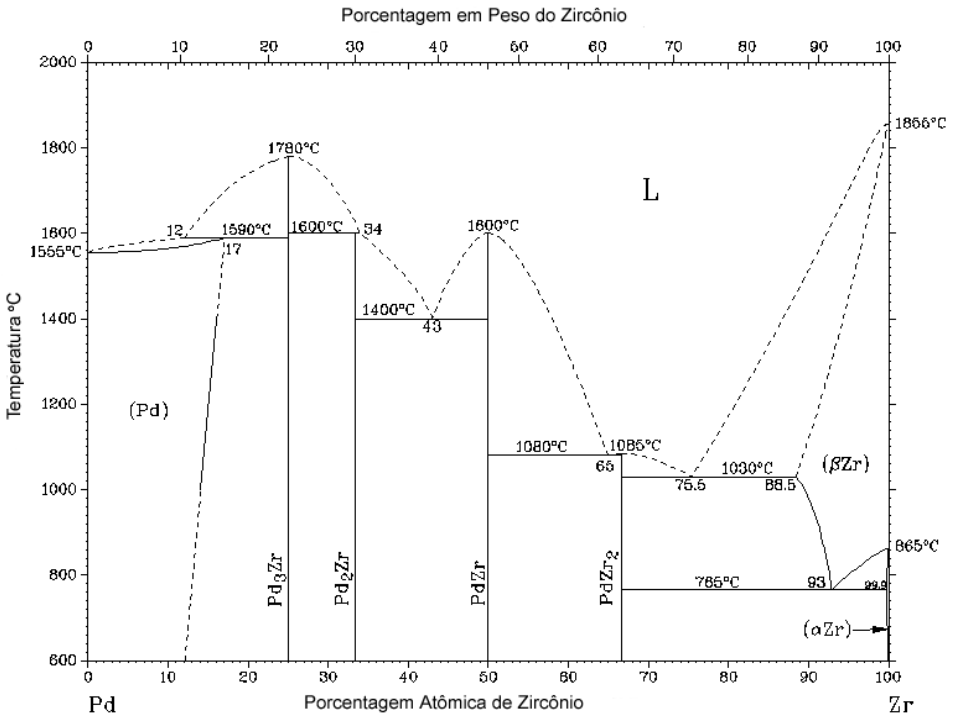


Figura 3.1 - Diagrama de fase Pd-Zr [ASM, 1995]

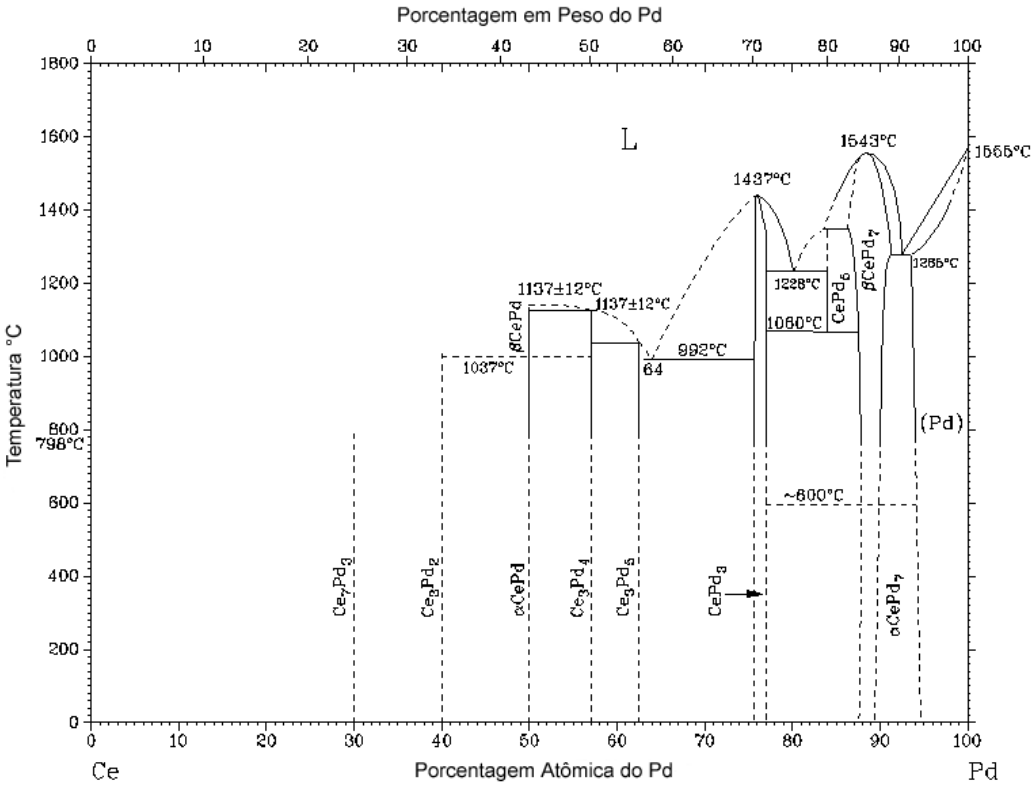


Figura 3.2 - Diagrama de fase Pd-Ce [ASM, 1995]

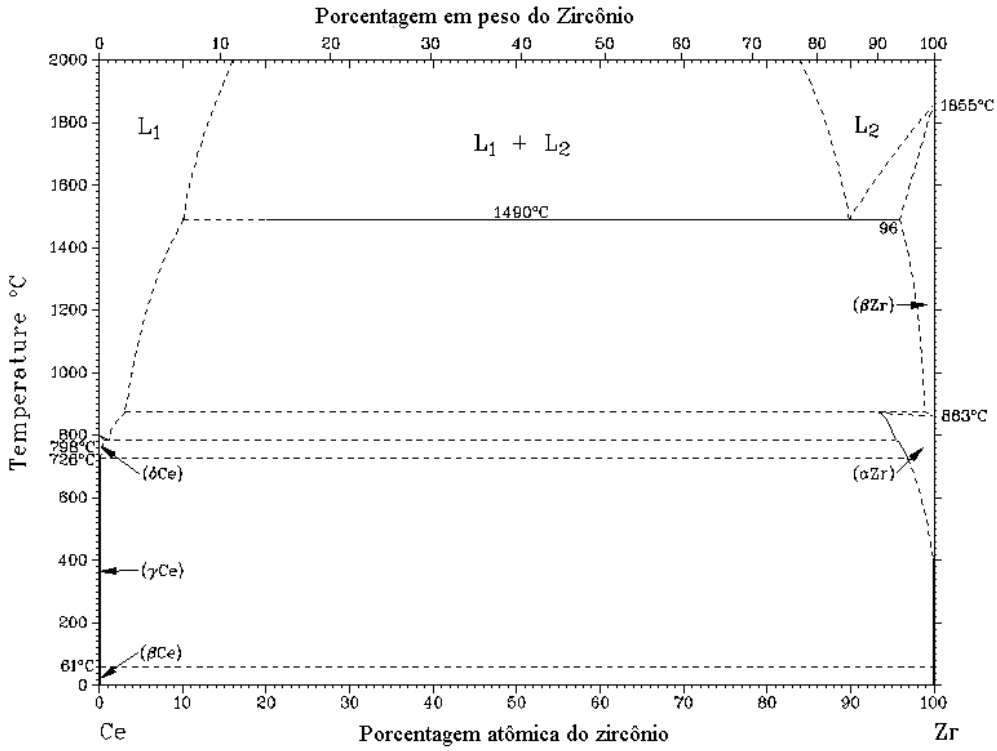


Figura 3.3 - Diagrama de fase Ce-Zr [ASM, 1995]

As ligas foram fundidas em um forno a arco, mostrado na figura 3.4, sob atmosfera inerte de argônio e eletrodo não consumível. Foram feitas cerca de 7 g de cada liga, usando elementos químicos puros (99,99%) fornecidos pela Good-Fellow Inc. Foram feitas ciclagens com gás argônio para diminuir ao máximo possíveis gases contaminantes, e após essa ciclagem um botão de titânio puro foi aquecido de modo que durante o resfriamento todo oxigênio remanescente fosse aprisionado por este elemento. As ligas foram fundidas e refundidas 3 vezes de modo a promover a sua homogeneização. A fusão das ligas foram feitas durante o estágio de Doutorado Sanduíche no Laboratoire de Cristallographie no CNRS de Grenoble na França.

Logo após a fusão, as ligas foram laminadas a frio com vários passes (aproximadamente 10), em um laminador manual, também pertencente ao Laboratoire de Cristallographie, até ser atingida uma espessura de aproximadamente 100 μm. Entre alguns intervalos de passe foram feitos tratamentos térmicos a vácuo de 1073 K por 1h de modo a aliviar as tensões internas produzidas pela laminação e evitar o surgimento de possíveis trincas.

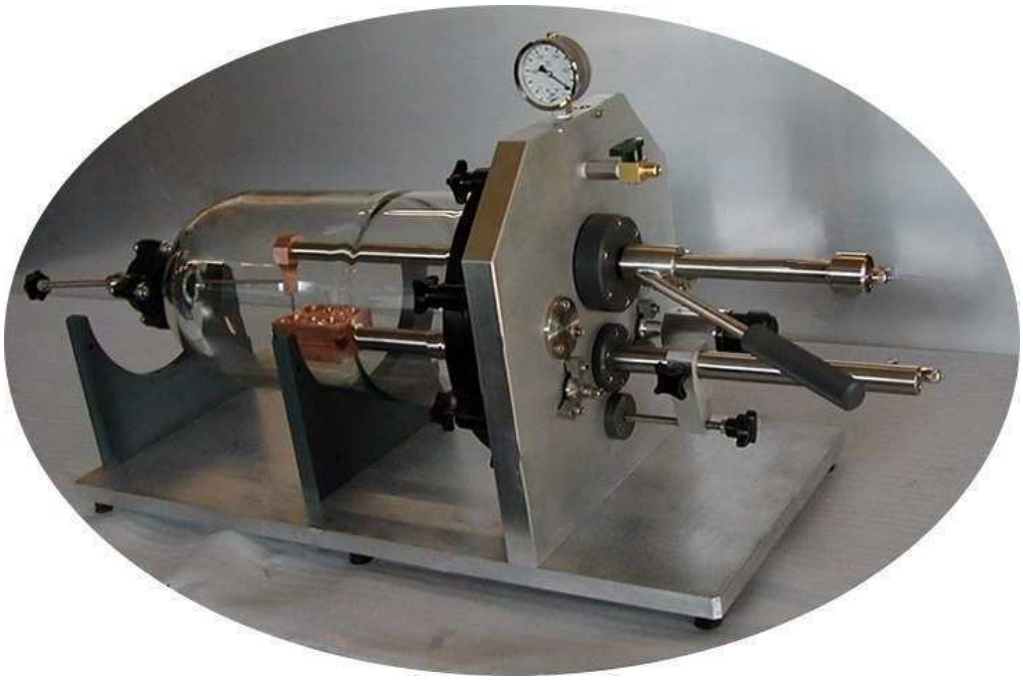


Figura 3.4- Forno a arco usado para a fundição das ligas de paládio

3.2- Tratamento Térmico de Oxidação Interna

Um grupo de amostras de cada liga foi separado logo após o término da laminação, de modo que suas características estruturais iniciais fossem mantidas e analisadas posteriormente. Outro grupo de amostras de cada liga foi submetido a tratamento térmico de oxidação interna ao ar e a pressão de 1 atm em diferentes condições. São elas:

I - 24 h - 1073 K **II -** 24 h - 1273 K **III -** 24 h - 1473 K

Nota-se que os tratamentos térmicos foram feitos num mesmo intervalo de tempo, mas em temperaturas progressivas. Com essa variação progressiva da temperatura, esperou-se observar diferentes etapas de formação do óxido proveniente da oxidação interna e suas possíveis influências na interação com o hidrogênio.

As condições dos tratamentos térmicos foram determinados de modo que a liga fosse completamente oxidada. Com base na literatura para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ [NOH, H. et al, 1996] podemos observar o gráfico da figura 3.5 que relaciona a profundidade da camada oxidada internamente com o tempo para diferentes temperaturas. Estima-se, portanto, através do gráfico que para uma amostra com 100 μm, um tratamento de oxidação interna por 24 h a 1073 K, 1273 K e 1473 K, a oxidação interna seria completa para a liga. Vale lembrar que a frente de oxidação interna acontece simultaneamente nos dois lados da amostra, portanto, para uma amostra de 100 μm, a espessura da frente de oxidação interna deverá ser de 50 μm para se obter uma oxidação completa da amostra.

Os tratamentos térmicos de oxidação interna foram feitos com a utilização de um forno tubular.

Uma outra parte das amostras de cada liga foram submetidas a tratamento térmico a vácuo secundário a 1273 K por 24 h, de modo a recuperar as amostras encruadas decorrente da laminação a frio, sem promover a oxidação interna nas amostras.

Os tratamentos térmicos de oxidação interna e a vácuo foram realizados no Laboratoire de Cristallographie no CNRS de Grenoble na França.

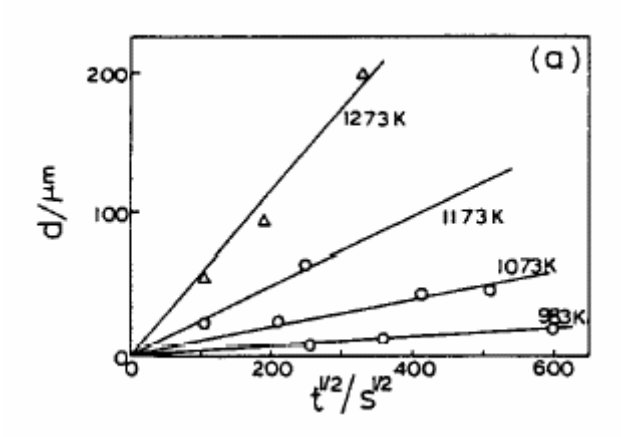


Figura 3.5- Gráfico da variação da espessura da zona de oxidação interna com o tempo para diferentes temperaturas [NOH, H. Et al, 1996]

3.3- Difração de Raios-X

O objetivo da utilização da técnica de análise por difração de raios-X, foi de caracterizar cristalograficamente as novas ligas desenvolvidas no presente trabalho. Através dessa técnica pode-se observar possíveis formações de novas fases e variações no parâmetro cristalino quando é adicionado elementos de liga no metal.

A identificação das fases foi feita usando o programa Powder-cell com a base de dados do Pearson's Handbook [VILLARS, P., 1995]. Os parâmetros cristalinos foram calculados através do programa "Celref", disponível gratuitamente na internet.

Para evitar a interferência da superfície após laminação e tratamento térmico de oxidação interna, as amostras foram devidamente lixadas e polidas até a pasta de diamante de 1 μm. Os testes de raios-X foram realizados em um difratômetro de raios-X modelo Miniflex da marca Rigaku com radiação CuK_{α} (λ = 1,5405 Å), instalado no Laboratório de Núcleo de Catálises (NUCAT) da COPPE – UFRJ.

3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras oxidadas internamente foram analisadas por MEV para observar a formação de possíveis precipitados óxidos provenientes do tratamento térmico de oxidação interna. A preparação das amostras decorreu de somente um simples polimento metalográfico, sem nenhum ataque químico. O microscópio utilizado foi o Jeol, modelo JSM 6460 LV operando a 30 kV, o qual se encontra no Laboratório de

Microscopia Eletrônica no PEMM/COPPE - UFRJ. As infornações foram obtidas através de elétrons retroespalhados.

A observação dos precipitados por MEV é limitada, pois não é possível observar precipitados de tamanho nanométricos, entretanto o MEV mostrou ser uma ferramenta importante para se obter uma visão abrangente da microestrutura das amostras após a oxidação interna.

3.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A análise por microscopia de transmissão foi realizada para todas as amostras em um microscópio de marca Phillips modelo CM 300, operando a 300 kV e equipado com um detector EDS (Thermo Noran), para análises químicas, contendo uma sonda de dimenção λ= 0,0196 Å, figura 3.6. As amostras a serem analisadas por MET foram preparadas da seguinte forma:

- As amostras foram cortadas por eletroerosão sob a forma de discos de 3 mm de diâmetro.

- As amostras foram cuidadosamente lixadas e polidas até o pano de diamante de 1 μm. A espessura das amostras após o término do polimento era de aproximadamente 30 - 40 μm.

- Em seguida, as amostras foram perfuradas através do equipamento de desbaste iônico modelo GATAN 600. Foram utilizados os dois canhões do equipamento com uma inclinação de 13°. As amostras foram bombardeadas eletronicamente pelos dois lados simultaneamente, através da ionização do gás inerte argônio. O tempo de trabalho para essas amostras no equipamento de desbaste iônico foram de aproximadamente 15 horas.

As amostras não foram submetidas ao desgaste prévio através do uso do Dimple Grinding devido a fragilidade das mesmas, atingindo a espessura necessária, através do polimento, para a utização do equipamento de desbaste iônico.

A preparação das amostras mostraram-se eficientes, decorrente da fácil manipulaçãos dessas lâminas no microscópio.

A preparação das amostras e as análises de MET foram realizados no Laboratoire de Cristallographie no CNRS de Grenoble na França.

A interpretação e indexação das figuras de difração de elétrons, as quais possuem um conjunto de pontos luminosos a partir de cristais únicos, usam o conceito de rede recíproca aplicado por Ewald e Von Laue. A rede recíproca é composta por um sistema de pontos, os quais cada um representa a reflexão de uma família de

planos de um cristal. Se d_{hkl} é a distância do plano (hkl) a partir da origem no espaço real, a distância correspondente no espaço recíproco é $1/d_{hkl}$. Dessa maneira, a rede recíproca pode ser construída como um sistemas de pontos os quais sempre formarão uma rede espacial.

Se a*, b*, c* são os vetores da célula da rede recíproca e a,b, c são aqueles da célula da rede direta. O produto escalar dos vetores da rede recíproca e direta são iguais e igual a 1. Sendo, a*x a = b*x b = c*x c = 1.

O diagrama de difração de elétrons é determinado pela interseção do espaço recíproco com a esfera de Ewald, obedecendo a equação da lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = \lambda$$

Através de algumas considerações na esfera de Ewald é possível relacionar a distância observada na rede recíproca (D) com a distância interplanar da rede direta (d) sendo:

$$2d_{hkl}D = 2\lambda L$$

onde λ é o comprimento de onda do microscópio (0,0196 Å) e L é a distância da câmara CCD, a qual varia em mm.

Figura 3.6 - Microscópio eletrônico de transmissão Phillips modelo CM 300 equipado com um microanalizador EDS localizado no Laboratoire de Cristallographie no CNRS de Grenoble na França

3.6- Permeação de Hidrogênio

Foram feitos testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio nas amostras sem e com tratamento térmico de oxidação interna. Através desses testes foi possível determinar a solubilidade, difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio nas diferentes amostras.

Esperou-se observar uma diferença na difusibilidade e solubilidade do hidrogênio para as amostras sem tratamento térmico, com tratamento térmico à vácuo e para as amostras oxidadas internamente. Através desses testes eletroquímicos foi possível observar as influências na difusibilidade e solubilidade do hidrogênio quando o material apresenta ou não uma grande quantidade de defeitos (discordâncias, lacunas, vazios,...) e quando o material possui óxidos cerâmicos dispersos na matriz metálica.

O esquema da célula e do conjunto experimental que foram utilizados para os testes de permeação estão mostrados na figura 3.7.

Nos testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio foi utilizada uma célula eletroquímica (figura 3.7), composta de dois compartimentos idênticos, que são separados pela amostra a qual se deseja analisar. Cada compartimento possui dois eletrodos sendo eles: um de referência (calomelano saturado $Hg/HgCl_2$) e um outro de platina pura. Em um dos compartimentos aplica-se um potencial catódico de modo a gerar hidrogênio, por eletrólise, que se difundirá através da superfície da amostra. No compartimento oposto, aplica-se um potencial ligeramente anódico de maneira que todo o hidrogênio que emerge da superfície da amostra seja oxidado. Para que haja a reação de oxidação dos átomos de hidrogênio é necessário que se forneça um elétron para cada átomo de hidrogênio que permeia o metal. A corrente de elétrons liberada é diretamente proporcional ao fluxo de hidrogênio que permeia o metal.

Ambos os compartimentos da célula contêm como solução eletrolítica NaOH 0,1 N, a qual serve como fonte de hidrogênio. Durante todo o teste borbulha-se nitrogênio puro, N_2, de modo a retirar o oxigênio do eletrólito, o qual pode interferir nas medidas de permeação.

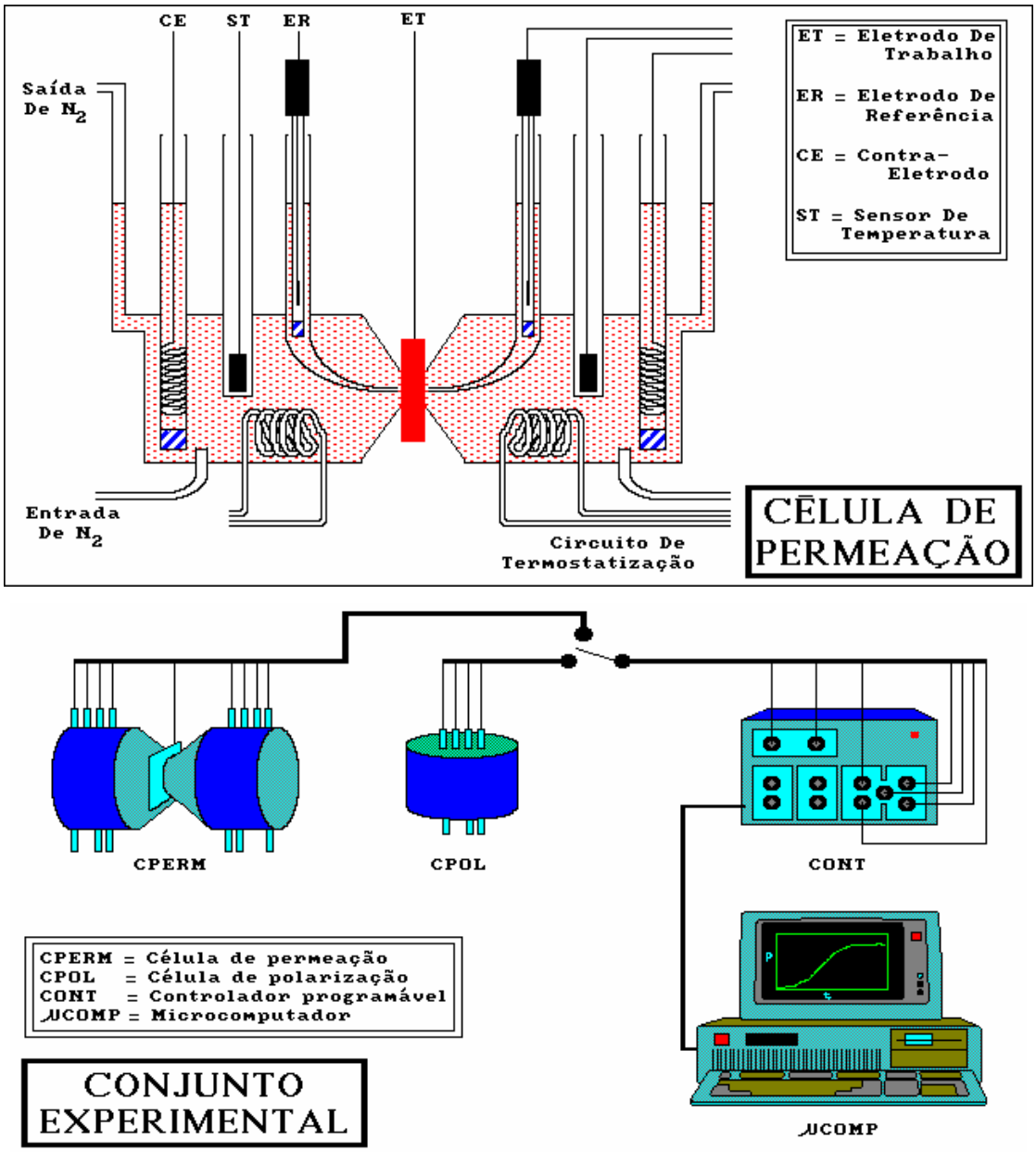
A técnica experimental de permeação eletroquímica do hidrogênio utilizada no presente trabalho foi de método galvanostático-potenciostático, a qual foi descrita no capitulo 2.5.5.

O controle dos potenciais e a aquisição dos dados, foram feitos através do uso de um potenciostato-galvanostato, TAI modelo GP201H, que é acoplado a um microcomputador e funciona através de um programa especialmente desenvolvido para ele. A análise das curvas de permeação foi feita através de metodologia

desenvolvida para este fim, usando-se como ferramenta o programa comercial Microcal Origin.

As amostras foram lixadas e devidamente polidas para que a penetração do hidrogênio fosse possível.

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados no laboratório LDEMAT (Laboratório de Degradação em Materiais a Alta Temperatura), PROPMEC – PEMM/COPPE – UFRJ.



3.7 - Diagrama esquemático da célula de permeação do hidrogênio e do conjunto de aparelhagem experimental [DOS SANTOS, D.S., 1996]

4 – Resultados

4.1 - Difração de Raios-X

A seguir serão mostrados nas figuras 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3 difratogramas de raios-X para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ na condição fundida e laminada a frio, as quais serão chamadas em todo o trabalho como amostra encruada. As análises por difração de raios-X foram realizadas para identificar as fases presentes nas ligas produzidas.

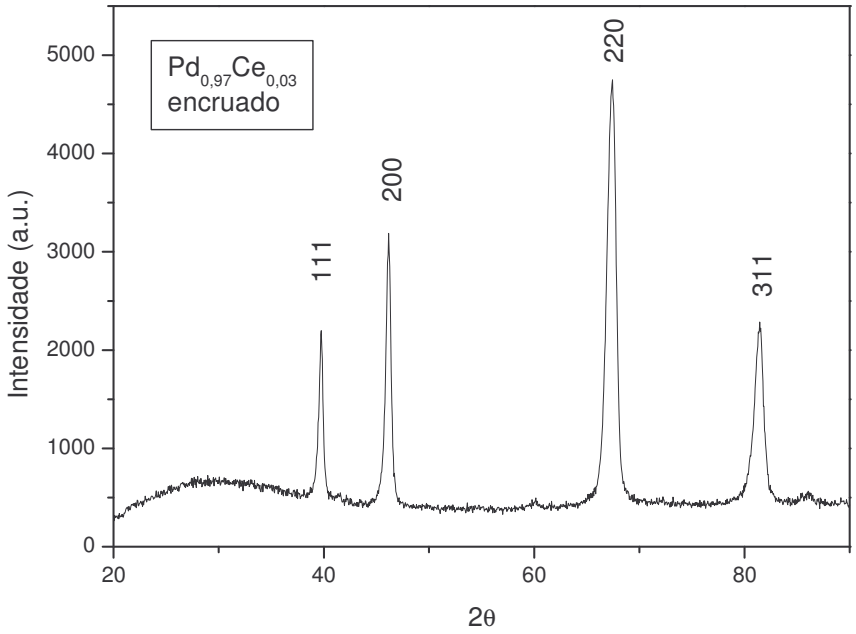


Figura 4.1.1 – Difratograma de raios-X para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada

Observa-se na figura 4.1.1 que os picos foram indexados sendo referentes a estrutura cristalina do paládio. A liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ apresenta um parâmetro cristalino de a_0 = 3,9194 Å maior do que o paládio puro onde a_0 = 3,8902 Å. Essa diferença nos parâmetros cristalinos é devido a presença de átomos em solução sólida os quais aumentam o parâmetro da célula do paládio.

Nas figuras 4.1.2 e 4.1.3, observa-se um espectro de raios-X das ligas $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ semelhante àquele correspondente a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$. Os parâmetros cristalinos calculados para as ligas $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$

foram de a_0 = 3,9165 Å e a_0 = 3,9158 Å respectivamente. Os parâmetros cristalinos foram refinados com a utilização do programa “Celref”.

Não foram realizados testes de difração de raios-X para as amostras oxidadas internamente, devido a concentração dos elementos oxidáveis serem muito baixa (3%). Baixas frações volumétricas de fases são indetectáveis através dessa análise. Portanto, as amostras oxidadas internamente foram observadas por microscopia eletrônica, das quais os resuldados serão apresentados a seguir nos próximos capítulos.

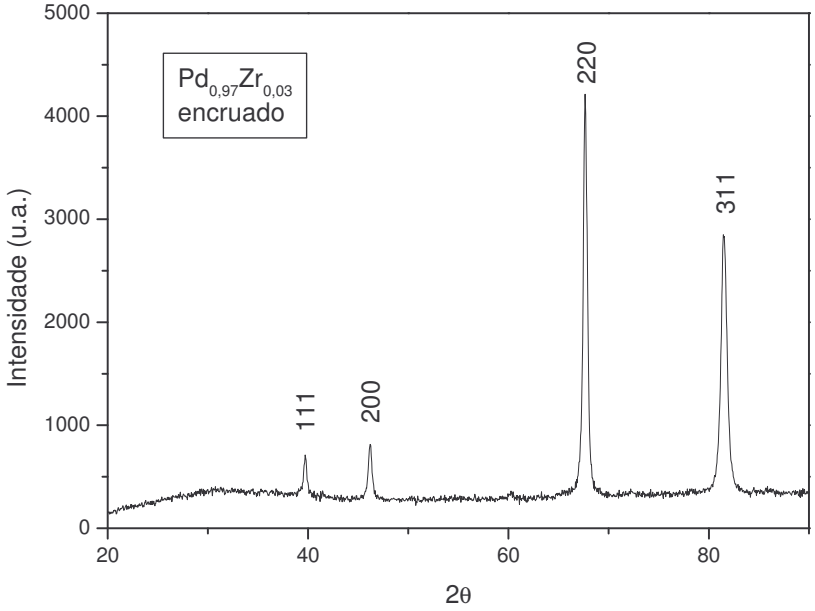


Figura 4.1.2 – Difratograma de raios-X para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ encruada

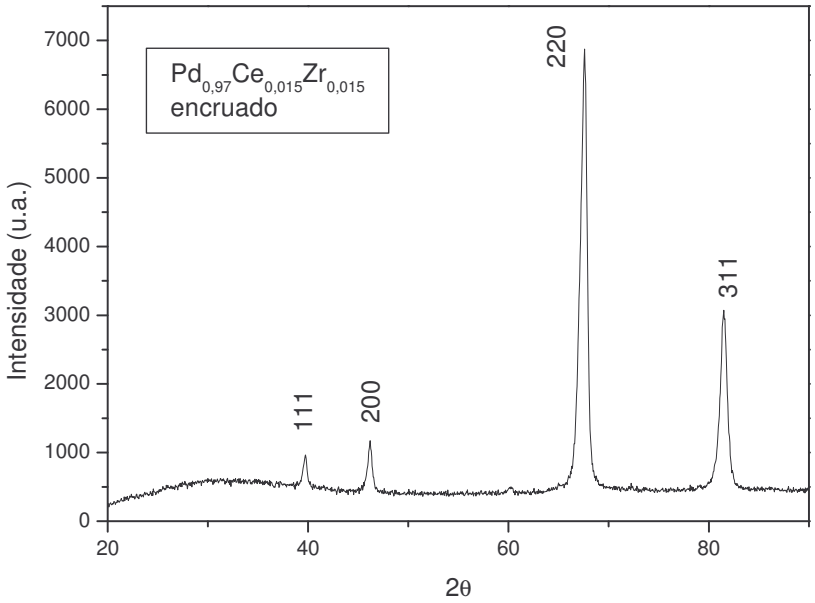


Figura 4.1.3 – Difratograma de raios-X para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada

4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Serão apresentadas a seguir, as figuras e as análises químicas obtidas por MEV para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$. As amostras foram oxidadas internamente em diferentes temperaturas de tratamento térmico iguais a: 1073, 1273 e 1473 K durante 24 h. Em seguida as amostras foram simplesmente polidas metalograficamente, sem nenhum ataque químico. A investigação realizada por microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo caracterizar os possíveis precipitados oriundos da oxidação interna, assim como observar a organização destes na matriz de paládio. Para obter as seguintes imagens o MEV foi operado no modo de elétrons retroespalhados, funcionando a 20 kV.

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1073 K**

A figura 4.2.1 mostra as imagens de MEV, com magnitude de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h.

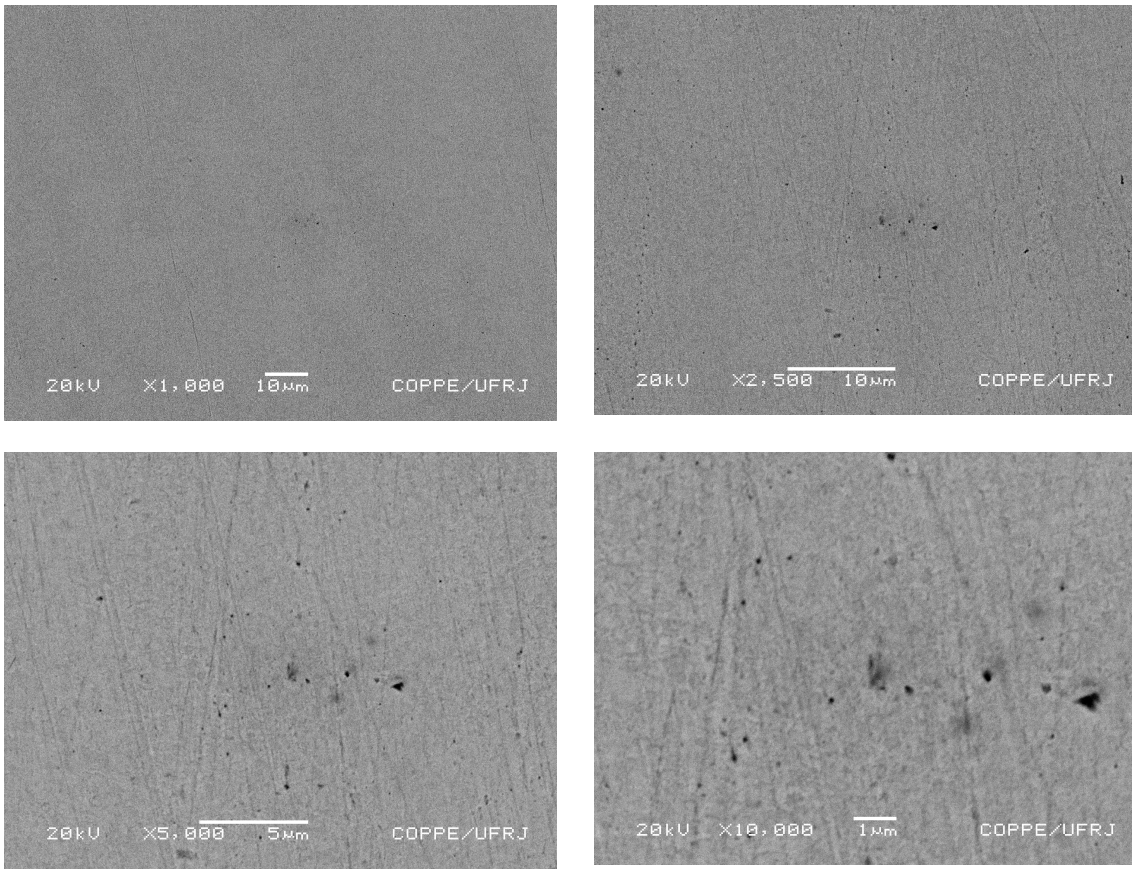


Figura 4.2.1 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

Pelas imagens da figura 4.2.1 não é observada a presença de possíveis precipitados de óxido de cério. Observa-se apenas uma superfície clara com algumas depressões provenientes talvez do polimento (pontos escuros).

A figura 4.2.2 mostra a análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se através da figura 4.2.2 que a região clara mostrada pelas imagens representa a matriz de paládio com uma pequena quantidade de cério disperso na matriz. Os pontos escuros apresentaram um espectro de EDS semelhante a região lisa, onde a matriz de paládio e uma pequena quantidade de cério são detectados. Isso confirma que esses pontos escuros não são precipitados de óxido de cério mas, apenas depressões no material.

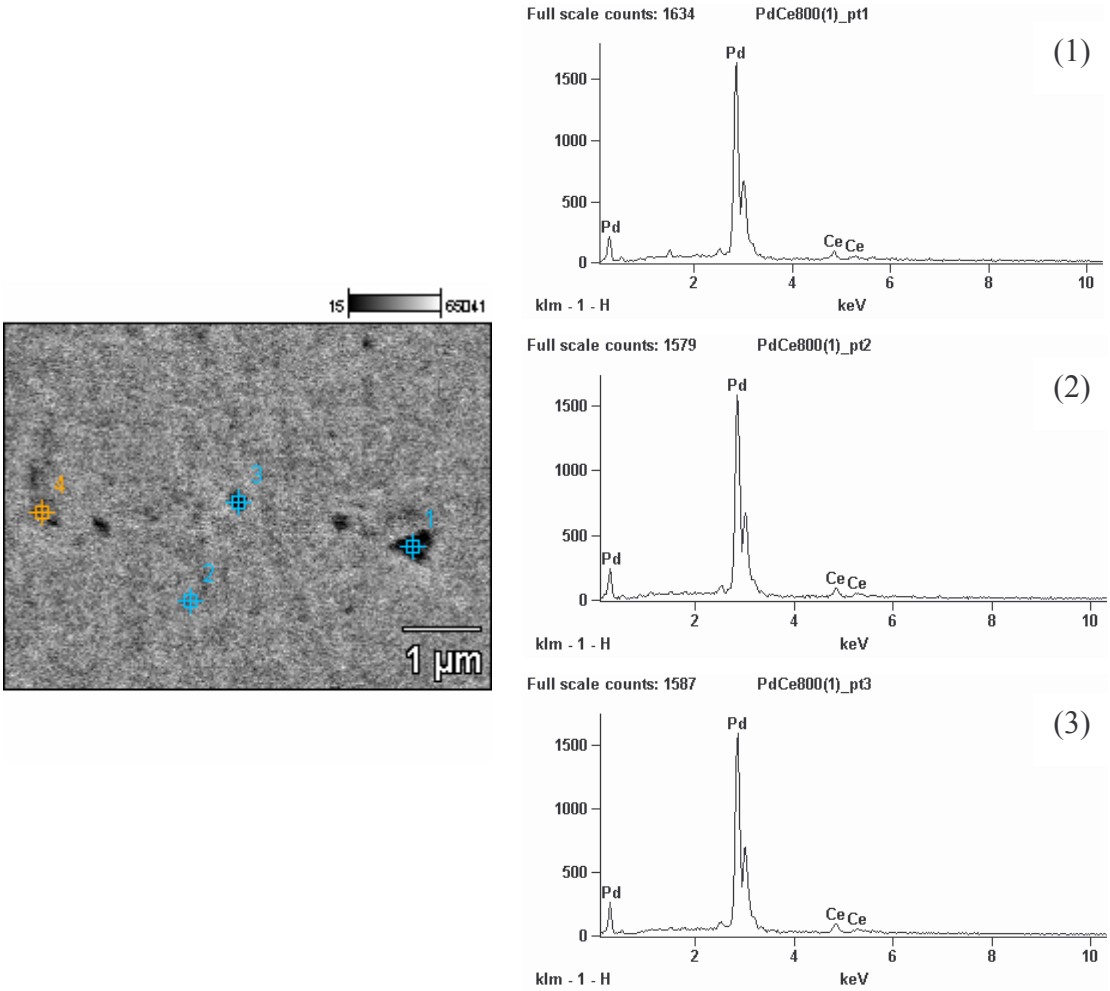


Figura 4.2.2 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Os espectros 1,2 e 3 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1273 K**

A figura 4.2.3 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. As imagens foram obtidas nas seguintes magnitudes: 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.3 é possível observar os contornos de grãos revelados no material. A figura 4.2.4 mostra uma análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Através desta análise observa-se uma maior presença do elemento cério nos contornos de grão do material, enquanto que para a região clara, matriz cristalina, observa-se praticamente a presença única do paládio.

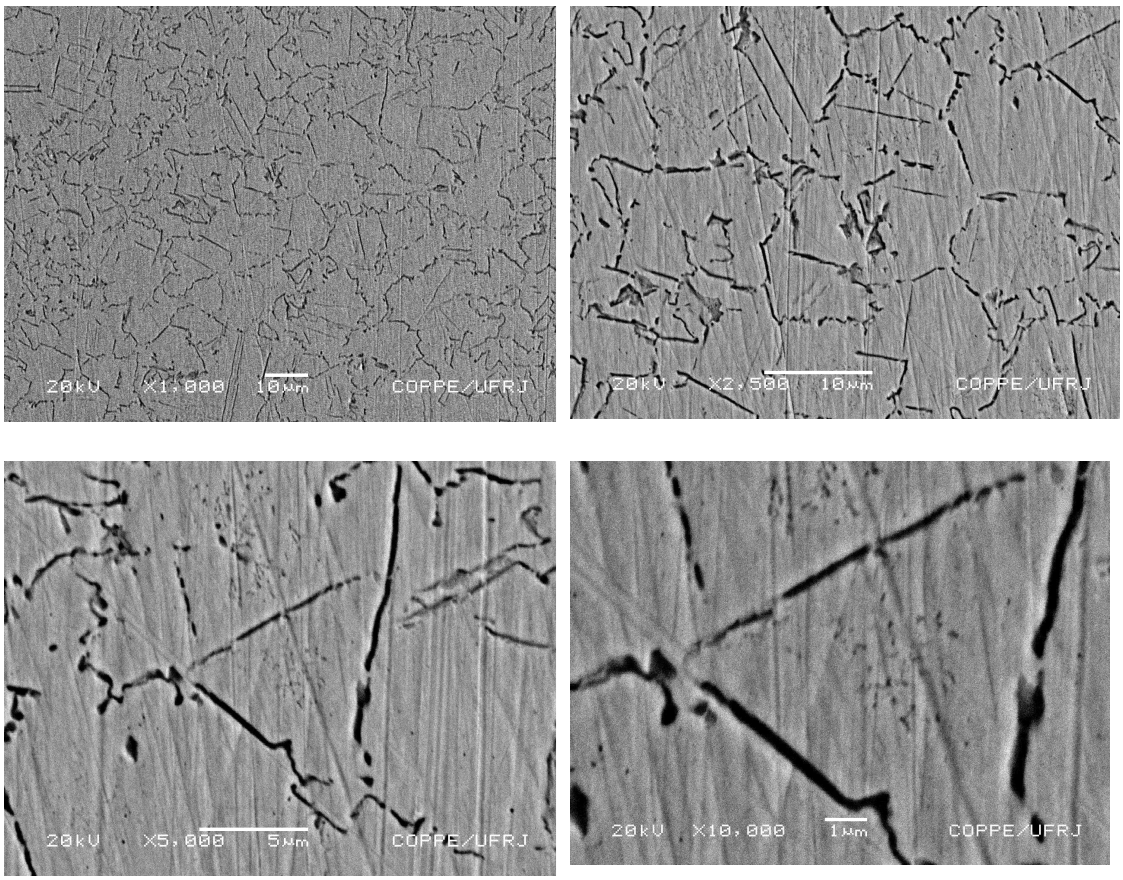


Figura 4.2.3 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x.

Cabe ressaltar que a amostra não sofreu nenhum procedimento de ataque químico ou eletroquímico. Os grãos revelados se devem possivelmente a existência de intensa precipitação nos contornos de grão. Por ser um metal nobre, o paládio e suas ligas, principalmente as fracamente ligadas, como é o caso das ligas aqui estudadas, são extremamente difíceis de serem atacados quimicamente de modo a revelar a sua microestrutura.

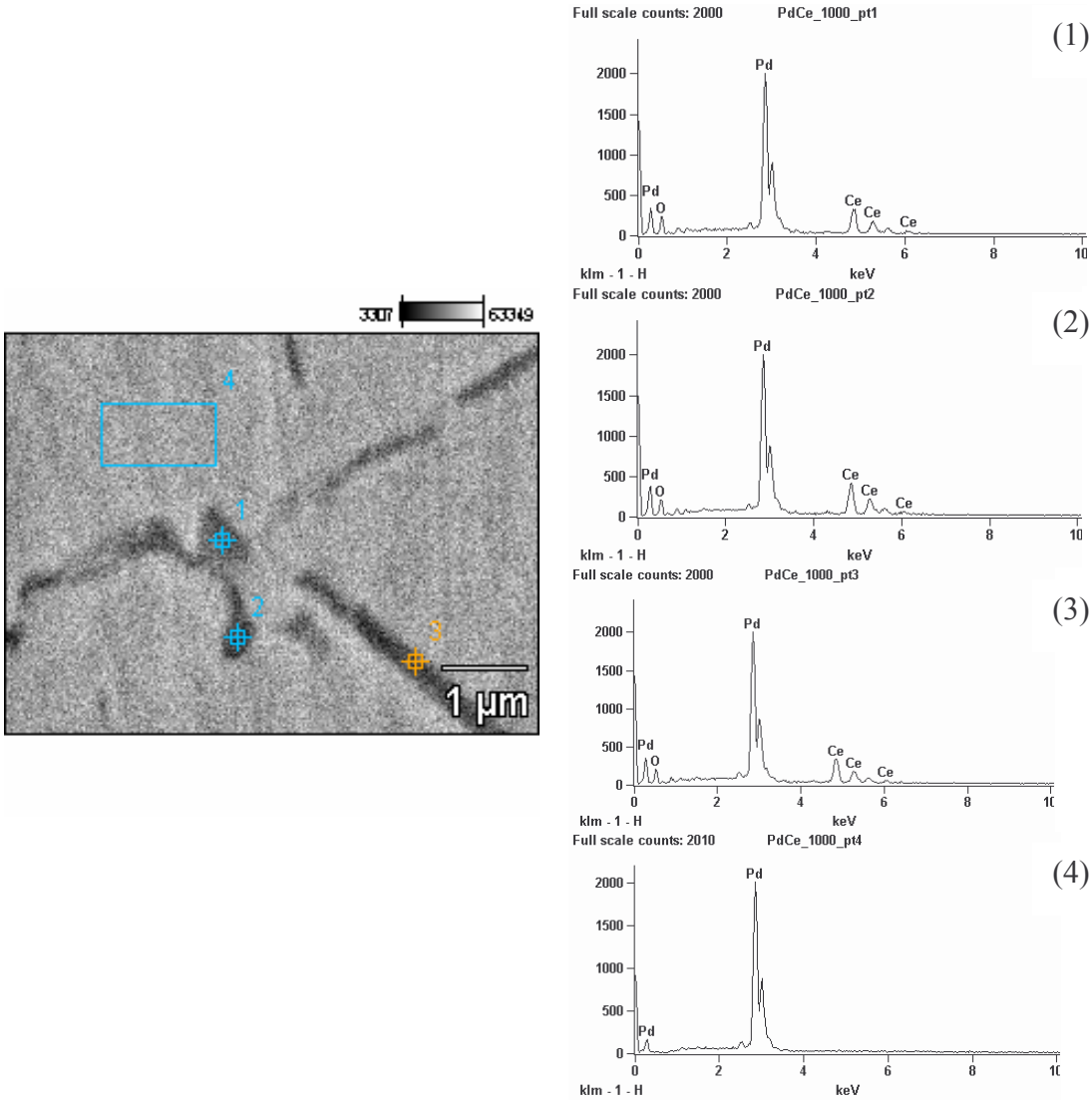


Figura 4.2.4 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Os espectros 1,2, 3 e 4 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1473 K**

A figura 4.2.5 apresenta imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. As imagens foram obtidas nas magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.5 observa-se uma grande quantidade de precipitados dispersos na matriz cristalina. A figura 4.2.6 mostra uma análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Através desta análise nota-se que os precipitados são óxidos de cério, enquanto que a matriz cristalina é constituída somente de paládio.

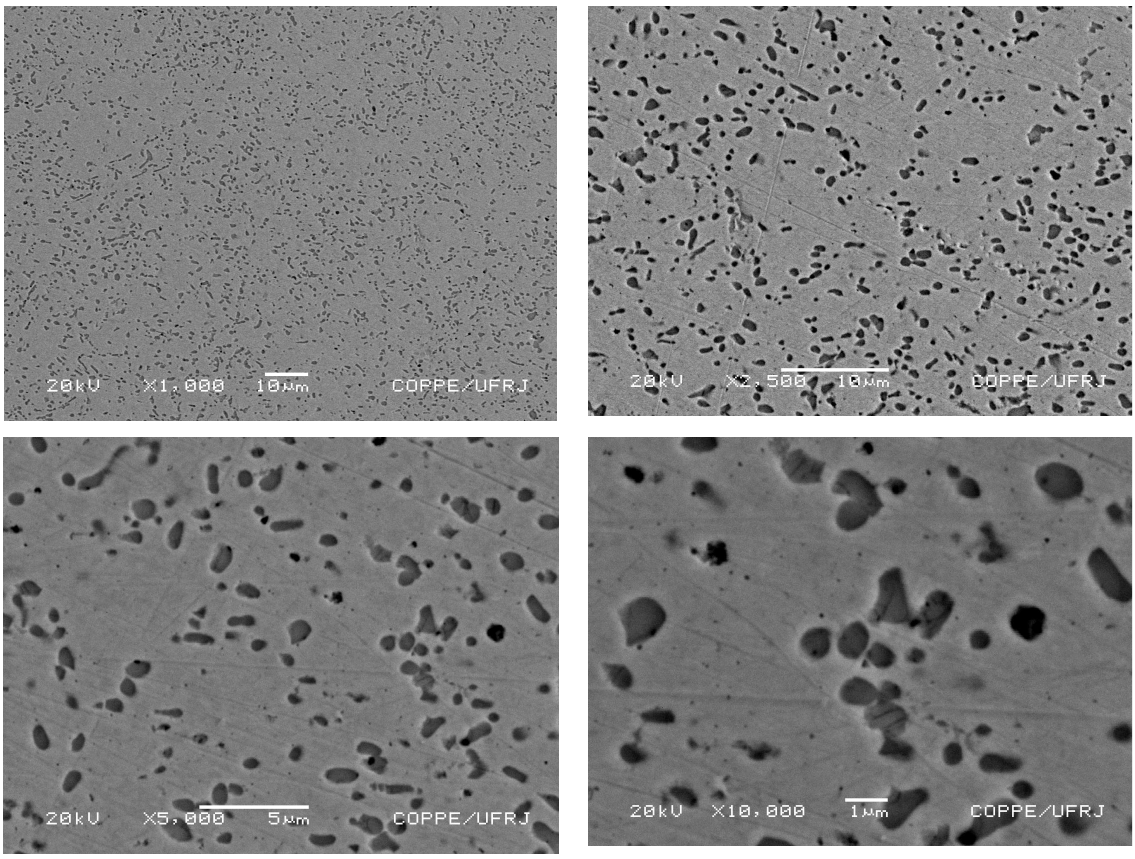


Figura 4.2.5 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x.

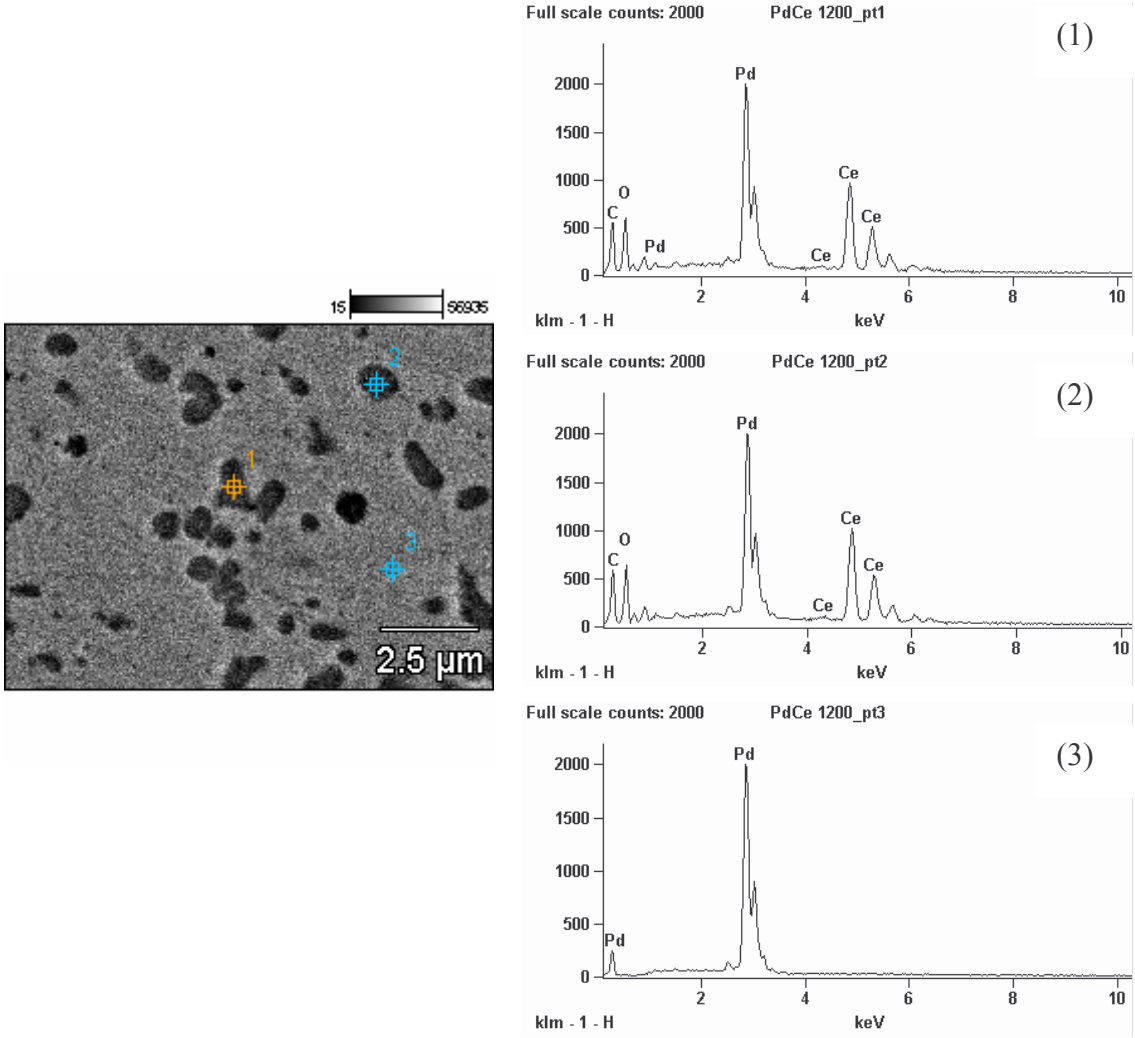


Figura 4.2.6 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Os espectros 1,2 e 3 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1073 K**

A figura 4.2.7 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. As imagens foram obtidas com as magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.7 foi possível observar uma região clara, a qual é a matriz de paládio, e os contornos de grão revelados no material. A figura 4.2.8 mostra a análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Pela figura 4.2.8 observa-se uma matriz de paládio com a presença de uma pequena quantidade do elemento zircônio. O mesmo é observado para a região dos contornos de grão.

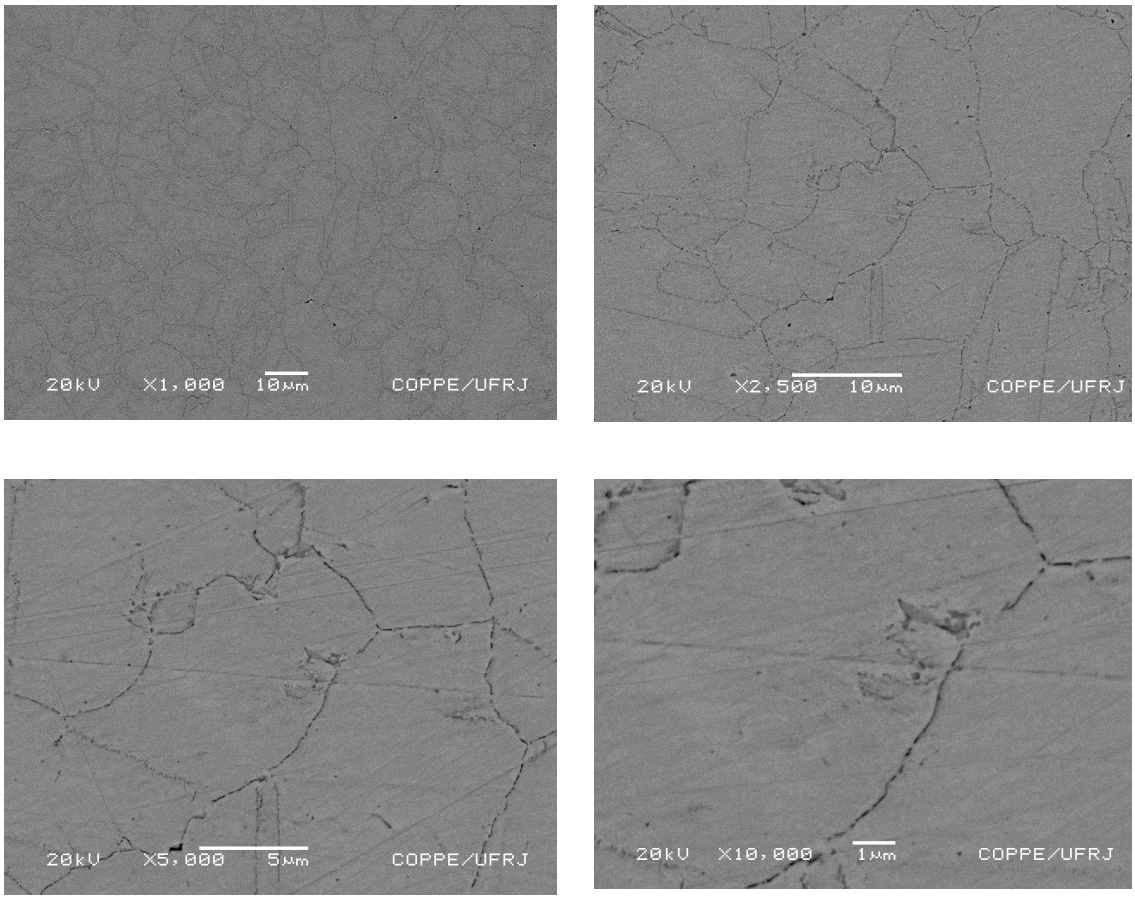


Figura 4.2.7 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

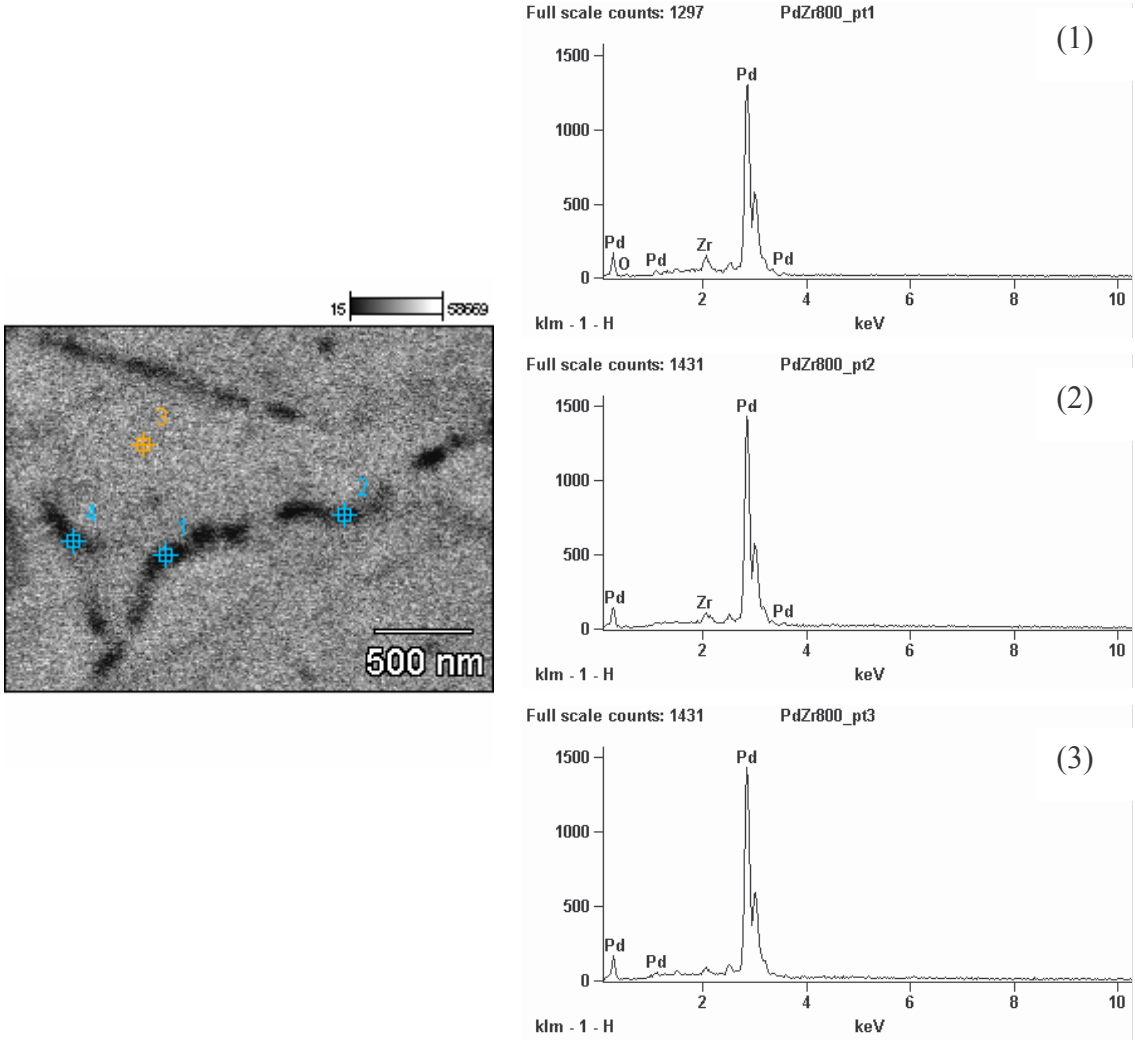


Figura 4.2.8 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Os espectros 1,2 e 3 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1273 K**

A figura 4.2.9 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. As imagens foram obtidas com as magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.7 é possível observar a matriz de paládio, os contornos de grão revelados no material e a presença de uma possível precipitação de óxido de zircônio nesses contornos . A figura 4.2.10 mostra a análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Pela figura 4.2.10 observa-se a matriz de paládio com a presença de uma pequena quantidade do elemento zircônio. Entretanto, na região dos contornos de grão, observa-se uma presença maior do elemento zircônio, sugerindo a precipitação de óxido de zircônio nos contornos de grão.

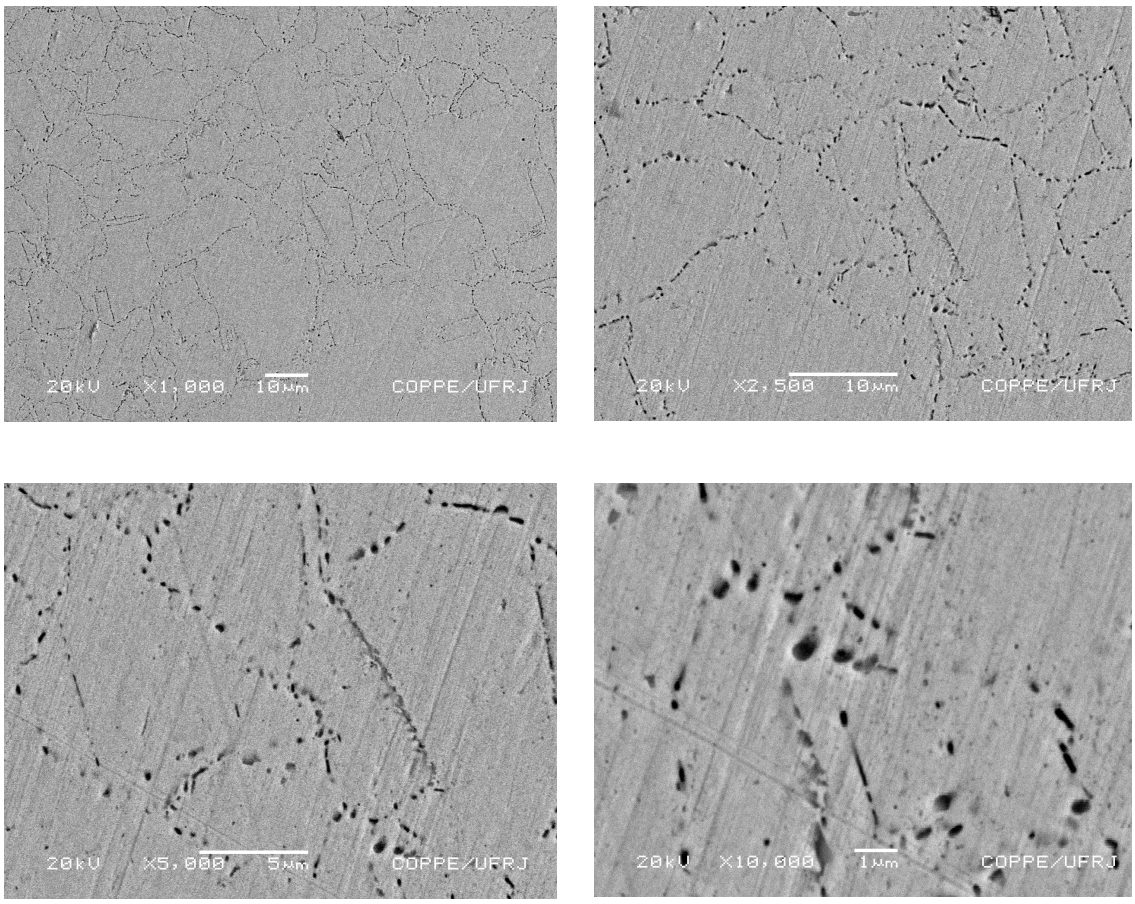


Figura 4.2.9 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

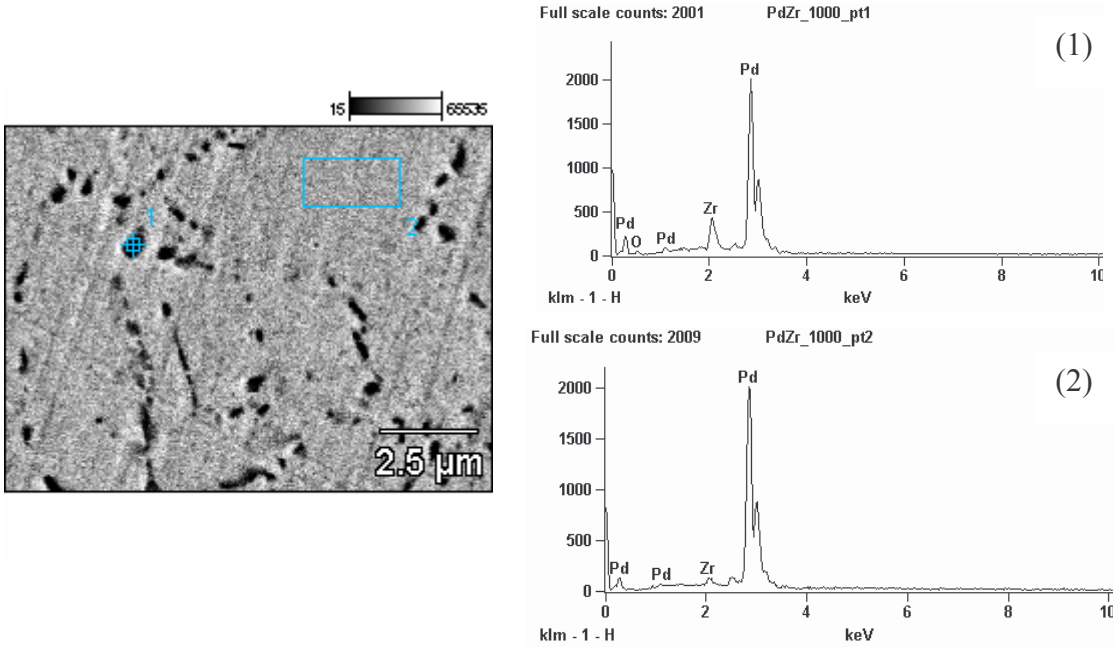


Figura 4.2.10 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Os espectros 1 e 2 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1473 K**

A figura 4.2.11 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. As imagens foram obtidas com as magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.11 é possível observar a matriz de paládio e uma precipitação bastante acentuada nos contornos de grão do material . A figura 4.2.12 mostra uma análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Pela figura 4.2.12 observa-se a matriz de paládio com a presença de uma quantidade insignificante do elemento zircônio. Entretanto, a precipitação de óxido de zircônio na região dos contornos de grão é evidente quando é observado os picos no espectro referente aos elementos oxigênio e zircônio. Através destas figuras 4.2.11 e 4.2.12 é possível então concluir que o óxido de zircônio se precipita preferencialmente nos contornos de grão delineando-os.

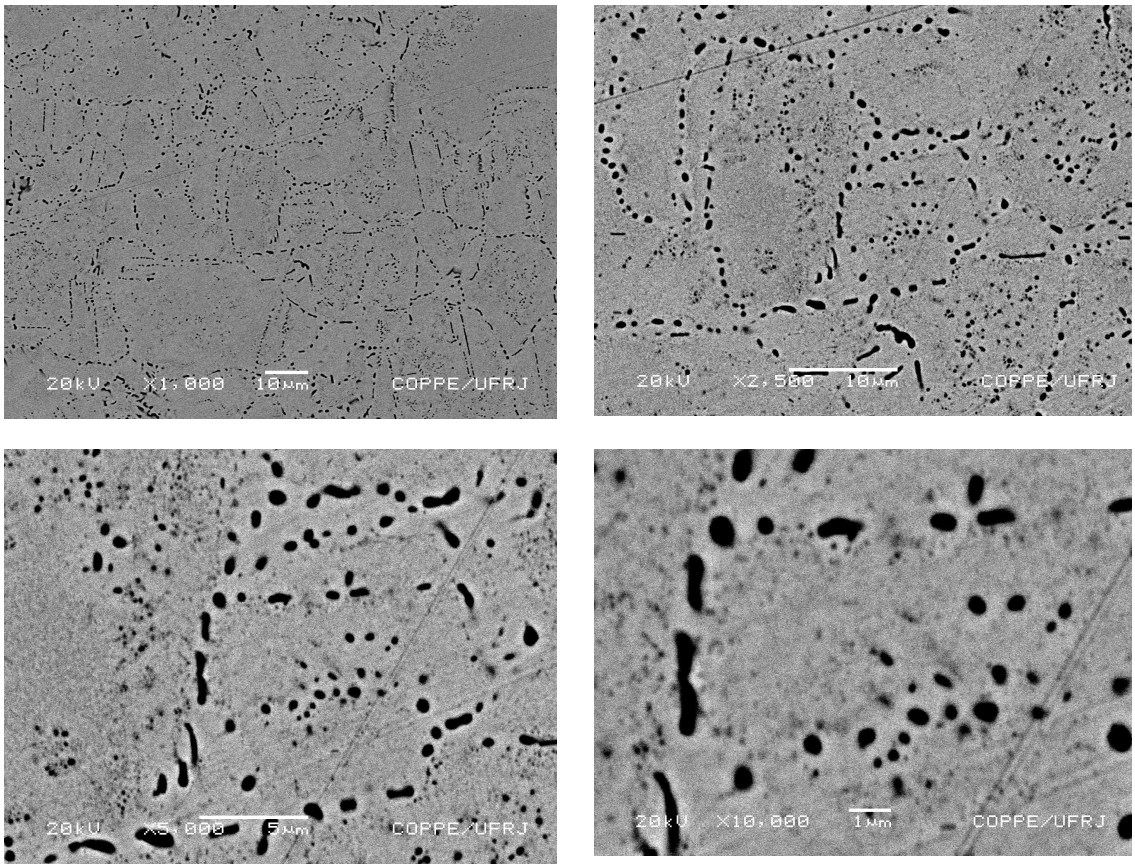


Figura 4.2.11 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

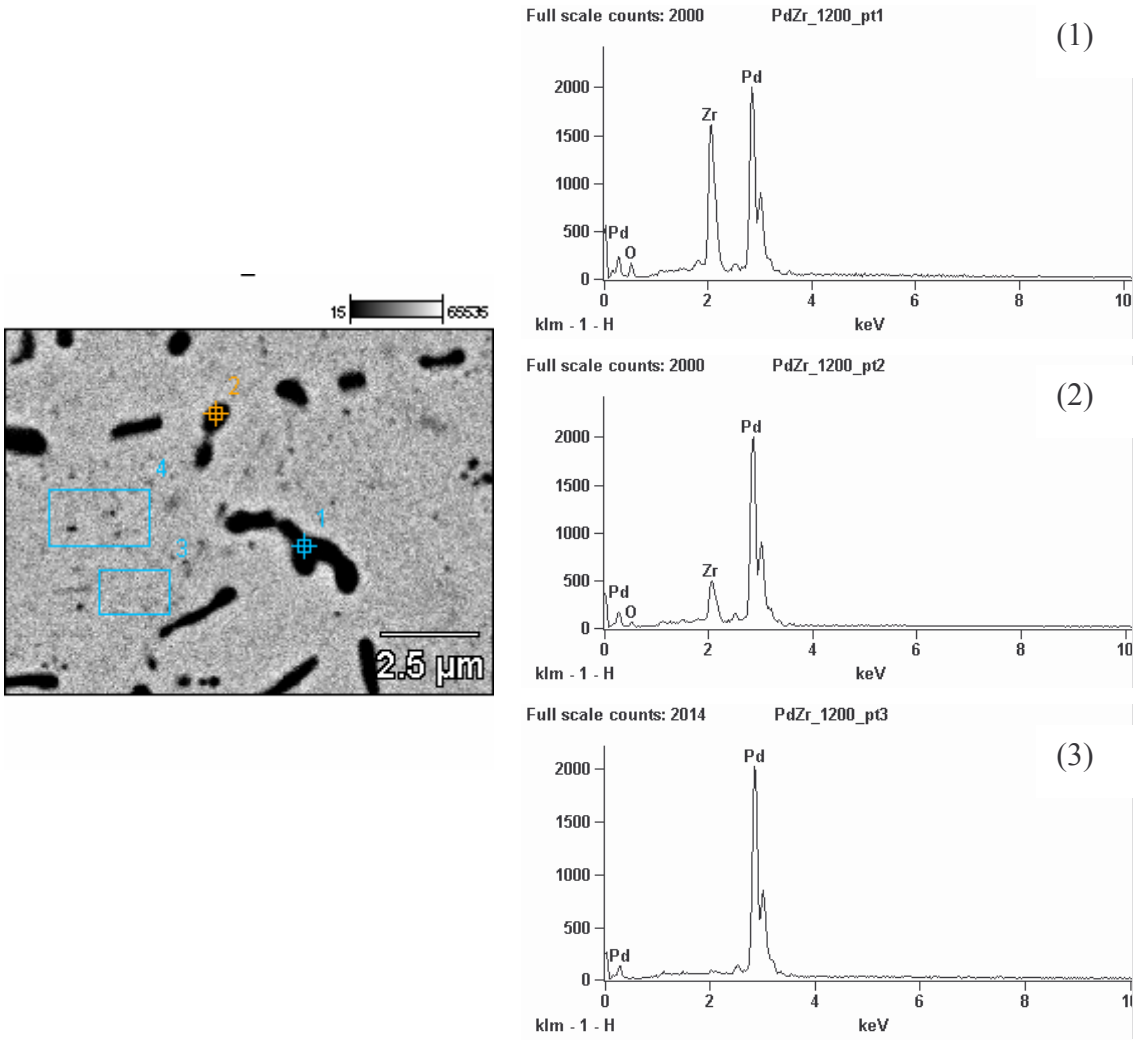


Figura 4.2.12 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Os espectros 1,2 e 3 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ 1073 K**

A figura 4.2.13 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. As imagens foram obtidas com magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. A partir das imagens mostradas na figura 4.2.13 observa-se a matriz de paládio com os contornos de grão revelados. A figura 4.2.14 mostra as análises químicas por EDS obtida em diferentes pontos para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Pela análise química pode-se observar que a matriz de paládio se encontra livre de zircônio e cério, os quais foram consumidos na oxidação interna. Entretanto a análise feita nos contornos de

grão apresentou uma certa precipitação desses elementos, Zr e Ce, concentrados nesta região.

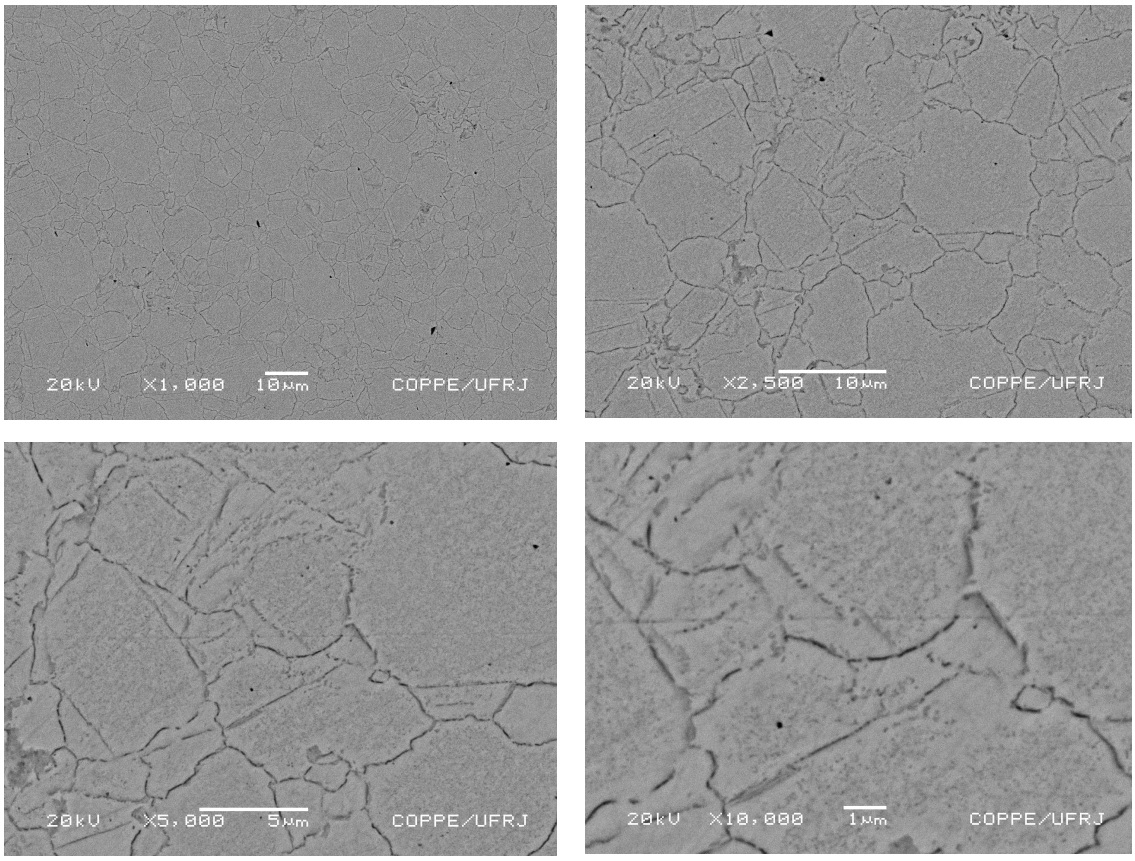


Figura 4.2.13 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

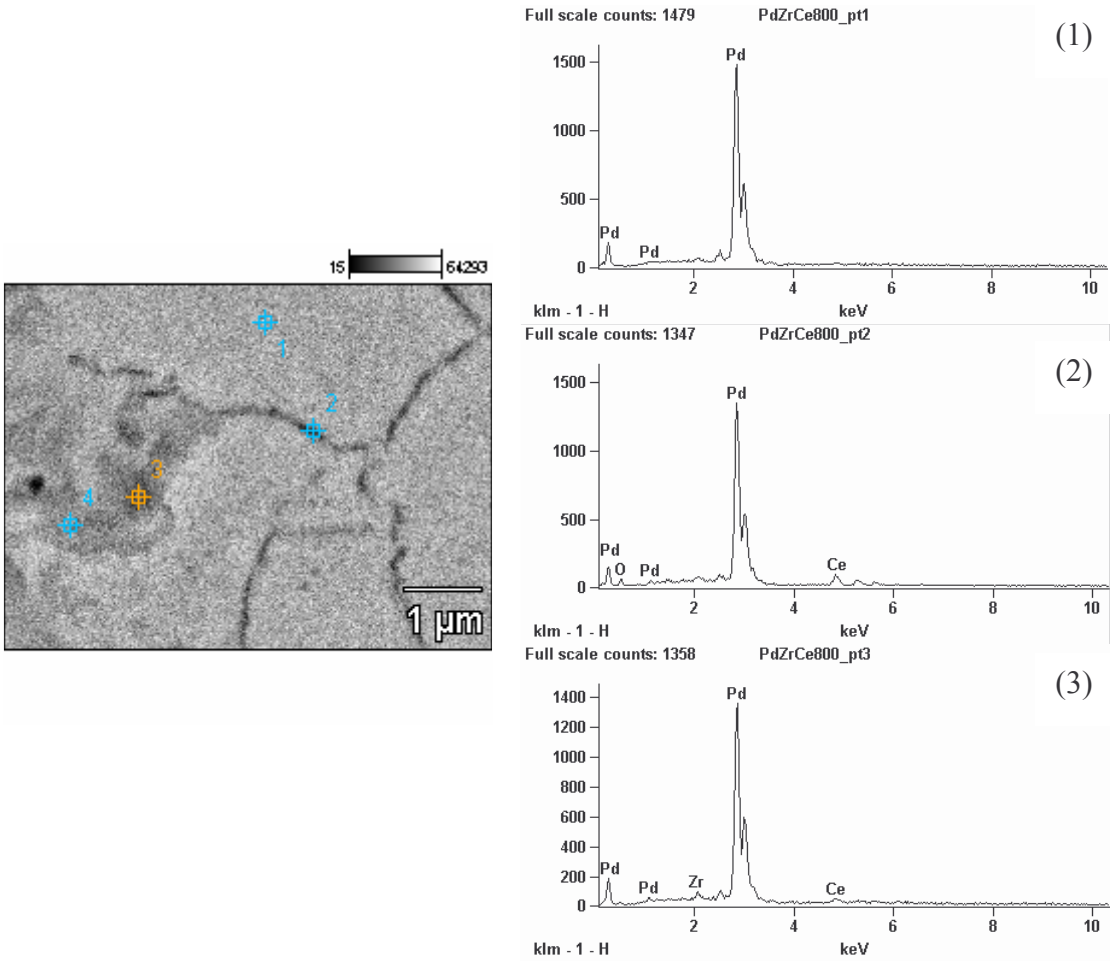


Figura 4.2.14 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Os espectros 1,2 e 3 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ 1273 K**

A figura 4.2.15 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. As imagens foram obtidas com magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. A partir das imagens mostradas na figura 4.2.15 observa-se a matriz de paládio com os contornos de grão revelados e uma precipitação junto a esses contornos. A figura 4.2.16 mostra as análises químicas por EDS obtida para diferentes pontos na amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Pela análise química pode-se observar que a matriz de paládio se encontra livre dos elementos zircônio e cério. Entretanto, quando os contornos de grão são analisados, encontra-se uma considerável quantidade desses elementos, Zr e Ce,

tal como observado anteriormente porém, em quantidades maiores daquelas observadas para a mesma liga com tratamento térmico a uma temperatura menor de 1073 K. No tratamento térmico a 1273 K a difusão dos elementos é mais rápida e portanto existe maiores concentrações desses elementos nos contornos de grão.

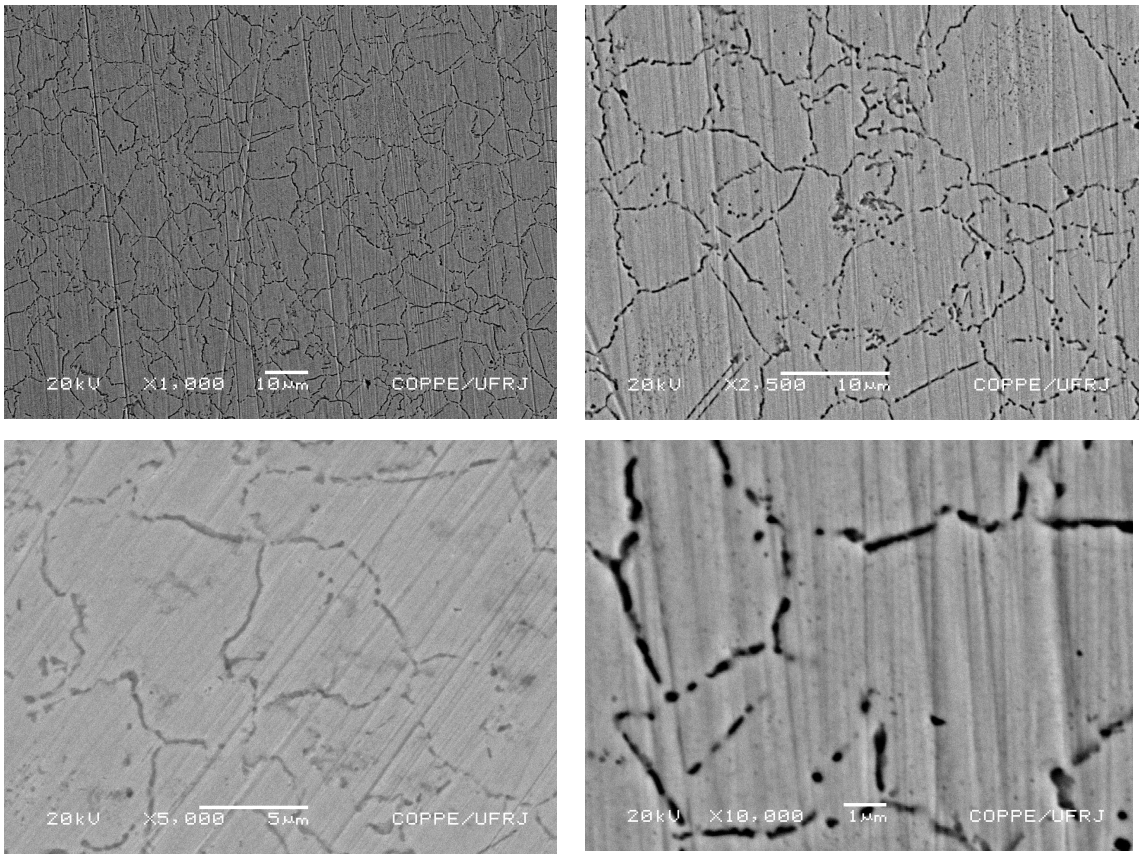


Figura 4.2.15 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

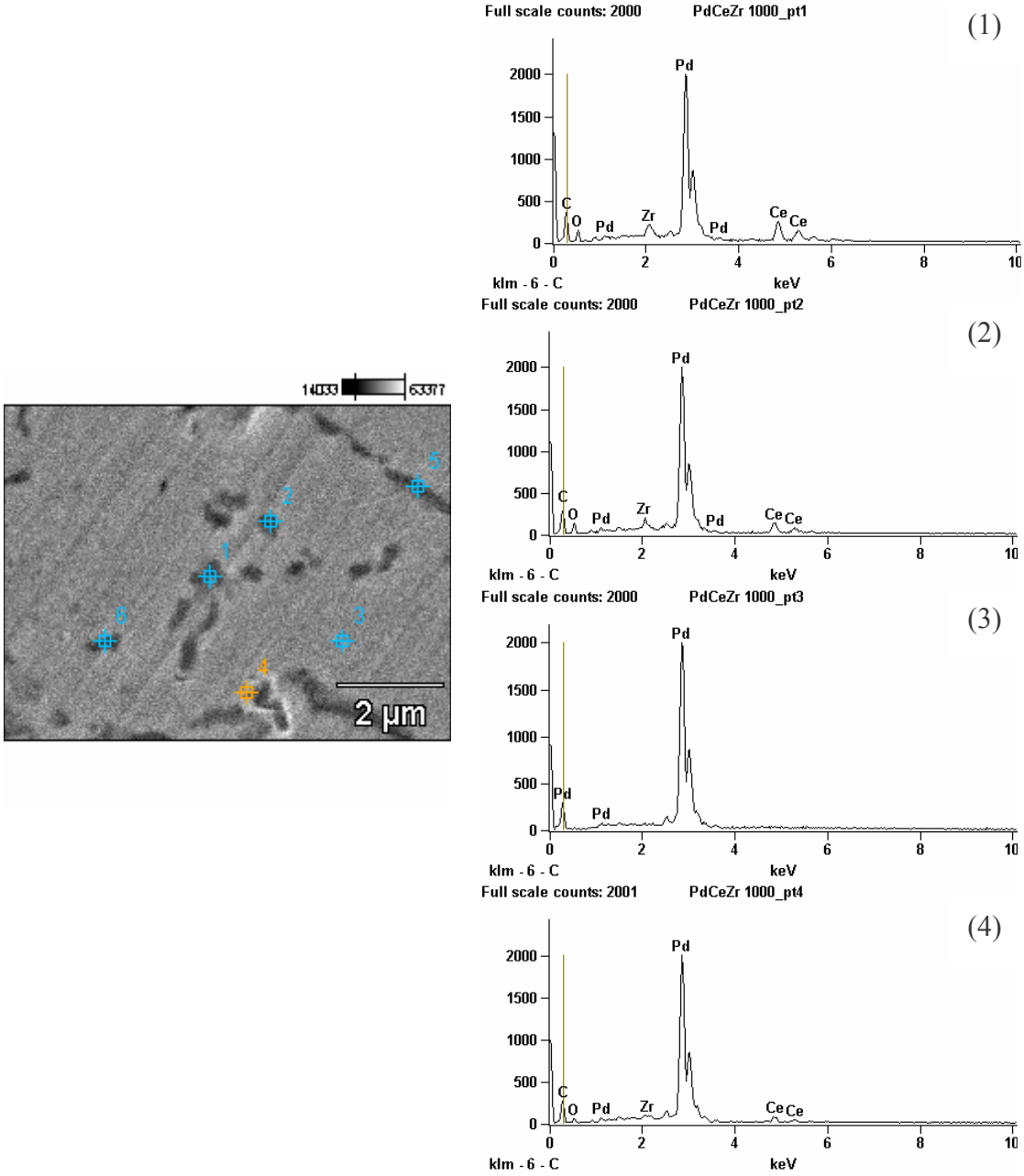


Figura 4.2.16 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Os espectros 1,2, 3 e 4 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ 1473 K**

A figura 4.2.17 mostra imagens de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. As imagens foram obtidas com magnitudes de 1000, 2500, 5000 e 10000 vezes. Através das imagens da figura 4.2.17 é possível observar uma importante precipitação bastante acentuada nos contornos de grãos do paládio, assim como foi observado para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ tratadas nas mesmas condições. A figura 4.2.18 mostra uma análise química por EDS obtida para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Pela figura 4.2.18 observa-se a matriz de paládio pura e livre dos elementos zircônio e cério. Entretanto, os precipitados, na região dos contornos de grão, têm a presença de óxigênio, zircônio e cério. Analisando um precipitado por inteiro, observa-se um gradiente de concentração dos elementos zircônio e cério na medida que se observa ao longo do precipitado, tendo algumas regiões maiores concentrações de cério ou de zircônio e vice-versa.

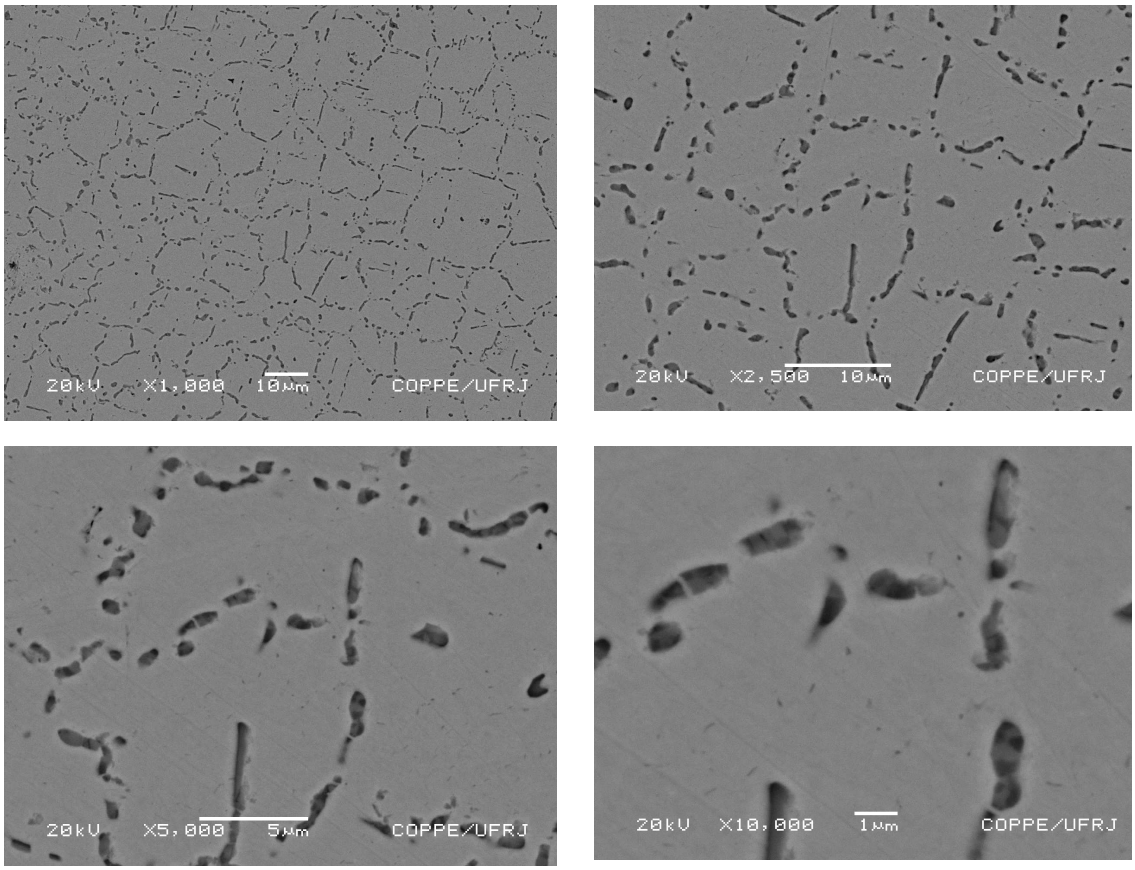


Figura 4.2.17 – Figura de MEV para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Magnitude: (a) – 1000x; (b)- 2500x; (c)- 5000x e (d)- 10000x

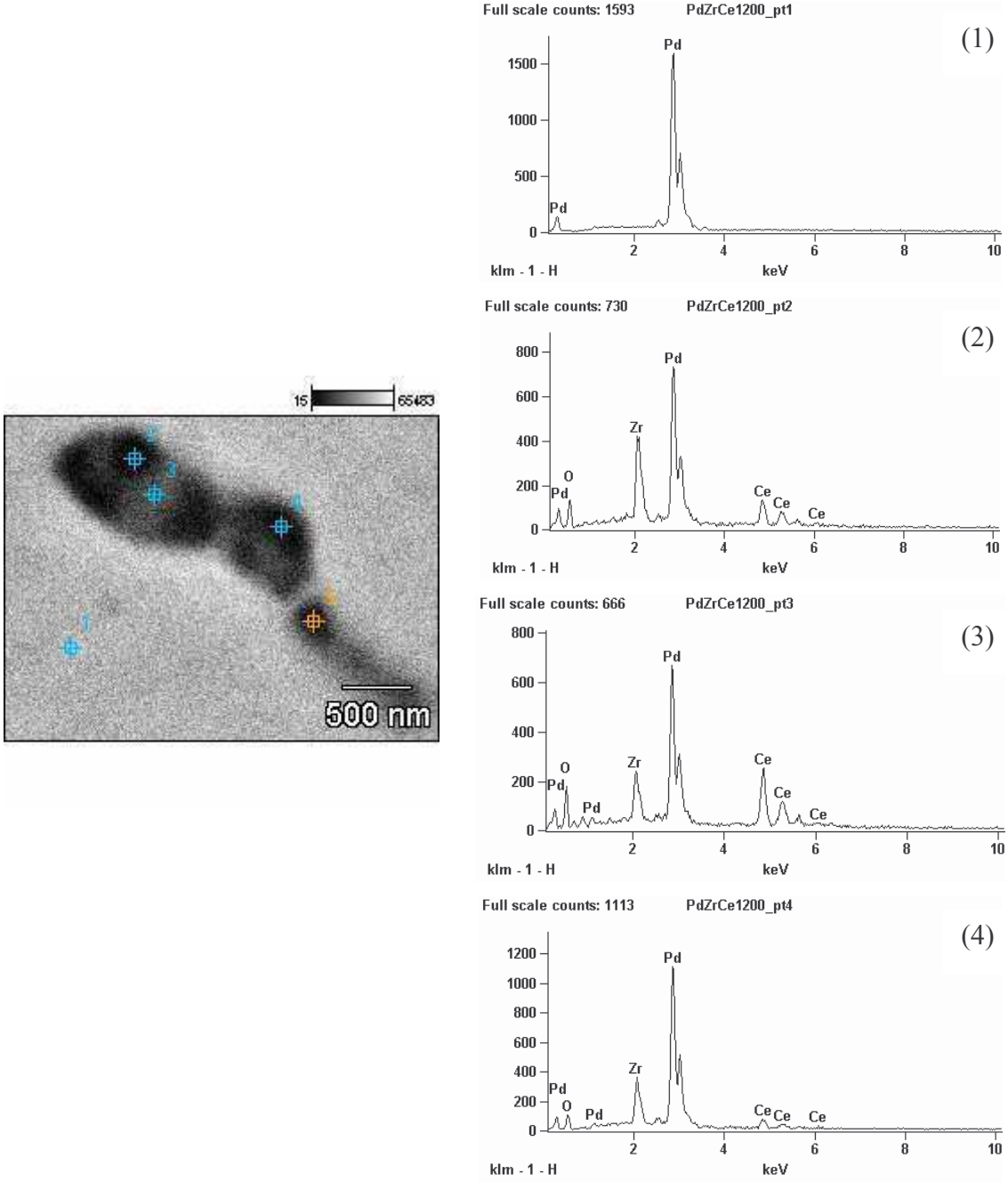


Figura 4.2.18 – Análise química da amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Os espectros 1,2, 3 e 4 a direita correspondem as respectivas posições na figura a esquerda

A partir das imagens de MEV das ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente, foi realizado uma análise quantitativa dos precipitados presentes na matriz cristalina de paládio. Para tal cálculo foi utilizado o "software" gráfico "Photoshop 7.0 + plugins". A tabela 4.2.1 a seguir mostra a fração volumétrica dos precipitados óxidos presentes nas ligas em questão oxidadas internamente a partir de diferentes tratamentos térmicos. Essa tabela foi feita para simples comparação entre as amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos, pois as amostras tratadas a temperaturas de 1073 e 1273 K apresentam precipitados nanométricos, os quais não podem ser visíveis por esta técnica.

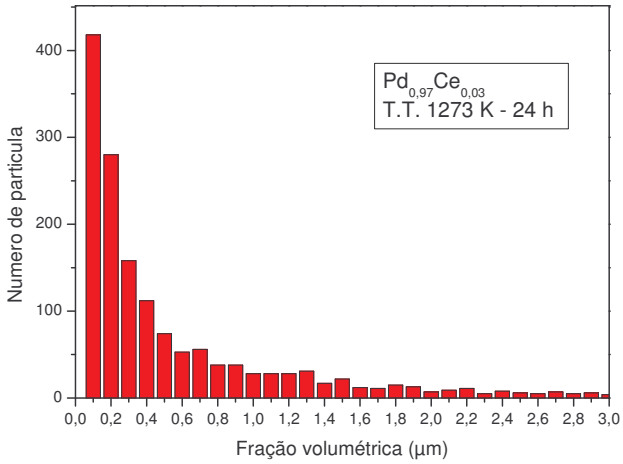
Tabela 4.2.1: Fração volumétrica dos precipitados das ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente.

Amostras	**Fração volumétrica (%)**	**Amostras**	**Fração volumétrica (%)**	**Amostras**	**Fração volumétrica (%)**
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Aumento = 1K 1073 K–24 h	*	$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Aumento = 1K 1073K–24 h	5,7	$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ Aumento = 1K 1073K–24 h	6,52
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Aumento = 1K 1273 K–24 h	11,30	$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Aumento = 1K 1273K–24 h	6,88	$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ Aumento = 1K 1273K–24 h	7,55
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Aumento = 1K 1473 K–24 h	12,11	$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Aumento = 1K 1473K–24 h	7,51	$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ Aumento = 1K 1473K–24 h	7,75

*Não pode ser determinada por essa técnica

Observa-se a partir da tabela 4.2.1 que a fração volumétrica dos precipitados aumenta com o aumento da temperatura nos tratamentos térmicos de oxidação interna. As três ligas em questão apresenta o mesmo comportamento. A liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, entretanto, apresenta um maior valor de fração volumétrica do que as outras ligas. Isso pode ser explicado pela melhor acomodação do óxido de cério, formado nessas ligas, na matriz cristalina de paládio e com isso um maior desenvolvimento desses precipitados e consequentemente um maior valor de fração volumétrica apresentada por essa liga.

A seguir será apresentado nas figuras 4.2.19, 4.2.20 e 4.2.21 uma distribuição de partículas (precipitados óxidos) em relação aos seus respectivos tamanhos médios para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente, obtidos a partir do "software" gráfico "Photoshop 7.0 + plugins".



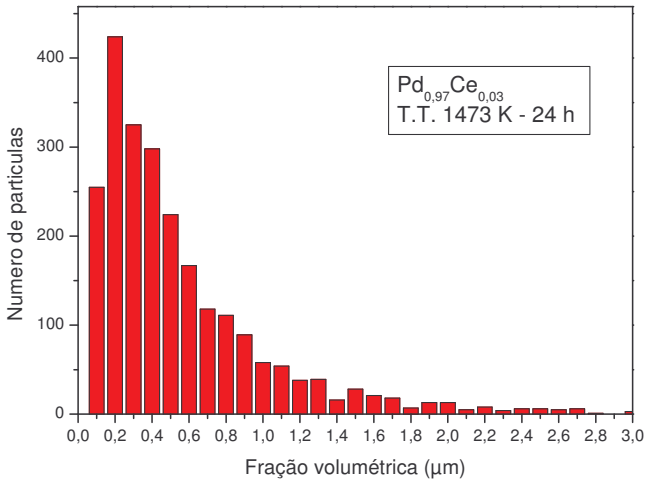
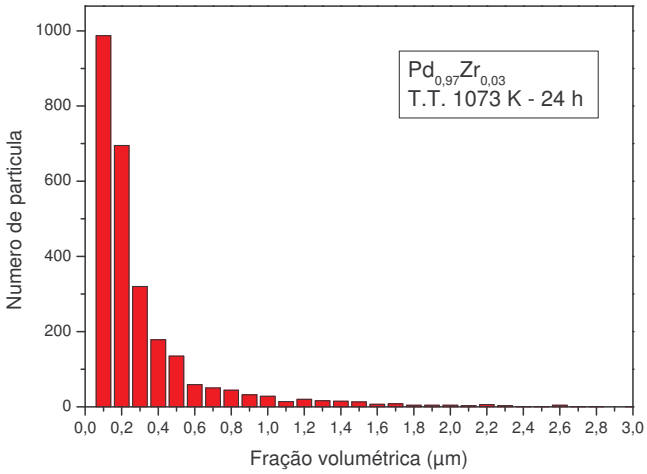
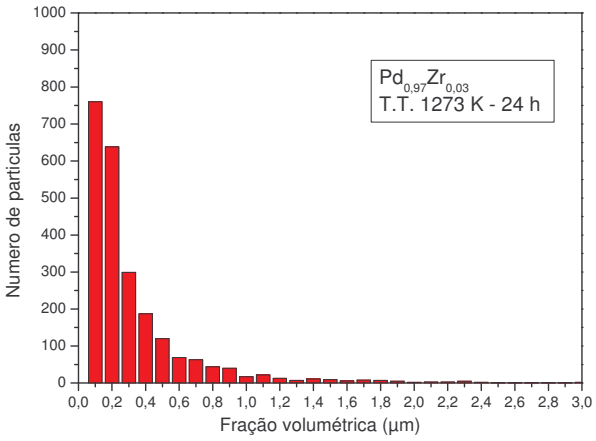


Figura 4.2.19: Distribuição de partículas da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidadas internamente

Observa-se a partir da figura 4.2.19 que a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K possui um maior número de partículas pequenas (aproximadamente 0,1 e 0,2 µm), enquanto que a amostra da mesma liga oxidada internamente a uma temperatura maior 1473 K, apresenta uma distribuição de partículas diferente. Para essa segunda amostra, há uma maior número de partículas de tamanho maior. Isso indica que para temperaturas maiores de tratamento térmico há um crescimento de partículas e a sua coalescência.

Um comportamento semelhante de crescimento de partículas para temperaturas maiores é observado para as ligas $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$, apresentado nas figuras 4.2.20 e 4.2.21.





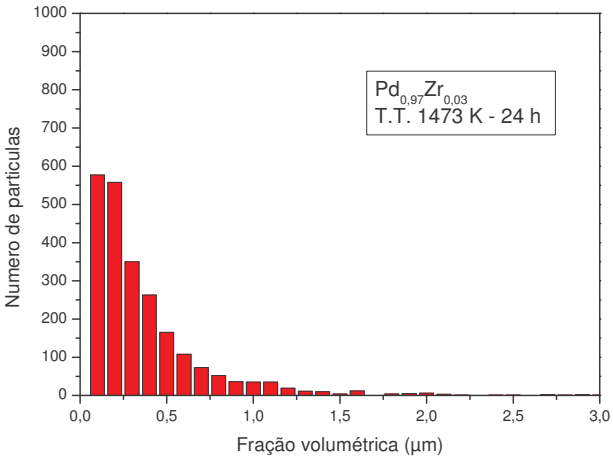


Figura 4.2.20: Distribuição de partículas da liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidadas internamente

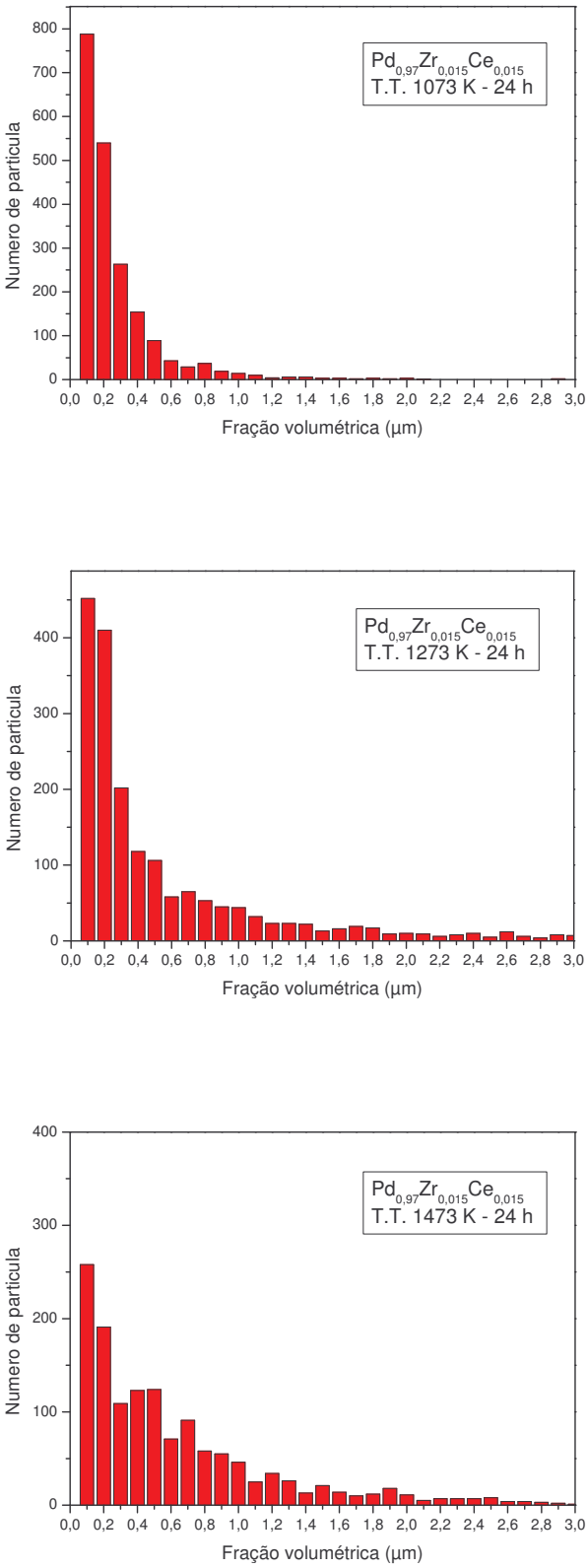


Figura 4.2.21: Distribuição de partículas da liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente

4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As figuras dessa sessão mostram as análises feitas por (MET) para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$. As amostras utilizadas foram investigadas nas condições encruada, ou seja, após laminação a frio e também oxidadas internamente em 3 diferentes condições: a 1073 K, a 1273 K e finalmente a 1473 K sendo todos os tratamentos térmicos com duração de 24 h. Serão mostradas imagens de MET de campo claro e figuras de difração de elétrons de uma área selecionada (SAEDP) referentes à essas imagens.

O objetivo deste estudo foi observar a partir dos diferentes tratamentos térmicos efetuados nas amostras descritas anteriormente, o efeito do crescimento e na forma final dos possíveis precipitados formados na matriz de paládio. Também foi observado o efeito desses precipitados na matriz de paládio em termos de arranjo cristalográfico e acomodação estrutural do precipitado na matriz. Através das figuras de difração de elétrons e análise por EDS foi possível identificar os precipitados e caracterizá-los sob o aspecto microestrutural e cristalográfico.

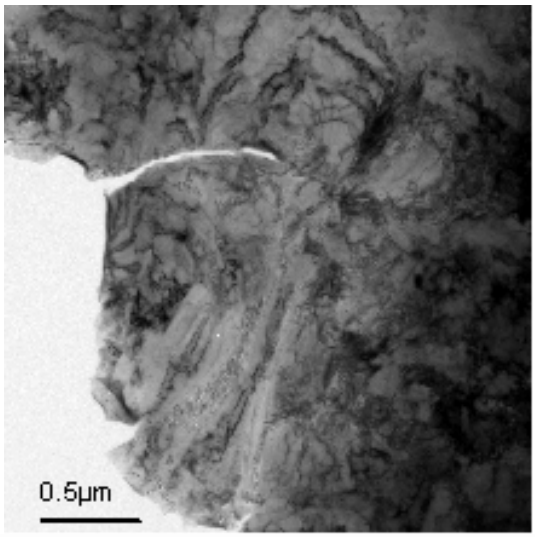
As figura 4.3.1 e 4.3.2 mostram imagens de MET, difração de elétrons e análise por EDS para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada, respectivamente.

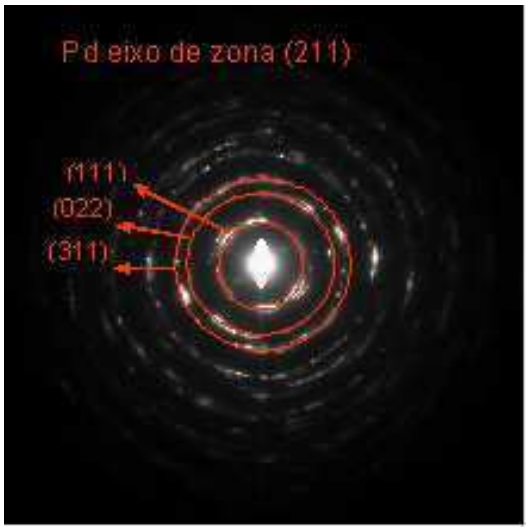
Nas figuras 4.3.1 e 4.3.2 observa-se que a matriz de paládio se encontra livre da presença de precipitados e as respectivas figuras de difração de elétrons correspondem somente à matriz de paládio. Observa-se que a figura de difração 4.3.1, referente a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada, foi o produto de diferentes orientações cristalográficas e as distâncias interplanares correspondem àquelas relacionadas com a matriz de paládio. A análise por EDS referente a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada apresentada na figura 4.3.1 mostrou a presença da matriz de paládio com uma pequena proporção de cério disperso na matriz cristalina.

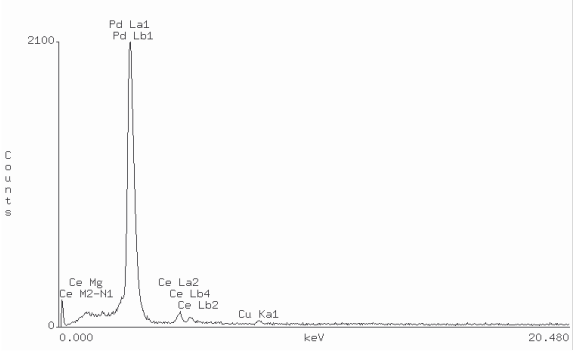
A figura de difração 4.3.2, referente a amostra de $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada, apresenta zonas de intensidade difusa, representadas pelos pontos luminosos foscos ao lado dos picos de bragg, os quais são referentes as distâncias interplanares referentes a matriz de paládio com eixo de zona [125]. Pelas análises de EDS observa-se a matriz de paládio com a presença de pequenas proporções de Zr e Ce, além da presença do cobre referente a grade de porta amostras.

Para ambas amostras, as imagens de MET mostram uma estrutura severamente distorcida, provenientes da elevada deformação plástica induzida pela

laminação a frio e que correspondem também a uma elevada densidade de discordâncias.

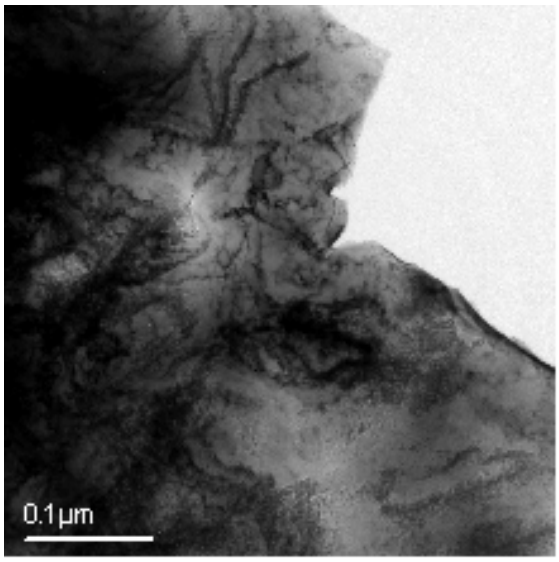


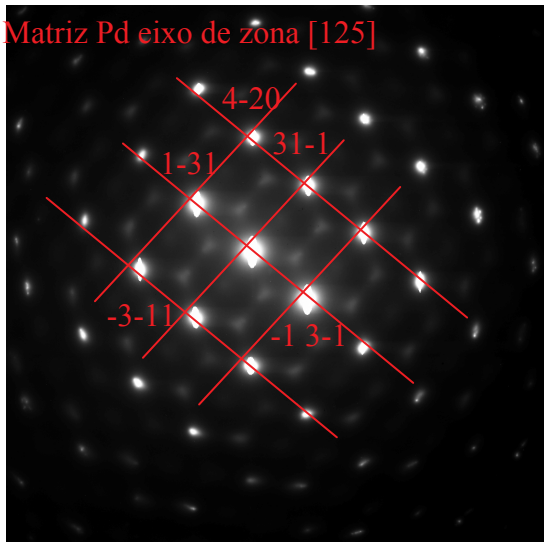


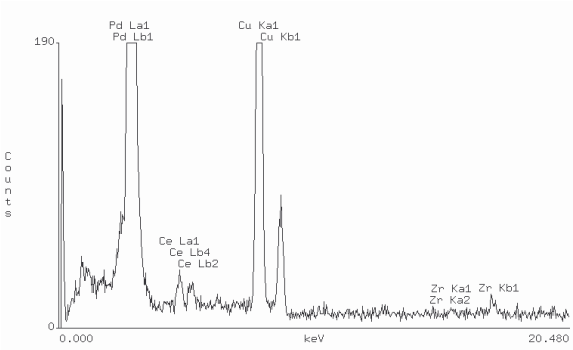


Elementos	% em peso	Fração atômica
Pd-L	95,87	96,83
Ce-L	4,11	3,17
Total	100,00	100,00

Figura 4.3.1 – Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons e análise de EDS para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada





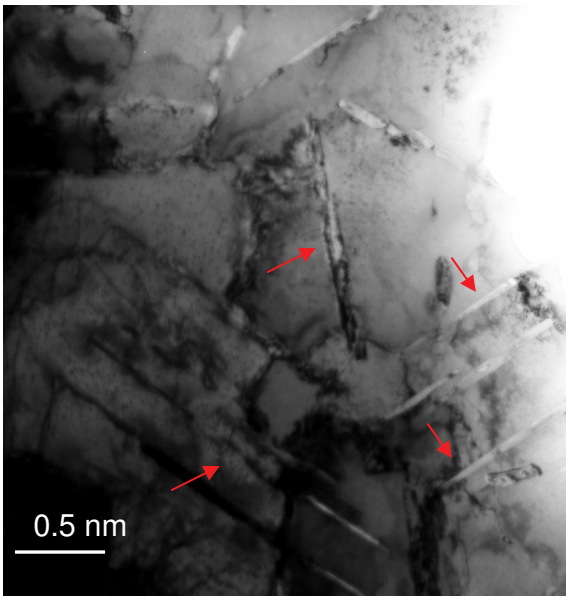


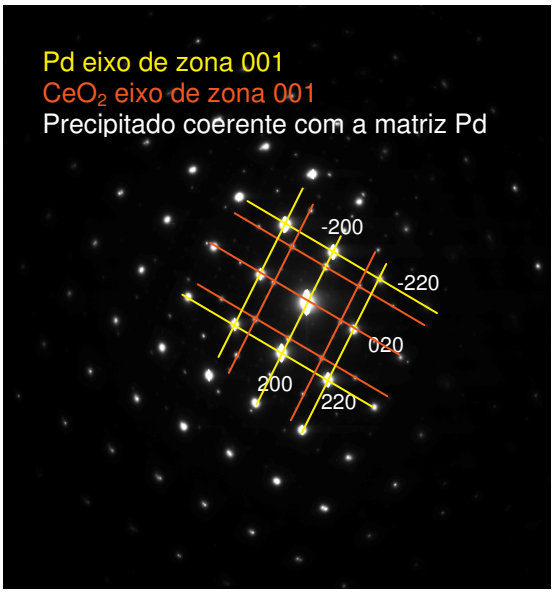
Elemento	% em peso	Fração atômica
Pd-L	94,27	95,29
Zr-k	0,78	0,91
Ce-L	4,95	3,80
Total	100,00	100,00

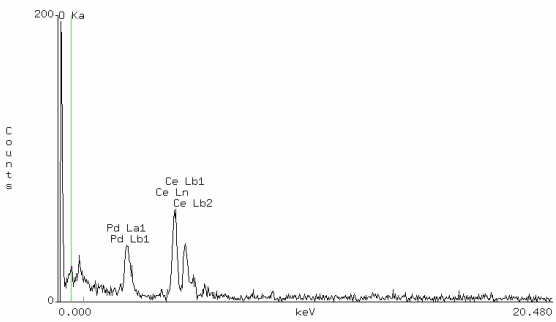
Figura 4.3.2 – Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons e análise de EDS para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente**

A figura 4.3.3 mostra imagem de MET e sua respectiva figura de difração de elétrons e análise por EDS para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se que para a amostra com o tratamento térmico de oxidação interna há a presença de precipitados de óxidos de cério em forma de agulhas dispersos na matriz de paládio. As maiores distâncias interplanares observadas na figura 4.3.3 correspondem àquelas da matriz de paládio e as menores distâncias interplanares correspondem àquelas do precipitado. Na rede recíproca as maiores distâncias interplanares correspondem às maiores distâncias na rede direta. Através da figura de difração foi possível indexar os precipitados sendo CeO_2 com parâmetro cristalino de a_0 = 5,41 Á, os quais apresentam uma relação de coerência com a matriz de paládio.







Elementos	% em peso	Fração atômica
Pd-L	27,44	33,25
Ce-L	72,56	66,75
Total	100,00	100,00

Figura 4.3.3 – Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons e análise por EDS para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1073 K por 24 h

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.3.

d medido	**d teórico CeO_2**	**hkl**
d = 2,64	d = 2,7062	200
d = 1,89	d = 1,9135	220
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,90	d = 1,9451	200
d = 1,40	d = 1,3753	220

A figura 4.3.4 mostra imagens de MET para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. As imagens mostram a precipitação de óxido de cério de formato arredondado e em forma de agulhas dispersos na matriz de paládio. Observa-se que as agulhas de óxido de cério crescem em direções preferenciais na matriz de paládio.

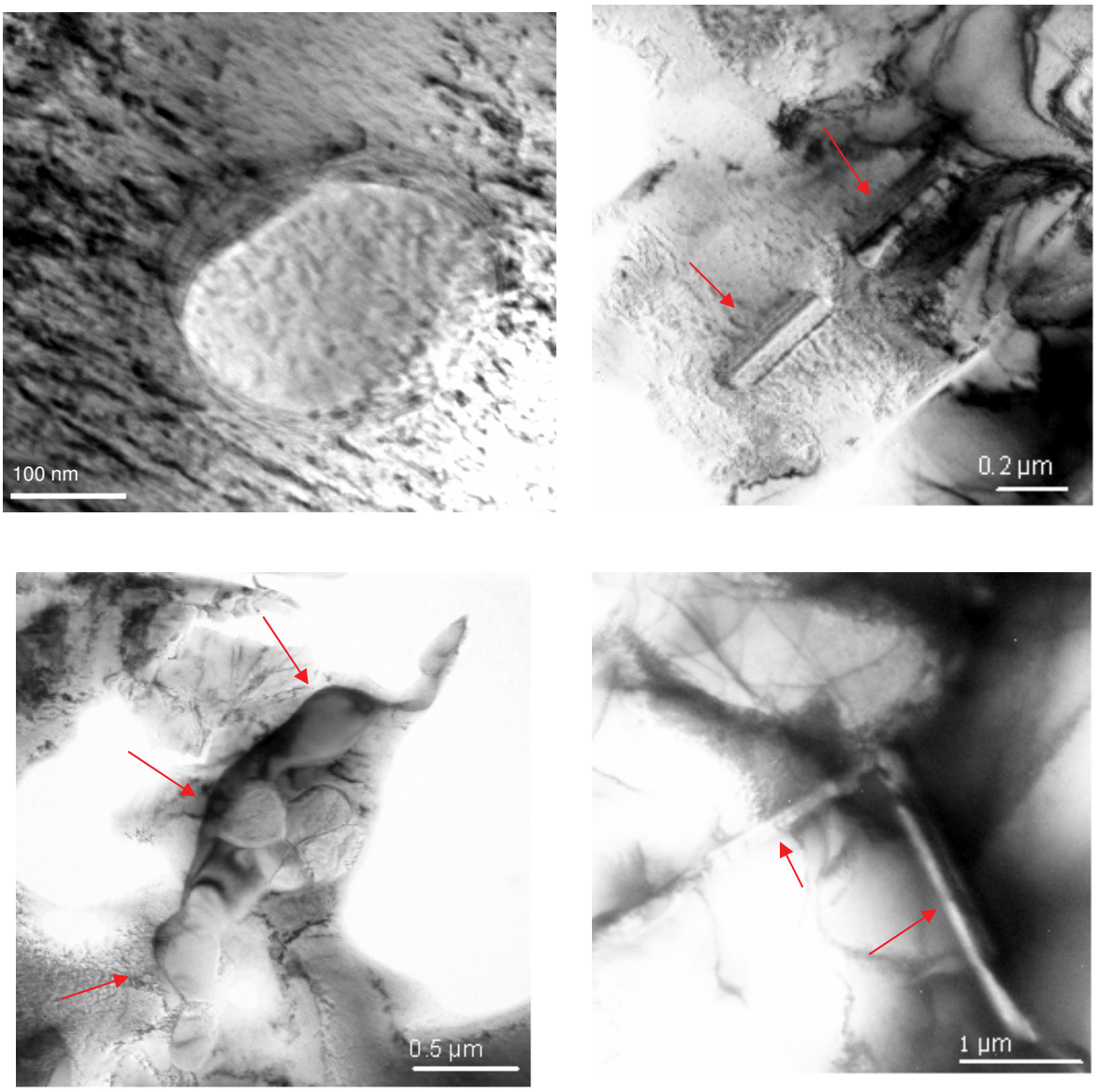
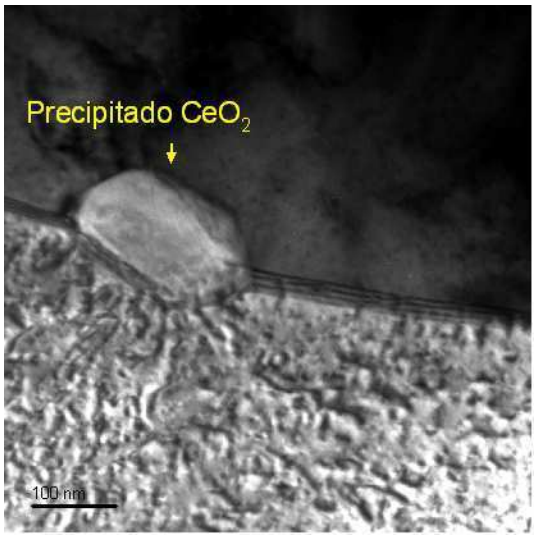


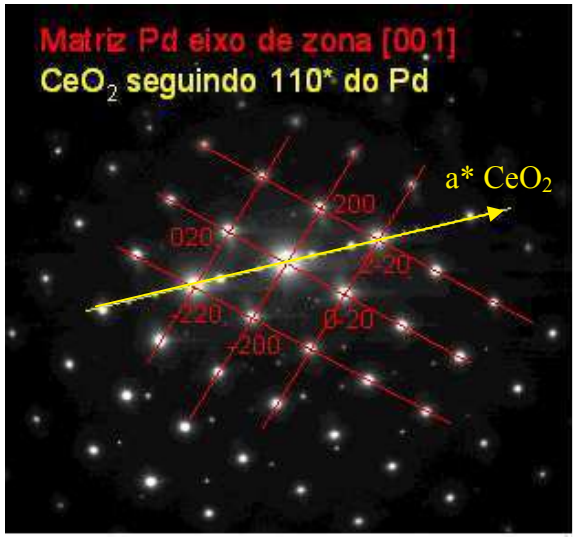
Figura 4.3.4 – Imagens de MET para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1273 K por 24 h

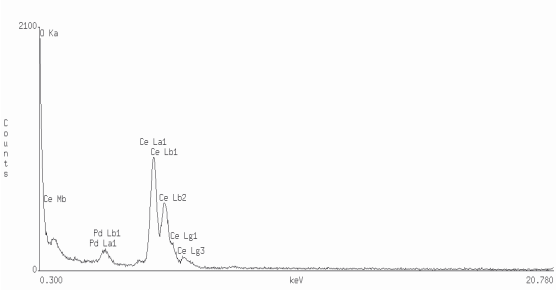
As figuras 4.3.5 e 4.3.6 apresentam imagens de MET e suas respectivas figuras de difração de elétrons para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. As imagens mostram precipitados nanométricos arredondados e maiores de

óxido de cério. Indexando a figura de difração de elétrons, o óxido de cério CeO_2 pôde ser confirmado.

A figura de difração de elétrons referente ao precipitado maior (figura 4.3.6), mostra o arranjo cristalográfico do CeO_2 deslocado em relação ao arranjo cristalográfico da matriz de paládio de um ângulo de 34°. O precipitado CeO_2 proveniente de um tratamento térmico de 1473 K por 24 h não apresenta coerência com a matriz de Pd.







Elementos	% em peso	Fração atômica
Pd-L	8,71	11,16
Ce-L	91,29	88,84
Total	100,00	100,00

Figura 4.3.5 – Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons e análise por EDS para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1473 K por 24 h

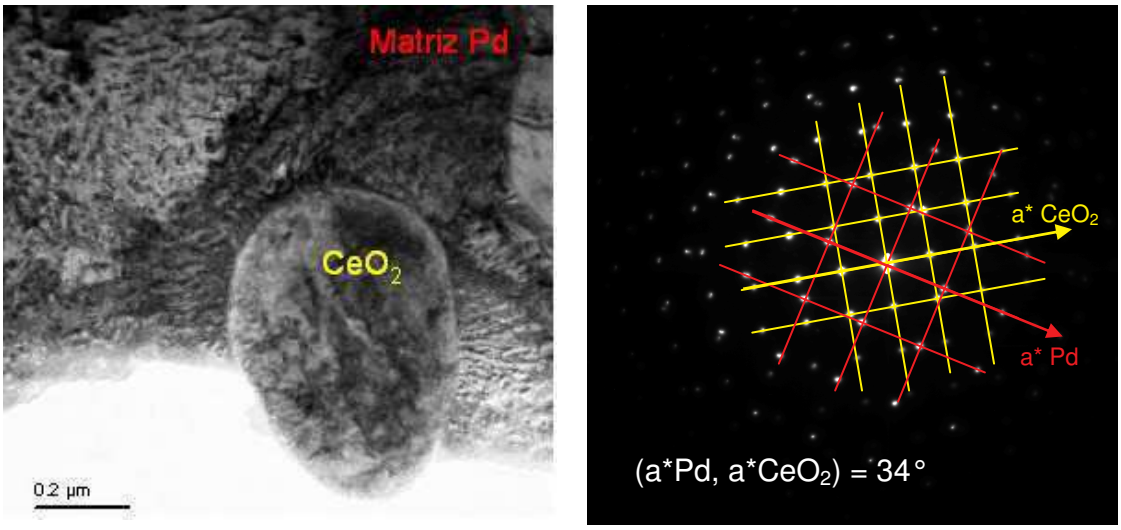


Figura 4.3.6 – Imagem de MET e respectiva figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1473 K por 24 h

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.5.

d medido	**d teórico CeO_2**	**hkl**
d = 3,83	d = 3,1248	111
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,93	d = 1,9451	200
d = 1,37	d = 1,3753	220

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.6.

d medido	**d teórico CeO_2**	**hkl**
d = 2,66	d = 2,7062	200
d = 1,90	d = 1,9135	220
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,90	d = 1,9451	200
d = 1,33	d = 1,3753	220

A figura 4.3.7 apresenta imagens de MET e sua respectiva figura de difração de elétrons para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. A figura

de difração de elétrons identifica o precipitado óxido de cério sendo CeO_2, de estrutura cúbica CFC com parâmetro de rede a_0 = 5,41 Å, apresentando um eixo de zona [211]. Pode-se observar a partir das imagens de MET que os precipitados de óxido de cério crescem de forma acicular e em direções preferenciais.

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.7.

d medido	**d teórico CeO_2**	**hkl**
d = 3,0416	d = 3,1248	111
d = 1,8715	d = 1,9135	220
d = 1,6355	d =1,6319	311

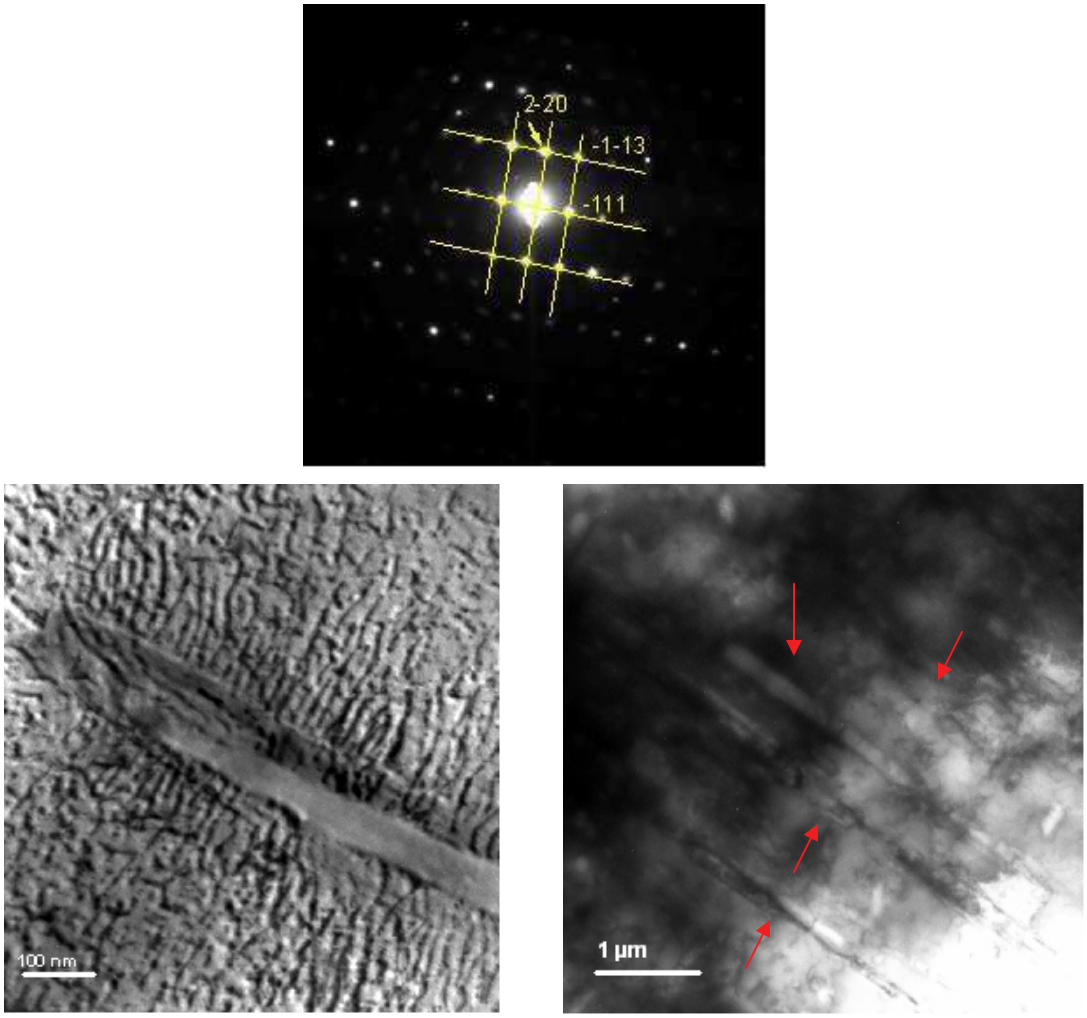


Figura 4.3.7 – Imagem de MET e respectiva figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1473 K por 24 h

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente**

A figura 4.3.8 mostra imagens de MET para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente por 24 h a 1073 K. Observa-se, através da figura 4.3.8 que o óxido de zircônio se precipita nos contornos de grãos e seu tamanho é nanométrico. Através da figura de difração de elétrons feita na região do precipitado, o óxido de zircônio pôde ser indexado como $ZrO_{1,87}$, com uma estrutura cristalina cúbica CFC e parâmetro de rede a = 5,15 Å. Pode-se verificar também através da difração de elétrons que o precipitado de óxido de zircônio é coerente com a matriz de paládio.

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.8.

d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,51	d = 2,5761	200
d = 1,80	d = 1,8216	220

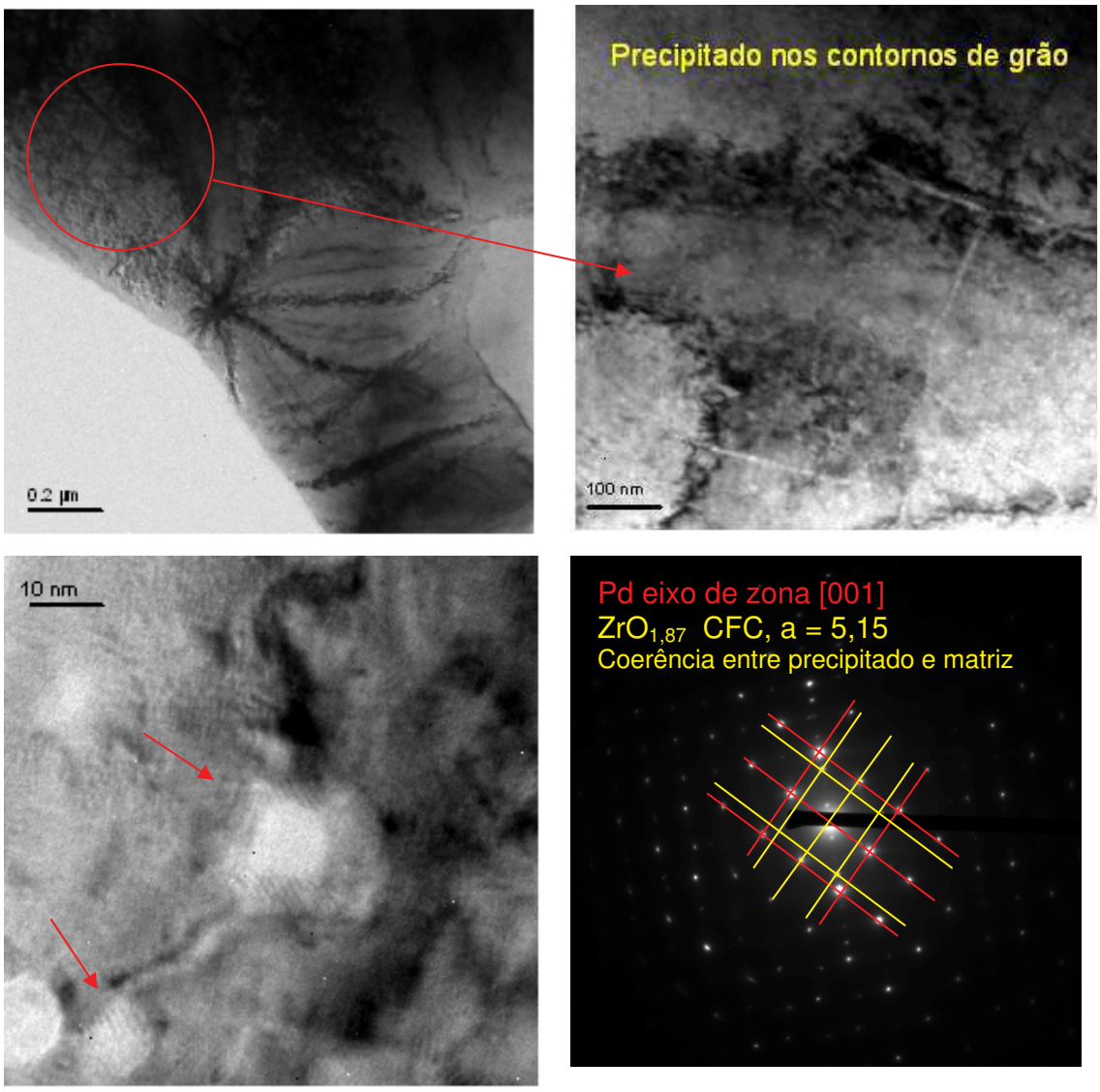


Figura 4.3.8 – Imagens de MET e figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1073 K por 24 h

As figuras 4.3.9 e 4.3.10, referente a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1073 K por 24 h, foram obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). A partir das figuras 4.3.9 e 4.3.10 observa-se a precipitação de óxido de zircônio sendo $ZrO_{1,87}$ cúbico simples de parâmetro cristalino a = 5,15 Å e ZrO_2, monoclínico de parâmetro cristalino é a = 5,14 Å, b = 5,21 Å e c = 5,31 Å. Na figura 4.3.9 observamos um precipitado de forma quadrada o qual de acordo com a imagem de alta resolução e difração de elétrons se apresenta coerente com a matriz de paládio. Na figura 4.3.10 é possível observar as distâncias interplanares da matriz e do precipitado de óxido de zircônio, provando mais uma vez que o precipitado é o ZrO_2 o qual apresenta uma coerência com a matriz de paládio. A distância d_{111} do ZrO_2 é

2,97 Å a qual corresponde a distância x_1 = 3,16 Å encontrado na imagem. A distância $d_{02\text{-}2}$ do ZrO_2 é 1,7 Å, entretanto é encontrado a distância correspondente a este plano sendo de x_2 = 3,7 Å . Considerando que a resolução do microscópio é de 1,8 Å, pode-se concluir que o valor de 1,7 Å é muito pequeno e torna-se impossível a sua resolução com esse microscópio. O que é então observado seria a superposição de dois planos e definindo a distância interplanar a soma de duas distâncias reais apresentadas pelo precipitado.

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.9.

d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,86	d = 2,9746	111
d = 1,77	d = 1,8216	220
d = 1,52	d =1,5534	311

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.10.

d medido	**d teórico ZrO_2**	**hkl**
d = 2,1769	d = 2,1798	$\bar{1}21$
d = 2,8638	d = 2,8394	111
d = 2,8352	d =2,8394	111
d = 3,4186	d = 3,6366	110

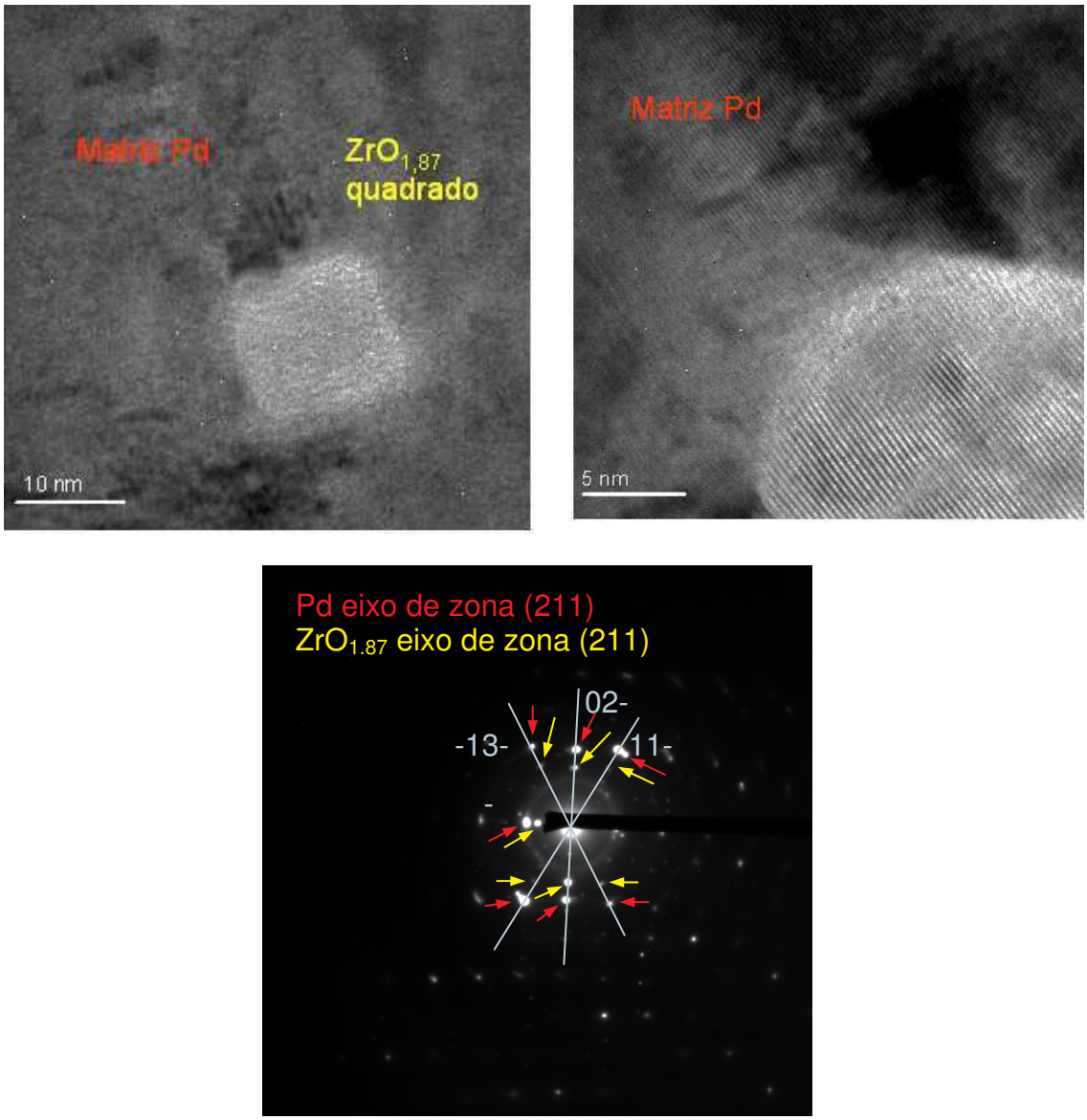


Figura 4.3.9 – Imagens de HRTEM e figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1073 K por 24 h

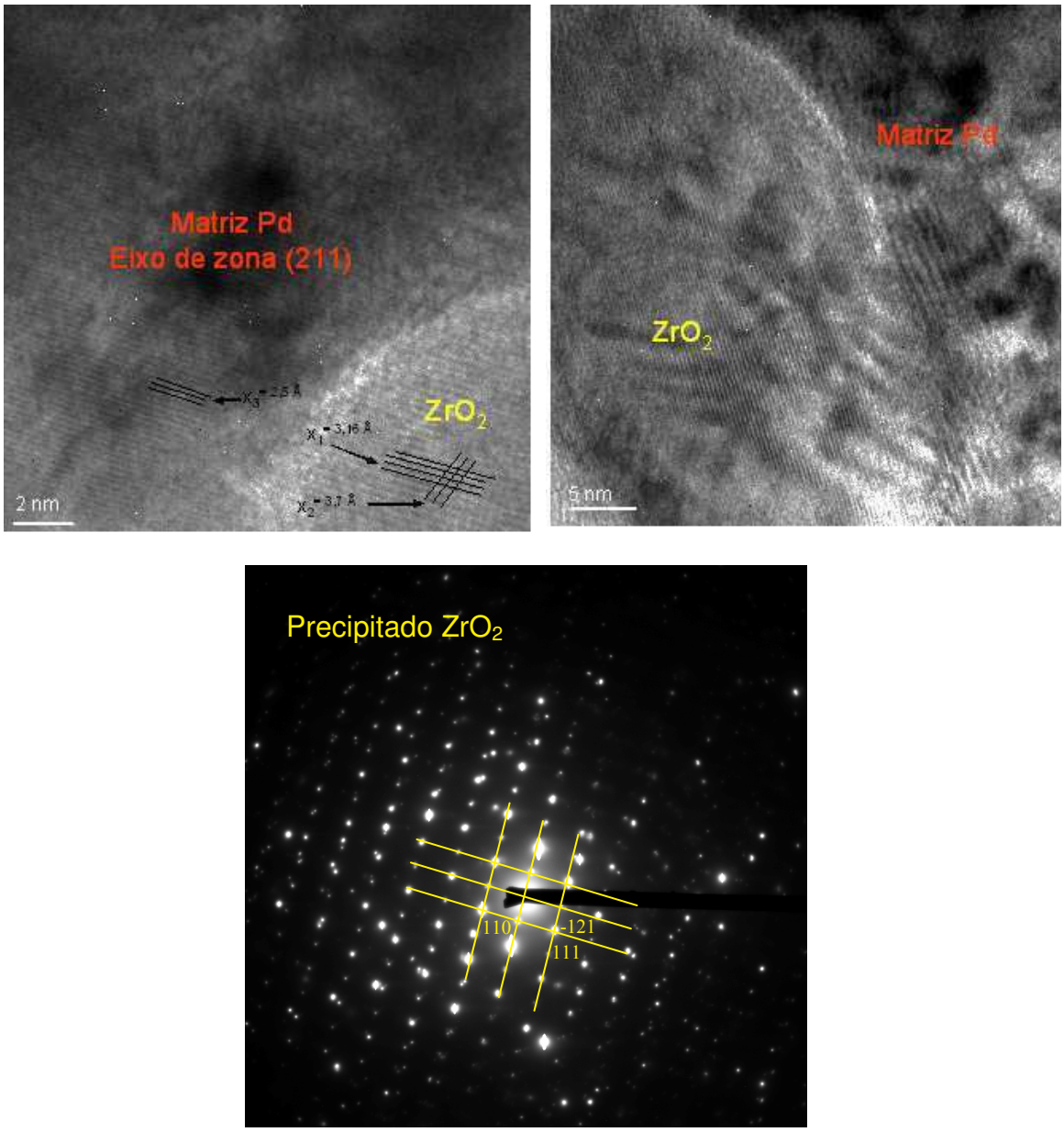
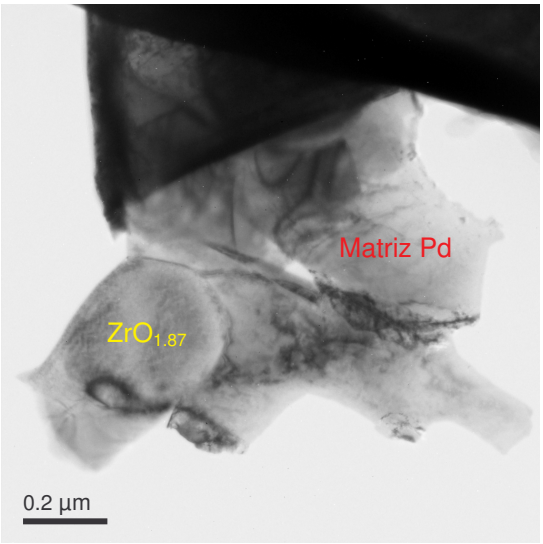
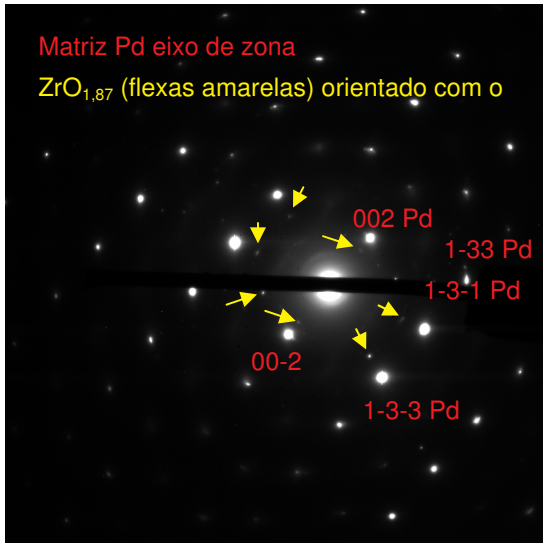


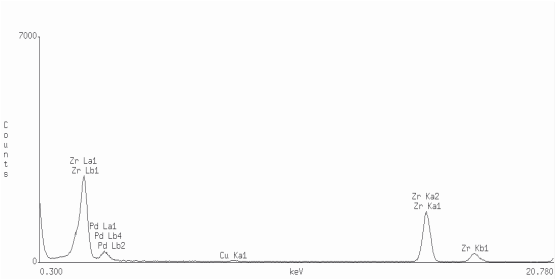
Figura 4.3.10 – Imagens de HRTEM e figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento de oxidação interna a 1073 K por 24 h

A figura 4.3.11 mostra uma imagem de MET para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente por 24 h a 1273 K. Observa-se através da figura 4.3.11, a presença do precipitado de óxido de zircônio na matriz de paládio. Através das análises químicas obtidas por EDS, observa-se que a região da matriz apresenta 98% de Pd, enquanto a

região do precipitado de óxido de zircônio, apresenta 94% de zircônio, 6% de Pd (provavelmente do reflexo da matriz de Pd que se encontra sob o precipitado) e a presença de oxigênio. Pela difração de elétrons, pôde-se identificar o precipitado de óxido de zircônio como $ZrO_{1,87}$ orientado com a matriz de paládio.

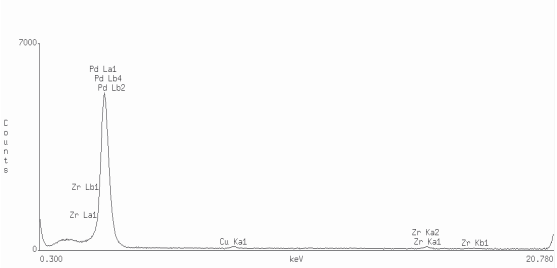






Elementos	% em peso	Fração atômica
Pd-L	10,46	9,10
Zr-k	89,54	90,90
Total	100,00	100,00

Precipitado



Elementos	% em peso	Fração atômica
Pd-L	97,87	97,52
Zr-k	2,11	2,48
Total	100,00	100,00

Matriz

Figura 4.3.11 - Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons e análise química por EDS para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1273 K por 24h

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.11.

d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,60	d = 2,5761	200
d = 1,85	d = 1,8216	220
d = 1,55	d =1,5534	311

d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d =1,91	d = 1,9451	200
d = 1,16	d = 1,1729	311
d = 0,89	d =0,8925	331

A figura 4.3.12 mostra imagem de MET e respectiva figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente por 24 h a 1273 K. A partir da amostra de MET pode-se observar que os precipitados também crescem de forma acicular na matriz de paládio. Na figura de difração de elétrons é possível indexar o óxido de zircônio como ZrO_2 monoclínico.

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.12.

d medido	**d teórico ZrO_2**	**hkl**
d = 2,16	d = 2,1798	$\bar{1}21$
d = 2,83	d =2,8394	111
d = 3,67	d = 3,6366	110

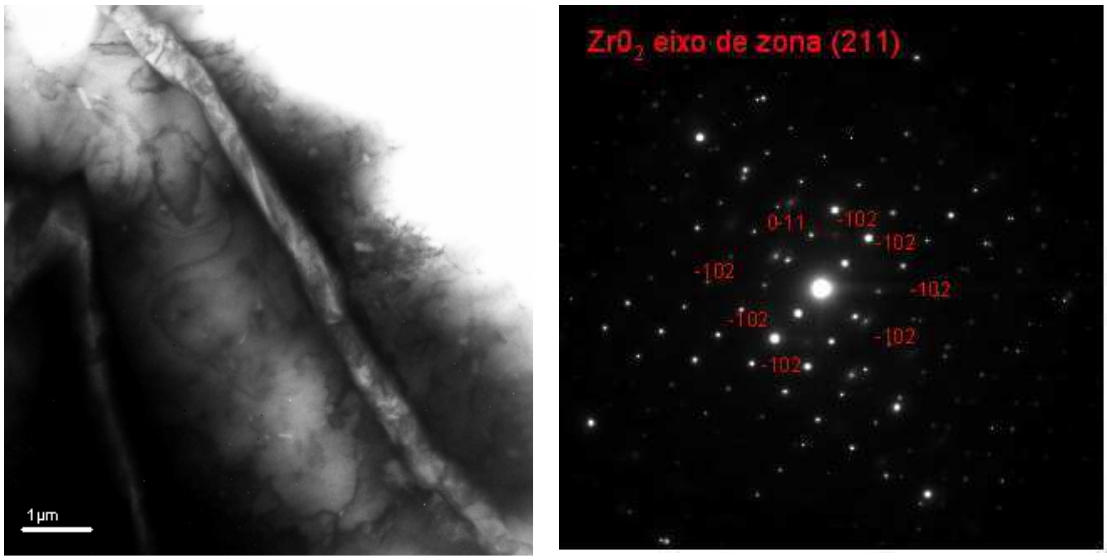


Figura 4.3.12 - Imagem de MET e respectiva figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1273 K por 24h

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente**

A figura 4.3.13 mostra uma imagem de MET e referente figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se através da imagem de TEM, que os precipitados se apresentam em forma de agulhas. Através das figuras de difração de elétrons, pode-se identificar o precipitado sendo óxido de zircônio, porém com duas variações estruturais. Na primeira figura de difração de elétrons mostra o precipitado sendo $ZrO_{1,87}$ com o eixo de zona (100) igual ao da matriz de Pd, entretanto, o a*$ZrO_{1,87}$ apresenta um ângulo de 45° com o a*Pd. Na segunda figura de difração de elétrons, a matriz de Pd apresenta-se distorcida em cristalitos representados por círculos. Observa-se também nessa mesma figura, a presença de dois óxidos de zircônio $ZrO_{1,87}$ e ZrO_2, os quais se relacionam com a matriz policristalina do Pd.

A figura 4.3.14 mostra imagem de MET com uma análise por EDS ao longo de um precipitado para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1273 K por 24h. Observa-se através da imagem de MET que o precipitado se apresenta de forma distorcida na matriz de paládio. Através das análises feitas por EDS, revelou-se que o precipitado apresenta variações químicas ao longo do seu comprimento. Qualitativamente pode-se mostrar que a concentração do Zr é maior nas extremidades do precipitado e menor no seu interior, onde a concentração de Ce é maior. A matriz de Pd não apresentou nenhum traço da presença de Zr ou de Ce, sugerindo que toda a quantidade de elementos solutos migraram para os precipitados.

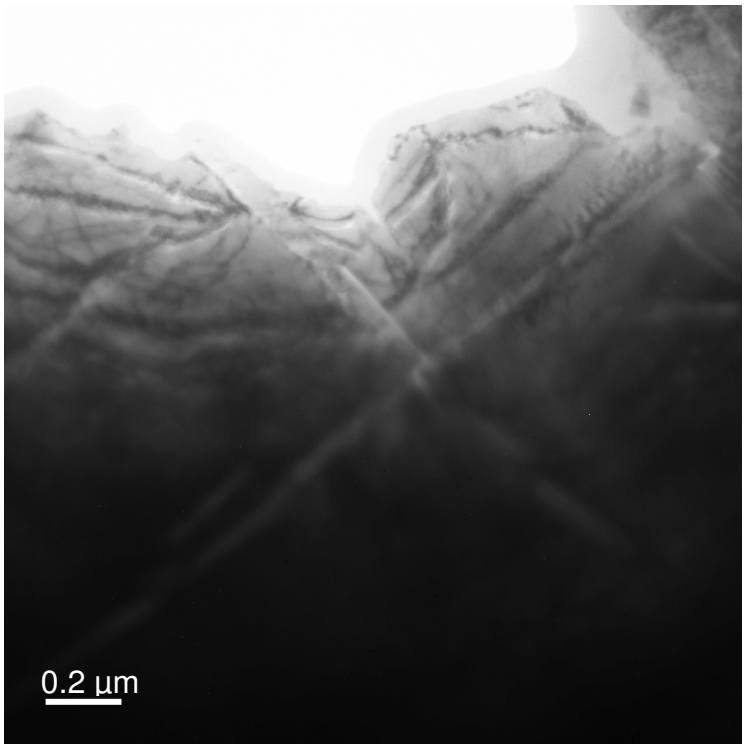
A figura 4.3.15 mostra figuras de difração de elétrons referente ao precipitado da figura 4.3.14. Através da figura 4.3.15, para uma mesma direção [001] de eixo de zona da matriz de paládio porém em regiões diferentes ao longo do precipitado, observa-se a presença de duas estruturas diferentes, óxido de zircônio $ZrO_{1,87}$ e óxido de cério CeO_2. Isso indica que o precipitado formado apresenta uma variação de estrutura ao seu longo, a qual está relacionada com a decorrente variação da composição química. Observa-se que ambos os óxidos se apresentam orientados paralelamente com a matriz de Pd, indicando uma coerência entre os precipitados e a matriz de Pd. O (11-1)* CeO_2 é paralelo ao (311)* Pd.

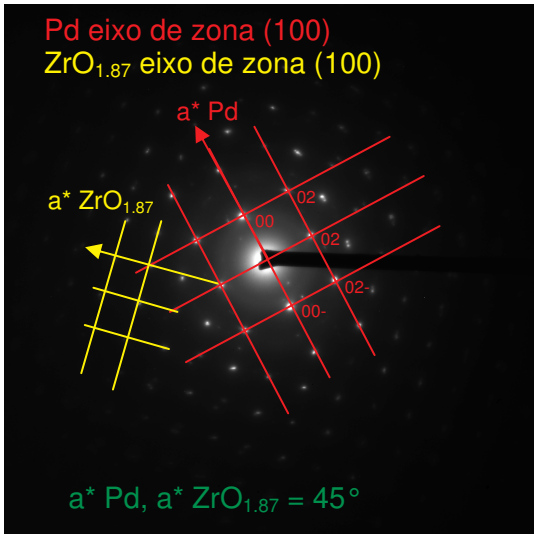
Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.13 (a).

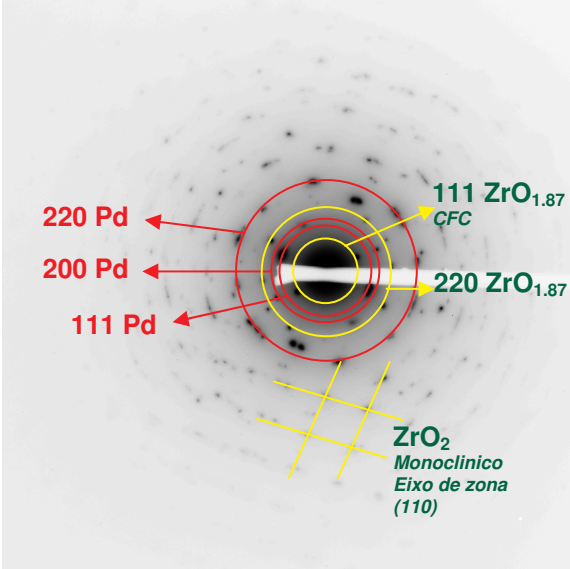
d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,68	d = 2,5761	200
d = 1,83	d = 1,8216	220
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,90	d = 1,9451	200
d = 1,34	d = 1,3753	220

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.13 (b).

d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 3,05	d = 2,9743	111
d = 1,83	d = 1,8216	220
d medido	**d teórico ZrO_2**	**hkl**
d = 3,20	d = 3,1631	111
d = 1,64	d = 2,6215	200
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 2,27	d = 2,2458	111
d = 1,40	d = 1,3753	220







(a) (b)

Figura 4.3.13 - Imagem de MET, respectiva figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1073 K por 24h

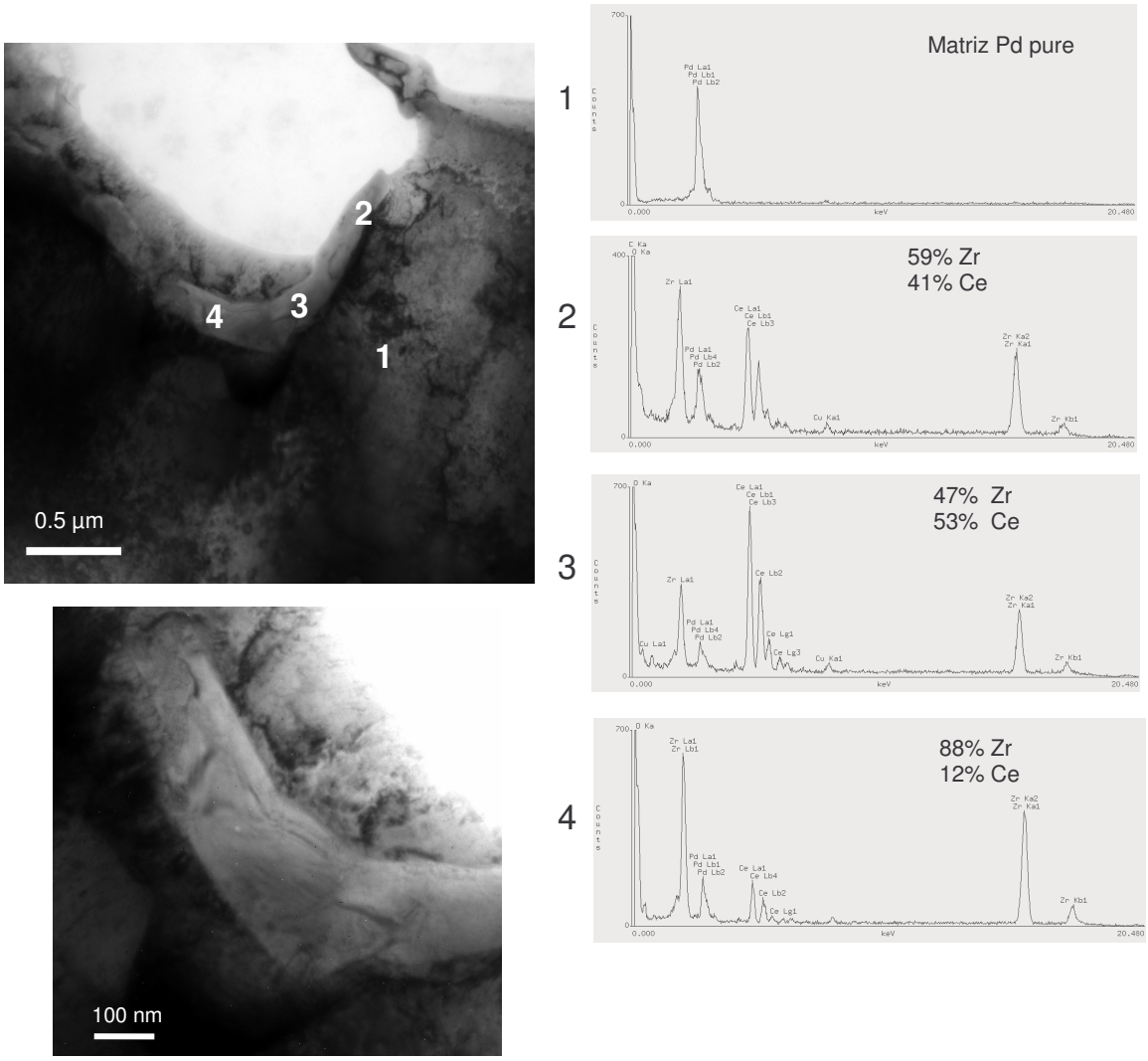
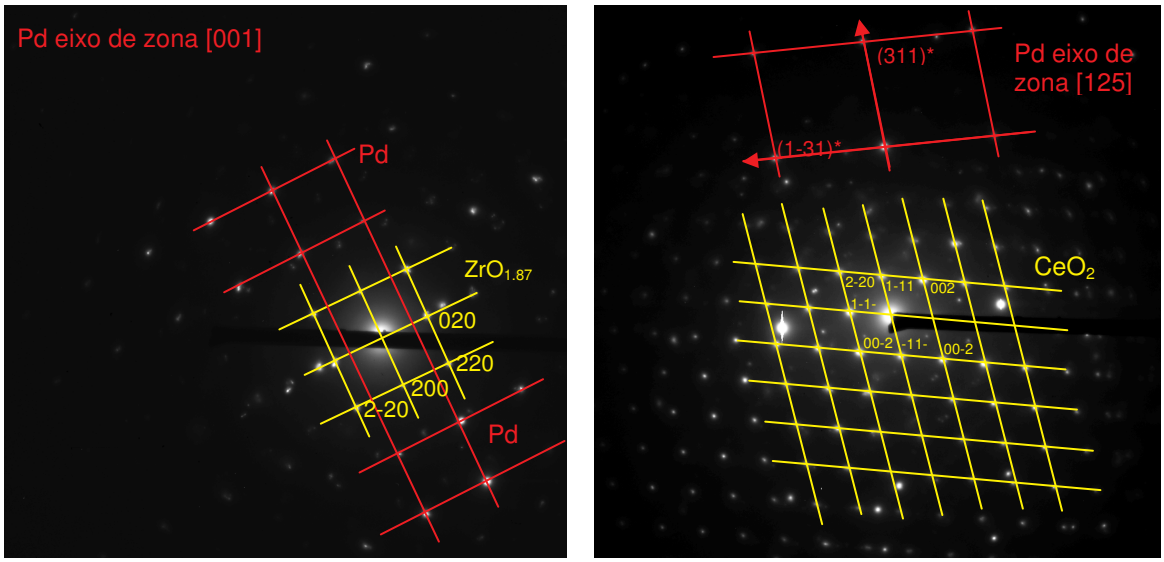


Figura 4.3.14 - Imagem de MET com uma análise por EDS ao longo de um precipitado para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1273 K por 24h



(a) (b)

Figura 4.3.15 - Figuras de difração de elétrons ao longo do precipitado da figura 4.3.14 para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1273 K por 24h

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.15 (a).

d medido	**d teórico $ZrO_{1,87}$**	**hkl**
d = 2,63	d = 2,5761	200
d = 1,80	d = 1,8216	220
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,94	d = 1,9451	200
d = 1,33	d = 1,3753	220

Medidas experimentais da distância interplanar observadas na figura de difração de elétrons 4.3.15 (b).

d medido	**d teórico CeO_2**	**hkl**
d = 3,12	d = 3,1248	111
d = 2,66	d = 2,7062	200
d medido	**d teórico Pd**	**hkl**
d = 1,18	d = 1,1729	311
d = 0,88	d = 0,8925	331

A figura 4.3.16 mostra uma imagem de MET, difração de elétrons e análise química por EDS de um precipitado presente na amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ após tratamento térmico de oxidação interna a 1473 K por 24h. A figura de difração de elétrons revelou que o precipitado é um óxido de zircônio $ZrO_{1,87}$ cúbico. Entretanto a análise química feita em diferentes regiões do precipitado revelou diferentes gradientes de concentração para os elementos Ce e Zr. Na região à direita do precipitado apresentou uma maior quantidade de Zr, o qual diminui quando se aproxima da região oposta a qual foi analisada. O mesmo acontece para o Ce, o qual se apresenta em maior quantidade na região direita do precipitado. Na região central do precipitado, se observa uma média de 50% entre os dois elementos, Zr e Ce.

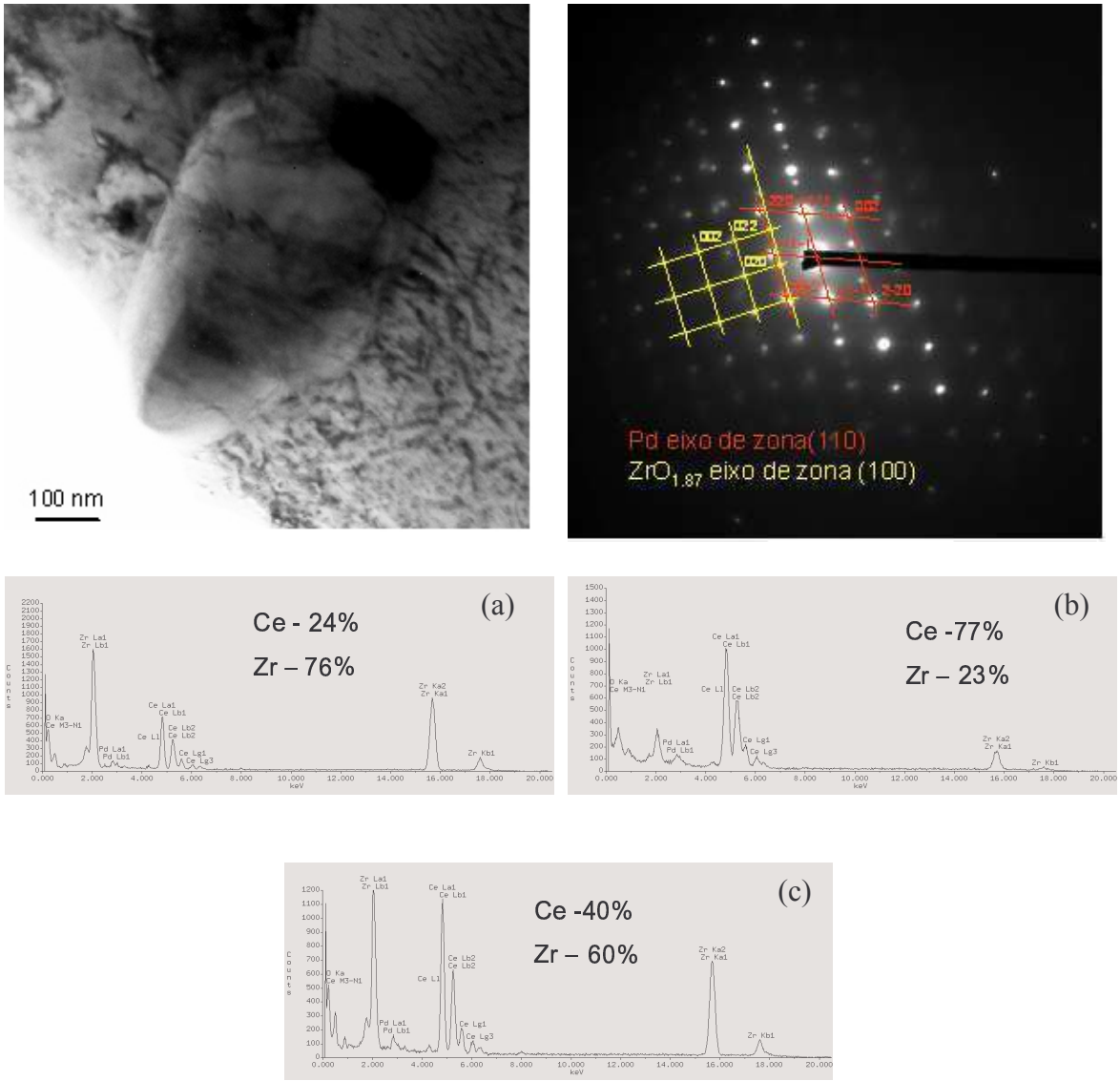


Figura 4.3.16 - Imagem de MET, figura de difração de elétrons e análise por EDS em diferentes regiões de um precipitado para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ com tratamento térmico de oxidação interna a 1473 K por 24h. (a) esquerda do precipitado; (b) direita do precipitado e (c) meio do precipitado.

4.4 – Curvas de Permeação de Hidrogênio

Foram realizados testes de permeação de hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$, nas condições encruada, ou seja após laminação a frio, tratada termicamente a vácuo a 1273 K por 24 h e oxidada internamente em 3 diferentes condições: a 1073 K, a 1273 K e finalmente a 1473 K sendo todos elas com duração de 24 h. Durante os testes de permeação de hidrogênio foram aplicados carregamentos e descarregamentos suscessivos de hidrogênio. Os carregamentos catódicos de geração de hidrogênio aplicados em cada amostra obtiveram valores de densidade de corrente iguais a 20 e 100 $mA.m^{-2}$.

A curva de permeação de hidrogênio original e característica para cada amostra é apresentada na figura 4.4.1 a seguir. Observa na figura 4.4.1 que a curva apresenta três permeações suscessivas de hidrogênio sendo a primeira e a segunda utilizando uma corrente catódica de 1 mA e a terceira de 5 mA.

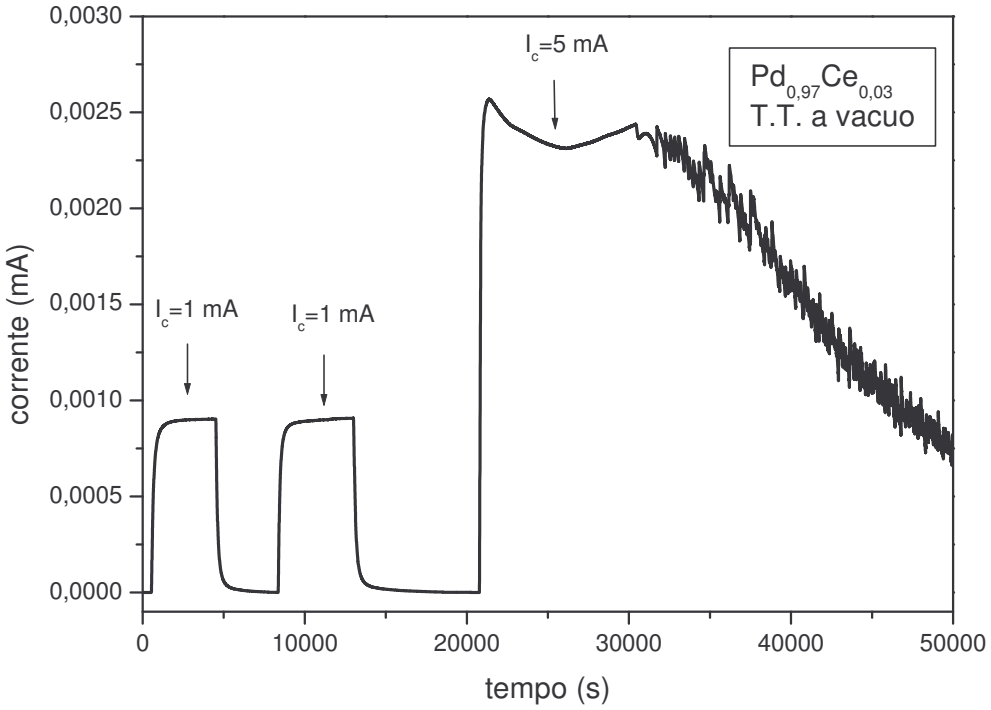


Figura 4.4.1 – Curva original de permeação de hidrogênio, absorção e dessorção em diferentes carregamentos catódicos, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ tratada termicamente a vácuo.

A seguir serão apresentadas as curvas de permeação de hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento térmico, onde serão apresentadas as curvas de 1ª permeação (■) e 2ª permeação (O) de hidrogênio obtidas através dos testes de permeação de hidrogênio. A área entre as curvas da primeira e a segunda absorção de hidrogênio representa a quantidade de hidrogênio aprisionado na amostra, considerando que após a primeira absorção de hidrogênio foi realizada uma dessorção, onde espera-se que o hidrogênio seja retirado por completo da amostra. Quanto maior a área entre as curvas de absorção de hidrogênio maior a presença de aprisionadores de hidrogênio.

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$**

As figuras 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4, 4.4.5 e 4.4.6 mostram as curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ nas diferentes condições descritas anteriormente.

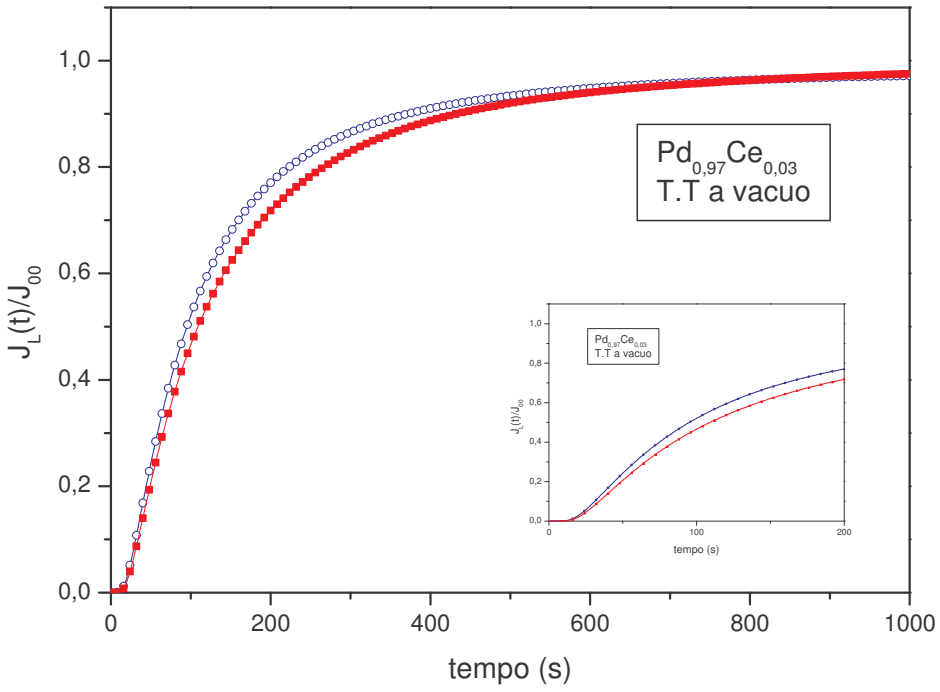


Figura 4.4.2 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ tratada termicamente a vácuo

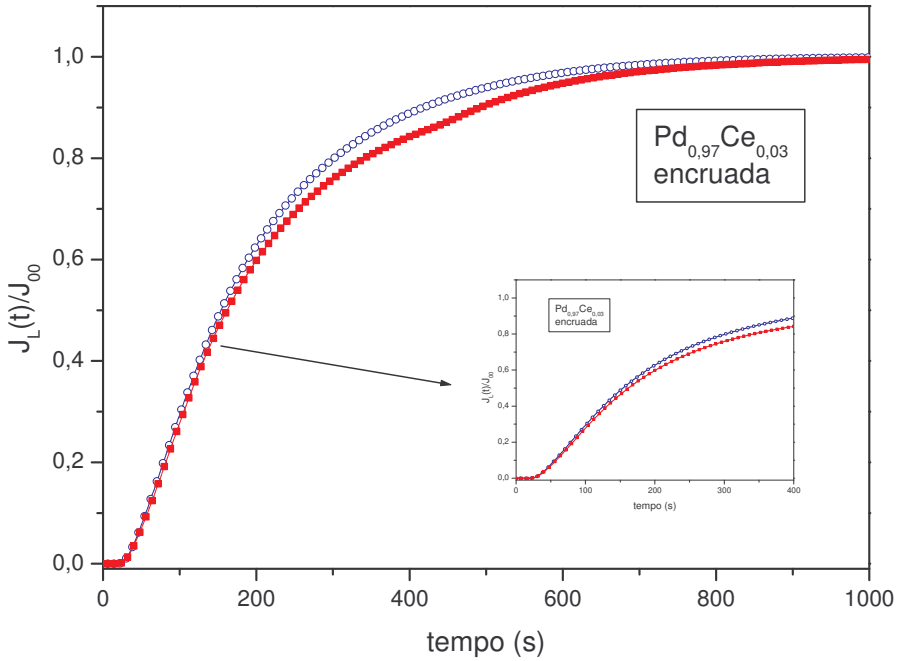


Figura 4.4.3 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada

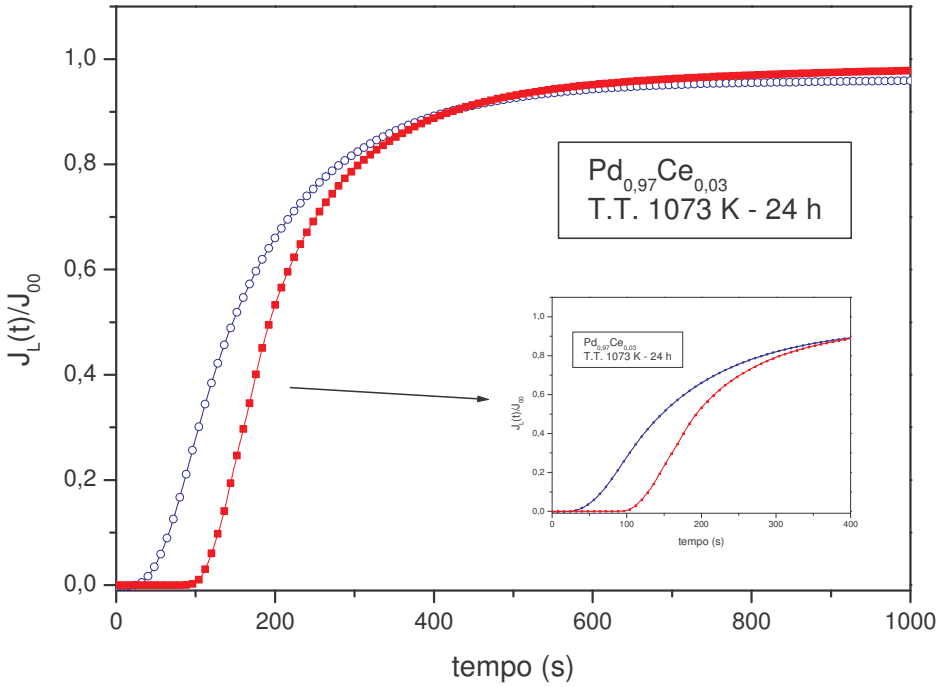


Figura 4.4.4 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h

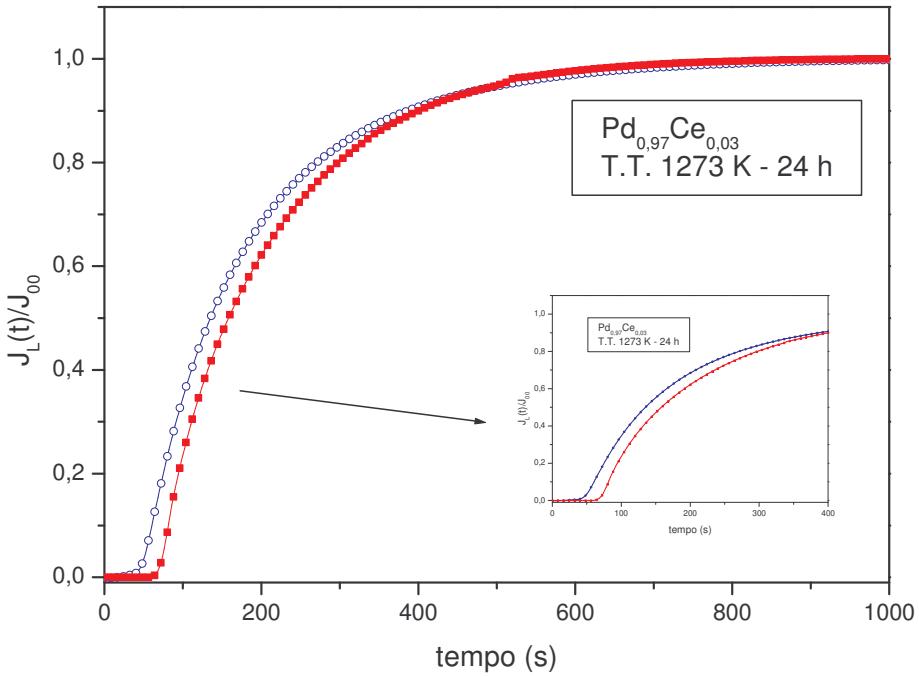


Figura 4.4.5 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h

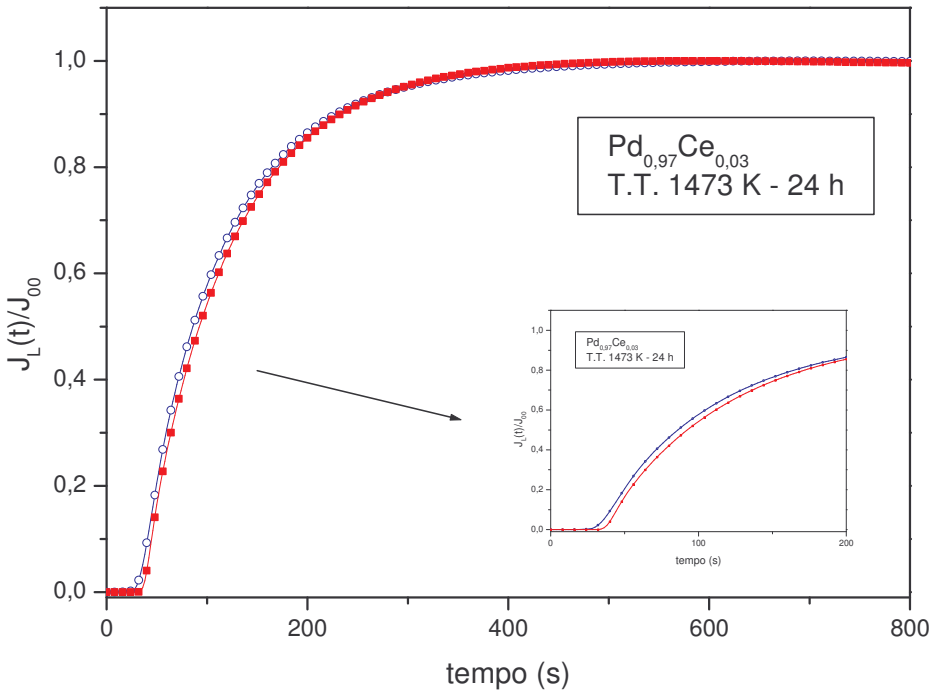


Figura 4.4.6 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$**

As figuras 4.4.7, 4.4.8, 4.4.9, 4.4.10 e 4.4.11 mostram as curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ nas diferentes condições descritas anteriormente.

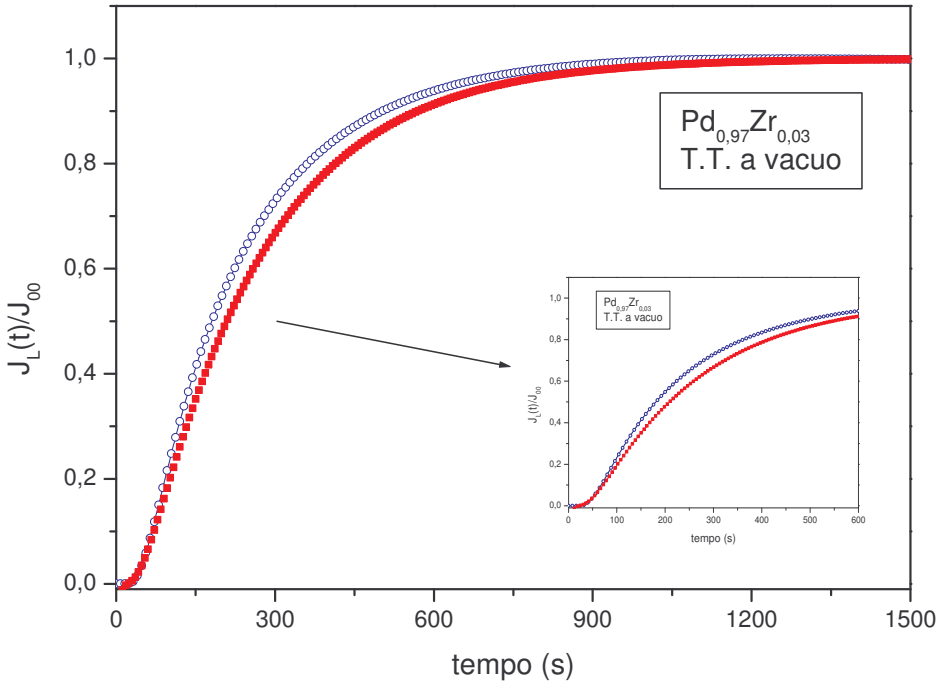


Figura 4.4.7 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ tratada termicamente a vácuo

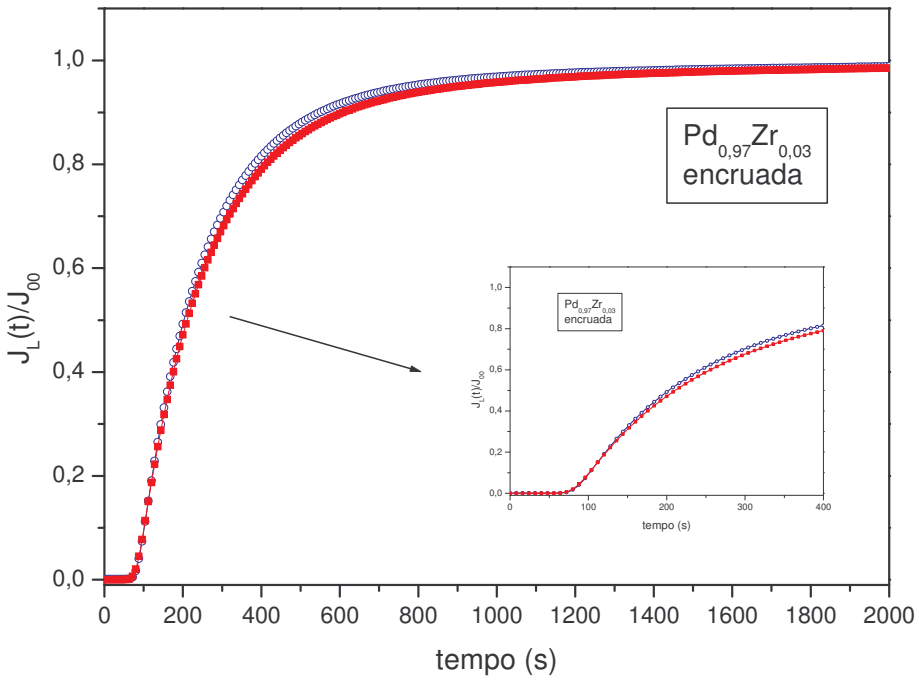


Figura 4.4.8 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ encruada

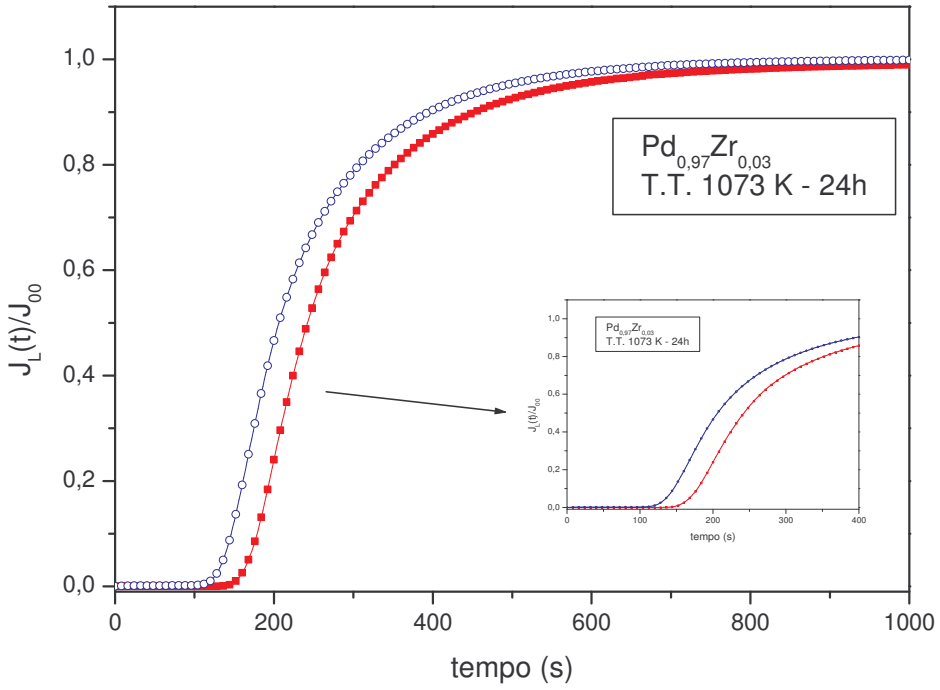


Figura 4.4.9 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h

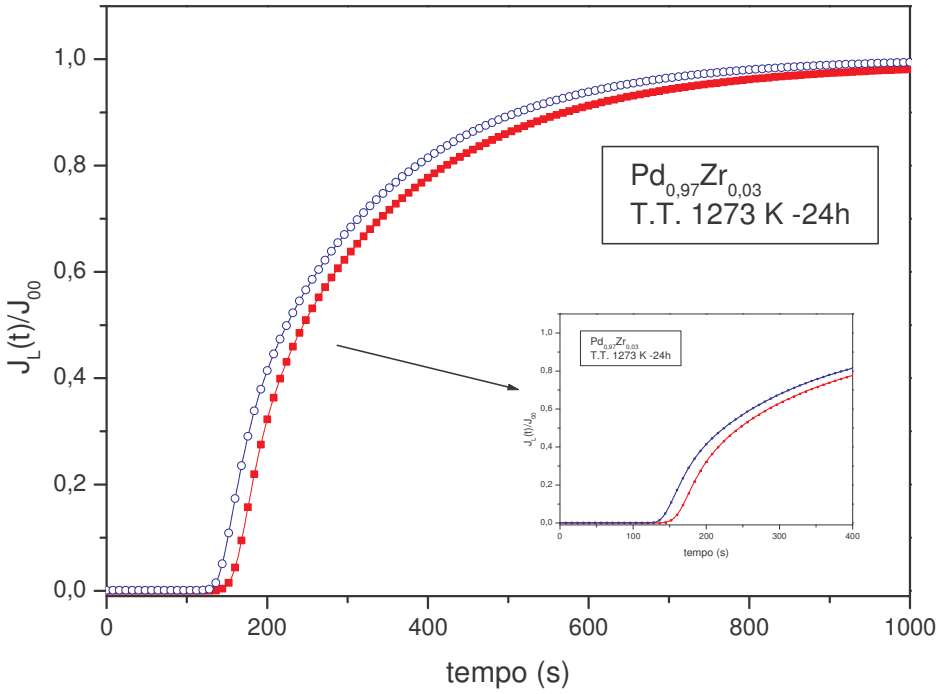


Figura 4.4.10 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h

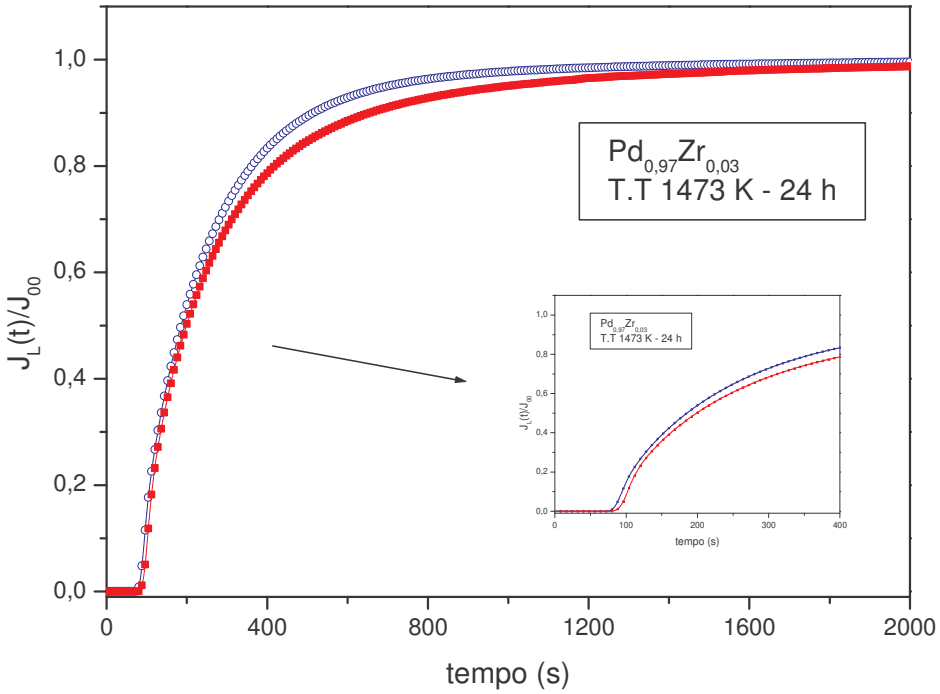


Figura 4.4.11 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$**

As figuras 4.4.12, 4.4.13, 4.4.14, 4.4.15 e 4.4.16 mostram as curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ nas diferentes condições descritas anteriormente.

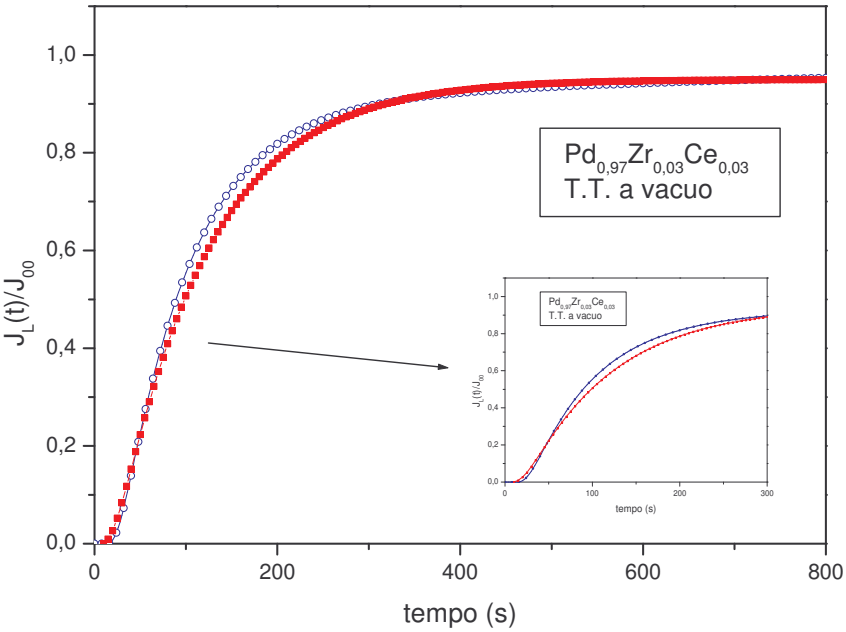


Figura 4.4.12 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ tratada termicamente a vácuo

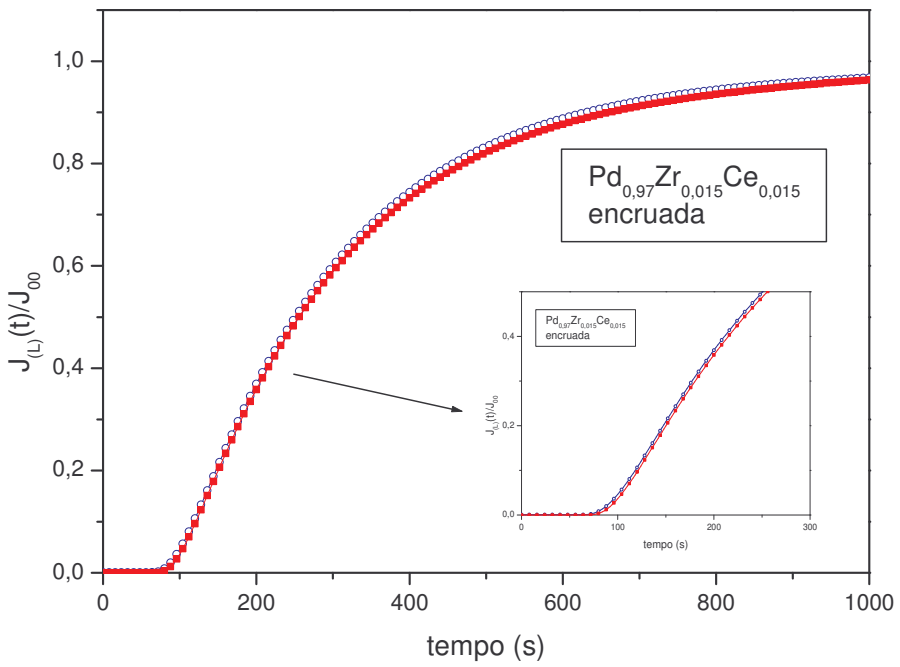


Figura 4.4.13 – Curvsa de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada

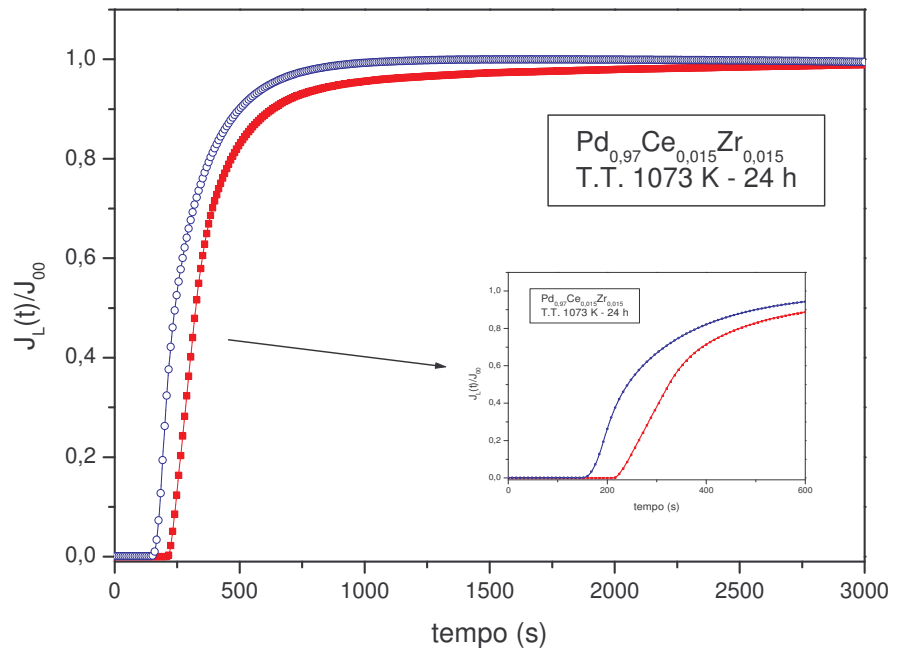


Figura 4.4.14 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h

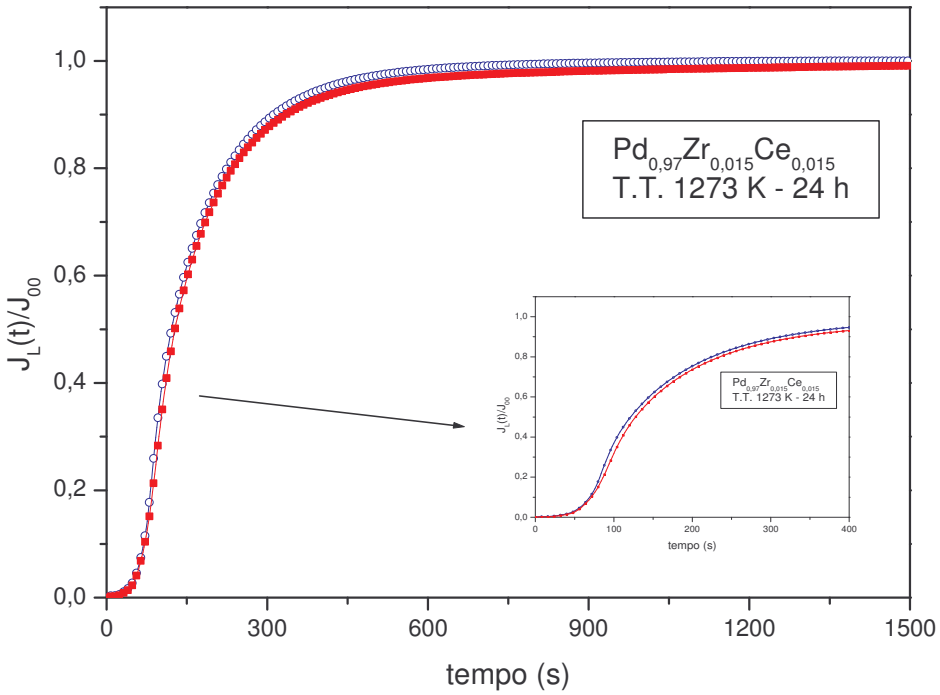


Figura 4.4.15 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h

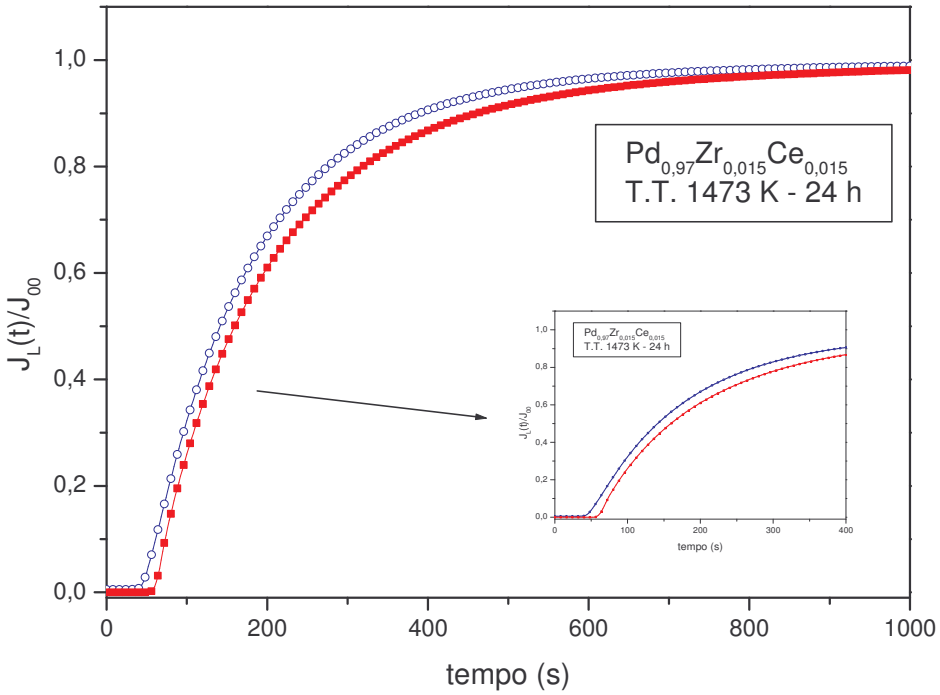


Figura 4.4.16 – Curvas de permeação de hidrogênio, primeira e segunda absorção de hidrogênio, para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h

Os testes de permeação em amostras de paládio e suas ligas em geral obtem-se resultados de elevada acurácia, ou seja, resultados reprodutíveis. O paládio se trata de um metal nobre o qual apresenta um excelente comportamento perante ao teste de permeação de hidrogênio pois apresenta uma elevada absorção de hidrogênio o que garante uma boa eficiência eletrolítica. Por essa razão, as curvas de permeação apresentam comportamento bastantes similares uma das outras tal como mostrado na figura a seguir 4.4.17.

Na figura 4.4.17 mostra curvas obtidas por testes de permeação de hidrogênio em três amostras distintas para uma mesma liga numa mesma condição. Se trata da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h, essa amostra possui precipitados óxidos nanométricos dispersos na matriz cristalina de paládio os quais interferem em maior intensidade a difusibilidade do hidrogênio como pode ser observado na figura 4.4.4 apresentada anteriormente. As três curvas obtidas pelas três diferentes amostras são apresentadas na figura 4.4.17 a seguir e os valores de difusibilidade do hidrogênio obtidos a partir das três curvas são apresentados na tabela 4.4.1, os quais são bastantes próximos e apresentam um erro de 2%.

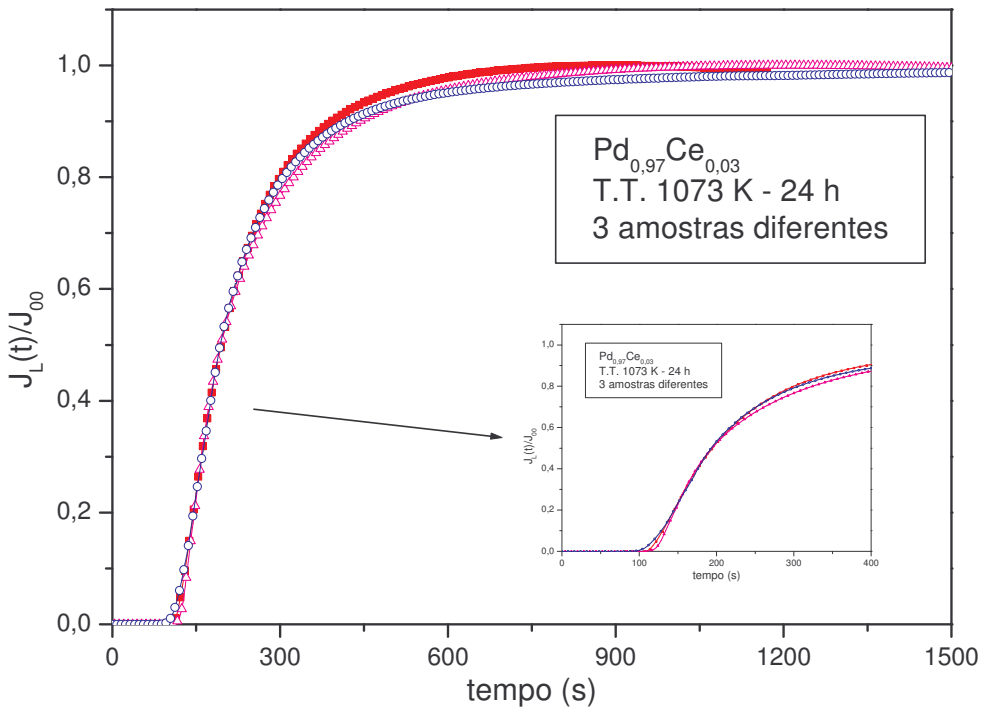


Figura 4.4.17: Curvas de permeação de hidrogênio para três amostras distintas da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h

Tabela 4.4.1 – Difusibilidade do hidrogênio para três amostras distintas da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h

Amostras	**Difusibilidade do Hidrogênio (m^2s^{-1})**
1	$6,81 \times 10^{-12}$
2	$6,51 \times 10^{-12}$
3	$6,66 \times 10^{-12}$
Média e desvio padrão	$(6,66 \pm 0,15) \times 10^{-12}$

As tabelas 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4, obtidas a partir dos gráficos apresentados nas figuras 4.4.2 a 4.4.16, referentes a difusibilidade aparente (D_{ap}) e solubilidade aparente (S_{ap}) do hidrogênio, assim como o fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_∞), para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento, serão apresentadas a seguir.

Tabela 5.2: Valores de D_{ap} e S_{ap} do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ referentes a 1ª e 2ª permeação sucessiva de hidrogênio a 1mA.

Amostras	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 1ª permeação**	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 2ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 1ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 2ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 1ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 2ª permeação**
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Tratado a vácuo	$5,1 \times 10^{-11}$	$5,9 \times 10^{-11}$	501	430	$2,12 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Encruado	$1,9 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-11}$	1147	988	$2,18 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1073 K – 24 h	$0,6 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$	2863	1151	$1,95 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1273 K – 24 h	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	1508	978	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1473 K – 24 h	$1,6 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-11}$	1078	722	$1,98 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$

Tabela 5.3: Valores de D_{ap} e S_{ap} do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ referentes a 1ª e 2ª permeação sucessiva de hidrogênio a 1mA.

Amostras	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 1ª permeação**	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 2ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 1ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 2ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 1ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 2ª permeação**
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Tratado a vácuo	$3,3 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-11}$	758	738	$1,96 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Encruado	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	2081	2050	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1073 K – 24 h	$0,3 \times 10^{-11}$	$0,5 \times 10^{-11}$	5228	3846	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1273 K – 24 h	$0,7 \times 10^{-11}$	$0,8 \times 10^{-11}$	3701	3202	$2,15 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1473 K – 24 h	$0,8 \times 10^{-11}$	$0,9 \times 10^{-11}$	2549	2353	$2,22 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-4}$

Tabela 5.4: Valores de D_{ap} e S_{ap} do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ referentes a 1ª e 2ª permeação sucessiva de hidrogênio a 1mA.

Amostras	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 1ª permeação**	**D_{ap} ($m^2.s^{-1}$) 2ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 1ª permeação**	**S_{ap} (mol H m^{-3}) 2ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 1ª permeação**	**J_∞ (mol H $m^{-2}s^{-1}$) 2ª permeação**
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Tratado a vácuo	$2,7 \times 10^{-11}$	$2,9 \times 10^{-11}$	659	633	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Encruado	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	2298	2235	$2,22 \times 10^{-4}$	$2,23 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1073 K – 24 h	$0,4 \times 10^{-11}$	$0,5 \times 10^{-11}$	5672	4261	$2,14 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1273 K – 24 h	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	1867	1664	$2,16 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1473 K – 24 h	$1,7 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$	1478	1142	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$

4.5 – Formação de Hidreto

Serão apresentadas a seguir as curvas de permeação de hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento térmico. Nesses testes de permeação de hidrogênio foi utilizado um carregamento catódico de 5 mA, o qual é suficiente para a formação de hidreto no paládio puro. Pode-se observar nas seguintes curvas de permeação de hidrogênio que algumas amostras mostraram a formação da fase hidreto mais facilmente e outras não.

- **$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$**

As figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3, 4.5.4 e 4.5.5 mostram curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ nas condições descritas anteriormente.

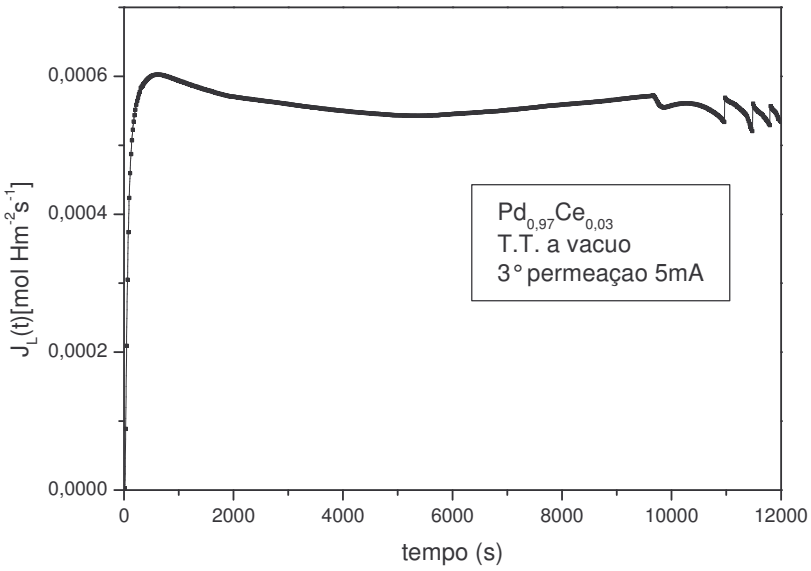


Figura 4.5.1 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ tratada termicamente a vácuo. Observa-se a formação tardia da fase hidreto nesta amostra

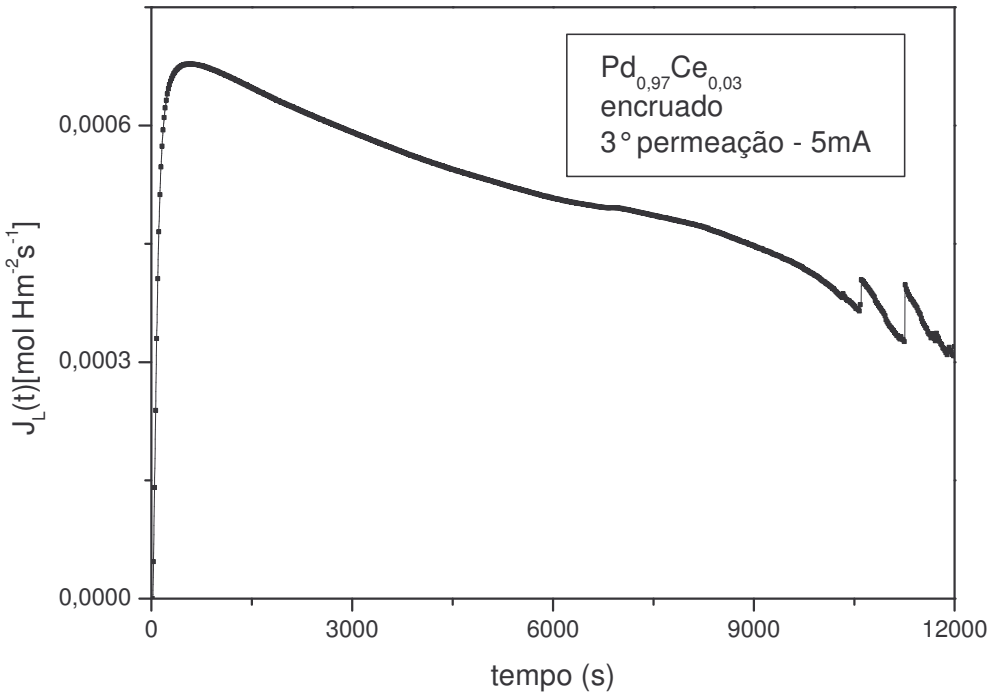


Figura 4.5.2 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ encruada. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

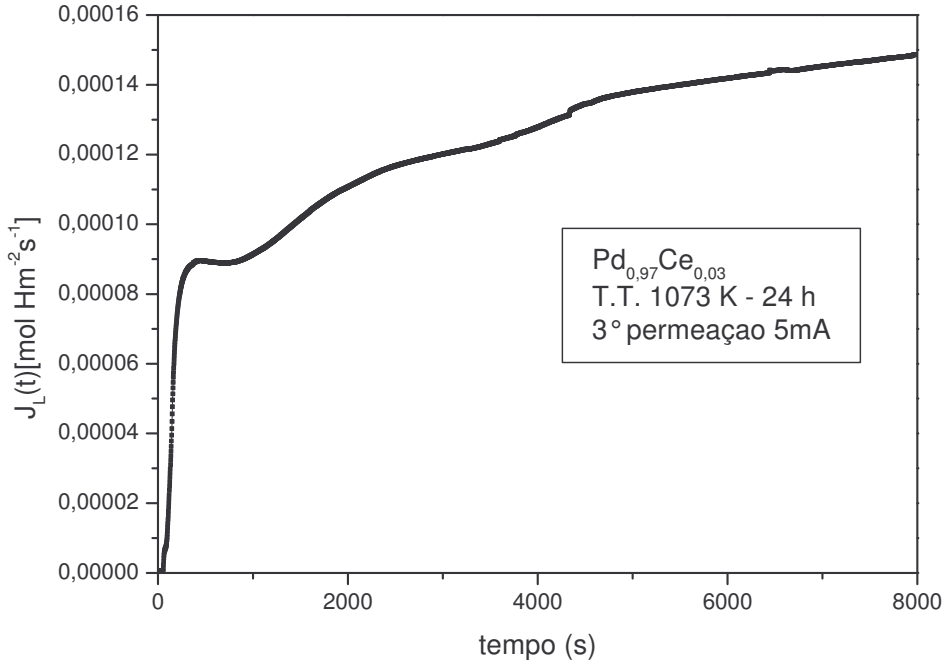


Figura 4.5.3 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

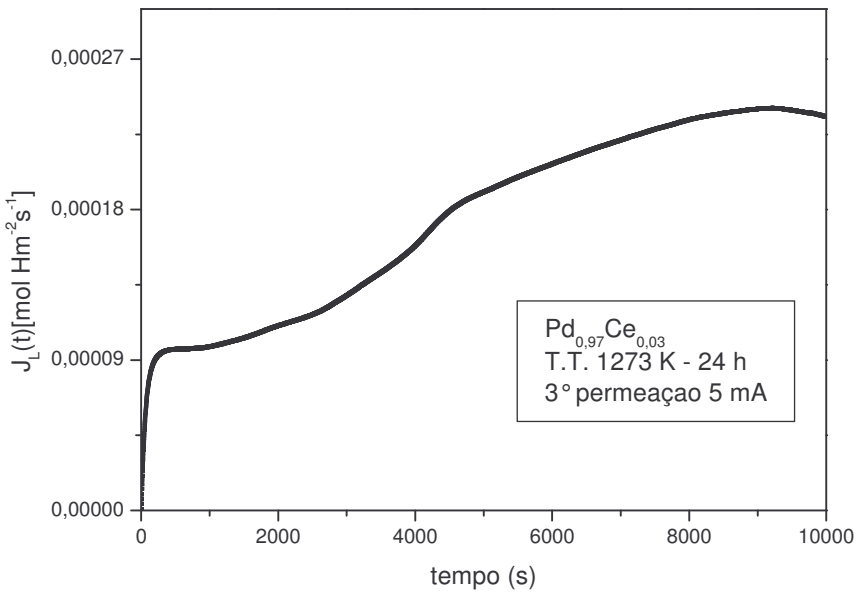


Figura 4.5.4 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

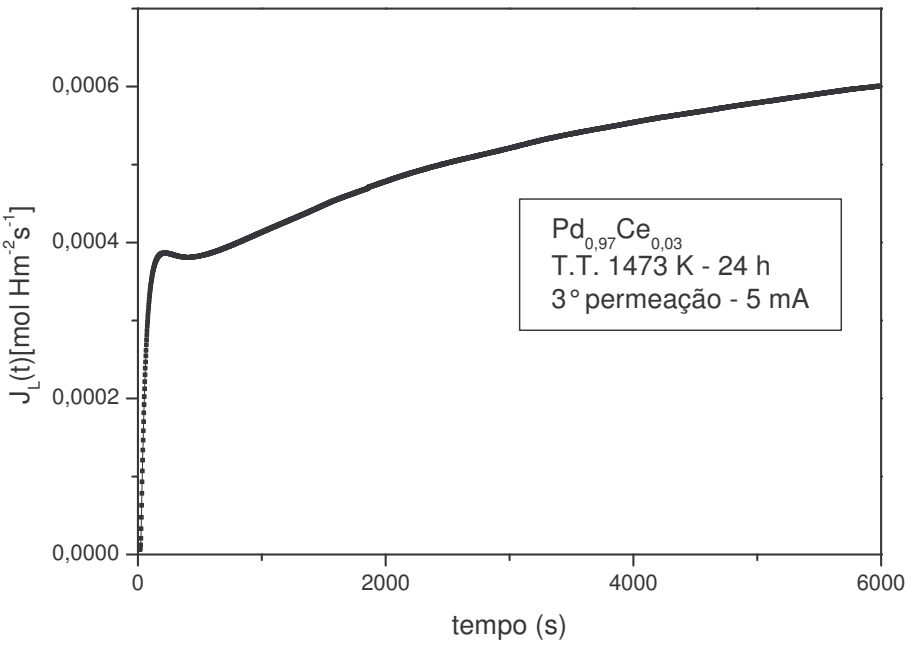


Figura 4.5.5 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$**

As figuras 4.5.6, 4.5.7, 4.5.8, 4.5.9 e 4.5.10 mostram curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ nas condições descritas anteriormente.

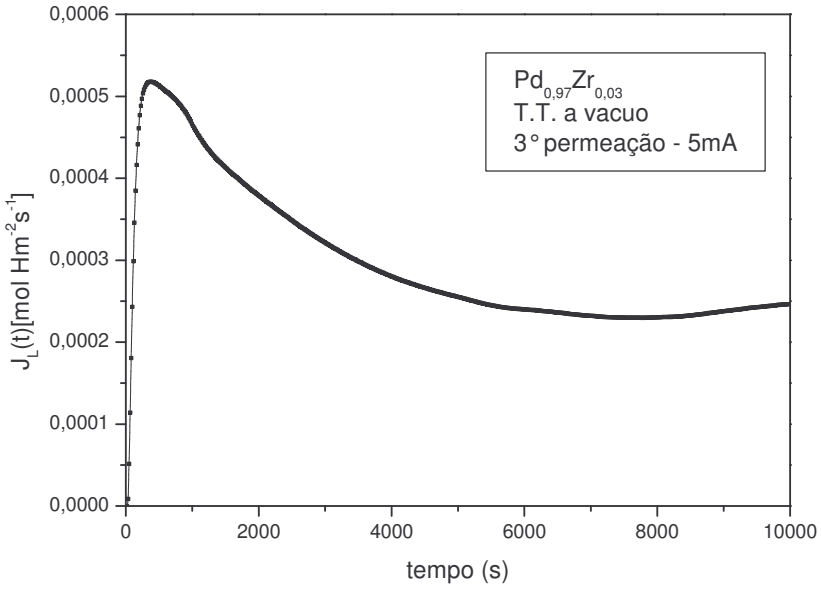


Figura 4.5.6 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ tratada termicamente a vácuo. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

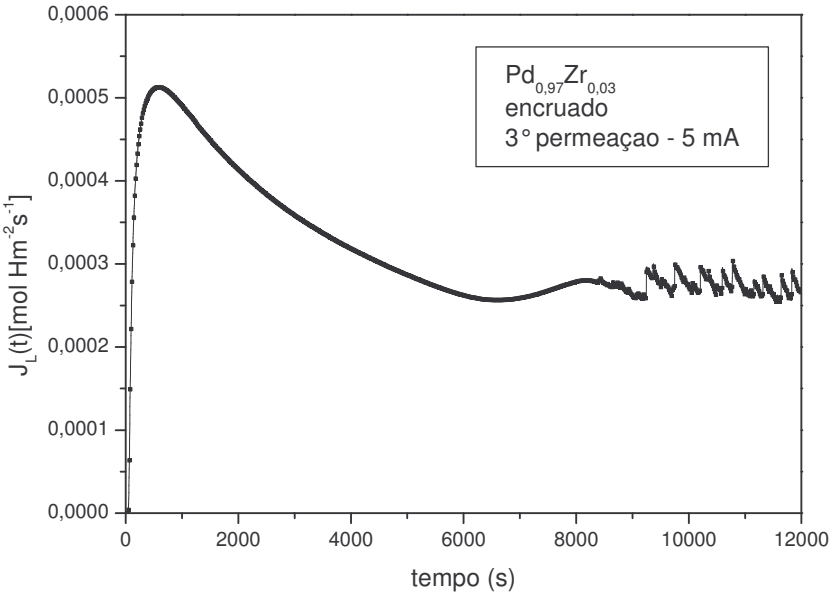


Figura 4.5.7 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ encruada. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

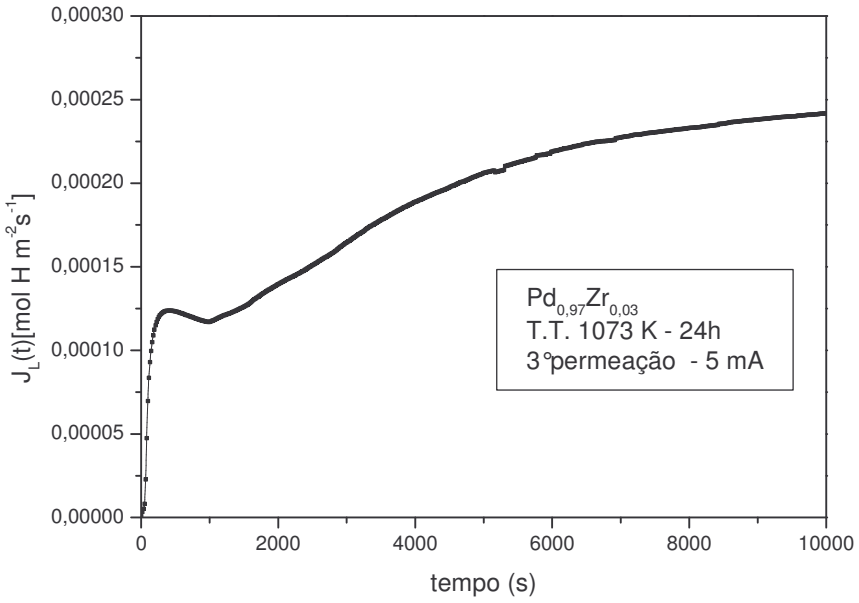


Figura 4.5.8 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

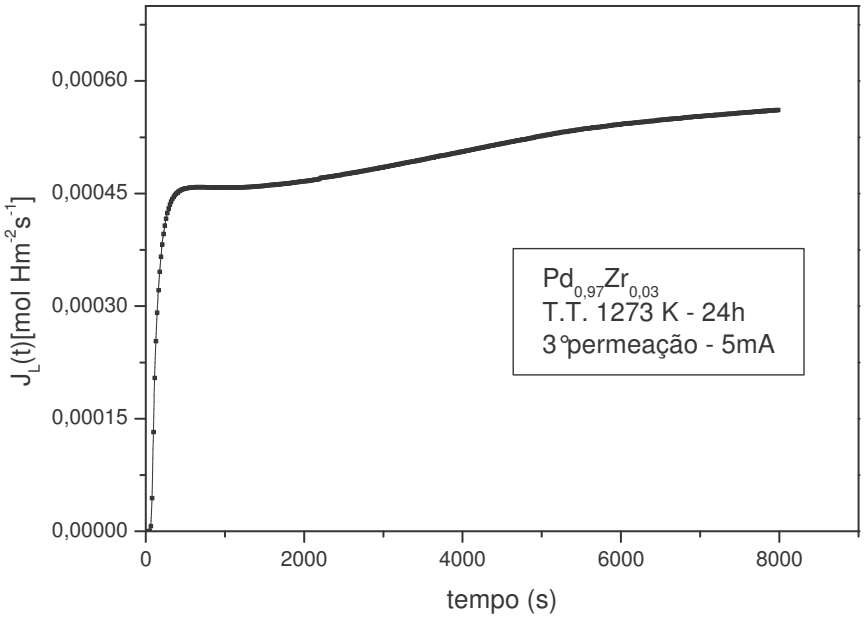


Figura 4.5.9 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

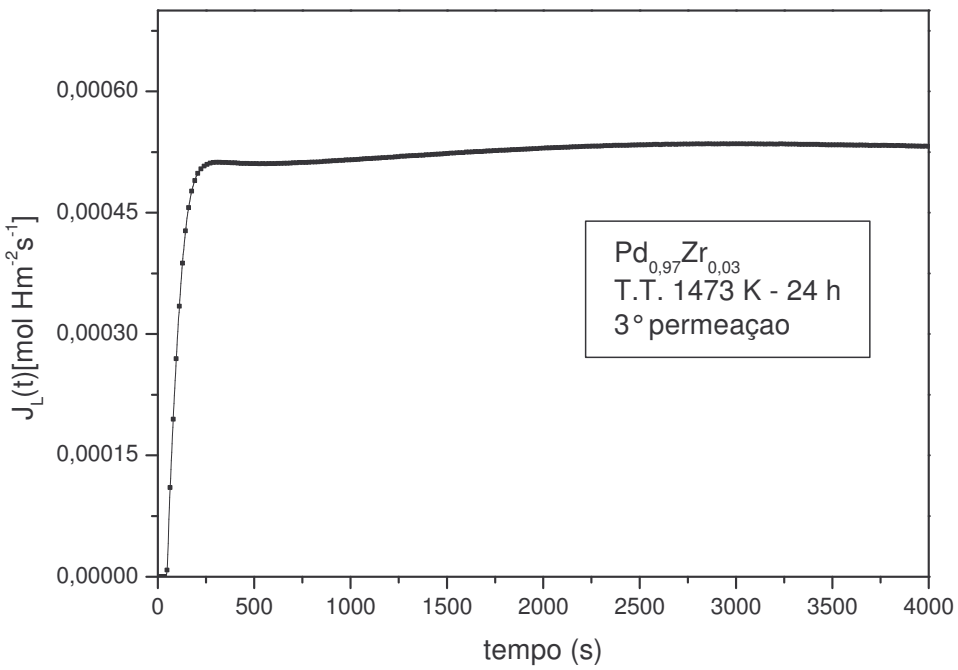


Figura 4.5.10 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

- **$Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$**

As figuras 4.5.11, 4.5.12, 4.5.13, 4.5.14 e 4.5.15 mostram curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ nas condições descritas anteriormente.

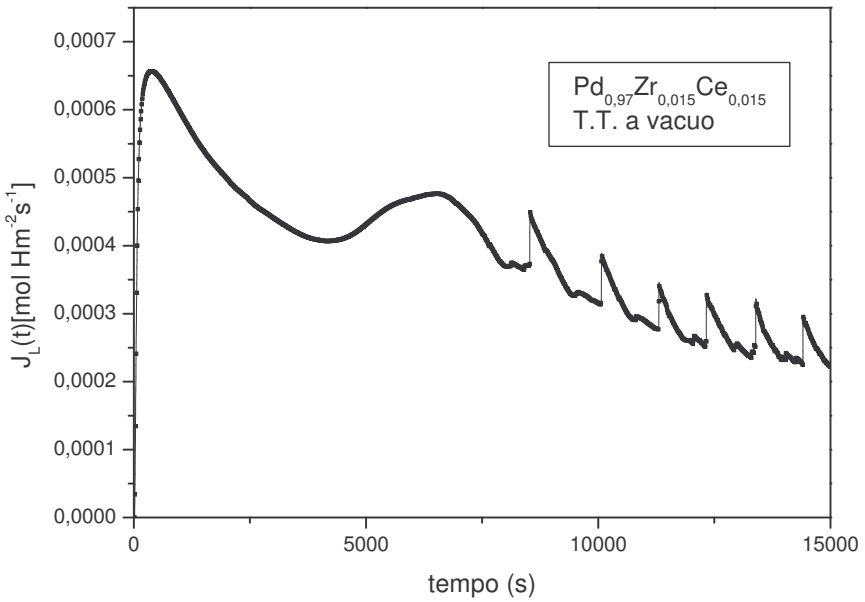


Figura 4.5.11 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ tratada termicamente a vácuo. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

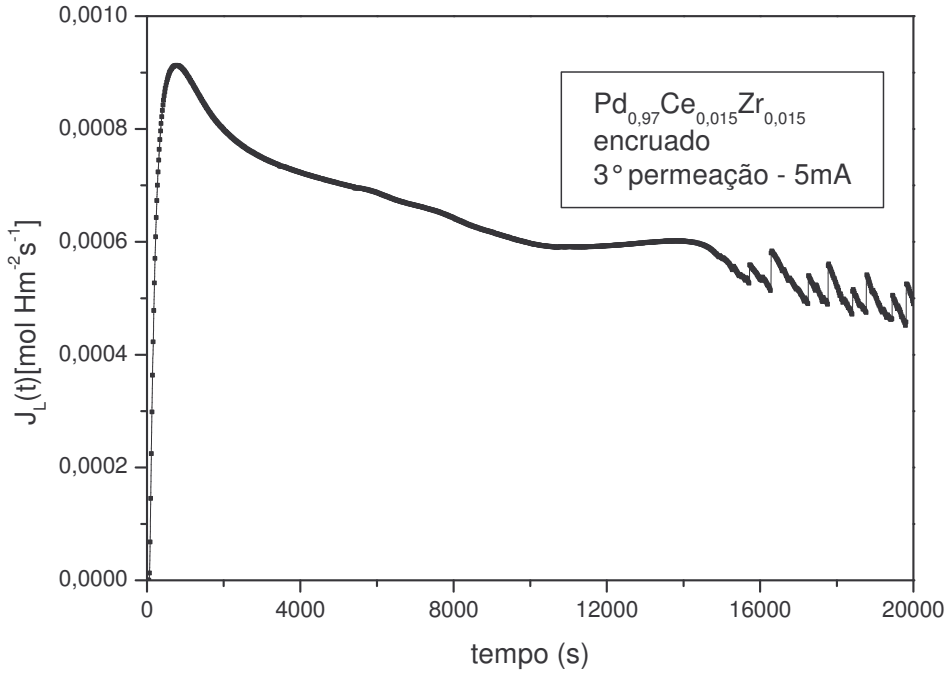


Figura 4.5.12 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

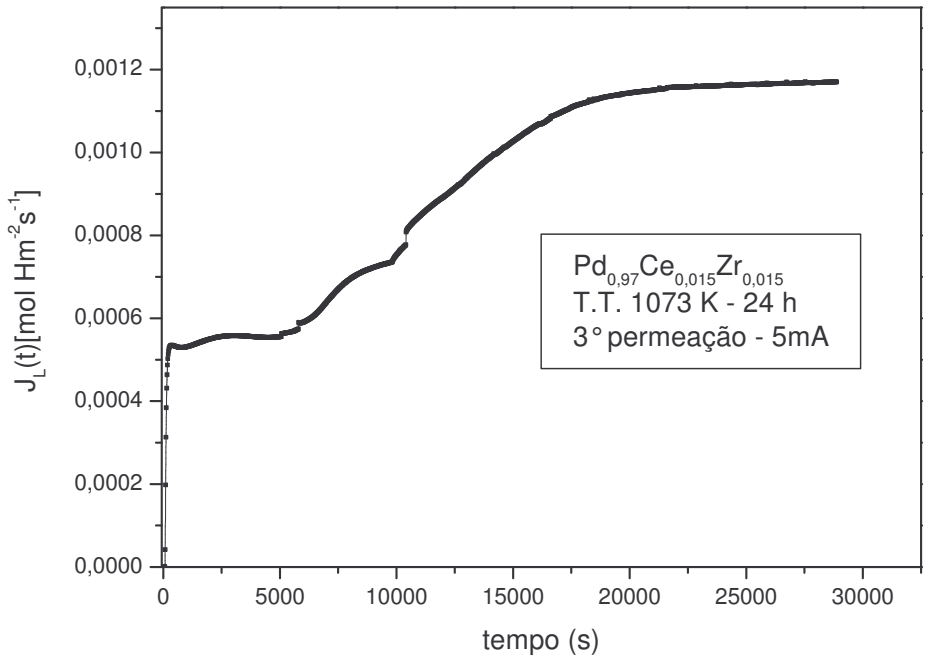


Figura 4.5.13 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h. Observa-se a formação da fase hidreto na amostra

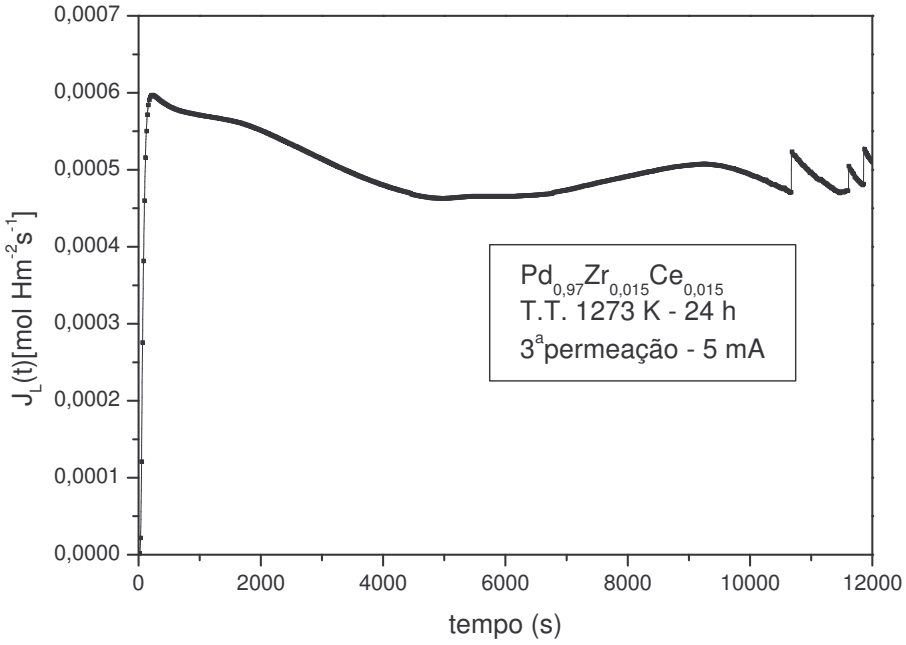


Figura 4.5.14 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

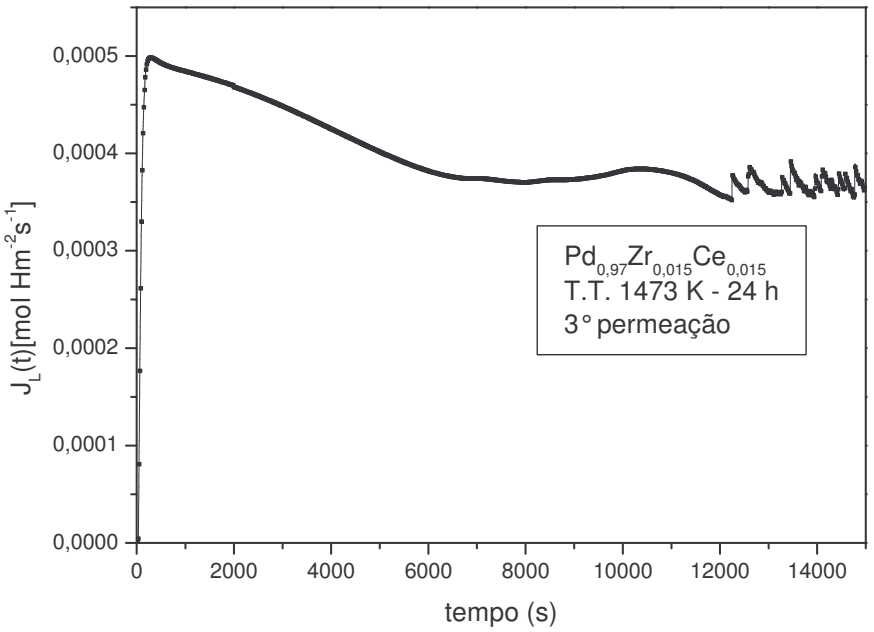


Figura 4.5.15 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1473 K por 24 h. Observa-se a formação tardia da fase hidreto na amostra

As tabelas a seguir 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3 mostram os valores do fluxo na fase α (J_α) e do fluxo na fase hidreto β (J_β), referentes às ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento. Os valores de J_α e J_β foram extraídos dos gráficos apresentados anteriormente na figuras de 4.5.1 a 4.5.15.

Tabela 4.5.1: Valores de J_α e J_β para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ em diferentes condições de tratamento

Amostras	**J_α (mol Hm^{2}s^{-1})**	**J_β (mol Hm^{2}s^{-1})**
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Tratado a vàcuo	6,0 x 10^{-4}	5,7 x 10^{-4}
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Encruado	6,8 x 10^{-4}	4,9 x 10^{-4}
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1073 K – 24 h	0,9 x 10^{-4}	1,5 x 10^{-4}
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1273 K – 24 h	0,9 x 10^{-4}	2,4 x 10^{-4}
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1473 K – 24 h	3,8 x 10^{-4}	5,9 x 10^{-4}

Tabela 4.5.2: Valores de J_α e J_β para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ em diferentes condições de tratamento

Amostras	**J_α (mol Hm^2s^{-1})**	**J_β (mol Hm^2s^{-1})**
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Tratado à vàcuo	$5,2 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Encruado	$5,1 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1073 K – 24 h	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1273 K – 24 h	$4,6 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1473 K – 24 h	$5,1 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$

Tabela 4.5.3: Valores de J_α e J_β para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento

Amostras	**J_α (mol Hm^2s^{-1})**	**J_β (mol Hm^2s^{-1})**
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Tratado à vàcuo	$6,6 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Encruado	$9,1 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1073 K – 24 h	$5,3 \times 10^{-4}$	$11,6 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1273 K – 24 h	$6,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1473 K – 24 h	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$

5- Discussão

As análises feitas por MEV nas amostras oxidadas internamente estudadas no presente trabalho são consistentes com os demais resultados obtidos e, portanto, permitem melhor elucidar a difusão do hidrogênio em função do nível de oxidação.

Para as amostras $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente a 1073 K por 24 h (figuras 4.2.1, 4.2.7. 4.2.13) observadas por MEV, é visto, aparentemente a matriz de paládio livre de possíveis precipitados óxidos provenientes do tratamento de oxidação interna. Para as amostras $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$, observa-se os contornos de grão revelados na matriz cristalina, o que não é observado para a mostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$. A revelação dos contornos de grãos indica que houve realmente uma precipitação nos contornos pois para uma liga de paládio puro recozida, observada por MEV, não é possível identificar os contornos de grãos como foi feito para as ligas do presente trabalho. Quando são observadas as análises por EDS realizadas nas regiões da matriz e dos contornos de grão (figuras 4.2.2, 4.2.8 e 4.2.14), nota-se que ambas as regiões apresentam os elementos em solução sólida, os quais foram adicionados às respectivas ligas, além do elemento paládio constituinte da matriz cristalina. As análises de MEV mostraram uma matriz cristalina de paládio livre de precipitados óxidos para todas as ligas observadas nessa condição e que os elementos adicionados nas ligas estão dispersos em solução sólida na matriz e nos contornos de grão.

As análises de imagem de MEV realizadas para as amostras $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente a 1273 K por 24 h (figuras 4.2.3, 4.2.9. 4.2.15), mostram resultados diferentes daqueles observados a uma temperatura menor (1073 K). Neste caso, observa-se uma significante precipitação nos contornos de grãos para todas as ligas, inclusive a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, a qual não apresentava seus contornos de grão revelados a uma temperatura menor. As análises por EDS realizadas no MEV (figuras 4.2.4, 4.2.10 e 4.2.16), revelaram uma maior concentração dos elementos adicionados às ligas nos contornos de grão do que na matriz cristalina de paládio. Entretanto, a matriz de paládio ainda possui uma pequena concentração desses elementos adicionados às ligas. Isso significa que a precipitação nos contornos de grão são de fato a formação de óxidos oriundos do tratamento de oxidação interna.

As análises de imagem de MEV realizadas para as amostras $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente a 1473 K por 24 h (figuras 4.2.5, 4.2.11. 4.2.17), mostram uma grande formação de precipitados nos cortornos de grão e no interior na matriz. Através da análise química (figuras 4.2.6, 4.2.12 e 4.2.18), observa-se que a matriz de paládio se encontra livre dos elementos Ce ou Zr,

enquanto os precipitados apresentam uma grande concentração dos elementos Ce, Zr e oxigênio. Para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$, observa-se que os precipitados apresentam um gradiente de concentração dos elementos Ce e Zr. Portanto, a precipitação do óxido para a liga com os dois elementos químicos, Ce e Zr, possui regiões preferenciais de precipitação ora para o cério, ora para o zircônio. Através da microscopia eletrônica de varredura, não é possível afirmar que os precipitados são uma combinação distinta dos dois óxidos de cério e de zircônio ou uma composição de um mesmo óxido formado por cério, zircônio e oxigênio (Ce-Zr-O).

Pelas análises feitas por microscopia eletrônica de varredura, observa-se que essa técnica não apresenta resolução para detectar com precisão a formação de precipitados para as amostras tratadas termicamente a 1073 K, os quais são muito pequenos. O tratamento térmico a uma temperatura um pouco maior, 1273 K, jà efetuou uma mudança no quadro de resultados observados para a temperatura menor de tratamento térmico (1073 K). Essa temperatura maior (1273 K), promoveu uma precipitação mais visível por MEV dos óxidos nos contornos de grão. Observa-se também uma preferência de localização dos elementos oxidantes na região dos contornos de grão do que na matriz cristalina. Essa temperatura proporciona um maior efeito na difusão desses elementos oxidantes os quais difundem para os contornos de grão onde serão oxidados. A precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão pois é uma região considerada de grande energia, a qual facilita a difusão dos elementos químicos. Considerando, que os fatores que regem a difusão são, além do gradiente de potencial químico, o tempo e a temperatura. Quando se observou as amostras tratadas termicamente a 1473 K, tornou-se evidente que a precipitação realmente ocorreu preferencialmente nos contornos de grão. A temperatura de 1473 K é mais efetiva na difusão do oxigênio, a qual ocorre com maior intensidade nos contornos de grão e também no interior da matriz. A difusão do oxigênio, para a temperatura de 1073 K não possui um efeito tão expressivo o qual possivelmente se processa em menor quantidade e em menor velocidade do que a temperaturas maiores.

Através das análises por MET, foi observado que as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada, ou seja apenas laminadas a frio e sem tratamento térmico de oxidação interna, apresentaram um aspecto semelhante entre elas (figuras 4.3.1 e 4.3.2). Essas amostras mostram somente a matriz de paládio bastante deformada mas livre de qualquer precipitação. Os elementos químicos oxidáveis adicionados à liga encontram-se somente em solução sólida. As figuras de difração de elétrons revelam somente a matriz de paládio.

A imagem de MET para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada (figura 4.3.2) apresentou uma figura de difração de elétrons com a presença de uma zona de intensidade difusa, representados pelos pontos foscos em forma de triângulos indicados na figura. Diante do fluxo elevado de elétrons incidentes, os fenômenos de intensidade fraca, como a intensidade difusa, pode aparecer ao lado dos picos de Bragg. A repetição irregular de dois átomos de natureza diferente num mesmo sítio (ou desordem de substituição) conduz a figuras de difração idênticas àquelas do cristal onde a mesma rede é ocupada por um só tipo de átomo. A desordem, que corresponde a uma ruptura da periodicidade do cristal, tem por efeito aumentar simetricamente as reflexões correspondentes a subestrutura média e acompanha de intensidade difusa ao redor dos picos de Bragg. [PONTONNIER, L., 1986] A partir das figuras de difração de elétrons é possível localizar a intensidade difusa e de reconstituir a forma das camadas de difusão no espaço recíproco. A partir da forma e da repartição da intensidade difusa no espaço recíproco é possível se aproximar de um arranjo local de dois átomos substituídos numa mesma posição atômica. A intensidade difusa associada a uma desordem de substituição atômica se asemelha a uma figura geométrica [RIDDER, R., 1977], tal como observado na figura 4.3.2, o que confirma a presença de átomos solutos substitucionais dispersos na matriz cristalina.

As imagens de MET para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h (figura 4.3.3) mostra a presença de precipitados óxidos aciculares dispersos na matriz cristalina, os quais são identificados pela difração de elétrons e análise de EDS como óxidos de cério, CeO_2. Isto revela, através das análises por MET, que os precipitados provenientes de um tratamento térmico de 1073 K existem, estão dispersos na matriz de paládio, porém são muito pequenos para serem detectados por MEV. A figura 4.3.3 de difração de elétrons também mostrou uma coerência dos precipitados com a matriz cristalina de paládio. A mesma liga oxidada internamente a uma temperatura maior (1273 K) (figura 4.3.4), apresenta precipitados de óxido de cério dispersos na matriz de paládio de formas arredondadas e aciculares seguindo um crescimento preferencial na matriz de paládio.

A oxidação do cério resulta em diferentes estequiometrias de óxidos, os mais comuns são [VILLARS, P., 1995]: CeO cúbico; CeO_2 cúbico; Ce_2O_3 trigonal e Ce_7O_{12} trigonal. Mas as figuras de difração de elétrons mostrou somente o óxido de cério na forma CeO_2 cúbica. O crescimento preferencial na matriz cristalina do paládio, observado através das imagens de MET se explica pela boa acomodação da malha cristalina do precipitado com a malha cristalina da matriz. O lado da célula cúbica do CeO_2 (a = 5,42 Å) se alinha com a diagonal da face da célula do Pd que tem dimensão de 5,50 Å, tal como observado na figura 5.1 a seguir.

Através do alinhamento entre as malhas cristalinas do Pd e do CeO_2, tem-se que a estrutura do CeO_2 se assemelha a estrutura da fluorita (a = 5,41 Å; Fm3m).

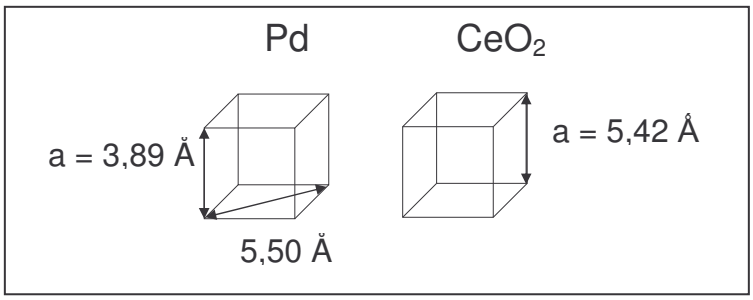


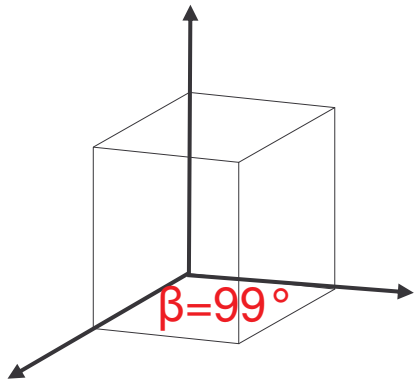
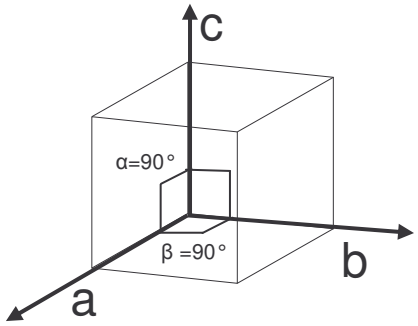
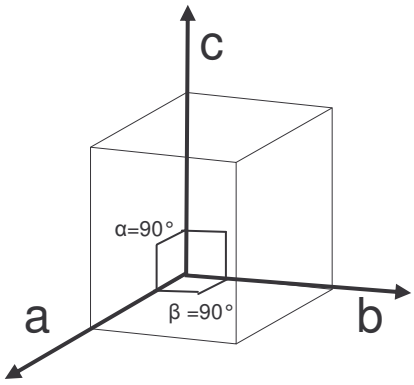
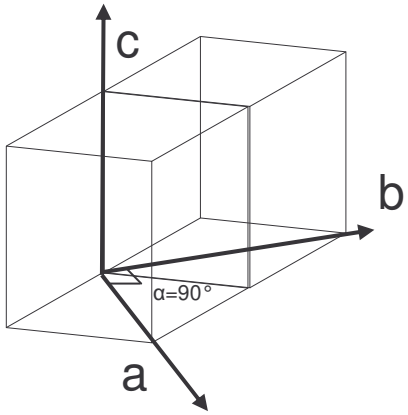
Figura 5.1: Modelo cristalogáfico do óxido de cério CeO_2 e do paládio

O modelo estrutural proposto para o CeO_2 é o mesmo que o da fluorita, onde um cubo sobre dois é centrado por um átomo de cério, figura 2.2.2.

As imagens de MET para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ tratada termicamente a 1473 K (figuras 4.3.5 e 4.3.6) mostraram precipitados de óxido de cério presentes nos contornos de grão e de tamanhos maiores do que aqueles observados para a mesma liga tratada termicamente a temperaturas menores. A figura 4.3.7 mostrou que a precipitação do óxido de cério também ocorre de forma acicular. Através das figuras de difração de elétrons pôde-se observar que os precipitados perderam a coerência com a matriz de paládio. Portanto, o tratamento térmico a temperaturas menores (1073 K) para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ formou precipitados pequenos coerentes com a matriz e com o aumento da temperatura, a oxidação interna houve um crescimento destes precipitados tornando-se incoerentes com a matriz cristalina.

As imagens de MET para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h (figuras 4.3.8, 4.3.9 e 4.3.10) mostraram precipitados de tamanho nanométrico preferencialmente localizados nos contornos de grão. As figuras de difração de elétrons revelaram que os precipitados são óxidos de zircônio, em alguns casos $ZrO_{1,87}$, cúbico cfc e em outros ZrO_2 monoclínico. O óxido de zircônio, zircônia é encontrado em diferentes formas na natureza como discutido no capítulo 2.2. A tabela a seguir 5.1 mostra os possíveis óxidos de zircônio e suas características cristalográficas.

Tabela 5.1: Óxidos de zircônio e suas características cristalográficas.

ZrO_2 estequiométrico Não substituído Monoclínico a = 5,14 Å b = 5,21 Å c = 5,31 Å α =90° β = 99°	**$ZrO_{1.87}$** não estequiométrico substituído Cúbico CFC a =b=c = 5,15 Å α = β = 90°
	
$Zr_{0,95}O_2$ não estequiométrico Lacunar em Zr Tetragonal a = b = 5,17 Å c = 5,30 Å α = β = 90°	**$ZrO_{1,96}$** não estequiométrico substituído Tetragonal a = b = 3,65 Å c=5,25 Å α = β = 90°
	

As figuras de difração de elétrons e as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K mostraram que os precipitados são coerentes com a matriz cristalina do paládio.

As imagens de MET para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h (figuras 4.3.11 e 4.3.12) mostram os precipitados maiores quando comparados

com a mesma liga tratada termicamente a uma temperatura menor e de tamanhos arredondados e aciculares. Observou-se na imagem da figura 4.3.12 que o precipitado não se apresenta de forma de uma agulha perfeita como o observado na liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$. Ele possui um aspecto não retilíneo. Isso se explica pelo fato do óxido de zircônio possuir uma maior dificuldade de se acomodar na matriz cristalina do que o óxido de cério. A malha cristalina do zircônio não se acomoda muito bem com a malha cristalina do paládio (5,50 Å para 5,15 Å), ver figura 5.2. É possível prever deformações seja na rede cristalina do paládio, seja na presença de diferentes formas de óxido de zircônio.

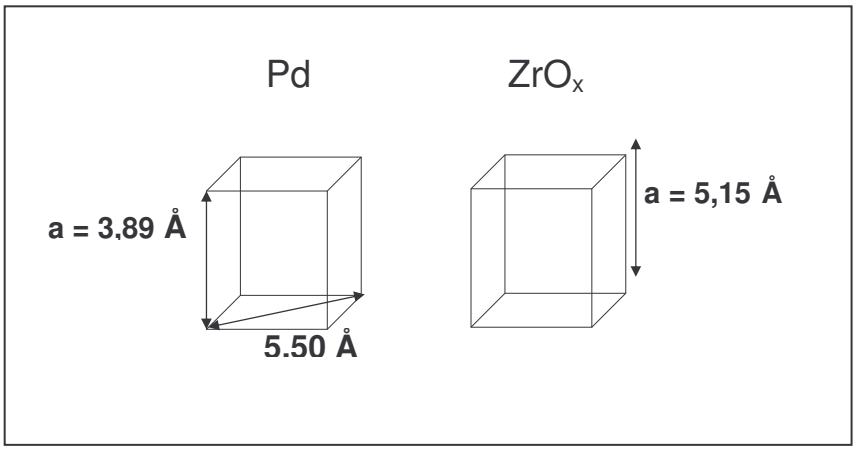


Figura 5.2: Modelo cristalogáfico do óxido de zircônio e do paládio

A figura 5.3 a seguir mostra uma difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h, onde a matriz cristalina e um precipitado são difratados. Observa-se que a matriz de paládio apresenta a difração de seus planos cristalinos em forma de anéis Debye e Scherrer, enquanto que o precipitado difratado se mostra monocristalino o qual é identificado como óxido de zircônio ZrO_2 monoclínico. Na vizinhança do precipitado, sugere-se que a matriz cristalina do paládio está fortemente tensionada; o que pode ser interpretado como se a matriz de paládio quebrasse em forma de pequenos cristais, mostrado no esquema da figura 5.3.

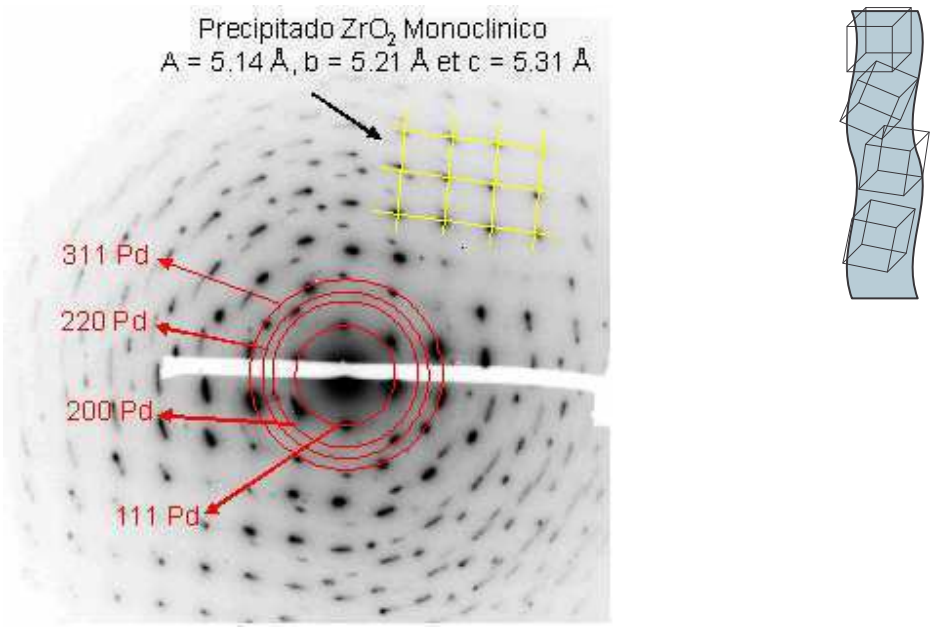


Figura 5.3 - Figura de difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h e um esquema da hipótese que a matriz do paládio se quebra em forma de pequenos cristais

A figura 5.4 a seguir mostra imagem e difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h. Em várias regiões dessa amostra, através das análises por EDS, foi observado uma certa porcentagem do elemento Zr como átomo soluto presente na matriz cristalina do paládio. Analisando a difração de elétrons apresentada na figura 5.4, observa-se a presença de triângulos da difusão apontando na direção $<\bar{1}\bar{7}3>$ do paládio. Foi observado por Dijk M.P., et al (1986) que <111>* do precipitado ZrO_2 aponta também na direção $<\bar{1}\bar{7}3>$ do paládio no eixo de zona [125] do paládio.

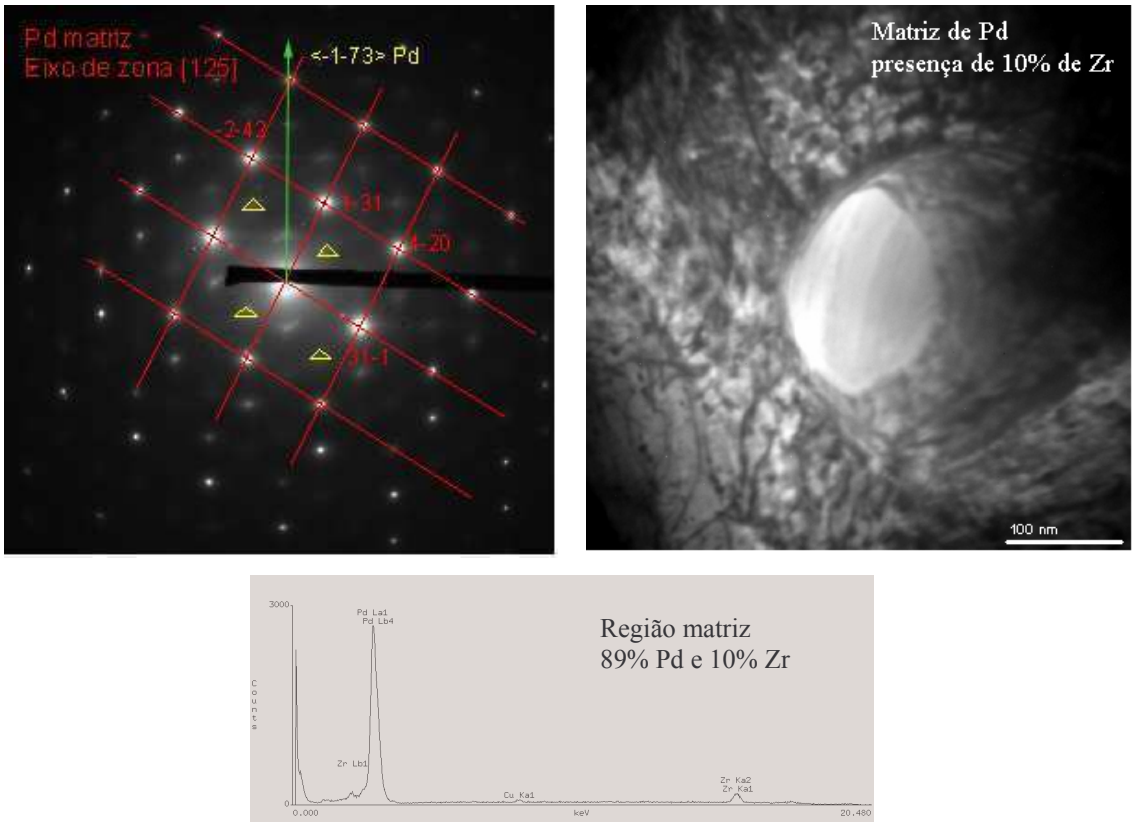


Figura 5.4 – Imagem e difração de elétrons para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidada internamente a 1273 K por 24 h, mostrando a matriz cristalina de paládio com a presença do elemento Zr

Para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ tratada termicamente a 1073 K por 24 h (figura 4.3.13), pôde-se observar através das imagens de MET, a presença de precipitados dispersos na matriz cristalina, porém em tamanhos pequenos incapazes de serem detectados por MEV. As figuras de difração de elétrons de área selecionada apresentou em duas regiões bastante próximas a presença de óxido de zircônio, ZrO_2 monoclínico e $ZrO_{1,87}$ cúbico. Nota-se que o $ZrO_{1,87}$ encontra-se incoerente com a matriz de paládio e que o ZrO_2 distorce bastante a matriz. Teve-se grande dificuldade para difratar esses precipitados, para esta amostra não foi possível identificar um possível óxido de cério, entretanto as análises por EDS indicaram a presença desse elemento na liga. Para a amostra $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ tratada termicamente a 1273 K por 24 h, as imagens de MET (figura 4.3.14) mostraram precipitados não retilíneos de concentração variante ao longo do mesmo. As análises de EDS mostraram uma matriz de paládio pura e um gradiente de concentração dos elementos químicos oxidantes Zr e Ce ao longo dos precipitados. Quando se difrata esse precipitado (figura 4.3.15), nota-se que ora se obtem óxido de cério, ora se obtem óxido de zircônio. Isso sugere que a precipitação ocorre preferencialmente em certas regiões ora para o óxido de

cério, ora para o óxido de zircônio, lembrando que que o calor de formação para a formação desses dois óxidos é muito próximo. Ambos os óxidos se apresentaram coerentes com a matriz de paládio. O mesmo acontece para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ tratada termicamente a 1473 K por 24 h (figura 4.3.16), os precipitados apresentaram gradiente de concentração dos elementos oxidáveis Zr e Ce ao longo dos precipitados. Entretanto, os precipitados se apresentam em tamanhos maiores e mais arredondados. A difração de elétrons mostrou a presença do óxido de zircônio, considerando que a difração desses precipitados foram muito difíceis.

O MET é bastante importante na observação e caracterização estrutural de fases presentes no material, assim como a determinação de seus respectivos parâmetros e orientações cristalográficas. Por isso, o MET mostrou-se essencial para o estudo de formação de óxidos cerâmicos provenientes de uma oxidação interna numa matriz metálica, tal como já foi mostrado anteriormente [GROEN, H.B. e DE HOSSON, J.T.M., 1998, KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., 2000, MOGCK, S. et al, 2004].

Dois aspectos importantes com respeito às curvas de permeação de hidrogênio serão abordados a seguir. O primeiro trata do efeito das diferentes microestruturas das ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ encruada, tratada termicamente a vácuo e oxidadas internamente em diferentes temperaturas de tratamento térmico em relação a difusibilidade, solubilidade e aprisionamento de hidrogênio. O segundo aspecto trata da formação de hidreto a partir de um carregamento catódico de elevada fugacidade nestas ligas.

Observa-se na tabela 4.4.2, a qual apresenta a difusibilidade aparente (D_{ap}) e a solubilidade aparente (S_{ap}) do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03,}$ que os valores de D_{ap} são maiores para a amostra tratada a vácuo do que para as demais amostras mostradas nesta tabela. Isto porque, o tratamento térmico a vácuo foi suficiente para eliminar defeitos e tensões oriundos da deformação plástica causada pela deformação a frio. Essa amostra possui então uma matriz cristalina de paládio com baixa densidade de defeitos além da presença de átomos de cério em solução sólida, os quais contribuem para o aprisionamento do hidrogênio. Quando comparado o valor de D_{ap} ($5,1 \times 10^{-11}$ m^2s^{-1}) da amostra de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ tratada a vácuo com o valor de D_{ap} ($6,0 \times 10^{-11}$ m^2s^{-1}) para o paládio puro [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001], nota-se que a simples presença do cério em solução sólida causa distorções na rede cristalina da matriz e interfere na difusibilidade do hidrogênio, fazendo o valor de D_{ap} decrescer para a amostra de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$.

A amostra encruada apresenta um valor de D_{ap} do hidrogênio menor quando comparada a mesma liga recozida a vácuo. Essa diminuição se deve a formação de

defeitos na estrutura cristalina tais como lacunas e emaranhados de discordâncias, que se formam no material deformado a frio e que servem como barreiras para a difusão do hidrogênio [KIRCHHEIM, R., 1988]. Esses defeitos possuem energias de ligação diferentes daquelas apresentadas pelos sítios interstíciais da rede, pelos quais a difusão se processa [PRESSOUYRE, 1982].

A amostra encruada apresenta grãos distorcidos e menores do que a amostra tratada termicamente a vácuo, isso sugere uma influência nos valores de difusibilidade do hidrogênio quanto ao tamanho de grão. O coeficiente de difusão para um material nanocristalino corresponde a difusão nos contornos de grãos, pois grande parte do hidrogênio é dissolvido lá. Para baixas concentrações de hidrogênio, a difusibilidade do hidrogênio é menor no paládio nanocristalino do que no paládio monocristalino, mas a medida que a concentração de hidrogênio cresce, sítios de alta energia são ocupados e a difusibilidade do paládio nanocristalino se iguala a do paládio monocristalino [MÜTSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., 1987]. Para o paládio monocristalino, o coeficiente de difusão é igual no interior e nos contornos dos grãos e portanto, independente da concentração de hidrogênio [MÜTSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., 1987]. Por isso, a influência nos valores de difusibilidade de hidrogênio no paládio quanto ao tamanho de grão é somente significativa quando este se apresenta nanocristalino, não sendo o caso da amostra encruada.

As amostras de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidadas internamente apresentaram valores de D_{ap} menores em relação às amostras encruada e recozida a vácuo. Como observado por MEV e MET, as amostras oxidadas internamente apresentam precipitados sob a forma de óxidos de cério CeO_2 dispersos na matriz cristalina do paládio. Esses óxidos, mostram através dos valores de D_{ap} encontrados nessas amostras, serem obstáculos efetivos na difusão do hidrogênio. Esse comportamento também foi observado em trabalhos anteriores [AZAMBUJA, V.M., 2002 e 2004], onde foi estudada a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ a qual origina precipitados óxidos de alumínio Al_2O_3 e também por outros autores como Balasubramaniam, R. et al [1999] e Flanagan, T.B. e Park, C.N., [1999]. Dentre as amostras de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidadas internamente, a que apresentou um menor valor de D_{ap} foi a tratada termicamente a 1073 K. E a que apresentou maior valor de D_{ap} foi a tratada a 1473 K. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a liga tratada termicamente a 1073 K apresentou precipitados nanométricos os quais são incapazes de serem detectados por MEV, enquanto que a amostra tratada termicamente a 1473 K apresentou precipitados maiores, os quais são facilmente detectados por MEV. Portanto, os precipitados menores são mais efetivos como obstáculos para a difusão do hidrogênio do que os precipitados maiores. Os precipitados menores quando coerentes com a matriz de

paládio distorcem mais a matriz causando maiores regiões de tensões, as quais dificultam a difusão de hidrogênio [TAKAHASHI, I. e MATSUMOTO, Y., 1981].

A solubilidade do hidrogênio foi menor para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ recozida a vácuo e maior para a mesma liga oxidada internamente a 1073 K. A liga recozida a vácuo apresentou somente átomos substitucionais de cério os quais distorcem pouco a matriz e por isso não apresentam ganho efetivo na S_{ap} quando comparado a S_{ap} para o paládio puro [DOS SANTOS, D.S. et al, 2001]. Entretanto, a presença de precipitados de óxido de cério nanométricos se mostraram bastante efetivos no ganho da solubilidade da liga quando comparado às outras amostras, isso se deve aos campos de tensões que esses precipitados produzem na matriz as quais atraem o hidrogênio, como visto na capítulo 2.5 o qual trata da localização do hidrogênio em metais e ligas metálicas.

A natureza, morfologia e distribuição dos defeitos na estrutura metálica são os aspectos mais importantes para o estudo da interação hidrogênio-metal. Segundo Pressouyre [1982], os defeitos existentes na estrutura cristalina, os quais são chamados de sítios aprisionadores do hidrogênio, podem ser classificados quanto a sua forma de interação com o hidrogênio. Eles podem ser atrativos devido a ação de campos elétricos, campos de tensão mecânica, gradiente de temperatura ou também de gradiente de potencial químico. São exemplos desses sítos aprisionadores, as discordâncias e seus arranjos subestruturais, além de precipitados coerentes e semicoerentes com a matriz cristalina. Eles também podem ser classificados como aprisionadores físicos, sendo que uma vez o hidrogênio se localiza nesses aprisionadores são necessárias energias de ativação muito elevadas para que ele se libere desses defeitos. Citam-se como exemplo os precipitados incoerentes com a matriz. E finalmente classificados como misto, quando os sítios aprisionadores possuem características atrativas e físicas conjuntamente. Citam-se como exemplos as discordâncias aresta e o campo de tensão na ponta da trinca, entre outros.

Os maiores valores de D_{ap} apresentados na tabela 4.4.3, foram obtidos para as amostras de $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ recozida a vácuo, quando comparado com os resultados apresentados pelas demais amostras de $Pd_{0,97}Zr_{0,03.}$ A amostra recozida a vácuo apresenta uma microestrutura com baixa densidade de defeitos provenientes da laminação a frio, e portanto, a influencia na difusibilidade do hidrogênio é pequena quando comparado, por exemplo, com a amostra encruada com maior densidade de discordâncias e lacunas devido a laminação a frio. A amostra de $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ recozida a vácuo apresentou um valor de D_{ap} menor do que a amostra de $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ recozida nas mesmas condições. O valor do raio atômico do Zr é r = 1,60 Å e o do Ce é r = 1,81 Å, os dois elementos em solução sólida são substitucionais e ambos distorcem

bastante a matriz de paládio, cujo o raio atômico é r = 1,37 Å, quando estes são substituídos pelo paládio na matriz cristalina. A partir deste fato, tem-se que o cério distorce mais a matriz do paládio e consequentemente a difusão do hidrogênio teria que ser menor, entretanto não é o que realmente acontece.

Em condições normais de temperatura e pressão, o zircônio metálico se apresenta com estrutura hexagonal compacta e o cério metálico se apresenta de forma cúbica cfc. Como discutido no capitulo 2.6 de solução sólida, a relação entre as redes cristalinas dos átomos participantes da solução sólida devem ser levados em conta. O paládio apresenta uma estrutura cúbica de face centrada e existem três diferentes células unitárias possíveis de serem acomodadas na estrutura do paládio. São elas: romboédrica, cúbica de face centrada e tetragonal de corpo centrado. A célula a qual revela essencial simetria a matriz cristalina do paládio é a cúbica [CAHN, R. W., 1996]. Por isso, o cério por apresentar uma estrutura cúbica se acomoda com maior facilidade na estrutura do paládio do que o zircônio que é hexagonal compacto. Embora o cério tenha uma diferença de raio atômico com o paládio maior do que o zircônio, o zircônio por ser de estrutura hexagonal compacta apresenta uma grande dificuldade de se acomodar na estrutura do paládio, distorcendo em maior escala a matriz e apresentando maiores resistências para a difusão do hidrogênio nas ligas com zircônio em solução sólida. Neste caso, o fator estrutura cristalina se mostrou mais efetivo em relação a distorção da matriz e consequentemente a difusão do hidrogênio do que o fator diferença de raio atômico.

As amostras de $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidadas internamente apresentaram os menores valores de D_{ap} comparados com as outras amostras da mesma liga, sendo que a amostra tratada termicamente a 1073 K apresentou o menor valor de todos de D_{ap}. A amostra de $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ tratada termicamente a 1073 K possui precipitados de óxido de zircônio que são nanométricos dispersos na matriz cristalina de paládio como observado por MET. O mesmo foi observado para a amostra $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ discutida anteriormente. Entretanto, quando se compara as amostras $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ oxidadas internamente nas mesmas condições, observa-se que as amostras da liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ apresentaram valores menores de D_{ap} do que as amostras da liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$. Observando também os valores de solubilidade do hidrogênio para essas amostras oxidadas internamente, nota-se que o precipitado de zircônio aprisiona mais hidrogênio do que o precipitado de óxido de cério. A liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ apresentou o mesmo comportamento que a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, quando estas foram submetidas a diferentes condições de tratamento, em termos de diferença de microestrutura e efeitos na solubilidade e difusibilidade do hidrogênio.

Os resultados da tabela 4.4.4, mostraram que os valores maiores de D_{ap} são para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ tratada termicamente a vácuo em relação às outras ligas de $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ apresentadas na mesma tabela. O mesmo foi observado para as outras ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ apresentadas nas tabelas 4.4.2 e 4.4.3 respectivamente. Comparando as três diferentes ligas de paládio na condição tratada termicamente a vácuo, observa-se que a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ contendo em solução sólida átomos de Ce e Zr dispersos na matriz, apresenta o menor valor de D_{ap}. A presença de dois átomos diferentes na matriz de paládio apresentou uma maior distorção na rede cristalina e consequentemente a liga apresentou um menor coeficiente de difusão do hidrogênio.

A figura a seguir 5.5 mostra uma comparação entre valores de D_{ap} medidos no presente trabalho para diferentes ligas de paládio tratadas termicamente a vácuo com alguns valores encontados na literatura. Os valores de D_{ap} foram medidos a partir de um carregamento catódico de 1 mA . Observa-se na figura 5.5 que quanto maior a concentração de átomos solutos na matriz de paládio, mas difícil é a difusão do hidrogênio e, portanto, menores valores de difusibilidade do hidrogênio são encontrados para essas amostras em comparação com o paládio puro recozido. A liga Pd-Ni apresenta menor valor de D_{ap}, pois além de apresentar uma maior concentração de átomo soluto, o níquel possui um valor de raio atômico (1,246 Å) menor do que o paládio (1,376 Å), o qual distorce bastante a matriz de paládio. O valor de D_{ap} para a liga Pd-Ce é o que mais se aproxima do valor de D_{ap} correspondente ao paládio puro. A diferença entre os raios atômicos do cério (1,81 Å) e do paládio é grande, entretanto a concentração de átomos solutos é menor, além do cério apresentar uma estrutura cfc a qual se acomoda com mais facilidade na matriz do paládio.

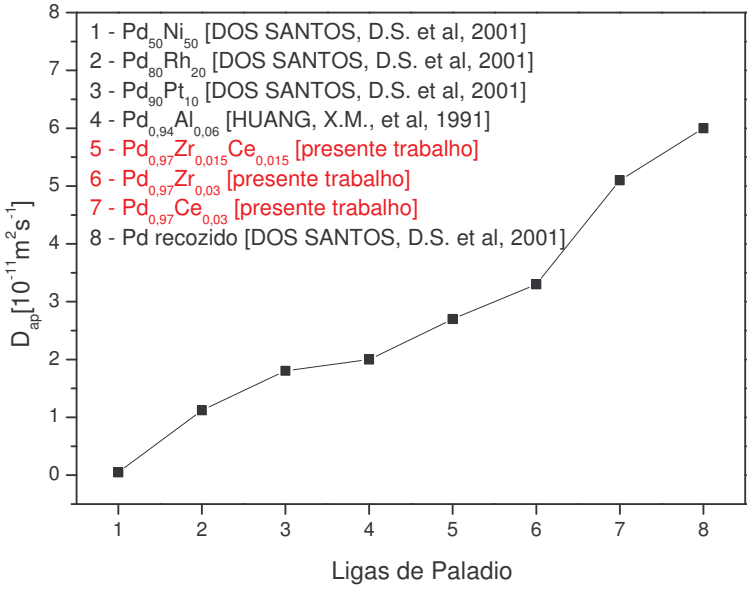


Figura 5.5 – Gráfico mostrando valores de D_{ap} para as ligas $Pd_{50}Ni_{50}$ (% at.), $Pd_{80}Rh_{20}$ (% at.), $Pd_{90}Pt_{10}$ (% at.), $Pd_{0,94}Al_{0,06}$ (% peso), $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ (% peso), $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ (% peso) e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ (% peso) tratadas termicamente a vácuo, utilizando um carregamento catódico de 1 mA

A liga $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K apresentou o menor coeficiente de difusão do hidrogênio quando comparada com as outras ligas de $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ presentes na tabela 4.4.4. Isso se deve a presença de precipitados óxidos de tamanho nanométrico dispersos na matriz cristalina do paládio, como observado por MET. Esses precipitados coerentes com a matriz de paládio apresentam-se bastantes efetivos como barreira na difusão do hidrogênio. Na medida que a temperatura de tratamento térmico é aumentada, os precipitados crescem, perdem a coerência com a matriz cristalina e se tornam menos efetivos como barreira na difusão do hidrogênio, tendo com isso, os coeficientes de difusão do hidrogênio maiores para essas ligas. O mesmo comportamento de aumento de D_{ap} com o crescimento dos precipitados também foi observado para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. O crescimento dos precipitados óxidos na liga $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ pôde ser observado claramente por MEV, assim como para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$.

Os valores de difusibilidade do hidrgênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxidadas internamente a 1073 K apresentaram-se intermediários aos valores das ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidadas internamente nas mesmas condições de tratamento térmico, sendo que o menor valor de D_{ap} se encontra para as ligas $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. Como o óxido de zircônio é mais efetivo como barreira na difusão do hidrogênio e o óxido de

cério é menos efetivo, a mistura dos dois apresenta um valor intermediário na D_{ap}. Entretanto quando os precipitados crescem, ou seja, para as ligas submetidas a tratamento térmico em maiores temperaturas, os valores de D_{ap} para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ se aproximam enquanto que para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ continua menor que os outros. Observando os valores de S_{ap} para essas mesmas ligas, tem-se que os precipitados óxidos de zircônio aprisionam maior quantidade de hidrogênio do que os precipitados óxidos de cério em todas as condições de tratamento térmico de oxidação interna. Para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, os valores de S_{ap} apresentaram-se no geral intermediários aos valores de S_{ap} para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. Essa comparação de valores de S_{ap} pode ser melhor observada nas figuras 5.6, onde é também apresentado um esquema da microestrutura das amostras e na figura 5.7, a qual é referente a 2° permeação de hidrogênio.

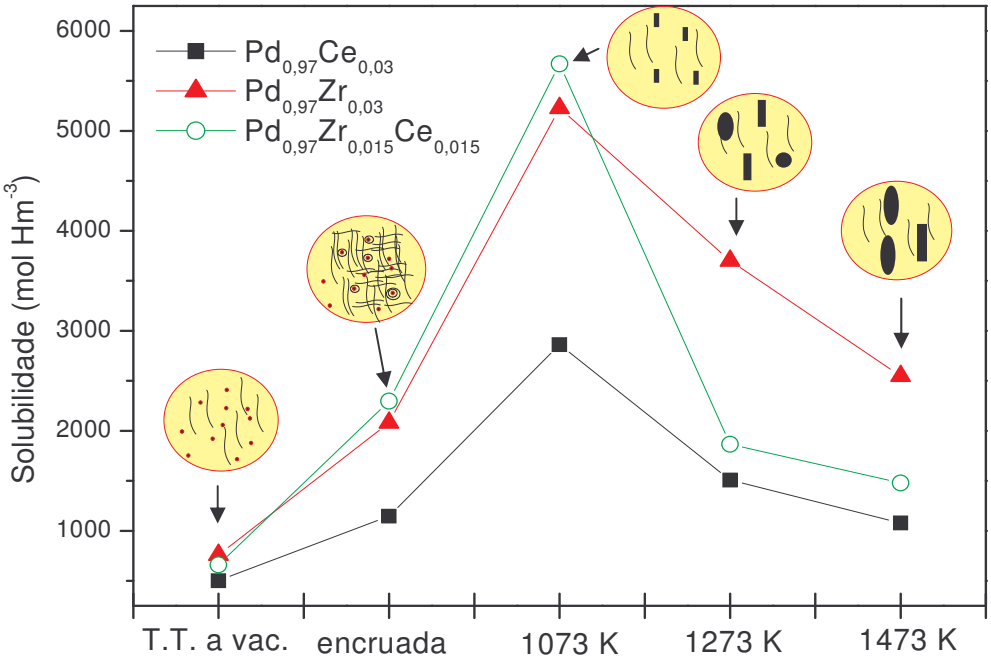


Figura 5.6 – Valores de S_{ap} de hidrogênio referente a 1ª permeação para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, nas condições encruada, tratada termicamente por 24 h a vácuo, a 1073 K, 1273 K e 1473 K. Esquema da microestrutura das amostras apresentadas

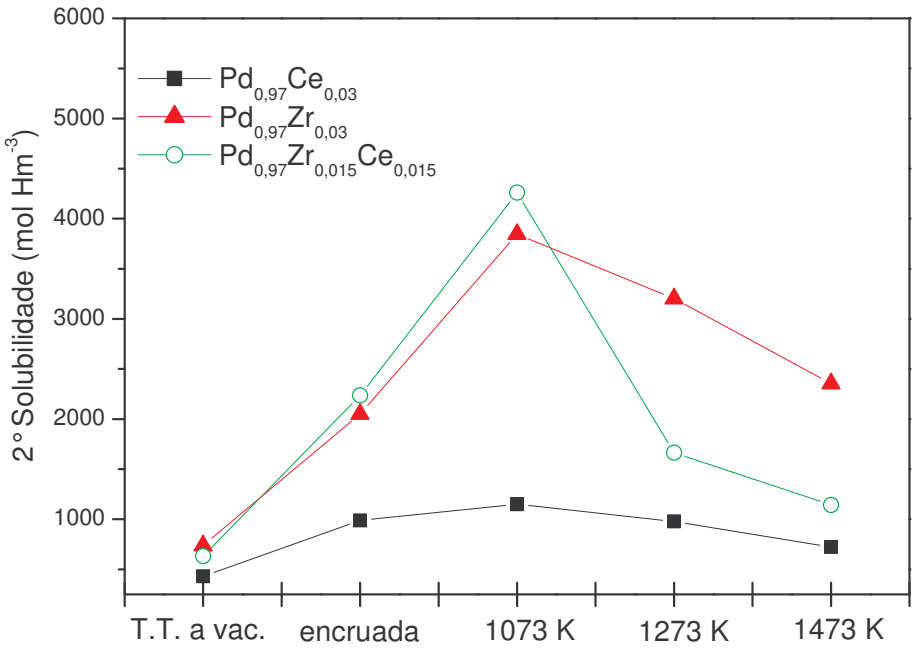


Figura 5.7 – Valores de S_{ap} de hidrogênio referente a 2ª permeação para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, nas condições encruada, tratada termicamente por 24 h a vácuo, a 1073 K, 1273 K e 1473 K

Nos gráficos da figura 5.6 e 5.7, nota-se que a solubilidade do hidrogênio aumenta, para todas as ligas, da condição tratada termicamente a vácuo, passando pela condição encruada atingindo o seu valor máximo para a condição oxidada internamente a 1073 K por 24 h, onde há a presença de precipitados de tamanho nanométrico. A medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a S_{ap} decresce, tendo as ligas oxidadas internamente a 1473 K por 24 h, as quais possuem precipitados óxidos grandes, valores de solubilidade de hidrogênio menores do que as outras ligas tratadas termicamente nas mesmas condições respectivamente.

Comparando os gráficos das figuras 5.6 e 5.7, observa-se que os valores de solubilidade de hidrogênio referentes a 1ª permeação são maiores para todas as ligas em todas as condições de tratamento térmico do que os valores de S_{ap} referentes a 2ª permeação. Isso pode ser observado também nas tabelas 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4 apresentadas anteriormente no capítulo 4.4. Essa diferença na S_{ap} entre as duas permeações suscessivas representa a quantidade de hidrogênio retida nos sítios aprisionadores desse elemento existentes na liga. A maior diferença de S_{ap} entre as duas permeações, para as ligas em questão $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, é na condição oxidada internamente a 1073 K por 24 h, onde os precipitados se encontram em tamanhos nanométricos. A menor diferença na

solubilidade de hidrogênio entre as duas permeações se encontra nas ligas tratadas termicamente a vácuo, onde se encontra efetivamente a presença de elementos em solução sólida dispersos na matriz de paládio.

Kirchheim et al [1990], Huang et al [1988, 1991] e Flanagan et al [1997] estudaram a interação do hidrogênio na matriz de paládio com diferentes precipitados óxidos produzidos pela oxidação interna, como MgO, Mn_3O_4 e ZnO. Esses estudos se basearam na difusão de hidrogênio sendo a atenção voltada diretamente à região de baixa quantidade de hidrogênio aprisionado, reversível e irreversível perto da interface. Eles acreditam que uma parte do hidrogênio irreversível esteja ligado aos átomos de oxigênio localizados próximos a interface matriz-óxido como também resultando aqueles formando os óxidos de paládio (PdO e PdO_2).

A diferença entre as solubilidades de hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, referentes às 1ª e 2ª permeação de hidrogênio será apresentada na tabela 5.2 a seguir.

A diferença entre as solubilidades referentes a 1ª e 2ª permeação de hidrogênio corresponde ao hidrogênio que ficou retido no interior da amostra referente a 1ª permeação, lembrando que através do teste de permeação de hidrogênio foi induzida após a 1ª permeação a retirada de todo o hidrogênio que entrou na amostra. O hidrogênio retido nas amostras das ligas de paládio foi consumido por aprisionadores irreversíveis de hidrogênio presentes nessas amostras.

Observa-se a partir da tabela 5.2 que a diferença das solubilidades referentes a 1ª e 2ª permeação de hidrogênio é maior para as amostras oxidadas internamente a 1073 K. Nessas ligas há a presença de precipitados óxidos nanométricos na matriz cristalina. Portanto, esses precipitados nanométricos são aprisionadores irreversíveis de hidrogênio. Para as amostras oxidadas internamente a temperaturas maiores, essa diferença entre as solubilidades é diminuida e os precipitados óxidos quando se encontram em tamanhos maiores passam a ter menos influência na solubilidade do hidrogênio.

Tabela 5.2 – Solubilidade de hidrogênio referente a 1ª e 2ª permeação de hidrogênio e a diferença entre elas para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$.

Amostras	S_{ap} (mol H m^{-3}) 1ª permeação	S_{ap} (mol H m^{-3}) 2ª permeação	(1ª S_{ap} - 2ª S_{ap}) (mol H m^{-3})
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Tratado a vàcuo	501	430	71
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ Encruado	1147	988	159
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1073 K – 24 h	2863	1151	1712
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1273 K – 24 h	1508	978	530
$Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ 1473 K – 24 h	1078	722	356
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Tratado à vàcuo	758	738	20
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ Encruado	2081	2050	31
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1073 K – 24 h	5228	3846	1382
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1273 K – 24 h	3701	3202	499
$Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ 1473 K – 24 h	2549	2353	196
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Tratado à vàcuo	659	633	26
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ Encruado	2298	2235	63
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1073 K – 24 h	5672	4261	1411
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1273 K – 24 h	1867	1664	203
$Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ 1473 K – 24 h	1478	1142	336

A diferença entre as solubilidades do hidrogênio é menor para as amostras tratadas termicamente a vácuo, pois neste caso o único aprisionador de hidrogênio são os átomos soluto, Ce e Zr.

As medidas de solubilidade podem variar largamente de acordo com as técnicas experimentais utilizadas. Neste trabalho, um carregamento continuo de hidrogênio foi gerado por eletrólise seguindo a lei de Faraday, apresentando um valor global de 0,2 a 0,3 H/Pd. Uma outra técnica experimental utilizada é o carregamento de hidrogênio por etapas, a qual atinge um valor máximo de 0,01 H/Pd aplicado. [HUANG, X.Y. et al, 1991]. As diferentes técnicas experimentais e diferentes valores de carregamento de hidrogênio, torna difícil a comparação dos valores de solubilidade de hidrogênio com a literatura.

Durante os testes de permeação, se o metal possui sítios aprisionadores, uma parcela de hidrogênio será consumida para preencher esses sítos. Neste caso ocorre um atraso no tempo para que o hidrogênio percorra de um lado da superfície a outro da amostra, diminuindo assim a difusibilidade do hidrogênio. Um modo de se observar a diferença da solubilidade de hidrogênio apresentada por cada microestrutura, pode ser feita através do ajuste da curva experimental a curva teórica.

A figura 5.8, 5.9 e 5.10 mostram as curvas de permeação reconstuídas através da equação teórica 2.5.14 para as ligas, $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$, encruada, recozida a vácuo e oxidadas internamente a 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h, sendo todas as curvas normalizadas pelo seu valor máximo. A reconstrução dessas curvas pela equação 2.5.14 teve como objetivo considerar uma espessura padrão de 100 µm para excluir os efeitos da espessura das amostras e poder assim comparar a difusibilidade do hidrogênio pelas curvas de permeação. São mostradas apenas as curvas referentes ao primeiro ciclo de carregamento catódico pois estas mostram uma variação mais efetiva do que as demais. Observa-se nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10 que as amostras tratadas a vácuo, as quais apresentam o crescimento das curvas de permeação mais acentuado, mostram os maiores valores de difusibilidade de hidrogênio enquanto que as amostras oxidadas internamente a 1073 K por 24 h, as quais apresentam as curvas de permeação mais inclinadas, mostram um tempo maior para que a difusão do hidrogênio se processe. Observa-se também, através das curvas de permeação de hidrogênio que o zircônio causa um maior efeito na diminuição de D_{ap} que o cério. Isso já tinha sido observado e discutido nas tabelas 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4 apresentadas anteriormente e através das simulações das curvas de permeação a comparação da difusibilidade do hidrogênio para as ligas em questão podem ser melhor observadas.

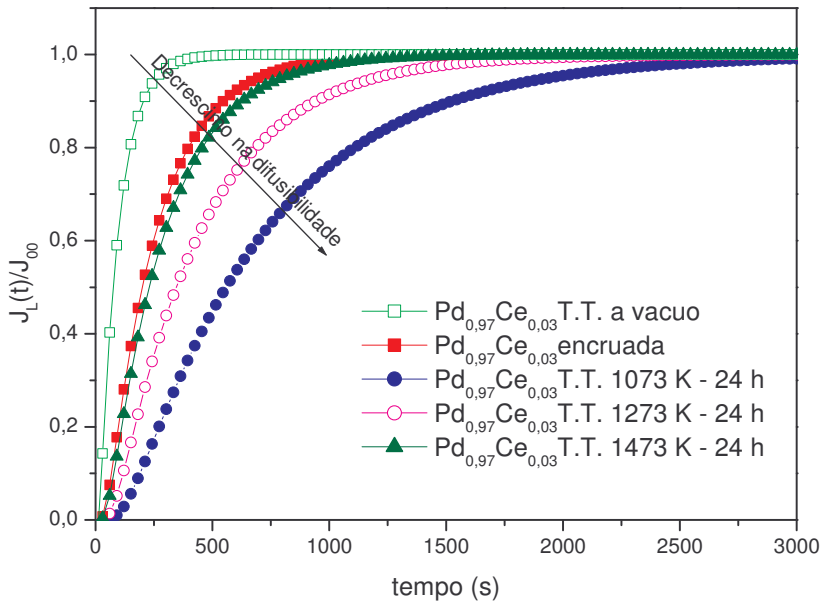


Figura 5.8 – Simulação das curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ nas condições encruada, tratada termicamente a vácuo e oxidada internamente por 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

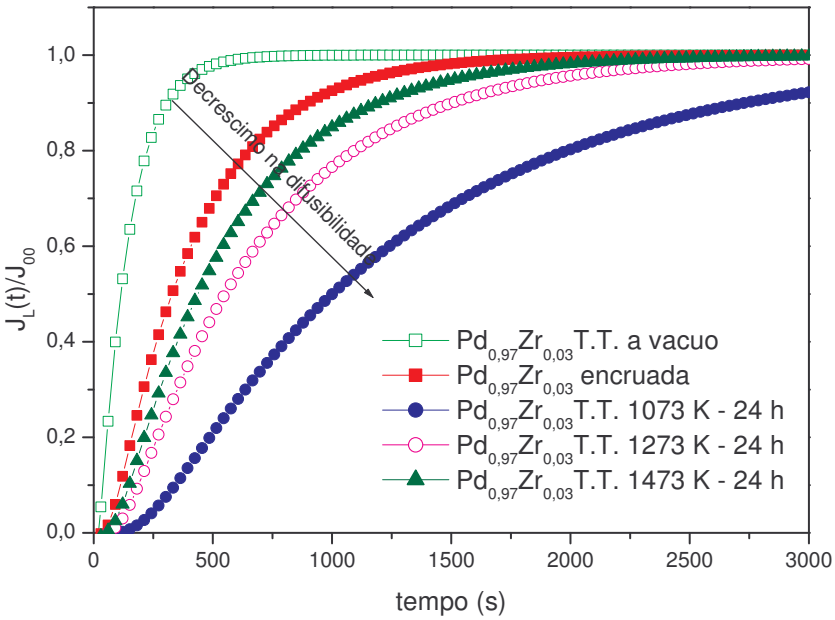


Figura 5.9 – Simulação das curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ nas condições encruada, tratada termicamente a vácuo e oxidada internamente por 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

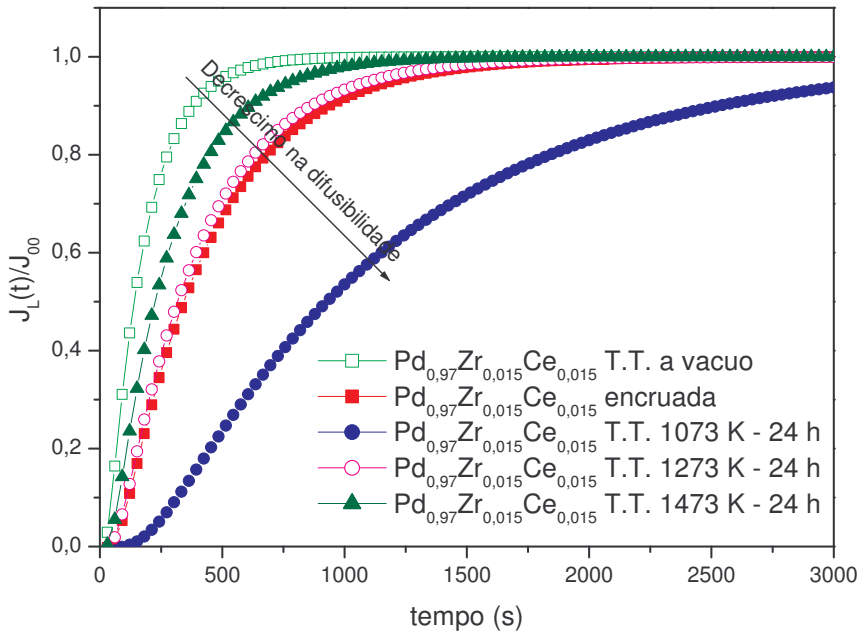


Figura 5.10 – Simulação das curvas de permeação de hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ nas condições encruada, tratada termicamente a vácuo e oxidada internamente por 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

As figuras a seguir 5.11, 5.12 e 5.13 mostram uma relação entre a fração volumétrica dos precipitados presentes nas ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ oxidadas internamente em diferentes condições com os valores da solubilidade e da difusibilidade do hidrogênio encontrados para as respectivas ligas.

Observa-se nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 uma mudança brusca entre os valores da solubilidade e difusibilidade do hidrogênio para as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Ce_{0,015}Zr_{0,015}$ na condição encruada para a condição oxidada internamente a uma temperatura de 1073 K, os quais crescem e decrescem respectivamente.

A partir da temperatura de 1073 K, há um crescimento dos precipitados, os quais se apresentam maiores a temperaturas de 1273 K e 1473 K, como observado pelas imagens de MEV e distribuição de fração volumétrica para os precipitados presentes em cada amostra. Quando os precipitados crescem, a solubilidade do hidrogênio na liga decresce e a difusibilidade do hidrogênio cresce como observado nos gráficos das figuras 5.11, 5.12 e 5.13. Isso confirma o fato de quando se aumenta a temperatura de oxidação interna, há um crescimento dos óxidos e consequentemente uma mudança na solubilidade e difusibilidade do hidrogênio.

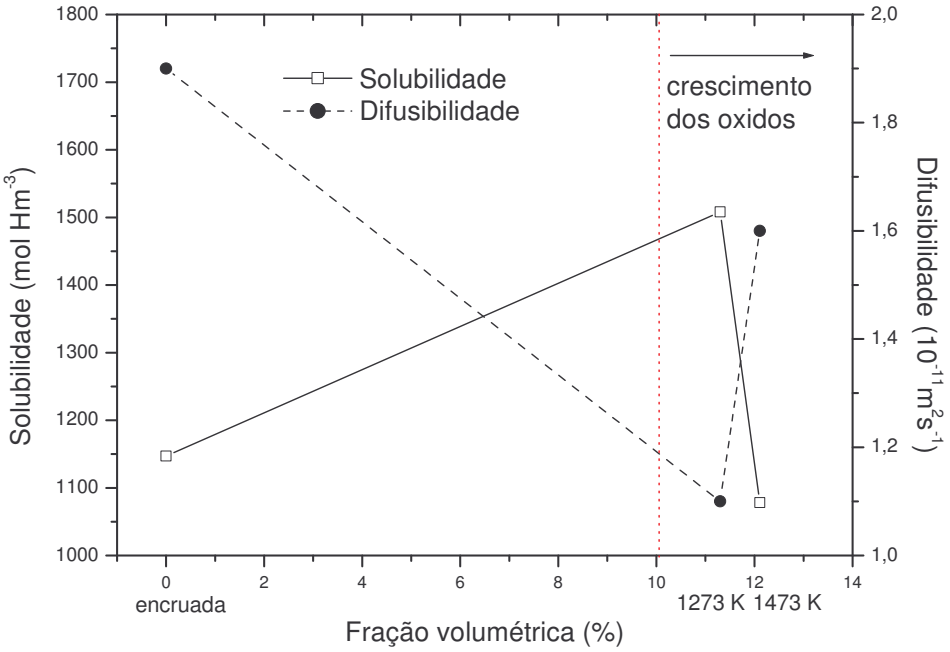


Figura 5.11 – Gráfico da fração volumétrica versus a solubilidade e a difusibilidade do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ nas condições encruada e oxidada internamente por 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

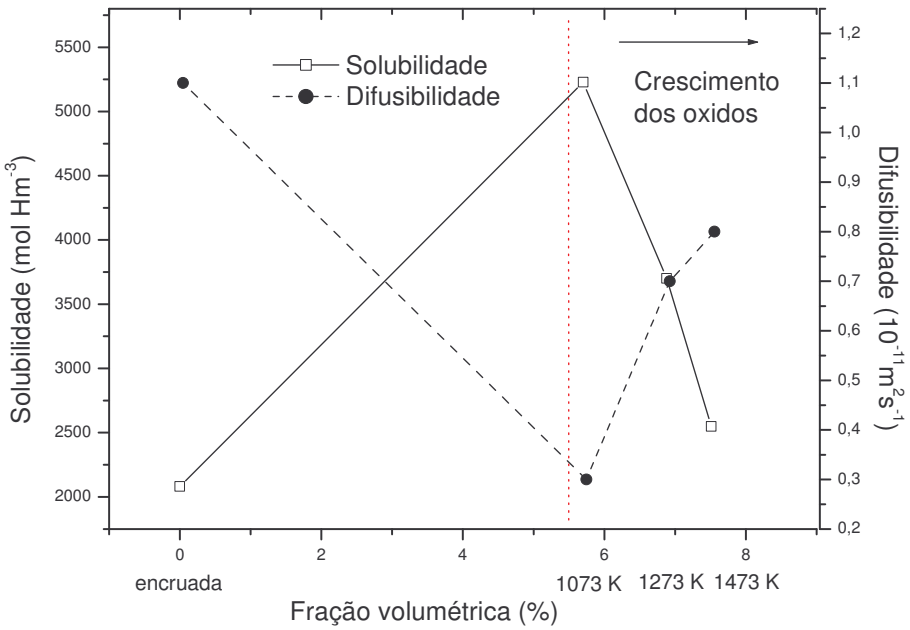


Figura 5.12 – Gráfico da fração volumétrica versus a solubilidade e a difusibilidade do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ nas condições encruada e oxidada internamente por 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

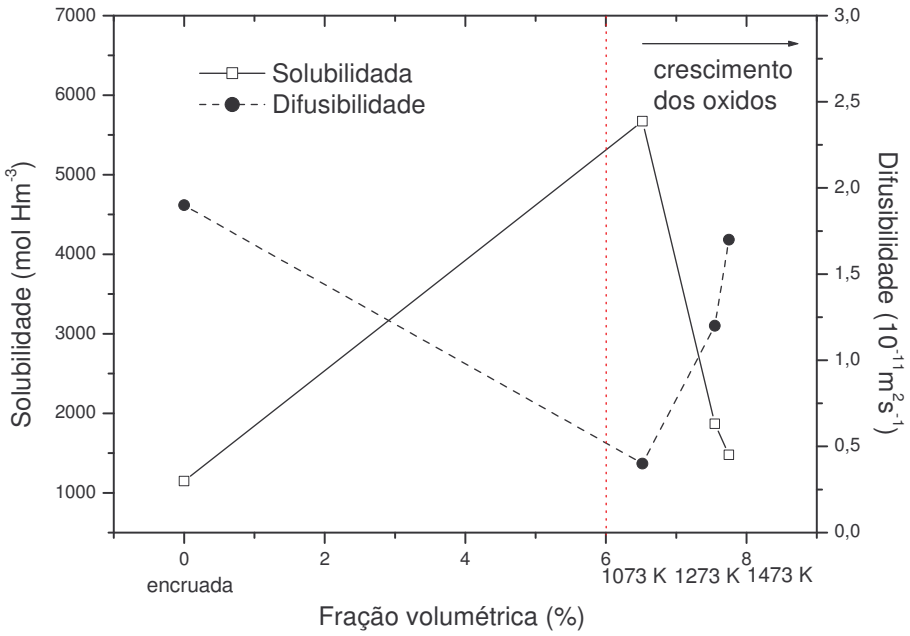


Figura 5.13 – Gráfico da fração volumétrica versus a solubilidade e a difusibilidade do hidrogênio para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ nas condições encruada e oxidada internamente por 1073 K, 1273 K e 1473 K por 24 h respectivamente

Um outro aspecto de grande relevância do estudo dessas ligas diz respeito a transformações de fases induzidas pelo hidrogênio, neste caso específico, a formação de hidretos. A formação de hidretos no paládio e suas ligas é possível quando estes são submetidos a uma elevada fugacidade de hidrogênio. Por isso, as amostras das ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ foram submetidas a testes de permeação de hidrogênio a um carregamento catódico de 5 mA.

As curvas das amostras $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ que possuem elementos em solução sólida (Ce ou Zr) laminadas ou tratadas a vácuo apresentam maior resistência a formação de hidreto para um carregamento catódico de 5 mA.

A interação do hidrogênio com átomos solutos substitucionais e defeitos oriundos do trabalho a frio nas ligas em questão, retarda a formação de hidreto nessas ligas. As curvas de permeação do hidrogênio para essas amostras decrescem devido ao consumo de hidrogênio pelas discordâncias, lacunas e o próprio átomo soluto e depois crescem lentamente o que sugere a formação da fase hidreto como observado nas figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.6, 4.5.7, 4.5.11 e 4.5.12. Para essas amostras, é preciso

uma pressão maior de hidrogênio para formar a fase hidreto, a qual é possível com níveis de carregamento maiores de hidrogênio.

Em estudos anteriores [AZAMBUJA, V.M e DOS SANTOS, D.S, 2004] observaram-se que a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ laminada a frio também não apresenta a formação da fase hidreto para níveis de carregamentos catódicos baixos, a fase hidreto somente foi observada para correntes igual ou superior a 20 mA. Noh et al [1995] observaram, através de curvas Pressão – Composição – Temperatura (PCT) que ligas de Pd-Al encruadas apresentavam um patamar de formação de hidreto a uma pressão maior de hidrogênio do que para ligas de Pd-Al oxidadas internamente. Wang et al [2004b] observaram também através de curvas PCT de hidrogênio que a liga Pd-Al e Pd-Rh tratadas termicamente a vácuo apresentaram a formação de hidreto a uma pressão maior de hidrogênio do que o paládio puro.

Os defeitos de elevada energia de ligação com o hidrogênio, existentes em um metal, atuam de forma a postergar a formação da fase hidreto. Isto porque, estes defeitos fornecem novos locais para o hidrogênio se instalar e com isso contribuem para o aumento da sua solubilidade. Isso reforça o fato de não se ter a formação clara de hidreto nesse nível de corrente na amostra encruada.

As ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ oxidadas internamente em diferentes temperaturas de tratamento térmico (figuras 4.5.3, 4.5.4, 4.5.5, 4.5.8, 4.5.9 e 4.5.10) apresentam, todas elas, a presença de um formato duplo-sigmoidal nas curvas de permeação realizadas com um carregamento catódico de 5 mA. Portanto, as ligas quando oxidadas internamente apresentam a formação clara da fase hidreto nas condições estabelecidas.

Comparando com as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ laminadas a frio e tratadas termicamente a vácuo àquelas oxidadas internamente, as últimas são mais propensas a formarem a fase hidreto. O mesmo comportamento foi observado para a liga $Pd_{0,97}Al_{0,03}$ oxidada internamente a 1073 K por 24 h e 72 h [AZAMBUJA, V.M e DOS SANTOS, D.S, 2004].

A formação da fase hidreto nas amostras encruada e tratada a vácuo se dá preferencialmente com a matriz de paládio Pd-H presente em maior quantidade e também com os átomos solutos presentes na liga Ce-H e Zr-H. A matriz de paládio na amostra tratada a vácuo possuiu elementos em solução sólida o que distorce a matriz de paládio e retarda a formação da fase hidreto. O mesmo acontece com a amostra encruada, a qual possui grande quantidade de discordâncias e defeitos oriundos da deformação a frio, além da presença de átomos solutos, que também retarda a formação da fase hidreto. Já as amostras oxidadas internamente possuem a matriz de paládio com baixa densidade de defeitos provenientes da deformação a frio e livre da

presença de átomos solutos os quais foram consumidos pela formação dos óxidos. Com isso a matriz de paládio fica mais livre para formar a fase hidreto.

Em ligas de paládio, os efeitos da deformação a frio, assim como lacunas e discordâncias são mais pronunciados do que no paládio puro, devido a interação das discordâncias com os átomos solutos promovendo mais defeitos na matriz. A presença de mais defeitos significantemente aumenta a solubilidade da liga [KIRCHHEIM, 1982].

A difusibilidade do hidrogênio varia consideravelmente com o tipo de tratamento o qual a liga foi submetida. Certas composições químicas podem promover aprisionadores mais ou menos efetivos na influência da difusão do hidrogênio no metal [DOS SANTOS, D.S., et al 2001].

Observa-se que para as amostras oxidadas internamente a 1073 K, a formação da fase hidreto ocorre com maior dificuldade do que as outras amostras oxidadas a 1273 K e 1473 K, pois estas amostras possuem a matriz de paládio com regiões de grande tensão em torno dos precipitados, os quais são nanométricos e coerentes com a matriz. Essas regiões de tensões atraem o hidrogênio e atrasam a formação da fase hidreto. Além disso, a oxidação interna nessas ligas pode não ter sido completa. Nas amostras oxidadas a 1273 K e 1473 K apresentam a formação da fase hidreto com maior facilidade do que todas as outras amostras, pois a estas temperaturas os precipitados são grandes e tensionam em menor intensidade a matriz de paládio, a qual se encontra livre de grandes tensões e propícia a formação direta da fase hidreto.

A liga ternária $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente (figura 4.5.14 e 4.5.15) apresenta a formação da fase hidreto retardada em relação às outras ligas binárias $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$. Wang et al [2004] observou através de curvas PCT de hidrogênio que a liga ternária Pd-Rh-Al oxidada internamente apresentava patamares de formação de hidreto a pressões maiores do que as ligas binárias Pd-Rh e Pd-Al oxidadas internamente e cerca de três vezes maior do que para o paládio puro. Isso sugere que a pressão de hidrogênio usada para o teste de permeação de hidrogênio de 5 mA, não foi suficiente para a formação clara da fase hidreto para a liga ternária $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$. Entretanto, observa-se que para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidada internamente a 1073 K (figura 4.5.13), há a formação clara da fase hidreto. De acordo com os estudos de Wang et al [2004] e Noh et al [1995], as ligas de paládio oxidadas apenas parcialmente, apresentam dois patamares distintos de formação de hidreto, um ocorrendo a uma pressão mais baixa, referente ao Pd-H e o outro a uma pressão mais alta de hidrogênio, referente ao PdAl-H. Isso sugere que para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ (1073 K) a oxidação interna é incompleta e a formação de hidreto observada é referente à uma parcela da liga Pd-H, a qual não foi oxidada.

6- Conclusões

Foram estudadas as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ em diferentes condições de tratamento. Com base nos resultados conclui-se que:

- Quando oxidadas internamente, as ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ precipitam óxidos de cério (CeO_2 cúbico, a = 5,41 Å) e óxido de zircônio (ZrO_2 monoclínico, a = 5,14 Å, b = 5,21 Å e c = 5,31 Å e $ZrO_{1,87}$ cúbico, a = 5,15 Å) respectivamente e a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ precipita os dois tipos de óxidos simultaneamente. Os precipitados foram indexados através das análises por MET.
- As ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente a diferentes temperaturas apresentaram uma evolução dos precipitados, sendo que para temperturas menores (1073 K) os precipitados apresentaram-se de tamanhos nanométricos, tendo um crescimento nas temperaturas maiores (1273 K e 1473 K). Esse crescimento dos precipitados podem ser observado nos resultados apresentados por MEV e MET.
- As ligas $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$, $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$ oxidadas internamente apresentaram, no geral, um aumento na solubilidade e um descréscimo na difusibilidade do hidrogênio. Isso é devido a presença de óxidos na matriz cristalina, os quais se apresentam como aprisionadores efetivos de hidrogênio.
- As ligas as quais apresentam menores valores na solubilidade (501 $molHm^{-3}$ para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$) e maiores valores na difusibilidade do hidrogênio (5,1x 10^{-11} m^2s^{-1} para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$) são aquelas tratada termicamente a vácuo. Essas ligas apresentam uma matriz com átomos solutos dispersos em solução sólida e uma baixa densidade de discordâncias e defeitos provenientes da deformação plástica.
- As ligas as quais apresentam maiores valores na solubilidade (5672 $molHm^{-3}$ para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,015}Ce_{0,015}$) e menores valores na difusibilidade (0,3 x 10^{-11} m^2s^{-1} para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$) do hidrogênio são aquelas oxidadas internamente a 1073 K. Isso é devido a presença de precipitados nanométricos que distorcem bastante a matriz de paládio e interfere em maior intensidade nas propriedades de difusão e solubilidade do hidrogênio.
- As amostras contendo precipitados de óxido de zircônio apresentou maior solubilidade do hidrogênio em relação às amostras contendo óxido de cério (0,3 x 10^{-11} m^2s^{-1} para a liga $Pd_{0,97}Zr_{0,03}$ e 0,6 x 10^{-11} m^2s^{-1} para a liga $Pd_{0,97}Ce_{0,03}$ ambas tratadas a 1073 K). Isso é devido a maior dificuldade do

óxido de zircônio se acomodar na matriz cristalina e por isso distorcer mais a matriz de paládio e aumentar a região de interação com o hidrogênio.

- As ligas encruadas e tratadas termicamente a vácuo apresentaram uma maior dificuldade para a formação da fase hidreto a um carregamento catódico de 5 mA do que as amostras oxidadas internamente. Isso é devido a presença de defeitos provenientes da deformação a frio e átomos solutos na matriz de paládio, os quais atrasam a formação da fase hidreto.

7- Sugestões para Trabalhos Futuros

- Testes de dessorção do hidrogênio a temperatura programada (TPD), para o cálculo da energia de ligação do hidrogênio com diferentes sítios aprisionadores.

- Realização de curvas Pressão – Composição - Temperatura (PCT) de hidrogênio, para um melhor estudo da formação da fase hidreto nas ligas de paládio.

8 - Referencias Bibliográficas

AMBERG, M. e GÜNTER, J. R., “Metastable cubic and tetragonal zirconium dioxide, prepared by thermal oxidation of the dichalcogenides” , Solid State Ionics, vol.84, Issues 3-4, Pages 313-321, (1996).

ANDERSON, J.B.F., BRACEY, J.D., BURCH, R. e FLAMBARD, A.R., 8th International Congress on Catalysis Proceedings, pp.111-120, Berlin, 1984.

ARANTES, D.R., Tese de Doutorado, Departamento de Física, UNICAMP, (Abril de 1992).

ARANTES, D.R., HUANG, X.Y., MARTE, C. e KIRCHHEIM, R., "Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel“, Acta Metallurgica et Materialia, vol. 41(11), pp. 3215-3222, (1993).

AZAMBUJA, V. M. e DOS SANTOS, D.S., “Hydrogen diffusivity and solubility in a Pd–Al alloy under conditions of hydride formation”, Journal of Alloys and Compounds vol.383, pp. 219–223, (2004).

AZAMBUJA, V.M., DOS SANTOS, D.S., PONTONNIER, L., MIRAGLIA, S., FRUCHART, D., “Effects of internal oxidation on the hydrogen permeation in $Pd_{0.97}Al_{0.03}$ and $(Pd_{0.9}Pt_{0.1})_{0.97}Al_{0.03}$ alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 346, Issue 1-2, pp. 142-146, (2002).

AZAMBUJA, V.M., DOS SANTOS, D.S., PONTONNIER, L., MORALES, M., FRUCHART, D., “Study of a $Pd_{0.97}Ce_{0.03}$ internally oxidized alloy“, Scripta Materialia, vol. 54, pp. 1779-1783, (2006).

BALASUBRAMANIAM, R., KIRCHHEIM, R., WANG, D. e FLANAGAN, T., “Some microstructural aspects of hydriding internally oxidized Pd–Al alloys” Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295 (20), pp. 306-309, (1999).

BALASUBRAMANIAM, R., NOH, H., FLANAGAN, T.B. e SAKAMOTO, Y., “Hydrogen solubility in Pd/Al_2O_3 composites prepared by internal oxidation of Pd-Al alloys”, Acta Materiallia, vol. 45, pp. 1725-1733, (1997).

BESENBACHER, F., MYERS, S.M. e NORSKOV, J.K., “Interaction of hydrogen with defects in metals”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol.7-8(1), pp. 55-66, (1985).

Binary Phase Diagram American Society for Metals, ASM, (1995).

BOES, N. e ZUECHNER, H., “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, Journal of the Less-Common Metals, vol. 49, pp. 223-240, (1976).

BOZO, C., GAILLARD, F. e GUILHAUME, N., “Characterisation of ceria–zirconia solid solutions after hydrothermal ageing”, Applied catalysis A vol.220, Pages 69-77, (2001).

BROOK, R.J., “Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials”, Pergamon Press plc, 1ª Ed, Stuttgart, Germany, (1991).

BUXBAUM R.E. e KINNEY A. B.; “Hydrogen transport through tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium” Industrial Engineering Chemistry Research, vol.35, pp. 530-537, (1996).

BUXBAUM, R.E. e MARKER, T.L., “Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium coated Ni, Ta and V”, Journal of Membrane Science, vol. 85 pp. 29-38, (1993).

CAHN, R. W. e HAASEN, P., capítulo: “Structure and Stability of alloys” por Massalski, T. B., pp. 135, Physical Metallurgy (4º edição) Elsevier Science (1996).

COTTERILL, P., Progress in Material Science, vol. 9, pp. 201, (1961).

COLÓN, G., VALDIVIESO, F., PIJOLAT, M., BAKER, R. T., CALVINO, J. J. e BERNAL, S., "Textural and phase stability of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides under high temperature oxidising conditions", Catalysis Today, vol. 50, pp.271-284, (1999).

CORONAS, J., e SANTAMARÍA, J., "Catalytic reactors based on porous ceramic membranes" Catalysis Today, vol. 51, pp. 377-389, (1999).

COSANDEY, F. e LU, P., "Morphology and interfacial structures of □-Al_2O_3 fibers grown in Pd by internal oxidation", Acta Metallurgica et Materialia, vol. 42 (6), pp. 1913-1921, (1994).

DE MIRANDA, P.E.V., " Efeitos do hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos" In: DE MIRANDA, P.E.V e RODRIGUE, J.A., Gases em Metais e Ligas Fundamentos e Aplicações em Engenharia, Editora Didática Científica Ltda RJ, (1994).

DE MIRANDA, P.E.V., "Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica" COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, (Maio 1987).

DE RESENDE, N.S., Tese de D.Sc., Programa de Engenharia química COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Julho 1995.

DEVANATHAN, M. A. V. e STACHURSKI, Z., "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium", Proceedings Royal Society A, vol. 270, pp. 90-102, (1962).

DIETER, G.E., Metalurgia Mecânica, 2ª Edição, Guanabara Dois, 1981.

DIJK, M. P. VAN, MIJLHOFF, F. C. e BURGGRAAF, A. J., "Pyrochlore microdomain formation in fluorite oxides", Journal of Solid State Chemistry, vol. 62, pp.377-385 (1986).

DONG, F., SUDA, A., TANABE, T., NAGAI, Y., SOBUKAWA, H., SHINJOH, H., SUGIURA, M., DESCORME, C. e DUPREZ, D., ”Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO_2–ZrO_2”, Catalysis Today vol. 93-95, pp. 827-832, (2004).

DOS SANTOS, D. S., AZAMBUJA, V. M., PONTONNIER, L., MIRAGLIA, S. e FRUCHART, D., “Hydrogen diffusivity and solubility in palladium alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 236-239, (2003).

DOS SANTOS, D.S. and DE MIRANDA, P.E.V., "The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys”, Journal of Non-Crystalline Solids, vols. 232-234, pp. 133-139, (1998).

DOS SANTOS, D.S. e DE MIRANDA, P.E.V.,Journal Material Science, vol. 32 pp. 6311, (1997).

DOS SANTOS, D.S., MIRAGLIA S., FRUCHART, D. e DE MIRANDA, P.E.V., "Hydrogen solubility and diffusivity in palladium-rich alloys”, Diffusion and Defect Data--Solid State Data, Pt. A: Defect and Difusion fórum, vols. 194-199, pp.1087-1092, (2001), (Pt. 2, Proceedings of DIMAT2000,1087-1092).

DOS SANTOS, D.S., Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, UFRJ/COPPE, (1996).

EASTMAN, J.A. e RÜHLE, M., “TEM studies of palladium/alumina interfaces” Ceramic Engineering and Science Proceedings, 10, pp. 1515-1530, (1989).

EZIKOV, V.I., BUZIN Y.I. e CHUCHMAREV S.K., ”Chromatography of hydrogen content in enameled metals”, Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Russia), vol. 54 (11), pp. 2933-2935, (1980).

FLANAGAN T.B. e PARK C.N., “Hydrogen-induced rearrangements in Pd-rich alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp. 161-168, (1999).

FLANAGAN, T.B., PARK, C.-N. e OATES, W.A., “Hysteresis in solid state reactions”, Progress in Solid State Chemistry, vol. 23, pp. 291-363, (1995).

FORNASIERO, P., DI MONTE, R., RAO, G.R., KASPAR, J., MERIANE, S., TROVARELLI, A., GRAZIANI, M., “Rh-loaded CeO_2-ZrO_2 solid solutions as highly efficient oxygen exchanges: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties”, Journal of Catalysis, vol.151, pp. 169-177, (1995).

FUKAI, Y., “The metal-hydrogen system”, Springer Series in Materials Science (eds), Gonser, U., Springer – Verlag Berlin Heidelberg, vol.21, (1993).

GOSSELINK, J.W, “Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen—a research objective for Shell”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, Issues 11-12, pp. 1125-1129, (Novembro-Dezembro 2002).

GOVIND, R. e ATNOOR, D., “Development of a composite palladium membrane for selective hydrogen separation at high temperature”, Industrial Engineering Chemistry Research, vol. 30, pp. 591-594, (1991).

GROEN, H. B. e HOSSON, J. T. M., “Different Pd-ZnO Interfaces Studied with High Resolution Transmission Electron Microscopy”, Scripta Materialia, vol. 38 (5) pp. 769-773, (1998).

GROEN, H.B., “ Interface dislocation patterns studied with hight-resolution TEM”, Tese de Doutorado, Universidade de Groningen – Holanda (1999).

GRYAZNOV V.M.; MISHCHENKO A.P.; POLYAKOVA V.P.; ROSHAN N.R.; SAVITSKII E.M.; SMIRNOV V.S.; KHRAPOVA E.V; SHIMULISN V.I.; Dokl. Akad. Nauk SSSR 211 (1974) 624-627.

GRYAZNOV, V., “Membrane catalysis“, Catalysis Today, vol. 51, pp. 391-395, (1999).

HEGEDUS, L.L. e GUMBLETON, J.J., “Catalyst, Computers, and Cars - A Growing Symbiosis” ChemTech, vol.10 (10), pp. 630-642, (1980).

HIRTH, J. P., RICE, J. R. “On the thermodynamics of adsorption at interfaces as it influences decohesion”, Metallurgical Transaction A: Physical Metallurgy and Materials Science 11A(9), pp. 1501-1511, (1980).

HOU, K. e HUGHES, R., “Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation”, Journal of Membrane Science, vol. 214, Issue 1, pp. 43-55, (2003)

HSIEHA, H.H., KAIA, W., HUANGB, R.T., PANC, M.X., NIEHD, T.G., “Effect of Zr-content on the oxidation and phase transformation of Zr-base amorphous alloys in air”, Intermetallics, vol. 12, pp. 1089–1096, (2004).

HUANG, X. Y., MADER, W. e KIRCHHEIM, R., “Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces“, Acta Metallurgica et Materialia, vol. 39(5), pp. 893-907, (1991).

HUANG, X. Y., MADER, W., EASTMAN, J.A. e KIRCHHEIM, R., "Modulating the composition of a metal/oxide interface and using hydrogen as a probe”, Scripta Metalurgica et Materiallia, vol. 22(7), pp. 1109-1114, (1988).

HUNTER, J.B., U.S. Patente 2, 773, 561 (1956)

Johnson Matthey Chemicals Products, http//www.chemicals.matthey.com, (2000).

JUDA, W.; KRUEGER C.W.; BOMBARD R.T., U.S. Patente 6, 103, 028 (2000)

KIRCHHEIM, R. e McLELLAN, R. B., ”Electrochemical methods for measuring diffusivities of hydrogen in palladium and palladium alloys”, Journal of the Electrochemical Society, vol. 127(11), pp. 2419-2425, (1980a).

KIRCHHEIM, R. e McLELLAN, R. B., “Diffusivity of hydrogen in dilute alloys of copper and niobium in palladium”, Acta Metallurgica, vol. 28(11), pp. 1549-1554, (1980b).

KIRCHHEIM, R., "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals”, Progress in Material Science, 32(4), pp. 261-325, (1988).

KIRCHHEIM, R., “Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys. Deformed and amorphous metals—II”, Acta Metallurgica, vol. 30, Issue 6, pp. 1069-1078, (Junho 1982).

KIRCHHEIM, R., HUANG, X. e MUTSCHELE, T., “Interaction of hydrogen with internal interfaces”, Hydrogen Effects on Material Behavior, The Minerals, Metals and Materials Soc., Proceedings International Conference Effects Hydrogen Behavior Material., 4th pp. 85-99, Warrendale, (1990).

KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., "Influence of misfit and interfacial binding energy on the shape of the oxide precipitates in metals: ; Interfaces between Mn_3O_4 precipitates and Pd studied with HRTEM”, Acta Materialia, vol. 48, pp. 3687-3699, (2000).

KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., “In situ TEM analysis of the reduction of nanometer –sized Mn_3O_4 precipitates in a metal matrix”, Acta Materialia, vol. 49, pp. 765-774, (2001).

KLUTHE, C., AL-KASSAB, T., BARKER, J., PYCKHOUT-HINTZEN W., KIRCHHEIM, R., “Segregation of hydrogen at internal Ag/MgO (metal/oxide)-interfaces as observed by small angle neutron scattering”, Acta Materialia, vol. 52, pp.2701–2710, (2004).

LEE S.M. e LEE J.Y.,”The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel”, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, vol. 17(2), pp. 181-187, (1986).

L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie http://www.cea.fr/fr/ pedagogie/ Hydrogene/Combustible.html (2005)

LI, Y. e MORRAL, J. E., “A local equilibrium model for internal oxidation”, Acta materialia, vol.50, pp. 3683-3691, (2002).

LUO, S., PARK, C. -N. e FLANAGAN, T. B., “Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: II. Real systems”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 384, Issues 1-2, pp. 208-216, (2004).

MATSUMOTO, M., MIZUBAYASHI, H. e OKUDA, S., “Hydrogen internal friction peak and hydrogen induced structural relaxation in amorphous $Cu_{60}Zr_{40}$”, Acta Metallurgica et Materialia, vol. 43(3), pp. 1109-1117, (1995).

MATSUMOTO, T.; EASTMAN, J. e BIRNBAUM, H. K., “Direct observations of enhanced dislocation mobility due to hydrogen”, Scripta Metallurgica vol. 15, Issue 9, pp. 1033-1037, (Setembro 1981).

McCABE, R.W. e MITCHELL, P.J., “Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles: 2. Synergism between palladium and silver in methanol and carbon monoxide oxidation over an alumina-supported palladium-silver catalyst”, Journal of Catalysis, vol.103, pp. 419-425, (1987).

McCOLM, I. J., “Dictionary of Ceramic Science and Enginnering”, Plenum Press New York, 2ª Ed., West Yorkshire, England, (1994).

MCKINLEY D.L., U.S. Patente 3, 350, 845 (1967)

MCKINLEY D.L., U.S. Patente 3, 439, 474 (1969)

MOGCK, S., KOOI, B.J. e DE HOSSON, J.Th.M., “Tailoring of misfit along interfaces between $Zn_xMn_{3-x}O_4$ and Ag”, Acta Materialia, vol. 52, pp. 5845-5851, (2004).

MUETSCHELE, T. e KIRCHHEIM, R., “Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium”, Scripta Metallurgica, 21(2), pp. 135-140, (1987).

MUNDIM, M.J. e CAMPOS, E.B., “Gases em Metais e Ligas, Fundamentos e Aplicações na Engenharia, Editora didática Científica Lta., (1994).

NAKAMURA, I., HAMADA, H. e FUJITANI, T., “Structure and NO reactivity of Zr-deposited Pd surfaces”, Applied Surface Science, vol.240, pp.77-84, (2005).

NOH, H., FLANAGAM, T.B., BALASUBRAMANIAM, R. e EASTMAN, A., “Characterization of internal oxidation and permeability of oxygen in Pd/Al alloys using hydrogen isotherms”, Scripta Materialia, vol.34, pp. 863-868, (1996).

NOH, H., FLANAGAN, T. B., GAVRA, Z., JOHNSON, J. R. e REILLY, J. J., “The disappearance of hysteresis for the hydride phase transition in palladium-nickel alloys”, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 25(9), pp. 2177-2180, (1991).

NORTIER, P. e SOUSTELLE, M., “Catalysis and Automotive Pollution Control”, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1987.

PARK, C.-N., LUO, S. e FLANAGAN, T. B., “Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: I. Diagnostic features”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 348(1-2), pp. 203-207 (2004).

PERNG, T.P. e ALTSTETTER, C., Journal of Metallurgical Transaction A, vol. 24, pp. 1923, (1990).

PHILIBERT, J., “Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids “, Monographies de physique, Les Editions de physiques, (1991).

PIJOLAT, M., PRIN, M., SOUSTELLE, M., TOURET, O., NORTIER, P., “Thermal-stability of doped ceria - experiment and modeling” Journal of the chemical society-faraday transaction vol.91 (21), pp.3941-3948, (1995).

PONTONNIER, L., Thèse de Doctorat, Laboratoire de Cristallographie, CNRS/Grenoble, França, (1986).

PRESSOUYRE G.M., DOLLET, J. E VIEILLARD-BARON, B., “Memoires et etudes scientifiques”, Revue de Metallurgie, pp. 161, (1982).

REED-HILL, R.E., “Princípios de Metalurgia Física”, 2ª Edição, Guanabara Dois, 1982.

RIDDER, R., TENDELOO, G. VAN, VANDICK, V., AMELINCHX, S., Journal de phisique, 12, 38 –C7- 178, (1977).

ROA, F., WAY J. D., MCCORMICK, R.L. e PAGLIERI, S.N., “Preparation and characterization of Pd–Cu composite membranes for hydrogen separation”, Chemical Engineering Journal, vol. 93, Issue 1, pp. 11-22, (Maio 2003).

RODMACQ, B., GOUDEAU, P., PANNETIER, J. e CHAMBEROD, A. ”Neutron diffraction study of the crystallization of hydrogenated copper-titanium amorphous alloys”, Materials Science and Engineering, vol. 97, pp. 391-394, (1988).

RODRIGUES, J.A., “Fundamentos da reação metal-gás”, In: Miranda, P.E.V. e Rodrigues, J.A., Gases em Metais e Ligas Fundamentos da Reação Metal Gás Fundamentos e Aplicações na Engenharia (eds), Editora Didática Científica Ltda RJ, (1994).

SAKAMOTO, Y., YUWASA, K. E ITIRAYAMA, K., Journal of the Less-common Metals, vol 88, pp. 115, (1982).

SEARSON, P.C., Acta Metalurgica, vol 39, ND, 11, pp. 2519, (1991).

SHEWMON P.G., “Diffusion in Solids Minerals Metals & Materials Society”, 2ª edição, 1998.

SHU, J., GRANDJEAN, B.P.A. e KALIAGUINE, S., “Asymmetric Pd–Ag/stainless catalytic membranes for methane steam reforming”, Catalysis Today, vol. 25, pp. 327-332, (1995).

SHU, J., GRANDJEAN, B.P.A. e KALIAGUINE, S., “Methane steam reforming in asymmetric palladium and palladium/silver porous stainless steel membrane reactors”, Applied Catalysis A, vol. 119, pp. 305-327, (1994).

TABATA, T. e BIRNBAUM, H. K. “Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron” Scripta Metallurgica, vol. 18, Issue 3, pp. 231-236, (Março 1984).

TAKAHASHI, I. e MATSUMOTO, Y., Kawasaki Steel Technical Report n°3, (Setembro 1981).

TANABE, K. e YAMAGUCHI, T., “Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides”, Catalysis Today, vol. 20, pp. 185-198, (1994).

TANABE, K., “Surface and catalytic properties of ZrO_2”, Materials Chemistry and Physics, vol. 13, pp. 347-364, (1985).

TISON, P., Thèse de Docteur L’Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (Junho 1983).

TYSON, W.R., 22nd Mechanical Working and Steel Processing Conference, Iron and Steel Soc. of AIME, Toronto, (outubro de 1980)

TOSTI S.; BASILE A., CHIAPPETTA G., RIZZELLO C., VIOLANTE V., “Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction”; Chemical Engineering Journal vol.93, pp. 23-30 (2003).

UEMIYA, S., KUDE, Y., SUGINO, J., SATO, N., MATSUDA, T. e KIKUCHI, E., “A palladium/porous glass composite membrane for hydrogen separation”, Chemistry Letter, vol.10, pp. 1687, (1988).

UEMIYA, S., SATO, N., ANDO, H., KIKUCHI, E., “The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor”, Industrial Engineering Chemistry Research, vol. 30, pp. 585-589, (1991).

VILLARS, P., “Pearson’s Handbook”, Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, (1995).

VLAIC, G., DI MONTE, R., FORNASIERO, P., FONDA, E., KASPAR, J. e GRAZIANI, M., “Redox Property–Local Structure Relationships in the Rh-Loaded CeO_2–ZrO_2Mixed Oxides” Journal of Catalysis, vol.182, pp.378-389, (1999).

WANG, D., NOH, H., LUO, S., FLANAGAN, T. B., CLEWLEY, J. D. e BALASUBRAMANIAM, R. “On hydrogen solubilities in Pd/alumina composites prepared by internal oxidization of Pd/Al alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 339(1-2), pp. 76-89, (2002a).

WANG, D., CLEWLEY ,J. D., FLANAGAN, T. B., BALASUBRAMANIAM, R. e SHANAHAN, K.L., “The interaction of dissolved H with internally oxidized Pd–Rh alloys”, Acta Materialia, vol. 50, Issue 2, pp. 259-275, (2002b).

WANG, D., CLEWLEY, J. D., FLANAGAN, T. B., BALASUBRAMANIAM, R. e K. SHANAHAN, L., “Enhanced rates of hydrogen absorption resulting from oxidation of Pd or internal oxidation of *Pd*-Al alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 298, pp. 261-273, (2000).

WANG, D., FLANAGAN, T. B. e BALASUBRAMANIAM, R., “Hydrogen isotherms for following the internal oxidation of ternary Pd alloys”, Scripta Materialia, vol. 42, pp. 911-915, (2000).

WANG, D., FLANAGAN, T. B. e BALASUBRAMANIAM, R., “Hydrogen solubility as a probe for dislocation formation, rearrangement and annihilation in Pd and Pd/Al_2O_3 composites”, Scripta Materialia, vol. 41, pp. 517-521, (1999).

WANG, D., FLANAGAN, T. B., BALASUBRAMANIAM, R. e SHANAHAN, K.L., “The near elimination of hysteresis in Pd/Cr_2O_3 composites”, Relatório Técnico U.S.A. Department of Energy, N° contrato: DE-AC09-96SR18500, (2004).

WANG D., FLANAGAN, T. B. E BALASUBRAMANIAM R. "Insights into internal oxidation of binary and ternary Pd alloys using hydrogen solubilities”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 364, pp.105–112, (2004).

WANG, D., NOH, H., FLANAGAN, T. B. e BALASUBRAMANIAM, R., “Hydrogen isotherms over a wide temperature range for Pd and for Pd/oxide composites formed by internal oxidation of Pd-Al(Y) alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 348(1-2), pp. 119-128 (2003).

WENZL, H., “Properties and applications of metal hydrides in energy conversion systems”, International Metals Reviews, vol. 27(3), pp. 140-68, (1982).

WIPF H., “Hidrogen related materials problems” In: Hidrogen in Metals III, vol.73, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, (1997).

ZÜTTEL, A., “Hydrogen storage methods”, Naturwissenschaften, vol. 91, pp. 157-172, (2004).

Résumé

Dans cette thèse, l'interaction de l'hydrogène avec la structure cristalline d'alliages de palladium contenant du cérium et du zirconium a été étudié. Les alliages synthétisés dans un four à arc, dans les compositions $Pd_{0.97}Ce_{0.03}$; $Pd_{0.97}Zr_{0.03}$ et $Pd_{0.97}Ce_{0.015}Zr_{0.015}$, ont été laminés à froid et un échantillon de chaque alliage a été soumis à une oxydation interne par traitement thermique sous différentes conditions. L'oxydation interne promeut la formation de précipités d'oxydes de cérium et zirconium dans les alliages. Ceux-ci ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par transmission. Les alliages ont aussi été testés par perméation à l'hydrogène pour caractériser l'influence de la microstructure sur la diffusivité et solubilité de l'hydrogène ainsi que sur la formation d'hydrures dans ces alliages. Les alliages oxydés internement à 1073 K pendant 24 h présentent des valeurs de diffusivité d'hydrogène plus faibles et des valeurs de solubilité d'hydrogène plus grands par rapport aux autres échantillons traités dans d'autres conditions, à cause de la formation de précipites nanométriques de CeO_2 et ZrO_2 provenant de l'oxydation interne. Ces précipités sont cohérents avec la matrice de palladium, distordent beaucoup la matrice et, pour cette raison, interagissent effectivement avec l'hydrogène. Avec l'augmentation de la taille des précipités, l'interaction avec l'hydrogène diminue, les valeurs de diffusivité augmentent et les valeurs de solubilité de l'hydrogène diminuent dans les alliages. En relation à la formation de phase hydrure, les échantillons sans traitement d'oxydation interne présentent une plus grande difficulté à former des hydrures par rapport à ceux oxydés internement, à cause de la présence d'atomes en solution solide et de grandes quantités de dislocations et lacunes dans la matrice de palladium, qui ne permettent pas à la matrice de former une phase hydrure.

Abstract

Effects of hydrogen in palladium alloys with Ce and Zr additions were studied in this work. These alloys of chemical compositions $Pd_{0.97}Ce_{0.03}$; $Pd_{0.97}Zr_{0.03}$ et $Pd_{0.97}Ce_{0.015}Zr_{0.015}$ were produced in an electric-arc furnace and then cold worked (rolling). Different thermal treatments were applied to several samples in order to induce internal oxidation which induces formation of precipitates of Cerium and Zirconium oxides. Characterization and structural properties of the precipitates were conducted using SEM and TEM techniques. Hydrogen permeation tests were also undertaken in the alloys in order to describe the influence of the microstructure on the diffusivity, the solubility and also the formation of hydride. Samples internally oxidized at 1073 K during 24 h show smaller values of hydrogen diffusivity and higher values of hydrogen solubility than other samples treated using different conditions. This is due to the presence of nanometric precipitates of CeO_2 and ZrO_2 induced by the internal oxidation. Theses precipitates are cristallographically coherent with palladium matrix and induce strong distortion in the matrix and thus effectively interact with the hydrogen. When precipitates increases, interaction with hydrogen is getting smaller, increasing values of diffusivity and reducing values of solubility of hydrogen in alloys. In relation with hydride formation, samples without internal oxidation show more difficulties to form hydride than internally oxidized ones. This is due to the presence of atoms in the solid solution and to the high density of dislocation and vacancies which don't let to the possibility to form hydrides to the palladium matrix.

Mots-clefs : hydrogène, TEM, diffusion, oxydation interne

Keywords : Hydrogen, TEM, difusivity, internally oxidation