

SOLUBILIDADE DE HIDROGÊNIO EM NIÓBIO

POLICRISTALINO E MONOCRISTALINO

Tomaz Toshimi Ishikawa⁽¹⁾José Roberto Gonçalves da Silva⁽²⁾

RESUMO

A solubilidade do hidrogênio em nióbio policristalino e monocristalino foi medida na faixa de temperatura 400°C a 1000°C com a pressão parcial de hidrogênio de uma atmosfera.

A técnica experimental envolveu a saturação do metal solvente com hidrogênio, seguido de um resfriamento rápido e análise da solução sólida resultante.

Foram traçadas curvas de solubilidade versus inverso da temperatura absoluta de dopagem, associados a sua equação termodinâmica. (autor)

ABSTRACT

Hydrogen solubility in polycrystalline and monocrystalline niobium was measured in the range 400°C to 1000°C at one atmosphere hydrogen partial pressure.

The experimental technique consists of saturation of the solvent metal with hydrogen, followed by quenching and analysis of the solid solution.

It is presented solubility curves versus reciprocal of the absolute doping temperature, associated with their thermodynamical equation. (author)

(1) Membro da ABM e Auxiliar de Ensino do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

(2) Membro da ABM e Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

1. INTRODUÇÃO

A interação dos metais com substâncias gasosas é importante em muitos campos da Metalurgia e Ciência dos Materiais. Eles tem sido responsáveis por mudanças físicas e ou mecânicas dos materiais metálicos de maneira desejada ou indesejada [1].

Por outro lado a importância de conhecer exatamente o teor de gases dissolvidos em um dado metal é cada vez maior, pois o contínuo avanço da Ciência e Tecnologia tem levado à utilização de materiais de pureza crescente, fazendo com que técnicas de determinação de traços dos elementos gasosos seja uma exigência cada vez maior. As reações metal-gás têm sido utilizadas para remoção de impurezas dos metais refratários através de processos metalúrgicos a vácuo [1].

A origem das pesquisas sobre ligas intersticiais de hidrogênio em metais começou a cerca de um século atrás, mas esses sistemas tinham somente interesse ideológico até a 2ª Guerra Mundial. O panorama geral mudou, quando fragilidade por hidrogênio tornou-se um problema sério em grande número de ligas comerciais.

O advento da tecnologia do reator nuclear e a descoberta em 1972, de alguns hidretos metálicos que exibem supercondutividade, aumentaram ainda mais o interesse nesse campo [2].

Hoje, muitos cientistas estão motivados para o estudo das formas de energia do futuro e esquemas envolvendo hidrogênio e hidretos metálicos para a conservação, conversão e transmissão de energia.

As leis básicas da termodinâmica, constituição e cinética, são instrumentos valiosos para a caracterização dos mecanismos de reação e suas energias, para a definição das áreas onde a cinética e considerações de equilíbrio são uma aproximação apropriada para a interpretação dos gases em metais [1].

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Quando tratamos de gases em metais de uma maneira geral, vemos que os gases nobres têm uma solubilidade muito baixa em metais e, sob condições normais, eles não são capazes de influenciar o material de uma maneira positiva ou negativa. Os gases halogêneos são importantes somente sob condições específicas, além de que o fenômeno é semelhante ao hidrogênio. O estudo do oxigênio e, em alguma extensão do hidrogênio, não pode ser entendido completamente se a interação dos metais com carbono e os gases contendo carbono, tais como o monóxido de carbono for desprezada^[1].

Assim, os elementos gasosos mais importantes na interação com metais são: oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono, que geralmente estão sob fase condensada, componente de compostos, como bolhas ou como elementos dissolvidos intersticialmente.

Sob certas condições de pressão e temperatura, as reações de muitos metais com gases diatômicos (H_2 , N_2 , O_2) são reversíveis^[3]:



onde, após um tempo suficientemente longo, um estado de equilíbrio da reação é alcançado.

Isto é verdade para muitos sistemas metal-gás e, principalmente, para o sistema metal-hidrogênio. Em tais sistemas as reações reversíveis podem ser estudadas sob uma faixa de pressão^[1].

A adsorção do gás pode ser subdividida nos seguintes passos intermediários:

- a) Transporte do gás para a superfície do metal seguido de uma adsorção molecular fraca para temperaturas mais baixas
- b) Dissociação das moléculas de gás e forte adsorção dos átomos de gás (absorção química)

A equação de solubilidade resultante das equações (2) e (3) é da da por

$$\ln \left(\frac{\theta \cdot T^{7/4}}{\beta \cdot \psi \cdot p^{1/2}} \right) = \left(\frac{-\bar{H}_u - E_D^0}{k T} \right) + \left(\frac{\frac{S_u^*}{u}}{k} \right) \quad (4)$$

sendo que o valor de ψ é dada pela expressão

$$\psi = \left(\frac{h^3}{(2\pi \cdot 2m \cdot k)^{3/2}} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I \cdot k} \cdot \frac{1}{k} \right)^{1/2} \quad (5)$$

onde: h = constante de Planck

m = massa do átomo de hidrogênio

I = momento de inércia da molécula de hidrogênio

k = constante de Boltzmann

Os valores numéricos de ψ são dados por [4]

$$\psi = 4,806 \times 10^{-2} \text{ [CGS]} \quad \psi = 1,521 \times 10^{-1} \text{ [S.I.]}$$

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Materiais

Os materiais utilizados foram o nióbio policristalino e monocristalino. É comum encontrar-se, em literatura, que o sistema nióbio-hidrogênio mostra uma solubilidade sólida contínua até cerca de 2300° [6].

As amostras policristalinas de nióbio foram doadas pela Fundação de Tecnologia Industrial do Ministério de Indústria e Comércio (Lorena-SP). As amostras foram obtidas após tratamento termomecânico [7] com um tamanho médio de grão de 3 μ m.

As amostras monocristalinas foram crescidas e tratadas no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Rice (Houston, Texas).

A composição química típica do nióbio policristalino é apresentada na tabela II.

b) Procedimento Experimental

As amostras em forma de pequenos discos com menos de 1 grama, foram decapadas com uma solução de ácido fluorídrico e nítrico de grau P.A. na proporção 1:1. O tempo de decapagem foi de 2 a 3 minutos (Fig. 3).

A amostra era presa a um termopar Pt-Pt/13%Rh ao ser colocada no sistema de dopagem (Fig. 4).

Durante a dopagem cuidou-se para que a pressão de hidrogênio fosse mantida a uma atmosfera.

O aquecimento da amostra com uma bobina de indução para a temperatura desejada no sistema de dopagem era controlado por um variac com a variação máxima de 5°C.

Após o número de horas previstas para dopagem, através de cálculos iniciais de difusão, a amostra era resfriada rapidamente em água destilada mantida a 0°C com auxílio de banho gelo-água líquida.

A amostra dopada era retirada após o resfriamento do sistema e, então, era lavada com álcool, tricloroetileno com agitação ultrasônica e secada com jato de ar.

Com um determinador de hidrogênio LECO, modelo RH-2 previamente calibrado, determinava-se o teor de hidrogênio na amostra.

Após a determinação do teor de hidrogênio da amostra iniciava-se o novo ciclo com a mesma (Fig. 3).

4. RESULTADOS

Os resultados de solubilidade de hidrogênio para o nióbio polí cristalino são apresentados nas figuras 5 e 6 sob a forma de curvas de $\ln\theta$ versus inverso da temperatura absoluta de dopagem, para pressão de uma atmosfera de hidrogênio.

Na figura 5 os dados de solubilidade foram obtidos através da de

c) Transferência dos átomos ou íons através da superfície do metal

d) Difusão dos átomos ou íons na rede do metal

Na reação de *desabsorção* os mesmos passos ocorrem na sequência inversa (Fig. 1).

O conhecimento das posições ocupadas pelos átomos de hidrogênio dentro da rede do metal solvente é de importância primordial na discussão da termodinâmica do sistema metal-gás. A tabela I e a figura 2 mostram os aspectos de ocupação intersticial nas estruturas CCC e CFC.

A extração das funções termodinâmicas a partir dos dados de solubilidade é relativamente extensa.

O potencial químico μ_u^g dos átomos de gás u na fase gasosa a uma temperatura T e pressão p é dado através da expressão:

$$\mu_u^g = E_D^0 + k T \ln \left(\frac{\psi}{T^{7/4} \cdot Q_{u_2}^{1/2}} \right) + k T \cdot \ln p^{1/2} \quad (2)$$

onde E_D^0 é a energia de dissociação da molécula de u_2 para $0^\circ K$, Q_{u_2} é a função de partição vibracional da molécula do soluto e ψ é uma constante conhecida [4].

Para deduzir a equação de solubilidade, μ_u^g deve ser igualada com μ_u^s , ou seja, no equilíbrio o potencial químico dos átomos de gás dissolvido no sólido deve ser igualado ao potencial químico dos átomos de gás na fase gasosa. Assumindo um tipo de ocupação tetraedral (relação atômica θ pequena, ou quando θ é aproximadamente 1, ou para temperaturas moderadas) o sistema quase-regular é descrito [5]:

$$\mu_u^s = \bar{H}_u^0 - T \bar{S}_u^{xs} + k T \ln \left(\frac{\theta}{\beta} \right) \quad (3)$$

onde \bar{H}_u^0 e \bar{S}_u^{xs} estão associados com a inserção de um átomo de soluto u em solução sólida, estando o sistema em equilíbrio, e β é o número de sítios intersticiais de um dado tipo por átomo de solvente.

terminação de hidrogênio pelo método de extração a quente, e, na figura 6 através da técnica do gás portador.

Ambos os resultados são muito próximos, sendo que a determinação de hidrogênio pelo método de extração a quente apresenta erros nas medidas, devido ao operador e outros erros sistemáticos de pequenos vazamentos pelas conexões, apresentando valores superiores.

A figura 7 mostra a curva de solubilidade para o nióbio monocristalino e a figura 8 apresenta uma comparação entre as várias curvas apresentadas na literatura e as obtidas neste trabalho.

A tabela III apresenta os valores do intercepto, da inclinação e do mínimo erro quadrático médio das curvas de solubilidade apresentadas neste trabalho.

A partir da equação (4) temos:

$$\ln \theta + \ln \left(\frac{T^{7/4}}{\beta \cdot \psi \cdot p^{1/2}} \right) = - \left(\frac{\bar{H}_U + 1/2 E_D^0}{k T} \right) + \left(\frac{\bar{S}_U^{xs}}{k} \right) \quad (6)$$

$$\underbrace{\ln \theta}_y = - \underbrace{\left(\frac{\bar{H}_U + 1/2 E_D^0}{k} \right)}_a \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T} \right)}_x + \underbrace{\left(\frac{\bar{S}_U^{xs}}{k} \right) - \ln \left(\frac{T^{7/4}}{\beta \cdot \psi \cdot p^{1/2}} \right)}_b \quad (7)$$

Os valores das constantes E_D^0 e ψ são dados por Silva^[4]. Os dados termodinâmicos obtidos a partir desta equação na tabela IV.

5. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A partir da equação (7) é possível traçar um conjunto de curvas para diversas pressões, num gráfico $\ln \theta$ versus inverso da temperatura absoluta de equilíbrio. Esta curva é útil para previsões da teor de hidrogênio dissolvido.

As curvas de solubilidade para o nióbio policristalino das figuras 5 e 6, se afastam da curva de solubilidade para o nióbio monocristalino da figura 7 para temperaturas mais baixas, e que pode ser associado com a interação entre átomos de soluto e contornos de grãos. Devido que os sítios são energeticamente mais favoráveis do que sítios regulares da rede, a fração de átomos de hidrogênio em solução, associada com os mesmos, aumenta quando a temperatura é diminuída, e o comportamento linear do gráfico deixa de ser seguido [9].

O conjunto de gráficos de solubilidade obtidos neste trabalho para o nióbio policristalino e monocristalino está levemente deslocado para cima em relação aos encontrados na literatura para as mesmas condições de dopagem (Fig. 8).

Um argumento para isso pode ser que o controle de hidrogênio neste trabalho esteve um pouco acima da pressão nominal de 760 mm de Hg.

Além disso, a história das amostras metálicas influi na solubilidade do hidrogênio, o que justifica também as pequenas diferenças encontradas nos gráficos obtidos por Fromm [1], Inoue [10] e os dados obtidos neste trabalho.

O gráfico de solubilidade para o nióbio monocristalino afasta-se levemente da linearidade para temperaturas elevadas na faixa 900 K a 1273 K (Fig. 7). Consta da literatura que os gráficos de Arrhenius da difusibilidade D versus inverso da temperatura de dopagem, para uma espécie intersticial, difundindo em um metal solvente CCC, exibem uma curvatura positiva para temperaturas altas, indicando uma aceleração na difusibilidade [5 e 11].

A curvatura positiva observada para soluções de nióbio-hidrogênio monocristalina para altas temperaturas não deve, em princípio, ser avaliada como interação dos átomos de hidrogênio com imperfeições da rede.

Ao invés disso, é provável que o efeito seja devido a mudança intrínseca na interação soluto-solvente com a temperatura e a ocupação simultânea de ambos os sítios tetraedrais e octaédrais pelo hidrogênio.

TABELA I - Número de sítios intersticiais para um dado tipo, para diferentes estruturas: a) CCC e b) CFC

a) CCC

ÁTOMOS DE SOLVENTE	SÍTIOS TETRAEDRAIS (T)	SÍTIOS OCTAEDRAIS (O)
2	12	6
1	6	3
	$\beta_t = 6$	$\beta_o = 3$

b) CFC

ÁTOMOS DE SOLVENTE	SÍTIOS TETRAEDRAIS (T)	SÍTIOS OCTAEDRAIS (O)
4	8	4
1	2	1
$\beta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios intersticiais de um dado tipo}}{\text{átomo de solvente}}$		

TABELA II - Composição química dos lingotes de Nb Policristalino^[8]

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ppm-peso
Ag	3
Mo	35
Fe	10
*Co	40
Ni	10
*Mg	3
*AL	40
Si	35
Ti	5
Ta	400
*Sr	3

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ppm-peso
*Pb	5
*B	5
Nb	Restante
W	50
H	8
Ni	24
O	105
C	80
S	4

(*) Valor estimado para aquele elemento.

TABELA III - Dados obtidos diretamente da curva de solubilidade x inverso da temperatura de dopagem

SISTEMA \ PARÂMETROS	INCLINAÇÃO DA RETA	INTERCEPTO COM O EIXO ORDENADO	MÍNIMO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO
Nb-H policristalino Extração a quente	5.214,4	- 7,94	0,112
Nb-H policristalino Gás portador	5.139,4	- 7,86	0,090
Nb-H monocristalino	5.103,5	- 7,86	0,103

TABELA IV - Dados termodinâmicos obtidos a partir da equação (7)

SISTEMA \ PARÂMETROS	\bar{H}_u (Kcal/mol H)	$\left(\frac{\bar{S}_u^{xs}}{k}\right)$ (u.e)	$\Delta\bar{H}_u$ (Kcal/mol H)
Nb-H policristalino Extração a quente	- 61,55	- 2,73	- 6,68
Nb-H policristalino Técnica gás portador	- 61,42	- 2,65	- 6,56
Nb-H monocristalino	- 61,35	- 2,65	- 6,49

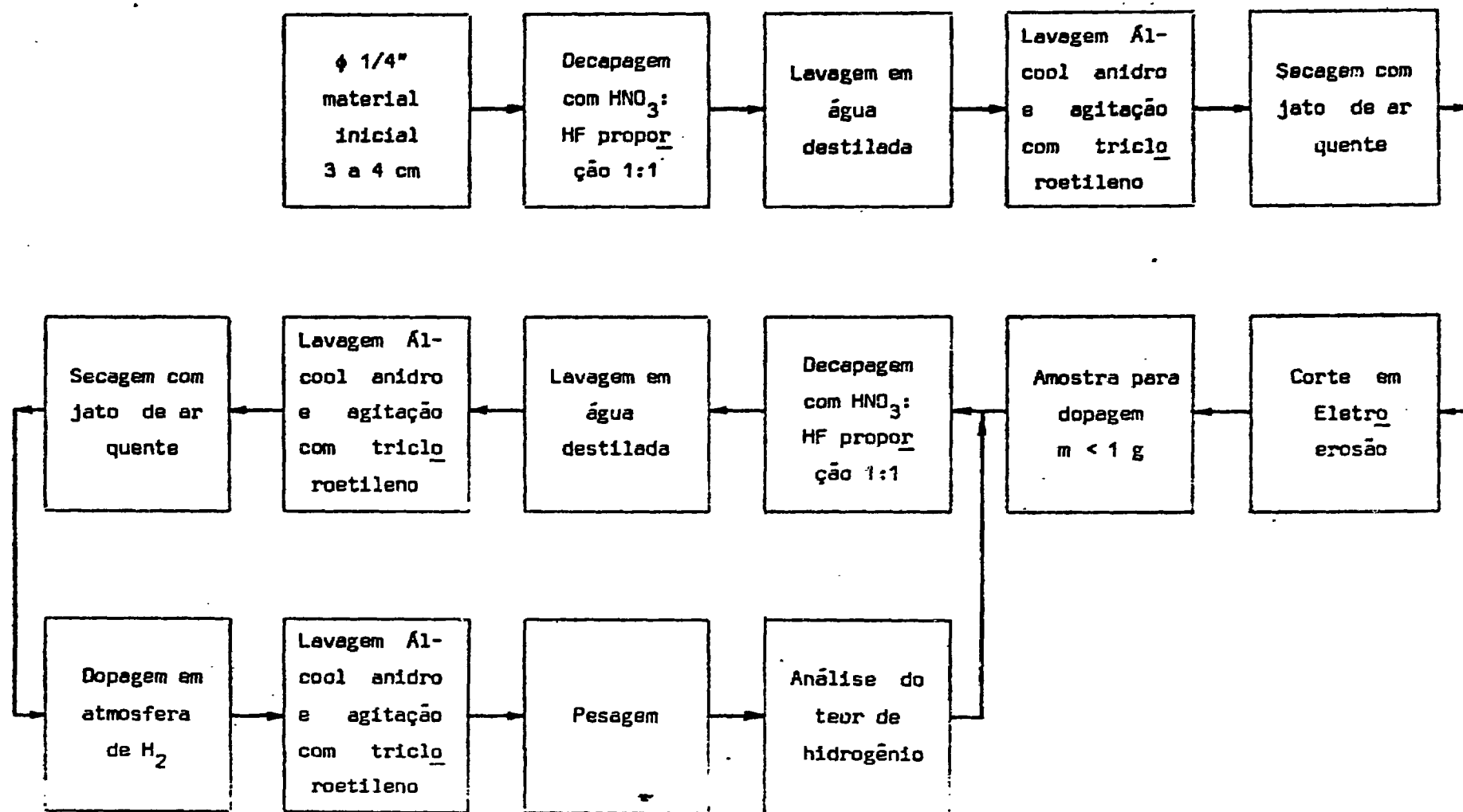


Fig. 3 - Diagrama de blocos mostrando a obtenção da amostra a partir do material inicial e a reciclagem das mesmas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FROMM, E.; & JEHN, H. - Gase und Kohlenstoff in Metallen, Berlin, Springer, (1976)
2. WESTLAKE, D.G. & SATTERTHWAIT, C.B. & HEAVER, J.H. - Hydrogen in Metals. Physics Today: 32-39 Nov (1978)
3. KUBASCHEWSKI, O. & EVANS, E.L.L. & ALCOCK, C.B. - Metallurgical Thermochemistry 4ed. London, Pergamon Press (1967)
4. SILVA, J.R.G. - Informações Pessoal
5. MC LELLAN, R.B. & FARRARD, R.J. - Thermodynamics of Mo-N Solid Solutions. Acta Metallurgica 26:1727-1739, (1978)
6. ELLIOT, R.P. - Constitution of Binary Alloys First Supplement New York Mc Graw Hill, (1965) p. 260
7. RODRIGUES, J.A. - Propriedades de Tração do Nióbio Policristalino Dopa do com Hidrogênio. Dissertação de Mestrado, São Carlos - IFQSC-USP, (1980).
8. BOETTCHER, A. - KFA Jurich - República Federal da Alemanha, (1977)
9. STAFFORD, S.W. & MC LELLAN, R.B. - The Thermodynamics of the Fe-Ni-H Ternary System. Acta Metallurgica 24(6) 553-558, (1976)
10. INOUE, A. & KATSURA, M. & SANDO, T. - The Solubility of Hydrogen in Niobium Molybdenum Alloy, Journal of the Less Common, 55:9-23, (1977)
11. SILVA, J.R.G. & MC LELLAN, R.B. - The Diffusion of Carbon and Nitrogen in BCC Iron. Materials Science and Engineering - 26, 83-87, (1976)

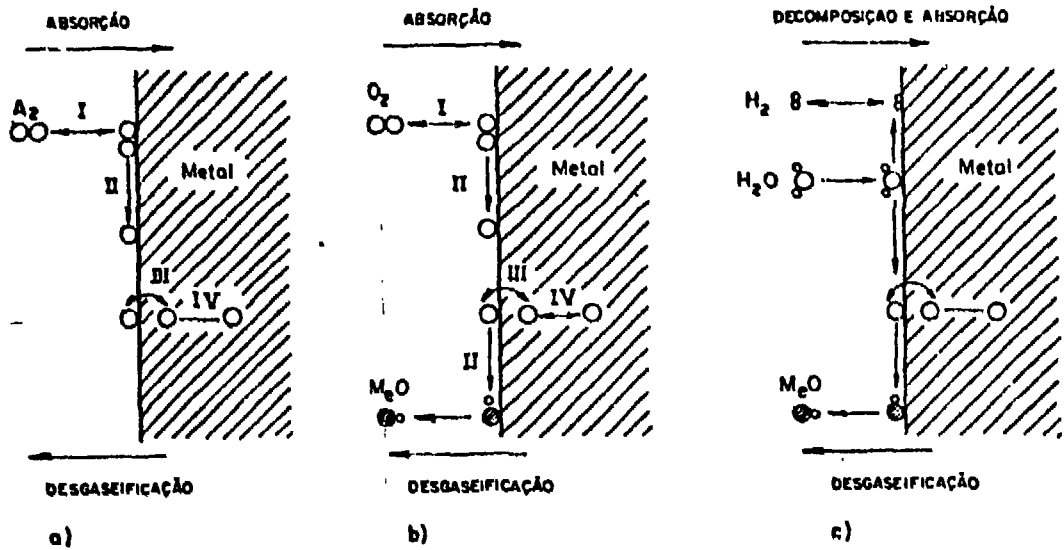


Fig. 1 - Mecanismos da reação na interação metal-gás. a) absorção e "desabsorção" reversível de moléculas de gás diatômico (H_2 , N_2 , O_2 ...). b) absorção de O a partir de O_2 e "desabsorção" do óxido volátil. c) absorção de O a partir de vapor d'água e "desabsorção" de óxidos voláteis. (Adaptado de Fromm, E. & John, H. [1]).

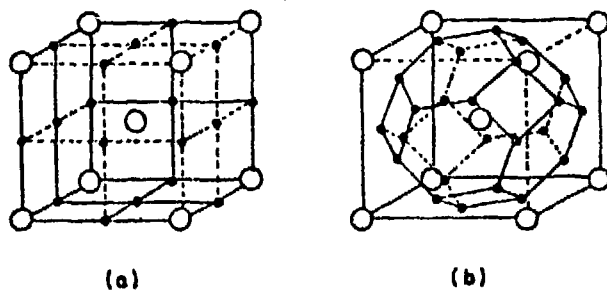


Fig. 2 - Estrutura CCC mostrando todos os interstícios possíveis. a) Interstícios octaédrais. b) Interstícios tetraédrais.

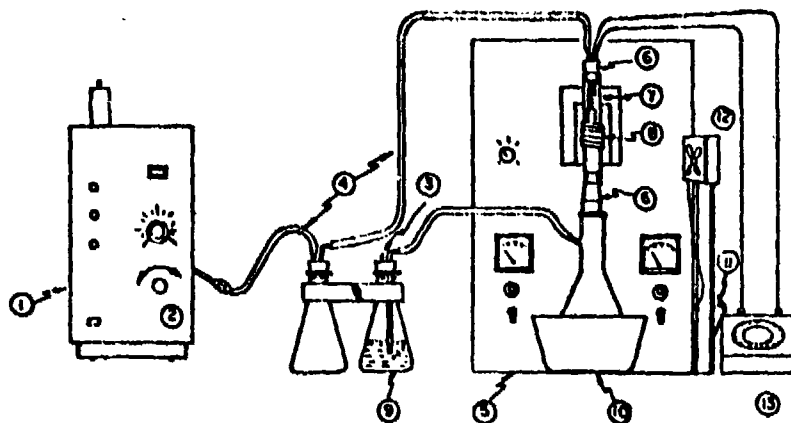


Fig. 3 - Esquema mostrando as partes que compõem o dopador

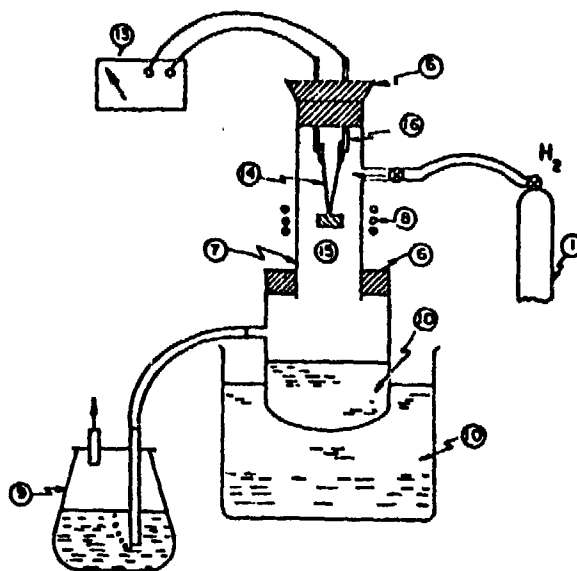


Fig. 4 - Esquema detalhado do dopador de hidrogênio

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1. Gerador de hidrogênio | 8. Bobina de indução |
| 2. Regulador de pressão de hidrogênio | 9. Borbulhador |
| 3. Saída do hidrogênio do sistema | 10. Sistema de resfriamento da amostra |
| 4. Tubos flexíveis | 11. Saída para Variac |
| 5. Gerador de alta frequência | 12. Refrigeração no tubo de combustão |
| 6. Juntas de borracha | 13. Potenciometro |
| 7. Tubo de quartzo | 14. Termopar Pt-Pt 13%Rh |
| | 15. Amostra |
| | 16. Haste de Cobre |

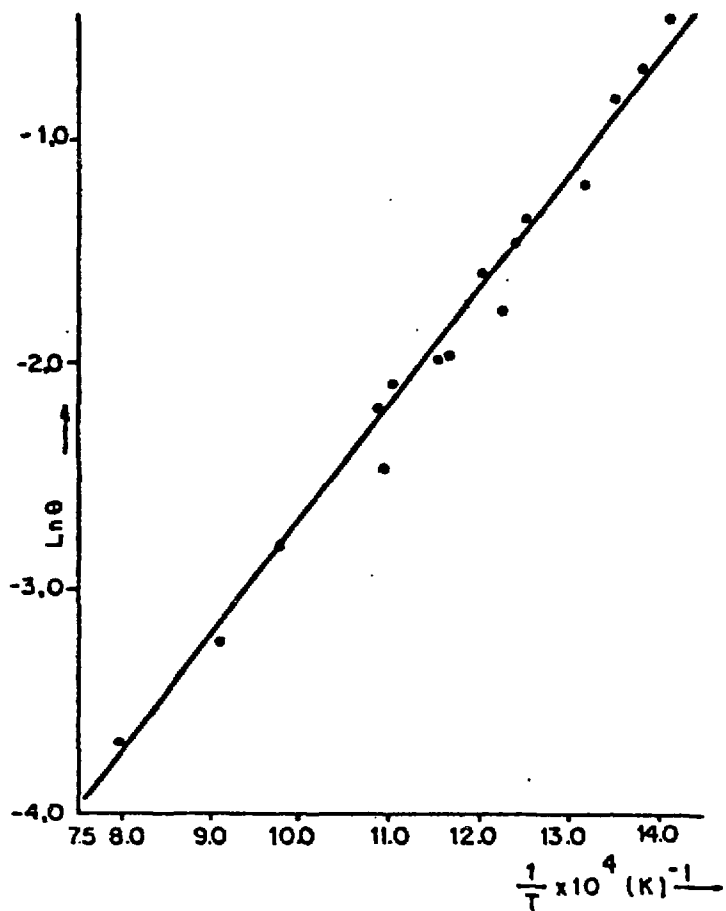


Fig. 5 - Solubilidade de H versus inverso da temperatura absoluta de dopagem para o Nb policristalino. Técnica: Extração à quente.

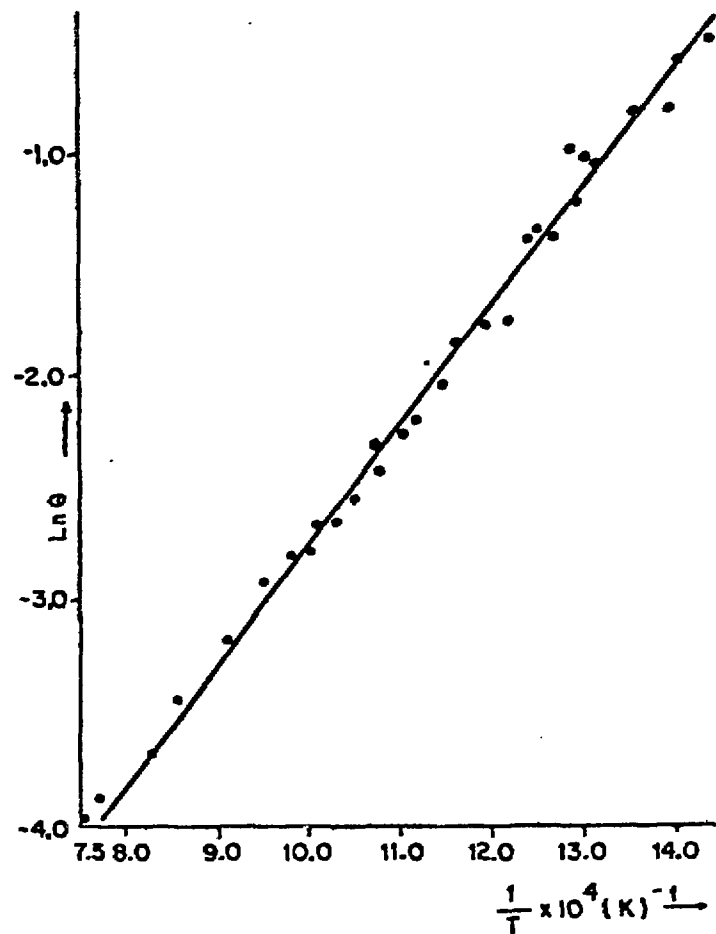


Fig. 6 - Solubilidade de H versus inverso da temperatura absoluta de dopagem para o Nb policristalino. Técnica: gás portador.

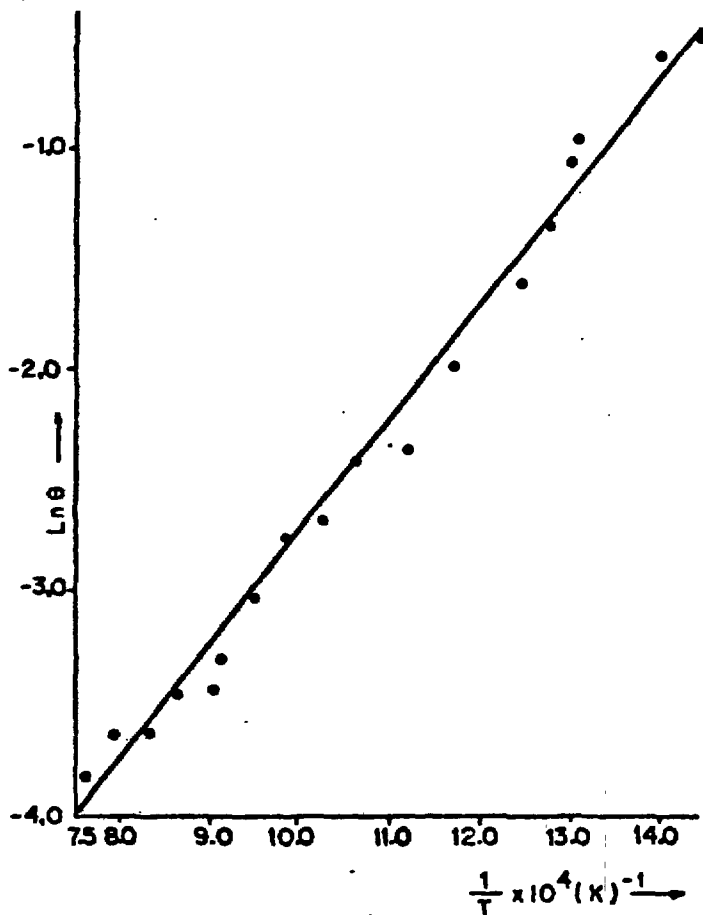


Fig. 7 - Solubilidade de H versus inverso da temperatura de dopagem para o Nb monocristalino

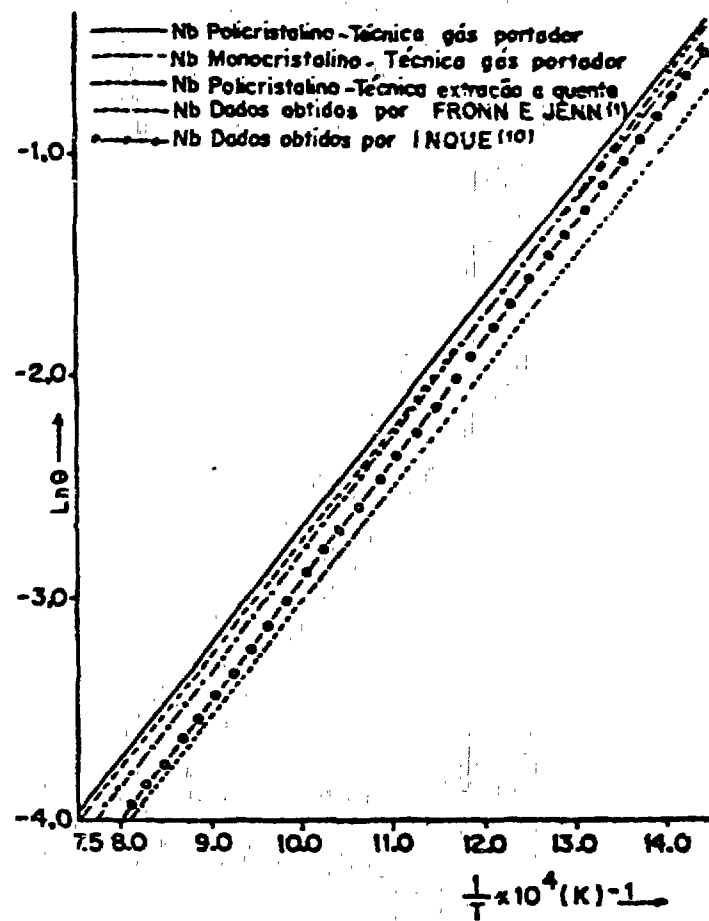


Fig. 8 - Curvas de solubilidade do hidrogênio para o nióbio policristalino e monocristalino.