



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nivaldo Eloi de Souza

***HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA
EM FASES DE LAVES***

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Custodio de Melo

Maringá – PR - 2006



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nivaldo Eloi de Souza

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do grau de “Mestre em Física”.

Orientador: Maurício Antonio Custodio de Melo

Maringá - PR
2003

Abstract	5
Resumo	6
Capítulo 1	7
Introdução	7
Capítulo 2	9
Fases de Laves e Magnetismo	9
2.1. Aspectos Básicos do magnetismo	9
2.2. Descrição das estruturas de Fase de Laves	11
Capítulo 3	15
O Efeito Mössbauer	15
3.1 Conceitos Físicos Básicos	15
3.1.1 Formato e Largura Natural da Linha	15
3.1.2 Ressonância Nuclear	16
3.1.3 Efeitos de Recuo	18
3.1.4 O Efeito Mössbauer	21
3.2 As Interações Hiperfinas	23
3.2.1 Interação Hiperfina Elétrica	24
Interação Elétrica de Monopolo: O Deslocamento Isomérico (δ)	25
Interação Elétrica de Quadrupolo: O Desdobramento Quadrupolar	28
Momento de Quadrupolo Nuclear	28
Gradiente de Campo Elétrico (GCE)	30
Desdobramento Quadrupolar	31
3.2.2 Interação Hiperfina Magnética	33
Capítulo 4	35
Hidrogenação	35
4.1 Introdução:	35
4.2 O Hidrogênio na estrutura cristalina dos Metais e Ligas Metálicas	36

4.3 Adsorção e Absorção do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas	37
4.4 Hidretos Metálicos	39
4.5 Dados da literatura	47
4.6 Hidrogenação Eletroquímica	53
Capítulo 5	54
Preparação e Caracterização das Amostras	54
5.1 Preparação das Amostras	54
5.2 Preparação das amostras para a Hidrogenação Eletroquímica	56
5.3 Processo de Hidrogenação eletroquímica	57
5.3 Caracterização das Amostras	58
5.3.1 Difração de raios-x	58
5.3.2 Espectroscopia Mössbauer	58
Capítulo 6	60
Resultados e Discussões	60
6.1. Introdução:.....	61
6.2. Amostras de Fe ₂ Ce	61
Análise de raios-x da amostra Fe ₂ Ce.....	62
Análise de Espectroscopia Mössbauer das amostras Fe ₂ Ce	63
6.3 Amostras de Fe ₂ Gd	66
Análise de Raios-x do composto Fe ₂ Gd	66
Análise de Espectroscopia Mössbauer das amostras Fe ₂ Gd	67
6.4 Amostras de Fe ₂ Hf	72
6.5 Amostras de Fe ₂ Ti.....	73
Capítulo 7	74
Conclusão	74
Anexos	77
Anexo A.....	77
Anexo B.....	79
Referências Bibliográficas	79

Abstract

Hydrogen is found to enhance the microstructure and properties of a large variety of materials, including alloys. Normally, the hydrogenation is made using gas reaction at high temperatures and/or at high pressure.

Looking for better hydrogenation conditions, we propose the use of the electrochemical hydrogenation of alloys. Electrochemical method is frequently used to study of mobility of hydrogen in several alloys, not to change the properties of materials. In this work we present the results of electrochemical hydrogenation in a set of laves phase alloys (Fe_2Ce , Fe_2Gd , Fe_2Hf e Fe_2Ti) using Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. The results of electrochemical hydrogenation are similarity that found in gas hydrogenation. The electrochemical hydrogenation reveal a series of advantages over other methods. Hydrogenation at low temperatures, simplicity and inexpensive are the main benefits of the electrochemical hydrogenation.

Resumo

Hidrogênio melhora a microestrutura e uma grande variedade de propriedade dos materiais, incluindo ligas. Normalmente a hidrogenação gasosa é feita em altas temperaturas ou altas pressões.

Procurando melhores condições de hidrogenação, nos propusemos o uso de hidrogenação eletroquímica em ligas. Método eletroquímico é freqüentemente usado para o estudo de mobilidade, não para mudar as propriedades de matérias. Neste trabalho os resultados de hidrogenação eletroquímica em um conjunto de ligas de fases de Laves (Fe_2Ce , Fe_2Gd , Fe_2Hf e Fe_2Ti) usando espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x. Estes resultados da hidrogenação eletroquímica são similares com aqueles da hidrogenação via-gás. A hidrogenação eletroquímica revela uma série de vantagens sobre outros métodos. Hidrogenação a baixa temperatura, simplicidade e custo são os maiores benefícios da hidrogenação eletroquímica.

Capítulo 1

Introdução

A partir da descoberta do LaNi_5 [1] há algumas décadas, as aplicações dos materiais hidrogenados não pararam de crescer. O interesse acontece porque em um material hidrogenado, suas propriedades físicas sofrem mudanças [2].

Com o advento da técnica de hidrogenação Sievert, largamente utilizada, os compostos estudados passam de milhares. Composto intermetálicos 3d, em particular Mn, Co, Fe Ni com terra-raras hidrogenados exibem grandes variedades de propriedades físicas interessantes [1]. Os resultados de várias pesquisas destes compostos permitiram que se compreendessem muitas questões, como, por exemplo, que compostos hidrogenados tem suas células unitárias aumentada de volume, podendo um material cristalino sofrer amorfização depois da entrada de hidrogênio [3].

Durante anos a técnica Sievert obteve resultados extraordinários, mas a hidrogenação gasosa (Sievert) [18] possui uma série de inconvenientes, tais como temperatura elevada, gás sobre pressão e equipamentos relativamente complexos.

Como existem evidências que apontam ser possível à realização de hidrogenação eletroquímica, o objetivo deste trabalho é verificar esta possibilidade. Este trabalho mostra, dentro de suas limitações, que a hidrogenação eletroquímica é realizável.

Para compreender as variáveis pertinentes a hidrogenação eletroquímica usar-se-á algumas técnicas na caracterização das amostras como descrito a seguir:

O capítulo 2 trata-se da teoria de absorção nuclear, ou espectroscopia Mössbauer. A importância desta teoria, para este trabalho, consiste que através do espectro Mössbauer são possíveis de se determinar vários parâmetros importantes, tais como: a largura de linha, que indica se o material é cristalino ou amorfo; o campo magnético que permite ter informações sobre as propriedades magnéticas; o

deslocamento isomérico que permite saber se houve mudanças de valência no núcleo bem como saber qual fase o composto está, que neste trabalho é a fase 2.1.

O capítulo 3 apresenta um estudo das estruturas de Laves, as chamadas C14 e C15, que são estruturas hexagonal e cúbica respectivamente. A importância de entender estas estruturas reside que todas as medidas feitas neste trabalho foram sobre as estruturas C14 e C15. Estas estruturas estão largamente descritas na literatura [1-2], isto possibilita que se tenham os parâmetros destas estruturas, para comparar como os dados obtidos neste trabalho. Além disto, estas estruturas apresentam propriedades magnéticas e de transporte [2] importantes. Estas propriedades estão relacionadas com os elétrons itinerantes destes materiais.

O capítulo 4 mostra os motivos que levaram o estudo sobre hidrogenação eletroquímica. Os dados sobre hidrogenação via gás [3] na literatura são abundantes, o mesmo não ocorre com a hidrogenação eletroquímica. São praticamente desconhecidos os dados referentes a esta técnica na literatura. Neste trabalho soluções eletrolíticas são usadas como meio de permitir a hidrogenação. Será mostrado que é possível ocorrer hidrogenação eletroquímica em temperaturas relativamente baixas, em relação com aquelas empregadas nas hidrogenações via-gás [3]. Também é necessário entender como o hidrogênio entra nas amostras, se na forma protônica ou não, que forças estão envolvidas no processo eletroquímico de hidrogenação.

No capítulo 5 serão descritos os arranjos experimentais usados para efetuar a hidrogenação eletroquímica. Mostrando que os aparelhos utilizados são simples, não requerendo gás sobre pressão ou forno com temperaturas elevadas. Isto simplifica os processos envolvidos, além dos custos. Também será mostrado como foram preparadas as amostras, os equipamentos utilizados como forno a arco, forno de tratamento térmico, as técnicas de caracterização e o programa de ajuste utilizado.

O capítulo 6 mostra os resultados obtidos através da hidrogenação eletroquímica, bem como os resultados das medidas em espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x. Estes resultados serão comparados com os obtidos na literatura, através dos processos convencionais de hidrogenação.

Capítulo 2

Fases de Laves e Magnetismo

2.1. Aspectos Básicos do Magnetismo

O magnetismo em metais cobre uma gama extensa de fenômenos que estão correlacionados intimamente com a estrutura eletrônica e cristalográfica de um determinado metal ou combinação.

Durante muito tempo, o magnetismo dos materiais *3d* foi um tópico controverso, onde ainda não são bem resolvidos alguns problemas. A razão para esta controvérsia é a ausência de um acordo geral da natureza microscópica do estado magnético, próximo da temperatura de Curie. Dois pontos de vista opostos têm sido usado para explicar a ordem magnética como em função da temperatura. No modelo de Heisenberg, o magnetismo é descrito em termos de momentos magnéticos localizados, e a magnetização desaparece a T_c por causa de desordem nos momentos locais devido a flutuações térmicas. Entretanto, o valor absoluto da magnetização permanece quase independente de temperatura.

No modelo Stoner-Wohlfarth, (modelo do elétron itinerante) o momento magnético é determinado por números de elétrons não emparelhados, onde as excitações térmicas dos pares de elétrons ou buracos reduzem a degenerescência e favorece o estado paramagnético. O modelo é suficiente para descrever o magnetismo nos metais a zero Kelvin. Infelizmente, prediz temperaturas de transição magnéticas (ponto Curie) que são 5 a 10 vezes maiores do que aquelas observadas experimentalmente.

A controvérsia foi resolvida a favor do modelo do elétron itinerante. Através de uma teoria melhorada, denominada teoria de banda spin-polarizada, há uma polarização magnética dos elétrons nas quais as direções podem variar de uma célula unitária a outra célula unitária. Assim, a magnetização não desaparece acima

de uma temperatura crítica porque os momentos magnéticos são zero, mas porque eles apontam em direções aleatórias (Gyorffy et al. 1985, Staunton et al. 1985).

O magnetismo foi resolvido pela teoria dos momentos magnéticos flutuantes em sistemas itinerantes (Moriya 1987, Lonzarich 1987, Mohn and Wohlfarth, 1987), porque levaram em consideração os momentos paralelos e transversais dos momentos flutuantes locais, resolvendo desta maneira o problema do magnetismo a elevadas temperaturas.

Se a ordem magnética de compostos intermetálicos é dominada pela terra-rara, a transferência de carga do hidrogênio para a terra-rara explica as mudanças observadas nas propriedades magnéticas, isto conduz a uma redução da interação magnética. A interação pura $4f-4f$ e seu comportamento depois da hidrogenação podem ser estudados não somente em hidretos binários de terra-rara, mas também em ternários. As mudanças na magnetização são explicadas em termos de um modelo aniônico. A concentração de elétrons é reduzida com a hidrogenação, o que reduz a interação magnética.

Os intermetálicos do tipo $R-3d$ e seus hidretos, onde tanto R (terra-rara) como $3d$ (metais de transição) possuem momento magnético e distinguir-se três tipos principais de interações magnéticas que são bastante diferentes: As que existem entre os momentos localizados $4f$, entre os momentos itinerantes $3d$ e entre momentos $3d$ e $4f$. Geralmente é observado que estas interações magnéticas diminuem na seguinte ordem: $4f-4f < 4f-3d < 3d-3d$.

Se a ordem magnética é dominada pelos $3d$, não existe uma regra geral. Comumente a absorção de hidrogênio leva a uma redução dos momentos $3d$ em intermetálicos de Ni e Co, enquanto um aumento do momento $3d$ para os intermetálicos de Fe. Com a hidrogenação de intermetálicos de Fe há uma delocalização maior dos elétrons $3d$, aumentando as interações magnéticas. Por outro lado se o hidrogênio aumentar as distâncias entre os átomos de Fe, as interações magnéticas diminuem. Por não utilizar campos magnéticos externos, as medidas de espectroscopia Mössbauer e difração de nêutrons são as melhores técnicas para o estudo das variações nas interações magnéticas em hidretos [1]

Todos os compostos na estrutura C15, tipo Fe_2R , onde R pode ser Er, Ce, Gd exibem ferromagnetismo. Enquanto que os compostos na estrutura C14, tipo

Fe_2Ti exhibe antiferromagnetismo e Fe_2Hf ferromagnetismo [4]. No anexo B alguns parâmetros das estruturas Fe_2R serão apresentados.

2.2. Descrição das estruturas de Fase de Laves

As Figuras 2.1 e 2.2 representam as estruturas de Fase de Laves C14 e C15. A estrutura C14 cristaliza-se em uma estrutura hexagonal, enquanto que a estrutura C15 é cúbica. A Figura 2.1 apresenta a estrutura hexagonal C14 vista em várias perspectivas. Esta estrutura é, por exemplo, a estrutura do Fe_2Ti . Na estrutura C14 os círculos verdes são átomo de terras-raras e os marrons são átomos de ferro. Na estrutura C15 os círculos verdes são átomos de ferro, os roxos são átomos de terras-raras.

As células unitárias da estrutura hexagonal possuem valores para os parâmetros de rede, neste caso para o Fe_2Ti de 4.785 Å para a e para c um valor de 7,799 Å.

A Figura 2.2 apresenta a estrutura cúbica, novamente vista em diversas perspectivas. Os círculos verdes são átomos de terra-raras e os círculos marrons átomos de ferro. Está é a estrutura dos compostos Fe_2Ce , Fe_2Gd , Fe_2Er etc. É a estrutura central deste trabalho, pois grande parte das medidas foi feita neste tipo de estrutura. O valor parâmetros de rede a para Fe_2Ce é de 7.302 Å.

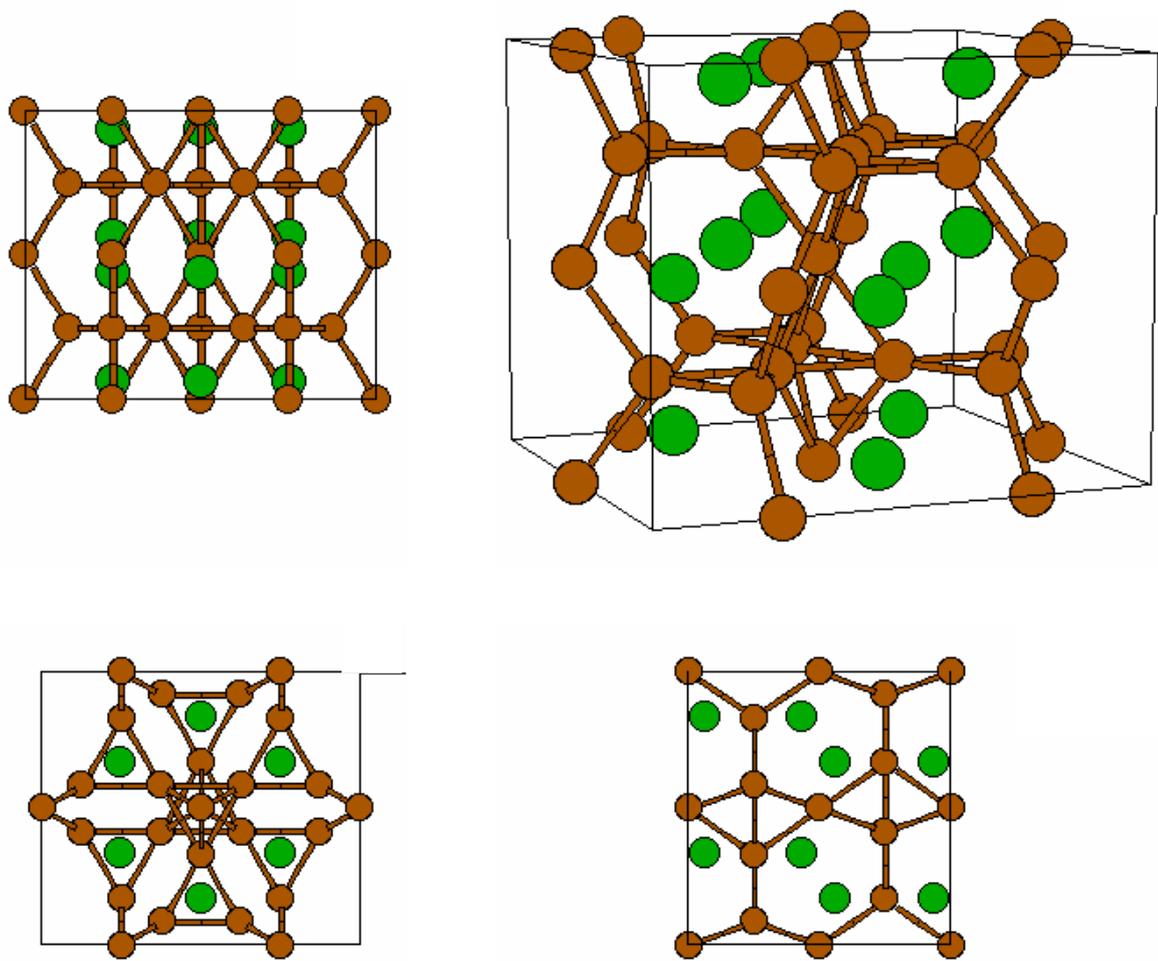


Figura 2.1. Estrutura de Laves C14 hexagonal. A estrutura é vista de várias perspectivas.

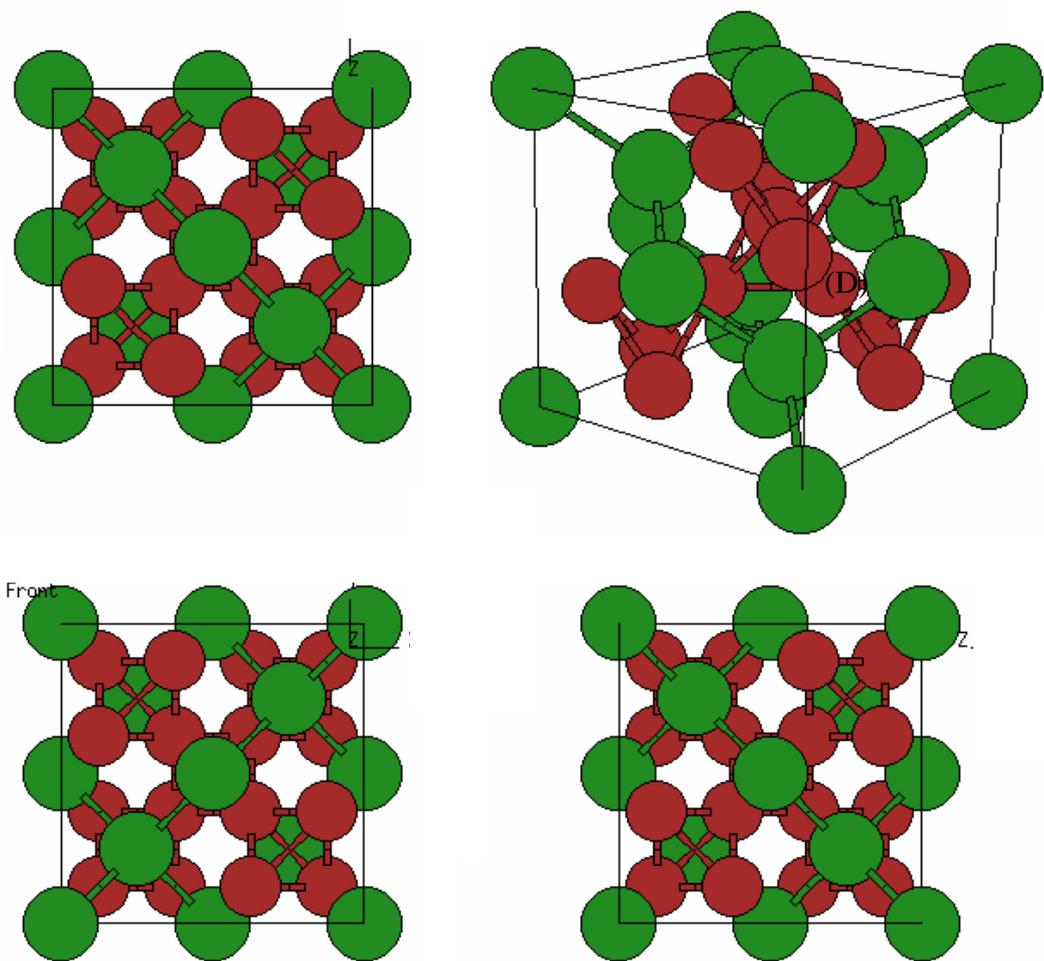


Figura 2.2 Estrutura cúbica de Laves vista de várias perspectivas. Os círculos verdes são átomos de terras-raras e os são marrons átomos de ferro.

Na Figura 2.3 tem-se a estrutura cúbica (C15), onde os diferentes sítios estão esquematicamente numerados. É importante saber quantos sítios existem para ajustar o espectro Mössbauer corretamente (vide capítulo 4). É possível de se ver os quatros sítios do ferro distintos (6, 5, 4 e 3), e os dois sítios de terra rara [21].

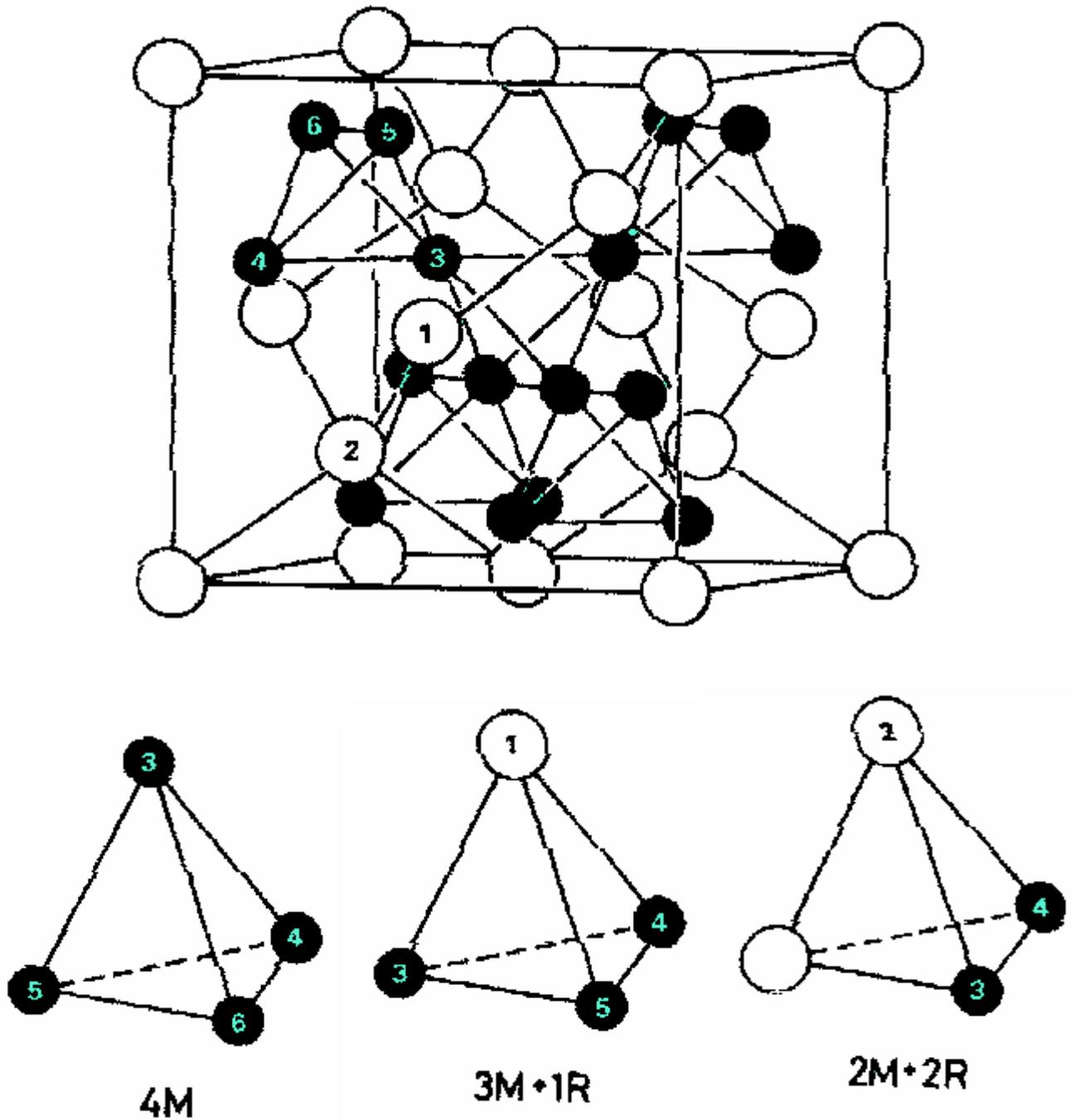


Figura 2.3. Estrutura cúbica de Laves (Fe =Preto e terra-rara=branco). Os diferentes sítios de ferro e de terra-rara estão numerados. A figura mostra com detalhe os quatros sítios. distintos de ferro [21].

Capítulo 3

O Efeito Mössbauer

3.1 Conceitos Físicos Básicos

3.1.1 Formato e Largura Natural da Linha

Um estado quântico excitado (nuclear ou eletrônico) de tempo de vida média, τ , não pode designar um valor exato de energia. Pelo contrário, o nível de energia espalha-se sobre certo intervalo de largura ΔE (Figura 3.1), que se relaciona com a incerteza no tempo de decaimento Δt pela relação de incerteza de Heisenberg na forma das variáveis conjugadas energia e tempo,

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.1)$$

onde Δt (também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E) é da ordem do tempo de vida média (isto é, $\Delta t \approx \tau$).

Da eq. (3.1) podemos ver que um estado fundamental de tempo de vida infinito possui incerteza zero na energia.

Transições nucleares de um estado excitado (e) para o estado fundamental (g), ou vice versa, envolvem todas as energias possíveis e permitidas, contidas no intervalo ΔE . A probabilidade de transição, ou intensidade é uma função da energia de transição, $I(E)$, produz uma linha espectral centrada em torno da mais provável energia de transição, E_0 (Figura 3.1).

Weisskopf e Wigner [6] concluíram que a linha espectral é uma Lorentziana, conhecida como forma de Breit-Wigner, e representada analiticamente por:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.2)$$

onde $\Gamma = h/A\tau$

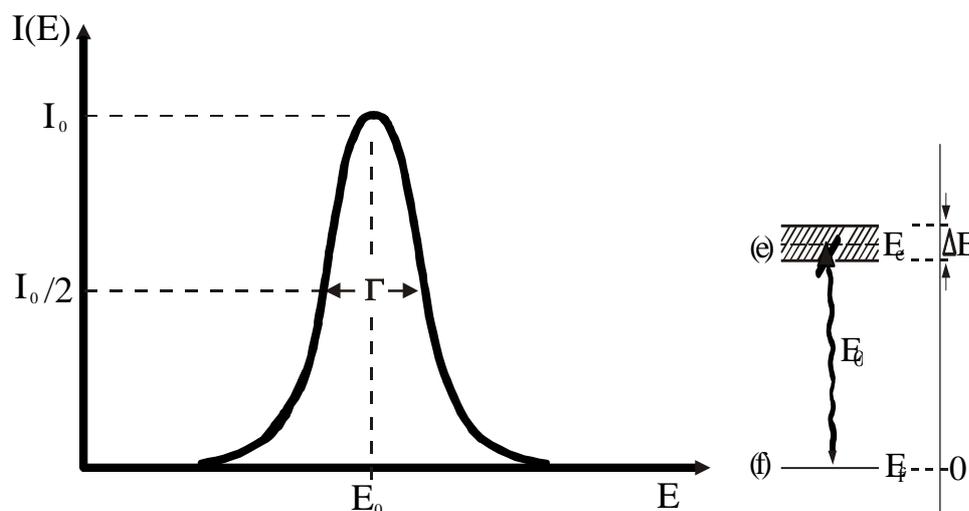


Figura 3.1- Intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E .

O tempo de vida média τ de um estado excitado estipula-se a largura da linha de transição relevante.

3.1.2 Ressonância Nuclear

Considere um núcleo em um estado excitado de energia E_e que sofrendo uma transição para o estado fundamental, de energia E_g , através da emissão de um quantum gama de energia dado por: $E_0 = E_e - E_g$.

Sob certas condições, a energia E_0 pode ser totalmente absorvida por um núcleo da mesma espécie em seu estado fundamental, sofrendo uma transição para o estado excitado de energia E_e . O fenômeno é chamado de Absorção Nuclear

Ressonante de raios- γ ou Efeito Mössbauer, representado esquematicamente na figura (3.2).

A absorção ressonante máxima ocorre somente se as linhas espectrais para o processo de emissão e para o processo de absorção aparecem centradas na mesma posição de energia E_0 .

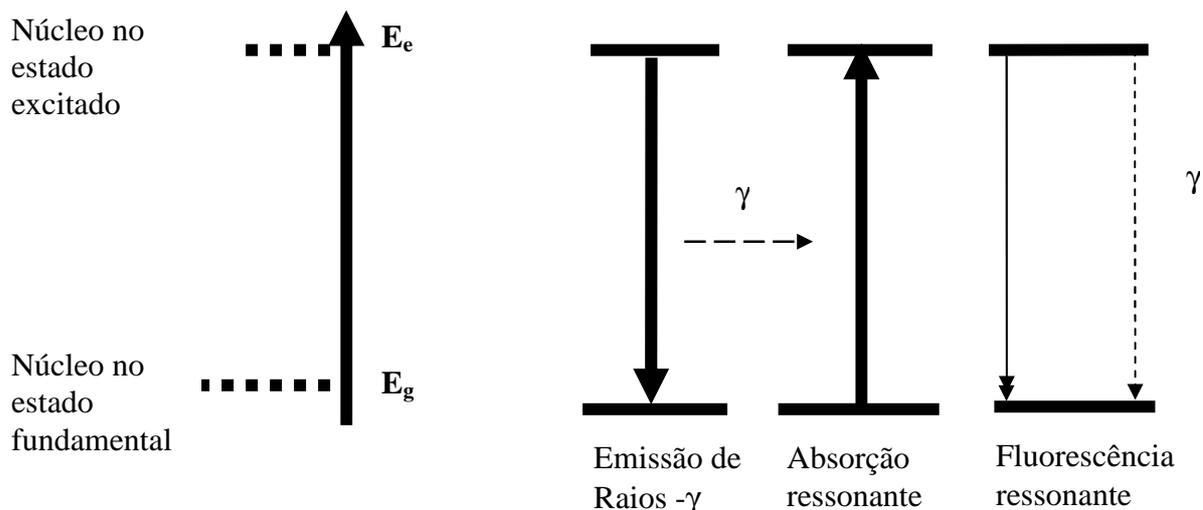


Figura 3.2-Representação esquemática da absorção nuclear ressonante de raios-gama (Efeito Mössbauer) e da fluorescência nuclear ressonante

Depois da absorção ressonante de raios- γ , o núcleo permanece no estado excitado de energia $E_0 = E_e - E_g$ por um tempo de vida média τ , então sofre uma transição reversão para o estado fundamental. Isto ocorre através de emissão de raios- γ (fluorescência nuclear ressonante) ou de um elétron de conversão, quando a energia é transferida do núcleo para a camada eletrônica. Em muitos núcleos Mössbauer ativos, estes processos competem com a re-emissão de raios- γ .

A absorção nuclear ressonante de raios- γ não ocorre entre núcleos de átomos ou moléculas isolados (estado líquido ou gasoso) por causa da grande perda de energia de transição E_0 devido aos efeitos de recuo.

3.1.3 Efeitos de Recuo

Se raios- γ (fóton) de energia média $E_0 = E_e - E_g$ emitido por um núcleo livre e excitado de massa M e, supondo que ele esteja em repouso antes do decaimento, um recuo é imposto ao núcleo fazendo com que este se mova com velocidade $v \rightarrow$, em sentido oposto ao sentido da emissão do raios- γ (Figura 3.3).

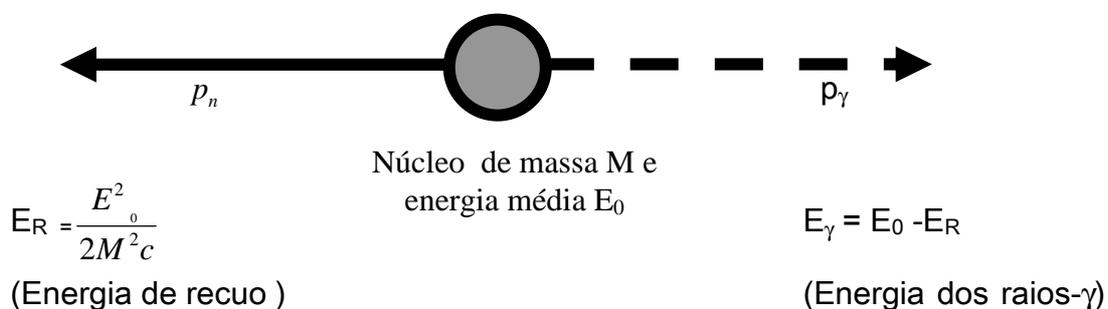


Figura 3.3 - Efeito de recuo imposto ao núcleo no momento da emissão dos raios- γ

Pela conservação do momento linear tem-se:

$$p_n = p_\gamma = -E_\gamma / c, \quad (3.3)$$

onde p_n e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do quantum- γ , respectivamente, c é a velocidade da luz no vácuo e E_γ é a energia do fóton- γ .

A energia cinética de recuo do núcleo em uma aproximação não-relativística é dada por:

$$E_R = p_n^2 / 2M = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \quad (3.4)$$

Se $E_R \ll E_0$, é razoável assumir que $E_\gamma \approx E_0$.

Portanto, podemos escrever a seguinte expressão para a energia de recuo de um núcleo em um átomo, ou molécula, isolado:

$$E_R = E_0^2 / 2Mc^2 = 5,37 \cdot 10^{-4} E_0^2 / A \text{ eV} \quad (3.5)$$

onde A é o número atômico do núcleo e E_0 é medido em keV.

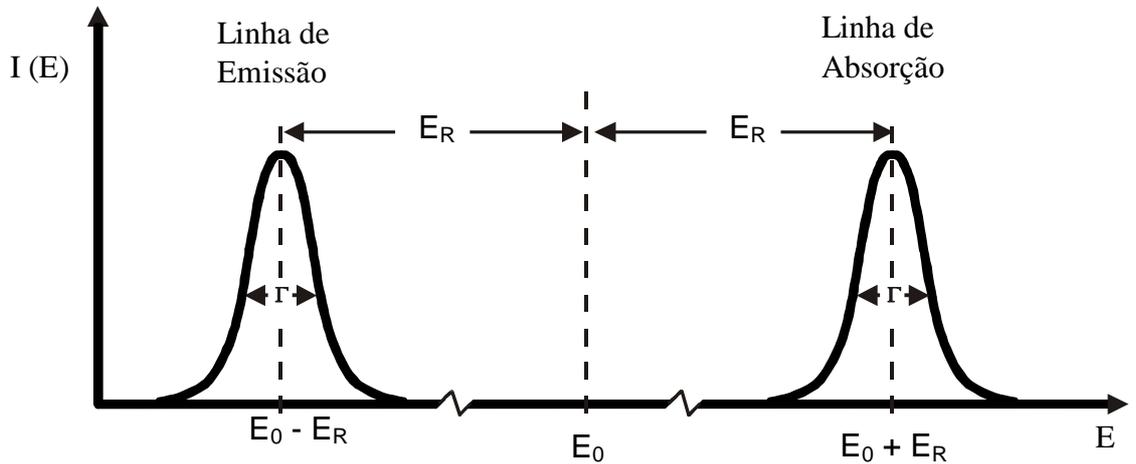


Figura 3.4 - deslocamento da linha de emissão devido ao efeito de recuo.

O efeito de recuo causa um deslocamento da linha de emissão da posição E_0 para energias menores por uma quantidade E_R (Figura 3.4).

Para serem absorvidos por um núcleo, os raios- γ necessitam de uma energia total $E_\gamma = E_0 \pm E_R$, necessária para a transição do estado fundamental para o estado excitado e, adicionalmente, para o efeito de recuo (observe que p_n e p_γ tem, agora, o mesmo sentido).

A Figura 3.4 mostra esquematicamente as linhas de transição para a emissão e para a absorção, que são separadas por uma distância $2E_R$ na escala da energia, o que é aproximadamente 10^6 vezes maior que a largura de linha natural Γ . Vemos, assim, que a superposição entre duas linhas de transição e, portanto, a absorção nuclear ressonante, não é possível em átomos ou moléculas isolados no estado líquido ou gasoso.

No estado sólido, por outro lado, a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante é possível. Neste caso, um átomo Mössbauer ativo é, em certo grau, rigidamente ligado à rede.

Se os raios- γ são emitidos de um núcleo Mössbauer excitado, a energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes,

$$E_R = E_{tr} + E_{vi} \quad (3.6)$$

onde E_{tr} é a energia translacional transferida através do momento linear ao cristal como um todo, que acomoda o núcleo Mössbauer em consideração.

Grande parte da energia de recuo E_R é convertida em energia vibracional da rede, E_{vi} , isto é, a energia de recuo é majoritariamente transferida para o sistema vibracional da rede. Quando a energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia característica de vibração da rede (fônon), porém menor que a energia de deslocamento (~ 25 eV) o átomo Mössbauer que está decaindo permanecerá em sua posição na rede e dissipará E_{vib} através do aquecimento da vizinhança.

Por outro lado, se E_R é menor que a energia característica do fônon (que é da ordem de 102 eV para os sólidos), E_{vib} causa uma mudança na energia vibracional dos osciladores de múltiplos inteiros da energia de fônon $\hbar\omega_E$ onde ω_E representa a frequência de Einstein. O modelo mostra que existe uma certa probabilidade f de não-excitação da rede (energia transferida no processo zero-fônon) que aparece durante o processo de emissão ou absorção dos raios- γ . A “ fração sem recuo ” é chamada de fator f , e denota a fração de transições nucleares que ocorrem sem recuo.

Podemos, portanto, escrever (para $E_R \ll \hbar\omega_E$)

$$E_R = (1-f)\hbar\omega_E \quad (3.7)$$

e

$$f = 1 - E_R / \hbar\omega_E = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle, \quad (3.7)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é o valor esperado do quadrado da amplitude vibracional na direção \vec{x} e \vec{k} é o vetor de propagação. A fração sem recuo na espectroscopia Mössbauer é equivalente á fração do processo de espalhamento de raios-x sem excitação da rede. Uma expressão mais geral para f é:

$$f = \exp(- E_R / \hbar\omega_E) = \exp(- k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (3.8)$$

De (3.10) obtemos (3.9) fazendo $E_R \ll \hbar\omega_E$

O modelo de Debye para sólidos leva a seguinte expressão para a fração sem recuo que se reduz por aproximações a:

$$f = \exp \left[\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right] \quad \text{para } T \ll \Theta_D \quad (3.9)$$

onde k_B é o fator de Boltzmann e $\Theta_D = h\omega_E/k_B$ é a temperatura de Debye.

Desta expressão pode-se concluir que:

- (i) f aumenta com o decréscimo da energia de recuo, ou seja, com o decréscimo da energia de transição E_γ ;
- (ii) f aumenta com o decréscimo da temperatura;
- (iii) f aumenta com o aumento da temperatura de Debye Θ_D .

Θ_D pode ser considerada como uma medida para a força das ligações entre o átomo Mössbauer e a rede. A temperatura de Debye Θ_D é grande para sistemas metálicos e pequena para metais orgânicos complexos).

O fator f é também chamado de “ fator de Debye-Waller (ou fator de Lamb-Mössbauer). Valores característicos para f são 0.91 para a transição gama de 14.4 keV no ^{57}Fe e 0.06 para a transição gama de 129 keV no ^{191}Ir .

3.1.4 O Efeito Mössbauer

Na seção anterior, vimos que o efeito de recuo em átomos livres ou fracamente ligados muda a centróide da linha de transição-gama por uma quantidade E_R . Para obtermos efetivamente a absorção nuclear ressonante de raios- γ , devemos fazer as linhas de emissão e de absorção coincidirem, ou, pelo menos, estarem parcialmente sobrepostas. Fazendo uso do efeito Doppler para compensar as perdas de energia de recuo, Moon, em 1950, obteve sucesso ao montar a fonte sobre urna ultracentrífuga e movendo-a com alta velocidade com relação ao absorvedor. Posteriormente, outros experimentos similares também obtiveram

resultado positivo compensando a perda de energia devido ao recuo através do efeito Doppler.

A verdadeira revolução na absorção nuclear ressonante de raios- γ , porém, veio com a descoberta de Rudolph L. Mössbauer. Ao tentar medir o tempo de vida do estado de 129 keV no ^{191}Ir . A absorção nuclear ressonante foi obtida em um arranjo experimental onde a superposição parcial das linhas de emissão e absorção seria obtida através de um alargamento térmico das linhas.

Além de descrever este notável efeito experimental, inconsistente com a predição original de redução na largura de linha com o decréscimo da temperatura, Mössbauer também apresentou uma explicação baseada no processo zero-fônon no cristal, associado com a emissão e a absorção de raios- γ . Em outras palavras, com a probabilidade f que aumenta com o decréscimo da temperatura, o estado quântico da rede permanece não modificado durante a transição nuclear. O fator f é uma medida da absorção nuclear ressonante sem recuo da radiação- γ . Atualmente, os experimentos Mössbauer (Figura 3.5) são feitos movendo a fonte relativamente ao absorvedor (alguns poucos são feitos movendo-se o absorvedor e mantendo-se a fonte parada) de uma forma controlada e registrando os quanta- γ transmitidos como uma função da velocidade relativa (efeito Doppler).

O espectro Mössbauer (curva da transmissão relativa versus velocidade Doppler) mostra máxima ressonância e, portanto, mínima transmissão relativa em velocidades onde as linhas de emissão e absorção superpõem-se idealmente.

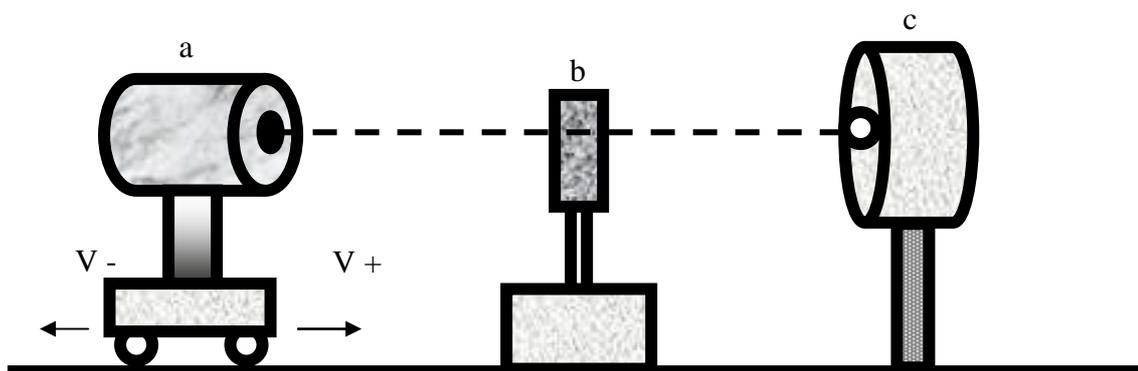


Figura (3.5) - Ilustração esquemática do arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão. A) Fonte radiativa, b) absorvedor e c) detector.

3.2 As Interações Hiperfinas

Devemos considerar que um núcleo, normalmente, está submetido a campos elétricos e magnéticos originados pela camada eletrônica do próprio átomo e pelos íons vizinhos. Como o núcleo é positivamente carregado, possui intrinsecamente vários tipos de momentos nucleares. Estes momentos interagem com os campos elétrico e magnético existentes na região nuclear, perturbando os níveis de energia. As perturbações oriundas dessas interações são conhecidas como Interações Hiperfinas Nucleares.

Como a largura de linha das transições nucleares é pequena, para núcleos de meia vida relativamente longa, a absorção ressonante é, neste caso, extremamente sensível à variação na energia dos níveis nucleares. Assim, pode-se analisar a vizinhança eletrônica do núcleo através das interações hiperfinas. Desta análise, resulta a maioria das aplicações do efeito Mössbauer ao Estado Sólido e à Química.

As principais interações hiperfinas são:

- (i) Deslocamento Isomérico (δ);

(ii) Desdobramento Quadrupolar (ΔEQ);

(iii) Interação Magnética (H_{hf}).

As duas primeiras interações são de caráter puramente elétrico, enquanto que a terceira está relacionada com spin do átomo.

3.2.1 Interação Hiperfina Elétrica

A energia total da interação eletrostática entre um núcleo com carga Ze e as cargas que o rodeiam pode ser expressa como:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.10)$$

onde $\rho_n(r)$ representa a densidade de carga nuclear em um ponto com coordenadas $\vec{r}(x_1, x_2, x_3)$ e $V(r)$ é o potencial colombiano existente no ponto r , devido à todas as outras cargas.

Considerando o centro do sistema de coordenadas coincidentes com o centro de simetria da carga nuclear, e fazendo uma expansão em $V(r)$ em uma série de Taylor em torno do ponto $r = 0$, tem-se:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) x_i x_j \quad (3.11)$$

Substituindo (3.10) em (3.11)

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.12)$$

onde $\int \rho_n(r) d\tau$ representando a carga nuclear, o primeiro termo da eq. (3.12) é dado por eZV_0 . Este termo representa a interação eletrostática entre o núcleo

(ISO), considerado como um ponto e outras cargas no material.

O segundo termo da eq. (3.12) expressa a interação elétrica de dipolo nuclear, que não existe devido á simetria do núcleo. Termos pares de ordens superiores não existem pelo mesmo motivo. Termos de ordem ímpares maiores que a terceira são desprezíveis por representarem energias de interação muito pequenas para serem observadas pela espectroscopia Mössbauer. Portanto, o único termo restante de interesse na eq. (3.12) é o terceiro que expressa a interação elétrica do momento quadropolo nuclear.

Interação Elétrica de Monopolo: O Deslocamento Isomérico (δ)

O deslocamento isomérico, δ , (também chamado de deslocamento químico) provém da interação energética de parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear, dentro do volume do núcleo (primeiro termo da equação 3.12).

Através da interação elétrica de monopolo, pode-se entender a interação eletrostática colombiana entre a carga nuclear, que estende por um volume finito, e elétrons dentro da região nuclear. Elétrons-s possuem facilidade em penetrar na região nuclear e gastar uma fração do seu tempo lá. Elétrons com momento angular não-nulo (elétrons-p, d, f) não têm esta possibilidade.

O deslocamento isomérico nos dá diretamente medidas sobre a densidade eletrônica no núcleo, o que pode fornecer informações sobre o estado de valência do íon em estudo.

O primeiro termo da eq.(3.12), para um núcleo de raio R, uniformemente carregado, numa região onde a densidade de elétrons é $[\psi(0)]^2$, pode-se mostrar que a energia de interação [7] é dada por:

$$E_1 = (2\pi /5) Ze^2[\psi(0)]^2 R^2 \equiv \delta E \quad (3.13)$$

onde δE é o quanto o nível de energia de um estado nuclear é modificado

devido às interações colombianas. Escreve-se $\delta E \equiv E_I$ para expressar uma mudança muito pequena na energia ($\approx 10^{-8}$ eV).

Considerando R_e , o raio do estado nuclear excitado, em geral levemente diferente com relação ao raio do estado nuclear fundamental R_g , a mudança de energia descrita pela eq. (3.13) será diferente para os dois estados.

Então,

$$\Delta E = E_e - E_0 = (\delta E)_e - (\delta E)_g = (2\pi/5)Ze^2[\psi(0)]^2[R_e^2 - R_g^2] \quad (3.14)$$

é a mudança de energia de emissão ou absorção de raios- γ devido à densidade eletrônica no núcleo. Todos os termos exceto $[\psi(0)]^2$ são constantes para uma dada transição nuclear. Em experimentos, a energia de perturbação total não é medida como na eq. (3.14), mas como a diferença entre as transições de energia de uma fonte. Esta energia de interação muda os níveis de energia nucleares, como mostrado na Figura (3.6).

O deslocamento isomérico em um experimento é igual a:

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Ze^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] \cdot (R_e^2 - R_f^2) \quad (3.15)$$

Como as mudanças entre R_e e R_g são muito pequenas, na ordem de aproximadamente 0,01%, uma formulação alternativa, usando $\delta R = R_e - R_g$ é

$$\delta = (4\pi/5)Ze^2R^2\{\delta R/R\}[\psi(0)]^2_a - [\psi(0)]^2_s \quad (3.16)$$

Lembrando que os valores de $(\delta R/R)$ estão tabelados para a maioria dos isótopos Mössbauer.

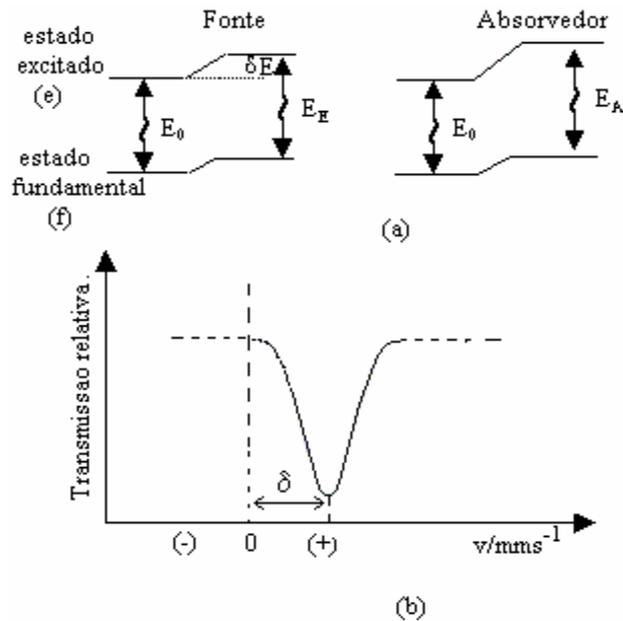


Figura 3.6 - a) Diagrama dos níveis de energia nucleares. b) espectro Mössbauer resultante.

Existem dois mecanismos básicos para que a valência do íon sob estudo influencie $[\psi(0)]^2$ e os efeitos de mudanças na energia do deslocamento isomérico. A mudança direta em $[\psi(0)]^2$ devido à presença ou ausência de elétrons de valência s . Esta é a contribuição primária para mudanças de densidades eletrônica nos isótopos. Em íons de elementos de transição, onde mudanças de valência ocorrem via uma mudança no número de elétrons d ou f , mudanças indiretas em $[\psi(0)]^2$ no núcleo são produzidas, uma vez que as densidades de cargas desses elétrons são desprezíveis na região nuclear. Assim, a mudança em $[\psi(0)]^2$ origina-se indiretamente através da alteração da camada mais externa dos elétrons s .

No ferro, por exemplo, se um elétron $3d$ é removido, os elétrons $4s$ poderão ser puxados para fechar o núcleo, e a densidade de carga devido a eles poderá crescer. Neste caso, um acréscimo na valência corresponde à remoção de um elétron não s , resultando em um acréscimo na densidade total de elétrons no núcleo e, portanto, um decréscimo no deslocamento isomérico ($\frac{\delta R}{R}$) é negativo para o ferro.

Interação Elétrica de Quadrupolo: O Desdobramento Quadrupolar

Na discussão sobre a interação elétrica de monopolo (deslocamento isomérico) é considerada a distribuição de carga nuclear como sendo uniforme e esféricamente simétrica. Neste caso o momento de quadrupolo nuclear é zero e o terceiro termo da eq. 3.15, que representa a interação elétrica de quadrupolo, E_Q , desaparece, mas E_Q também pode ser zero, se as cargas extranucleares (elétrons e íons da rede) são arranjadas em uma simetria cúbica. Portanto a interação elétrica de quadrupolo ocorre somente se existir um momento de quadrupolo nuclear observável e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico (GCE) não-nulo no núcleo.

Momento de Quadrupolo Nuclear

Em muitos núcleos a distribuição da carga nuclear é, realmente, desviada da simetria esférica. Este desvio pode mudar, dependendo do estado de excitação nuclear, isto é, se estado fundamental, 1^o estado excitado, 2^o estado excitado, etc. O desvio é dado pelo momento de quadrupolo elétrico, eQ , que é um tensor de ordem 2, com elementos.

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) (x_i x_j - \delta_{ij} r^2) dV \quad (3.17)$$

onde ρ_n é a densidade de carga nuclear; x_i, x_j são as coordenadas cartesianas de r ; e δ_{ij} é a delta de Kronecker [7].

Se escolhermos x_i, x_j como sendo as coordenadas x, y, z no sistema principal de eixos (isto é, tal que fora da diagonal os elementos Q_{ij} sejam zero), e tomando o eixo z como eixo de quantização, pode-se definir o momento de quadrupolo elétrico para a distribuição de carga nuclear de simetria cilíndrica como:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho_n(r) (3z^2 - r^2) dV = \int \rho_n(r) r^2 (3\cos^2\theta - 1) dV \quad (3.18)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor r ; $z = r \cos\theta$ (em coordenadas esféricas). Q é positivo para um núcleo alongado (formato de charuto), e negativo para um núcleo achatado (formato de disco). Q é zero para um núcleo com distribuição esférica de carga $\rho(r)$. Estados nucleares com número quântico de spin $I = 0, 1/2$ não possuem momento de quadrupolo observável. Somente estados nucleares com $I > 1/2$ possuem um momento de quadrupolo elétrico espectroscópico diferente de zero, portanto pode interagir com um campo elétrico não-uniforme, descrito pelo gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo. Como Q é constante para um dado nuclídeo Mössbauer, mudanças na energia de interação quadrupolar observadas em diferentes compostos de um dado nuclídeo Mössbauer, sob condições experimentais constantes, provêm somente de mudanças no GCE no núcleo. Toda a informação sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo Mössbauer pode ser extraída da medida da energia de interação quadrupolar, originada de mudanças no GCE. A interpretação dos desdobramentos quadrupolares necessita, portanto, de conhecimentos sobre a origem do GCE e como ele é alterado por influências químicas e físicas.

Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

Uma carga pontual a uma distância $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ do núcleo localizado na origem de um sistema de coordenadas produz um potencial $V(r) = q/r$ no núcleo.

O campo elétrico \vec{E} no núcleo é o gradiente com sinal negativo do potencial, logo, podemos escrever que:

$$\mathbf{E} = -\nabla V \text{ logo}$$

$$\nabla \vec{E} = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{onde}$$

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial_i \partial_j = q(3\delta_{ij} - r^2 \delta_{ij})r^{-5}, \quad (i,j=x,y,z) \quad (3.19)$$

São nove as componentes do tensor de gradiente de Campo Elétrico, mas somente cinco destas componentes são independentes, isto por causa da simetria do tensor. A equação de Laplace também estabelece que este é um tensor de traço nulo, logo:

$$\sum_i V_{ii} = 0, \quad i=x,y,z$$

No sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal anulam-se. Escolhendo como tendo a ordem:

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \Rightarrow 0 \leq \eta \leq 1$$

pode-se especificar o tensor por dos parâmetros independentes:

- (i) V_{zz} denominado como carga do proto
- (ii) O parâmetro de assimetria η , definido como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.20)$$

Através da eq.(3.19) verifica-se que: Para eixos de simetria de ordem quatro e de ordem três, tendo o núcleo Mössbauer como centro de simetria, $V_{xx} = V_{yy}$ e portanto $\eta = 0$. O tensor neste caso é axialmente simétrico. Em um sistema com dois eixos de simetria de ordem três ou superior, mutuamente perpendicular, o tensor é zero.

Em principio duas fontes podem contribuir para o tensor:

- 1) cargas de íons distantes que circundam o átomo Mössbauer em uma simetria não cúbica, geralmente chamada de contribuição de rede;
- 2) distribuição anisotrópica de elétrons na camada de valência do átomo Mössbauer, geralmente chamada contribuição de elétrons de valência.

Desbobramento Quadrupolar

A interação entre o momento quadrupolo elétrico do núcleo, Q , com o tensor de Campo Elétrico no núcleo pode ser expresso pelo Hamiltoniano[7]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (3.21)$$

onde I é o número de quântico de spin nuclear

Os autos valores E_Q para o operador H_Q são:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_l^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

onde $m_l = I, I-1, -I$ é o número magnético de spin nuclear.

A interação elétrica de quadrupolo causa um desdobramento dos $(2I+1)$ níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número quântico de spin $I > 1/2$ em subestados é dados por:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{3eQV_{zz}}{12} \quad \text{para } I=3/2, m_I = \pm 3/2 \quad (3.23)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = \frac{-3eQV_{zz}}{12} \quad \text{para } I=3/2, m_I = \pm 1/2$$

De acordo com eq. 3.18, foi comprovado que a magnitude da variação de energia é a mesma, para ambos os subestados.

Então a diferença de energia ΔE_Q entre os dois subestados é:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (3.24)$$

O diagrama da Figura 3.6 mostra o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar para o ^{57}Fe .

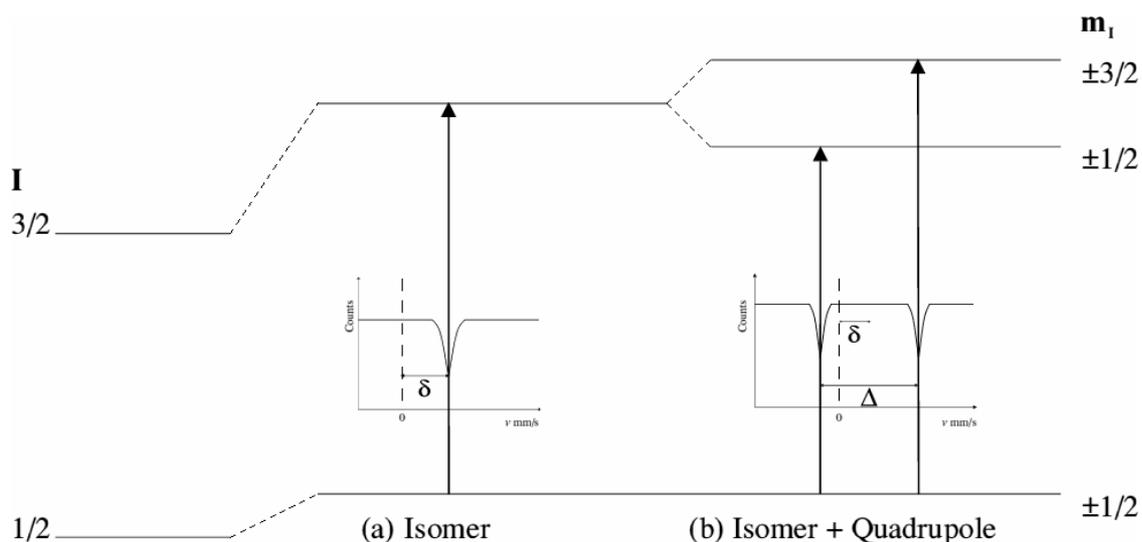


Figura 3.6 – Representação para o ^{57}Fe com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental. (a) deslocamento isomérico, (b) deslocamento isomérico + desdobramento.

quadrupolar (o nível $I = 3/2$ é desdobrado em dois subníveis $| I, \pm m_I \rangle$ pela interação elétrica quadrupolar).

O ΔE_Q , por estar associado ao GCE existente na região nuclear, é uma medida do afastamento da simetria cúbica no sítio considerado.

3.2.2 Interação Hiperfina Magnética

Um núcleo atômico com número de spin quântico $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$. Este interage com o campo magnético eventualmente existente na região nuclear, \vec{H} , e originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear, e é descrita pelo Hamiltoniano [11]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.25)$$

onde g_N é o fator nuclear de Landé e $\beta_N = e\hbar / 2Mc$ (M massa do núcleo) é o magnéton nuclear.

Os autovalores do Hamiltoniano são dados por:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I \quad I = -g\mu_N \beta_N H m_I \quad (3.26)$$

A consequência desta interação é o desdobramento dos estados nucleares em $(2I+1)$ subestados, igualmente espaçados e não degenerados $| I, m_I \rangle$, os quais são caracterizados pelo sinal e pela magnitude do número quântico spin magnético nuclear m_I .

A Figura (3.7) mostra o efeito desta interação para o ^{57}Fe , onde o nível $I = 3/2$ é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental $I = 1/2$ em dois subestados.

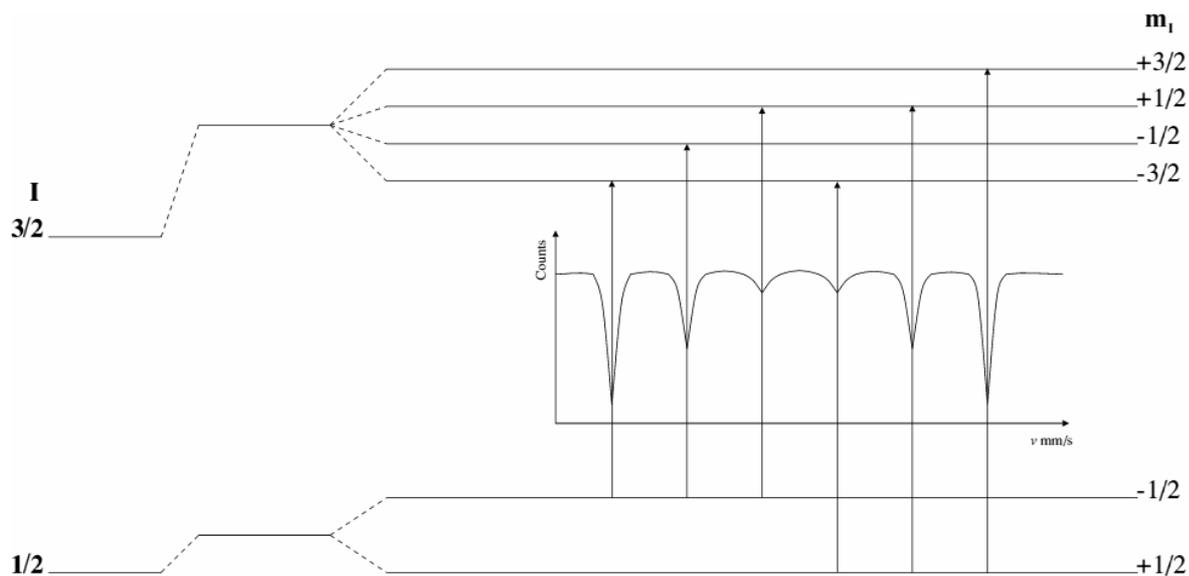


Figura 3.7 – Diagramas de níveis nucleares sob efeito da interação magnética e espectro Mössbauer resultante

Pode-se observar que existem apenas seis transições possíveis entre os subníveis do estado: fundamental e excitado. Estas possíveis transições são encontradas utilizando as regras de seleção: $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$.

Em um experimento Mössbauer, com uma fonte de linha única e um absorvedor magneticamente ordenado, observa-se usualmente um sexteto ressonante, o qual apresenta o centróide desviado da velocidade zero pelo efeito da interação elétrica monopolar (deslocamento isomérico).

Existem vários fatores que contribuem para o campo magnético hiperfino [11], dentre os quais os mais importantes são:

1- Campo de contato de Fermi H^c , o qual se origina de uma densidade de s-elétrons de spin-up e spin-down no núcleo como uma consequência da polarização do spin;

2 - A contribuição H^L do movimento orbital dos elétrons de valência com número quântico momento orbital total L;

3 - A contribuição H^d , chamada Campo de Spin Dipolar, originado do spin eletrônico do átomo em consideração;

Capítulo 4

Hidrogenação

4.1 Introdução:

O átomo de hidrogênio (H) possui uma estrutura de um próton e um elétron e é o elemento mais leve do universo. É também o elemento químico mais abundante, totalizando mais de 70%. A molécula de hidrogênio, que no seu estado natural e às temperaturas ordinárias, é um gás molecular diatômico, H_2 , também é a mais abundante [8]. Quando dois átomos de hidrogênio se combinam para formar H_2 , são liberados 4,5 eV de energia [8].

O hidrogênio também é encontrado nos estados líquido, sólido de estrutura cristalina hexagonal e plasma. O hidrogênio H^+_3 é o íon dominante nos plasmas de hidrogênio a temperaturas abaixo de cerca de 8000K [9]. Este íon também pode ser usado como sonda de fenômenos tão diversos como o caos no laboratório e velocidade do vento em Júpiter [9], assim como fazer parte dos arcos de plasma utilizados para alterar a superfície de metais de modo a impedir a contaminação pelo hidrogênio, como o processo de nitretação por plasma contínuo e por plasma pulsado.

O hidrogênio se acha presente nas estrelas jovens, na poeira interestelar, nas enormes nuvens de gás existentes no espaço. O hidrogênio é encontrado desde os difusos confins do espaço interestelar, onde há somente algumas centenas de milhões de átomos por metro cúbico até nas estrelas jovens. Na poeira estelar pode atingir milhões de átomos e moléculas por metro cúbico e a pressão pode atingir valores tão baixos quanto $1,01 \times 10^{-16}$ Pa (e os átomos de hidrogênio colidem menos de uma vez por mês) até no interior de Júpiter, onde a densidade atômica supera o valor de 10^{31} átomos m^{-3} .

Nas regiões frias do universo, tais como as nuvens moleculares gigantes, o

íon molecular H_3^+ é a forma iônica dominante do hidrogênio [3]. Apesar da sua abundância no universo, em nosso planeta o hidrogênio é encontrado principalmente como água, sendo o terceiro elemento em abundância, atrás apenas do oxigênio e do silício. Na crosta terrestre é o nono elemento em abundância. Hidrogênio molecular é encontrado nas emissões vulcânicas, no gás natural e na estrutura de certas rochas. Como elemento quimicamente combinado se acha presente na água, na matéria orgânica, no gás natural, no petróleo e no carvão. O corpo humano consiste em 10% de hidrogênio.

Devido a sua importância o hidrogênio é o único elemento químico que possui um nome específico para cada um dos seus três isótopos naturais.

4.2 O Hidrogênio na estrutura cristalina dos Metais e Ligas Metálicas

O tamanho do hidrogênio é muito menor que os dos átomos metálicos, por isso sua difusão nos sólidos (esteja ele na forma atômica como na forma protônica) [12-21] é realizada de forma muito mais rápida que qualquer outro átomo. Ao entrar na rede cristalina, o hidrogênio pode aumentar o volume da estrutura em até 30%. Acredita-se que o alto coeficiente de difusão do hidrogênio, e sua baixa energia de ativação para a difusão sejam devidos à sua pequena massa [10]. Em comparação com o hidrogênio (que possui mobilidade extremamente elevada), os átomos do solvente podem ser tomados como imóveis.

Atualmente se aceita que o hidrogênio se difunde na rede cristalina do ferro na forma protônica. A razão seria o ferro, como metal de transição, possui uma estrutura eletrônica com a camada $3d$ incompleta, que seria capaz de absorver o elétron $1s$ do hidrogênio, levando-o ao estado protônico. O hidrogênio na forma protônica localiza-se preferencialmente nos sítios tetraédricos da ferrita (que tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) e octaédricos da austenita (que tem estrutura cristalina cúbica de faces centradas).

4.3 Adsorção e Absorção do Hidrogênio nos Metais e Ligas Metálicas

Quando átomos são adsorvidos quimicamente nas superfícies metálicas, as barreiras entre os poços de potencial adjacentes são freqüentemente baixas a ponto dos átomos se difundirem pela superfície. Os átomos de hidrogênio, com suas grandes velocidades térmicas em virtude de sua pequena massa difundem de forma particularmente eficiente e não harmônica entre si. Os movimentos destes átomos dentro dos poços de adsorção química também podem ser bastante não harmônicos por causa das grandes amplitudes associadas com os deslocamentos térmicos [11].

A cobertura dos átomos de hidrogênio na superfície metálica, que é definida como a razão entre o número de átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície e o número de sítios para a adsorção do hidrogênio, influi na dissolução do hidrogênio. Sabe-se que a temperaturas acima de 150K a difusão do hidrogênio é diretamente proporcional à cobertura de átomos de hidrogênio na superfície. Logo, o hidrogênio é mais móvel em coberturas altas do que em baixas. Este aumento tem um limite. No caso de coberturas baixas, um átomo adsorvido é cercado em boa escala por poços de potencial vazios e se espera um coeficiente de difusão superficial muito próximo daquele encontrado para um átomo adsorvido isolado. Com cobertura de 100%, qualquer átomo adsorvido é cercado por poços de potencial preenchidos, levando o átomo aí existente a ser deslocado para outro sítio. Cada poço de potencial admite dois átomos de hidrogênio separados por uma distância de 1 Ångstron devido à interação repulsiva entre eles (de aproximadamente 150 Mev) em conseqüência, a difusão superficial é inibida e há apreciável aumento na altura da barreira de potencial efetiva [12]. Isto pode ser visto no caso dos metais que dissolvem o hidrogênio exotermicamente, onde se percebe que uma cobertura de hidrogênio de 50% provocou interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio, com a conseqüente diminuição da energia de ligação entre os átomos de hidrogênio e o metal. Além disso, sabe-se que um modo de detectar a influência da alteração da cobertura de hidrogênio é através da monitoração da mudança na função trabalho;

isto vale tanto para os metais que dissolvem o hidrogênio exotermicamente quanto para os que o dissolvem endotermicamente.

A fenomenologia da dissolução do hidrogênio nos metais compreende quatro etapas (Figura 4.1): adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e absorção [13].

Na adsorção física, através das forças fracas de Van der Waals, as moléculas tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis por sobre a superfície e podem formar multicamadas, sendo o calor envolvido de apenas alguns KJ mol^{-1} .

Na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da superfície sólida. Ocorre reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva dissociação ou a decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de KJ mol^{-1} .

A reação de penetração ou absorção através de uma superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita; para que isto aconteça é preciso que o átomo de hidrogênio supere uma barreira de potencial. Após a penetração para uma camada sub-superficial do metal, o hidrogênio dissolve-se no solvente através de difusão no estado sólido. Nos processos de absorção ou desgaseificação de gases por núcleos metálicos, nos quais a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação.

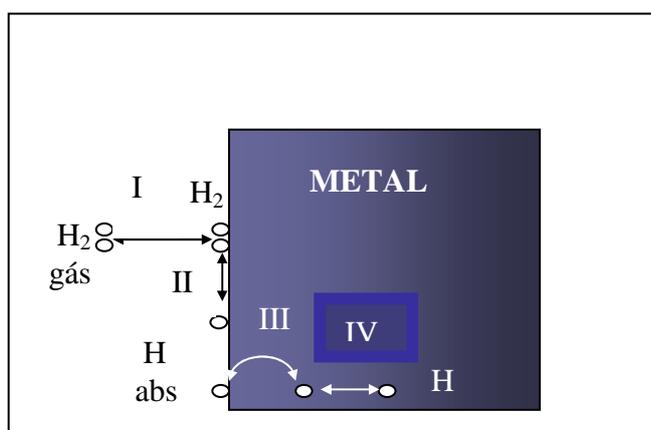


Figura 4.1 - Etapas de reação metal-gás aplicada ao hidrogênio: I) fisissorção II) quimissorção III) penetração através da superfície IV) difusão no metal [34]

4.4 Hidretos Metálicos

Desde a descoberta da hidrogenação da liga LaNi_5 , um grande número de compostos intermetálicos e ligas são estudados, observando as mudanças físicas provocados pelo hidrogênio [1].

Várias técnicas estão sendo empregadas para elucidar o mecanismo de captação do hidrogênio, que nos intermetálicos são particularmente complexos. Os métodos empregados poderiam ser divididos em dois grupos: Os métodos de superfície de sensível (fotoemissão e espectroscopia relacionados, microscopia eletrônica de transmissão de elétrons, espectroscopia Mössbauer, CEMS, NMR e ESR) e o de experimentos superfície insensível (raios-x, difração de raios-x, Espectroscopia de transmissão Mössbauer).

Consideram-se como hidretos metálicos todas as fases metal-hidrogênio que não sejam umas soluções sólidas intersticiais aleatórias [10]. O hidrogênio forma fases com inúmeros metais e ligas. Uma “ árvore genealógica” dos hidretos é mostrada na Figura 4.2 [14], onde temos os compostos intermetálicos. Comumente denominados pelas letras A e B, constituem uma família importante entre os hidretos. Os elementos do tipo A normalmente possuem maior afinidade pelo hidrogênio que os elementos do tipo B. Analisando-se a Tabela Periódica (Figura 4.3), verifica-se que os elementos do tipo A estão à esquerda do Grupo VIB, formado pelo Cr, Mo e W, enquanto os elementos do tipo B estão à direita deste mesmo grupo. Os elementos do Grupo VIB geralmente não formam compostos intermetálicos. Por outro lado, os elementos à esquerda do Grupo VIB formam com certa facilidade compostos intermetálicos com os elementos “ à direita deste mesmo grupo” . A Figura 4.2 ilustra estas observações. Certos elementos, como Mg e Be, podem se comportar ora como tipo A, ora como tipo B.

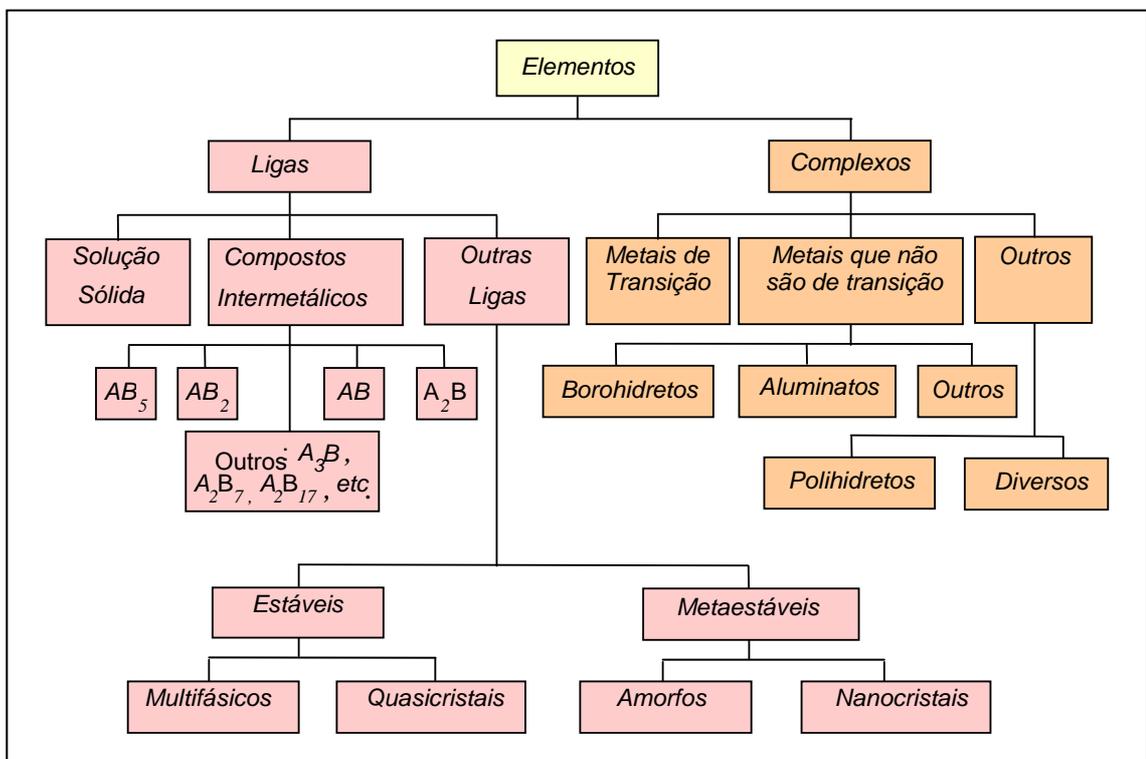


Figura 4.2 Árvore genealógica das ligas hidretáveis e complexos [14].

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H															
3 Li	4 Be									5 B					
	12 Mg									13 Al					
	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga			
	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In			
	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb		
	88 Ra	89-103 Ac-Lr													

	Elementos do tipo A, formadores de intermetálicos;
	Elementos não formadores de intermetálicos;
	Elementos do tipo B, formadores de intermetálicos;
	Fronteira entre os elementos do tipo A e B.

Figura 4.3-Divisão dos elementos da Tabela Periódica em elementos formadores de intermetálicos do tipo A e do tipo B [35]

A reação metal-gás pode ser subdividida nas seguintes etapas: O hidrogênio ocupa sítios intersticiais. Os arranjos cristalinos comuns nos metais, a saber, cúbico de corpo centrado (C.C.C), cúbico de face centrada (C.F.C.) e hexagonal compacto (H.C.), apresentam dois tipos de sítios intersticiais: sítios tetraédricos e sítios octaédricos. Geometricamente é possível calcular o raio máximo, em relação ao átomo da matriz, que um átomo soluto pode ter para ocupar um sítio intersticial sem provocar distorção na rede cristalina. Estes valores são mostrados na Tabela 4.1.

Tamanho Relativo dos Sítios Intersticiais

Arranjo Cristalino	Sítio Octaedral	Sítio Tetraedra
C.C.C.	$r = 0,115 R$	$r = 0,219 R$
C.F.C.	$r = 0,414 R$	$r = 0,225 R$
H.C.	$r = 0,414 R$	$r = 0,225 R$

Tabela 4.1 Onde r = raio do interstício, R : raio do átomo da matriz ,
C.C.C= cúbico de corpo centrado, C.F.C = cúbico de face centrada e
H.C = hexagonal compacto.

Eventualmente, no metal, atinge-se o limite de solubilidade do hidrogênio e o metal saturado reage com o hidrogênio adicional, formando uma camada de hidreto. A formação dos hidretos de metais, a ligação química entre o hidrogênio e o metal pode ser de três tipos:

1) Hidretos salinos ou iônicos: A rede cristalina é constituída predominantemente por cátions de metal e ânions de hidrogênio, H^- . Este grupo abrange os hidretos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos desde o cálcio até o bário.

2) Hidretos metálicos: Possuem condutividade metálica. Três modelos são utilizados para descrever a ligação química hidrogênio/metal nestes hidretos: a) o hidrogênio está presente na forma protônica e seu elétron é usado para preencher buracos, por exemplo, na banda d do metal, b) o hidrogênio está ligado por ligações covalentes não localizadas, c) o hidrogênio atua como ânion em uma ligação iônica

com o metal. Este grupo abrange os hidretos dos metais de transição dos Grupos IIIB até VIII B da Tabela Periódica, incluindo as terras raras e os actínídeos.

3) Hidretos covalentes: A ligação nestes hidretos é predominantemente covalente. Este grupo abrange hidretos dos metais dos Grupos IB até VA da Tabela Periódica. Se o hidreto formou uma camada superficial, é necessário que o hidrogênio se difunda através desta para alcançar partes do metal ainda não transformadas. A difusão do hidrogênio nos hidretos deve ocorrer pela movimentação de defeitos de rede. Existem três mecanismos possíveis: 1) Mecanismo lacunar: Um átomo de hidrogênio salta de uma posição na rede para uma lacuna. A lacuna criada é preenchida por outro átomo de hidrogênio que deixa sua posição na rede. Em cada ocasião, um átomo diferente de hidrogênio salta, mas é mais conveniente considerar como uma lacuna se difundindo através da rede. 2) Mecanismo intersticial: Um átomo de hidrogênio salta de um interstício para outro. 3) Mecanismo intersticial-lacunar: Um átomo intersticial salta para uma posição na rede e expulsa o hidrogênio que ocupava esta posição para um interstício adjacente. Na Figura 4.4 são ilustrados os mecanismos de difusão do hidrogênio em hidretos.

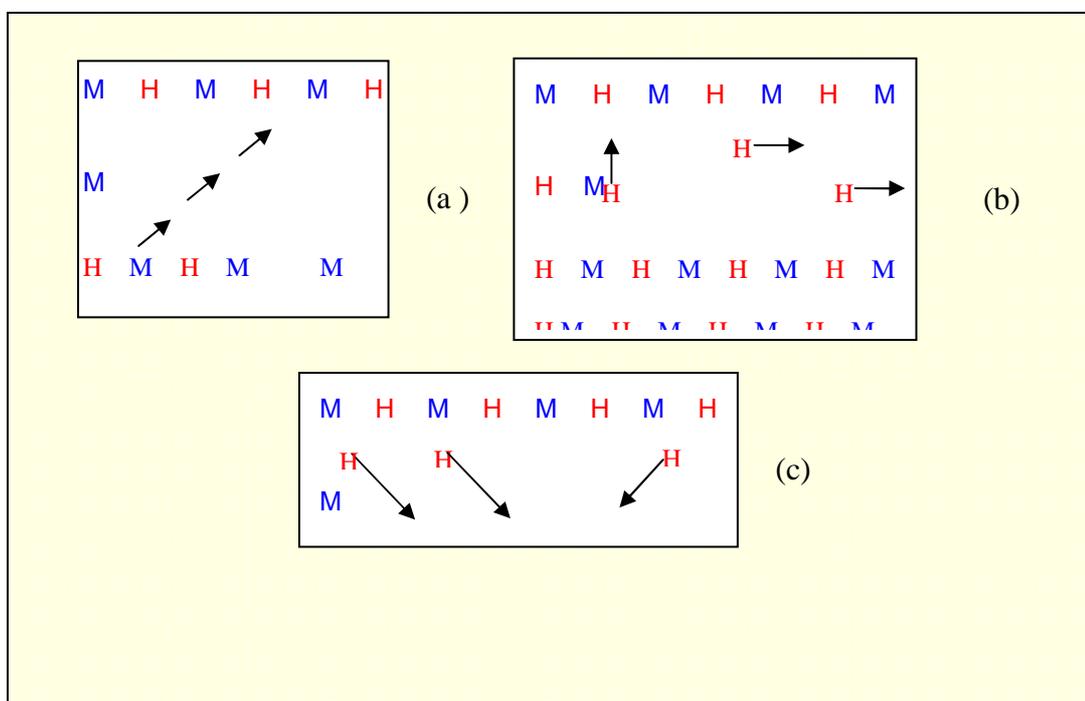


Figura 4.4: Mecanismo de difusão de hidrogênio em hidretos de metal: (a) mecanismo lacunar (b) mecanismo intersticial (c) mecanismo intersticial-lacunar [36].

Normalmente, o acompanhamento do processo de hidrogenação gasosa isotérmica para a formação de um hidreto metálico é feito através da variação de pressão do hidrogênio gasoso no volume em que se dá a reação. O gráfico P_{H_2} (pressão de hidrogênio gasoso) x C_H (teor de hidrogênio no sólido), conhecido como curva P-C-T é esquematicamente mostrado na Figura 4.5. O formato peculiar desta é explicado por Libowitz e Maeland.

O primeiro trecho ascendente do gráfico reflete a dependência da solubilidade do hidrogênio no metal em relação à pressão e é uma parábola descrita pela Lei de Sievert. A região do patamar ou platô de pressão constante corresponde a convivência de duas fases: metal com solução sólida saturada de hidrogênio e hidreto não estequiométrico. A composição será função da proporção de cada uma das fases, entretanto, a pressão permanece constante. Isto ocorre devido à regra das fases mostrada na eq. 4.1

$$F = C - P + 2 \quad (4.1)$$

onde, F é o número de graus de liberdade do sistema, C é o número de componentes e P é o número de fases. Este sistema possui dois componentes metal e hidrogênio. Quando convive o metal com solução sólida saturada de hidrogênio e o hidreto, são três as fases presentes: metal, hidrogênio e hidretos. Desta forma, com C igual a 2 e P igual a 3, F na Equação 4.1 vale 1, isto é, há apenas um grau de liberdade e a pressão varia apenas com a temperatura e não com a composição.

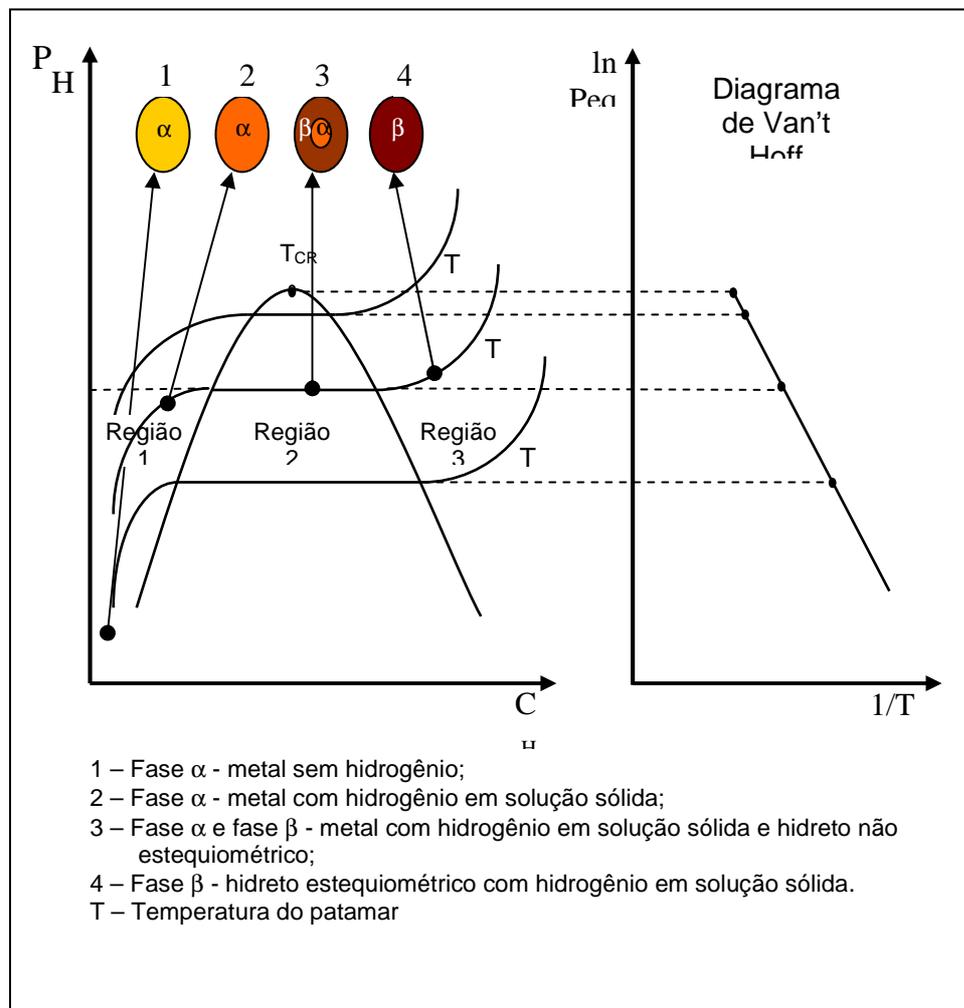


Figura 4.5. Gráfico $P_{H_2} \times C_H$ da hidrogenação gasosa de um metal hidretável: na região 1 o metal possui hidrogênio em solução sólida; na região 2, convivem metal com hidrogênio em solução sólida saturada e hidreto não estequiométrico; na região 3, todo o metal já foi transformado em hidreto que pode absorver mais hidrogênio até atingir a composição estequiométrica. Acima da temperatura crítica (T_{CR}), não existe patamar. A variação do logaritmo da pressão do patamar, também chamada de pressão de equilíbrio (P_{eq}), contra o inverso da temperatura resulta em uma reta [35].

O segundo trecho ascendente surge quando todo o metal saturado de hidrogênio se converteu em hidreto. Para que o hidreto continue a absorver hidrogênio até atingir a composição estequiométrica é necessário o aumento abrupto

da pressão. Em alguns casos pode surgir uma nova fase de hidreto e um novo patamar.

A energia livre da reação de hidrogenação gasosa representa pela eq.(4.2) é dada pela eq.(4.3)



$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f = -RT \ln K \quad (4.3)$$

onde ΔG , ΔH_f , e ΔS_f são energia livre, a entalpia e a entropia de formação do hidreto e K é a constante de equilíbrio. Para $x=2$, a equação (4.3) torna-se:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f = -RT \ln P_{H_2} \quad (4.4)$$

A equação 4.4 pode ser reescrita na seguinte forma

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R} \quad (4.5)$$

Plotando P_{H_2} no patamar contra o inverso da temperatura, obtém-se uma reta, como mostrado na Figura 4.5. Este tipo de representação é chamado de diagrama de Van't Hoff.

A energia livre de formação é uma indicação da estabilidade do hidreto[15]. A reação de formação de hidretos é exotérmica. O valor de ΔH é uma medida da força de ligação M-H no hidreto. Quanto mais forte a ligação, maior é o valor absoluto de ΔH [16]. A variação de entropia é negativa ocasionada principalmente pelo desaparecimento do hidrogênio gasoso [17].

4.5 Dados da literatura

Existem na literatura inúmeros artigos mostrando como ocorre a hidrogenação via gasosa, e quais alterações a entrada de hidrogênio na estrutura provoca [3-4-18-19-20-21-22-23-24-25-26]. Dentre as muitas alterações que se pode citar, está o aumento no tamanho das células unitárias, visto que ao entrar nas células unitárias o hidrogênio provoca um aumento de volume, que segundo H. Atsumi e colaboradores [18], este aumento pode chegar a 8,8% para Fe_2Ce submetido à pressão de 0,1 MPa por 20 horas. Na Figura 4.6 temos composto fase de Laves com Érbio, na qual vemos o aumento nos parâmetros de rede deste composto com a entrada do hidrogênio.

Tratamento de hidrogênio em materiais está baseado nas peculiaridades específicas de hidrogênio, enquanto provendo a possibilidade de uma ação forte e controlável em materiais. Esta ação é reversível no sentido que o hidrogênio pode ser removido do material a baixas temperaturas. A ação do hidrogênio em materiais esta em aplicações na física, em substância química, físico-químico e também em componentes mecânicos. Do ponto de vista de HTM, o fator mais importante é a ação de hidrogênio, que causa uma perturbação nas condições termodinâmicas de existência de um material e sua fase.

O fator cinético da ação de hidrogênio em materiais é de grande importância. Sendo dissolvido, o hidrogênio apressa os processos de difusão de átomos em componentes do material. Toda a fase e transformações estruturais se tornam muito mais rápida. Sob ação do hidrogênio podem ser atingidos a temperaturas menores. Como exemplos de transformações induzidos têm:

- 1) Produção de pó de intermetálicos, mudança da estrutura de fase, comumente chamada de HDDR [27]
- 2) Amorfização de materiais metálicos e intermetálicos. Estas transformações são induzidas pela temperatura.
- 3) aumento da célula unitária.

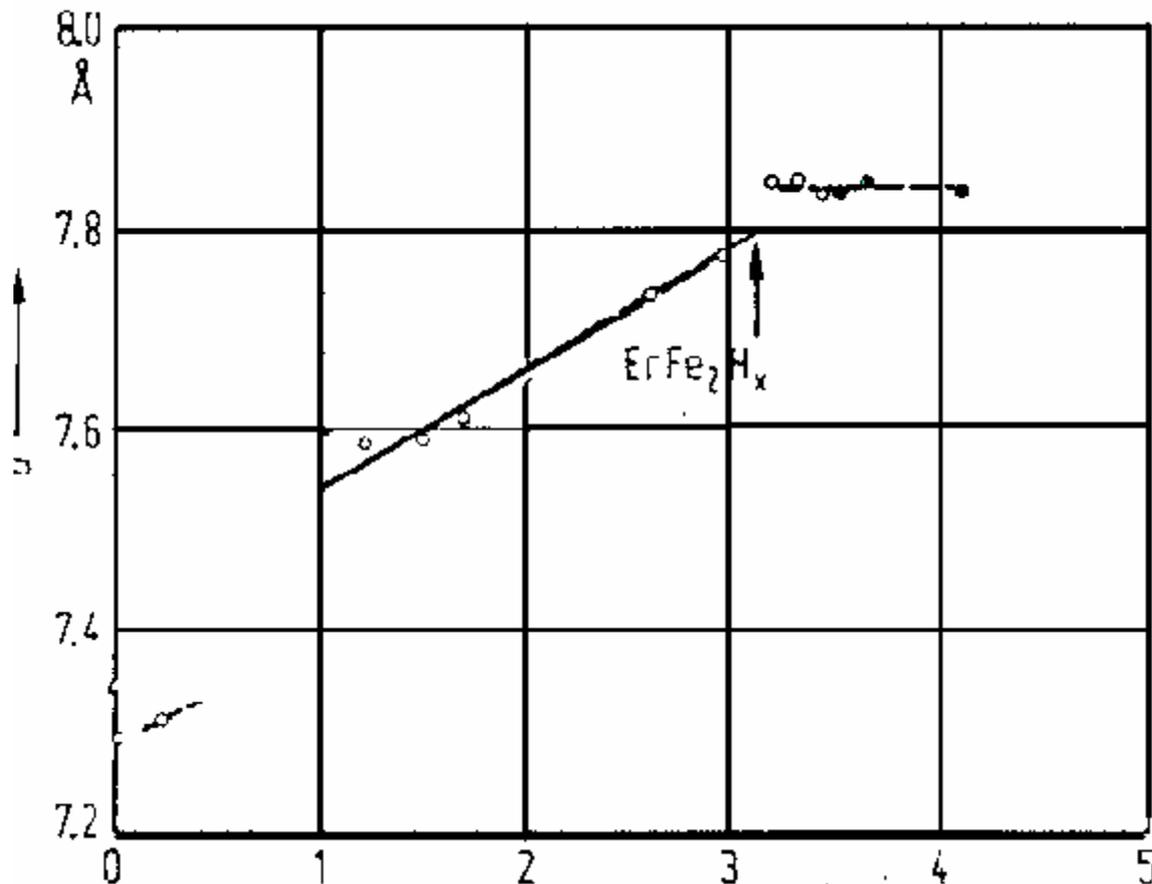


Figura 4.6 Aumento da célula unitária em função da concentração de hidrogênio em Fe₂Er [2]

A Figura 4.7 apresenta o difratograma de raios-x do composto Fe₂CeH_x submetido a várias temperaturas em pressão constante. Pode-se notar que os picos de difração de raios-x do composto sem hidrogênio praticamente desapareceram para uma temperatura entre 293 Kelvin e 673 Kelvin. Nesta faixa de temperatura houve uma amorfização do material e uma mudança do magnetismo da amostra como mostrado na figura 4.8. Na temperatura de 773 K há finalmente uma separação de fases. Uma parte converte-se em hidretos de cério. Outra em α-ferro. Assim para temperaturas altas há uma degradação do material.

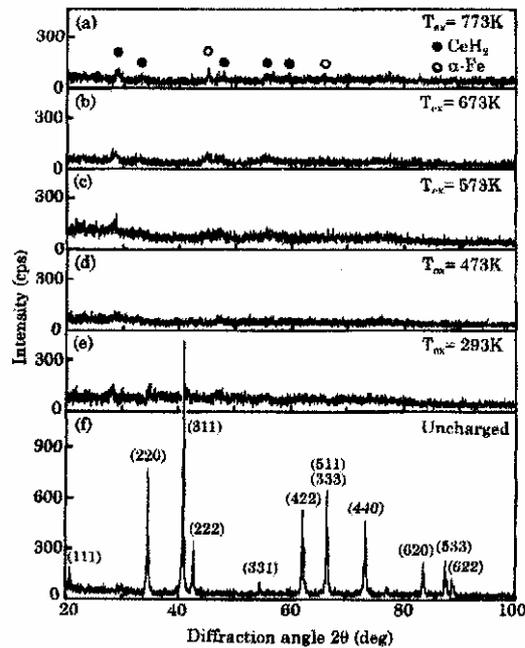


Figura 4.7-Difratograma de raios-x do composto Fe_2Ce antes e depois hidrogenação em varias temperaturas. A hidrogenação aconteceu a uma pressão de 0,1 Mpa por 24 horas [18].

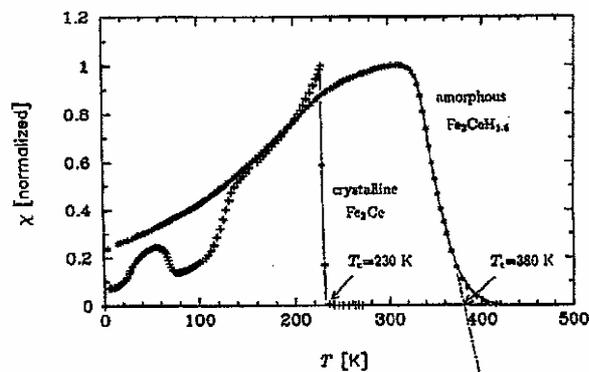


Figura 4.8. Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura do Fe_2Ce .

Esta dinâmica de mudança cristalina está sendo mostrada na Figura 4.9, juntamente com outras fases de Laves.

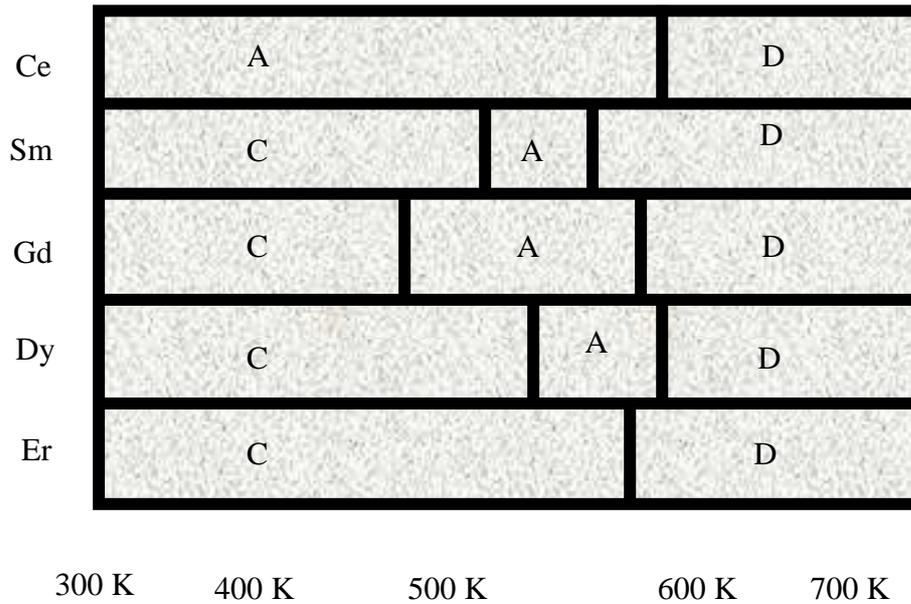


Figura 4.9. (C) hidreto cristalino, (A) hidreto amorfo e (D) degradação em alfa-ferro e hidreto RH₂ [1].

Na figura 4.10 tem-se o difratograma de raios-x do composto Fe₂GdH_x submetido a várias temperaturas a uma pressão constante de 0,1 Mpa por 24 horas. Quando a temperatura aumenta há uma maior absorção de hidrogênio, fazendo com que as células unitárias sofram aumento desordenado, levando o material a um estado característico de amorfo na temperatura de 473K. Com o aumento da temperatura, o material sofre degradação, resultando em 873K em α-ferro e hidretos de Gadolínio (GdH_x).

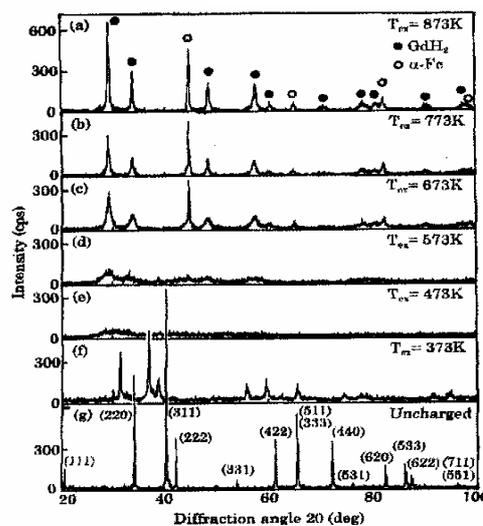


Figura 4.10. Difratograma de raios-x. composto Fe₂Gd antes e depois da hidrogenação em várias temperaturas. A hidrogenação aconteceu a uma pressão de 0,1 Mpa por 24 horas [18].

Com a entrada de hidrogênio é alterado substancialmente o espectro Mössbauer [5]. Isto mostra que características dos compostos de Fe_2Gd sofreram alterações em sua estrutura, como visto na Figura 4.11. A entrada de 3.3 hidrogênios por células unitárias provocou uma amorfização. O ajuste do espectro foi feito usando uma distribuição de campo, caracterizando estas mudanças.

Na Figura 4.12 temos o espectro Mössbauer do mesmo composto, agora com 4.3 hidrogênios por célula unitária. É perceptível a alteração em relação à Figura 4.11. Nesta hidrogenação houve uma entrada de 4.3 hidrogênios por células unitárias, levando o composto a um maior grau de amorfização.

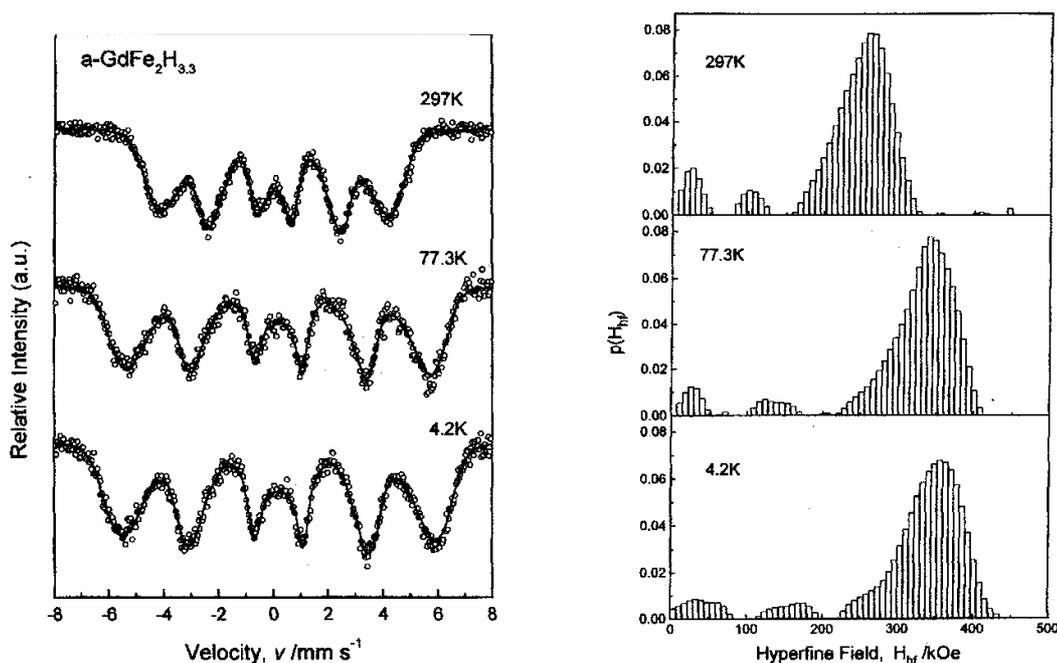


Figura 4.11. Amostra de Fe_2GdH_x com 3.4 hidrogênios por célula unitária. Ao lado a probabilidade de distribuição de campo [19].

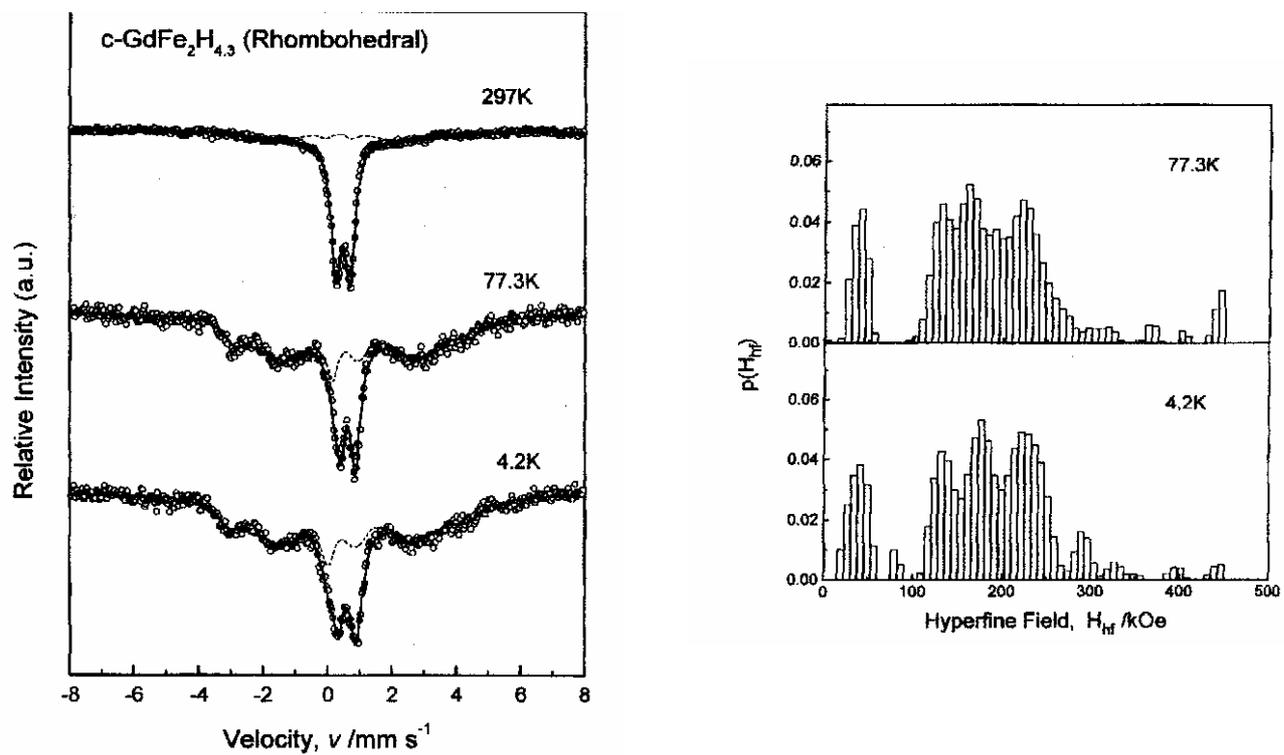


Figura 4.12. O espectro Mössbauer do composto Fe_2GdH_x , hidrogenado a 4.3 hidrogênios por célula unitária. Ao lado a distribuição de campo usada para ajustar este espectro [19].

4.6 Hidrogenação Eletroquímica

Processos eletroquímicos são bem antigos, de simples utilização e amplamente utilizados, principalmente no tratamento de superfícies na indústria. Somente o artigo *Effects of electrochemical hydrogenation of Zr-based alloys with high glass-forming ability* (ainda a ser publicado) de autoria de A. Gerbert e colaboradores foram relatados dados a respeito da hidrogenação eletroquímica de metais de transição. Não há na literatura informações sobre hidrogenação eletroquímica de compostos de metais de transição e terras-raras.

O processo de hidrogenação eletroquímica consiste em uma dissociação de hidrogênio de uma solução aquosa. Os hidrogênios são dissociados na solução por meio de uma corrente elétrica estabelecida neste meio. As cargas positivas (hidrogênios protônicos) são atraídas pelo eletrodo negativo e as cargas negativas pelo eletrodo positivo, portanto a amostra a ser hidrogenada está sob um potencial elétrico negativo em relação ao um outro eletrodo. A amostra, no neste caso, é o próprio eletrodo negativo.

Como a água pura não conduz a eletricidade, é necessário acrescentar à água um composto para que a solução usada se torne iônica. Neste trabalho foi usado o hidróxido de sódio. Soluções iônicas são soluções que não estão em equilíbrio elétrico, isto é, possuem cargas, podendo assim conduzir a corrente elétrica.

Então para conseguir uma solução iônica foi usado o hidróxido de Sódio (NaOH) . A solução prepara foi de 40 gramas de Hidróxido de Sódio para um litro de água deionizada, neste caso uma solução a 1 normal.

Na hidrogenação eletroquímica foi usada uma solução a 0,1 normal. Isto foi conseguido adicionando uma parte de solução a 1 normal em dez partes de água deionizada. Esta solução a 0,1 normal foi usada em todas as hidrogenações

Maiores detalhes da técnica de hidrogenação eletroquímica serão discutidos no capítulo 5.

Capítulo 5

Preparação e Caracterização das Amostras

5.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas com estequiometria Fe_2M , onde M é um metal de transição. Neste trabalho M pode ser Gd, Ce, Ti ou Hf.

Para não haver dificuldades na fusão (homogeneidade) e no tratamento térmico, foram preparadas amostras com pequenas massas, variando de 1,0 a 1,8 gramas.

Todos os elementos químicos usados possuíam alto grau de pureza, sendo Fe (99.98%), Ce (99.99%), Ti (99.98%) e Hf (99.99%).

As fusões dos elementos foram feitas em forno a arco (Figura 5.1), com pelos menos três refusões. Antes das fusões, as amostras previamente colocadas dentro do forno, passaram por três vezes aos seguintes processos. Retira-se o ar, fazendo que a pressão interna atingisse valores baixos, depois se injeta argônio. Estes processos visam retirar a grande maioria de moléculas de oxigênio e outros gases indesejáveis. Quando as amostras estavam sob a atmosfera de argônio, uma fonte gerava uma corrente de aproximadamente 150 Amperes, que produziam um arco voltaico. Este arco voltaico era dirigido sobre as amostras, fazendo que elas se fundissem. Estes processos repetiam-se por três vezes.

Depois das fusões, as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e submetidas a tratamento térmico em forno resistivo por três dias a temperatura de 800 °C.

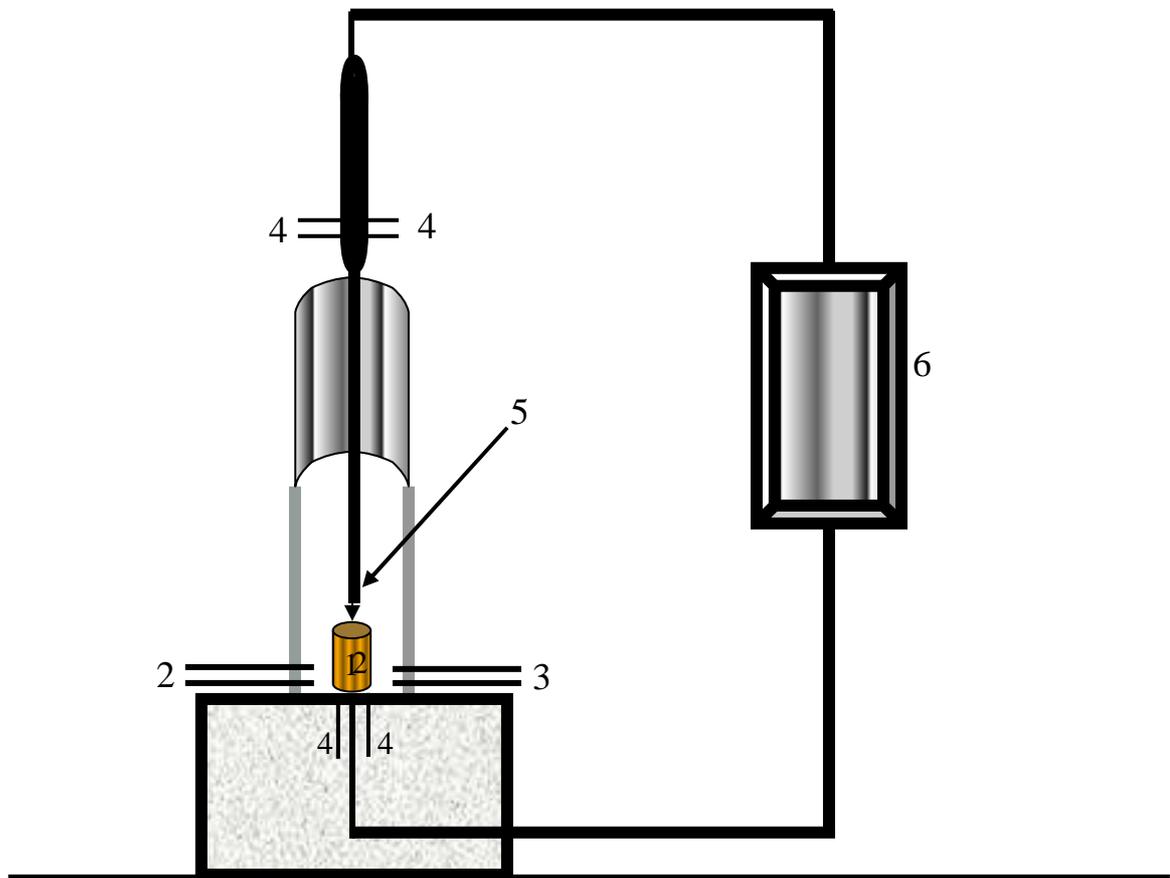


Figura 51. Forno a arco voltaico. Em (1) cadinho refrigerado a água, (2) entrada de gás, (3) vácuo, (4) entrada e saída de água, (5) ponteira de cobre, (6) fonte de tensão (retificada meia-onda)

5.2 Preparação das amostras para a Hidrogenação Eletroquímica

Na hidrogenação eletroquímica as amostras depois de submetidas ao tratamento térmico, foram colocadas em uma resina acrílica. Esta resina é composta de acrílico auto polimerizante. Terminado este processo, espera que a resina solidifique-se. Depois deste processo, a resina contendo a amostra é cortada com disco adiamantado, de tal forma que a amostra fique com uma superfície frontal na forma de disco, como mostra a Figura 5.2.



Figura 5.2 Foto de uma célula depois de uma hidrogenação eletroquímica

As amostras são submetidas a polimento com lixas que vão desde lixa 400 até o polimento com pó de diamante para poder obter uma superfície sem rugosidades.

Depois do polimento foi feito o contato elétrico na superfície não polida. Para isso foi colado na amostra um contato elétrico (fio de cobre vermelho como mostra a Figura 5.2) com cola prata e posteriormente com cola araldite para obter uma

resistência mecânica maior. A amostra é isolada com esmalte comum e fita de teflon em toda sua área menos na região frontal polida, onde deverá ocorrer a hidrogenação. É então determinado à área da região frontal da amostra para posteriormente determinar a densidade de corrente. Depois destes processos a amostra está pronta para a hidrogenação eletroquímica. Esta preparação leva em média 36 horas para cada amostra.

5.3 Processo de Hidrogenação Eletroquímica

Depois de preparada (conforme sessão 5.2) a amostra é colocada em um Becker, com volume de 1 litro, com uma solução eletrolítica de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1N. A temperatura é controlada a 323K (50 °C) através de uma serpentina ligada em um banho térmico (MQBTCA-100), como mostra a Figura 5.3.

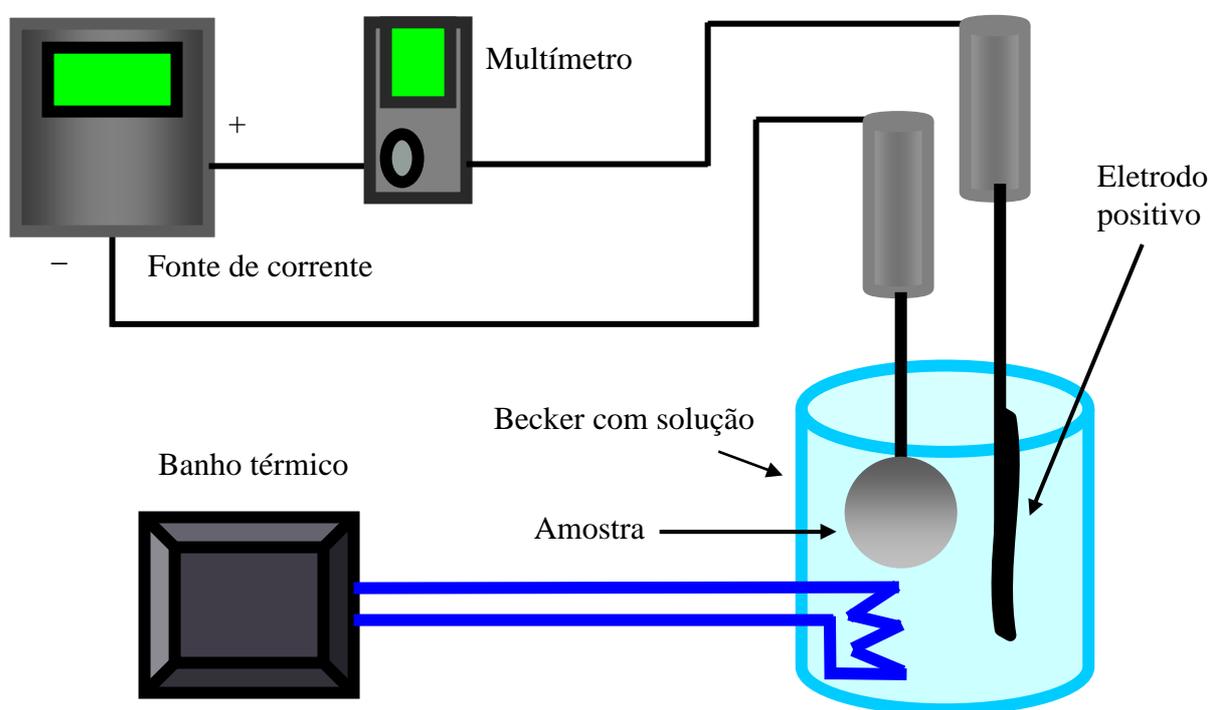


Figura 5.3 Esquema da hidrogenação eletroquímica. Uma fonte de corrente cujo terminal negativo está conectada na amostra produz uma corrente através de uma solução eletrolítica de NaOH. O sistema é mantido a uma temperatura constante através de um banho térmico.

Então a amostra é conectada ao terminal negativo de uma fonte de corrente, e o terminal positivo da fonte é conectado a um eletrodo de platina. Este sistema é ligado em série a um multímetro, para controle da corrente. O esquema de hidrogenação eletroquímica é mostrado na figura 5.3. A temperatura é controlada por um banho térmico e a solução é aquecida por uma serpentina.

A densidade de corrente é determinada pela razão entre a corrente medida no multímetro pela área da região frontal da amostra. Em geral, os valores de área foram entre 15,0 e 50,0 mm². Para a corrente, os valores foram entre 30,0 e 300,0 mA.

No caso das amostras que são pulverizadas a solução foi filtrada em filtro de papel e secada com luz solar.

5.3 Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. A seguir faremos uma descrição dos equipamentos utilizados:

5.3.1 Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x foram realizados na Technische Universität Carolo Wilhelmina em Braunschweig na Alemanha usando um Difractômetro Seifert e no Grupo de Cristalografia da IF-USP com um aparelho Siemens. Em ambos os equipamentos foram usados tubos de cobre. A radiação usada foi de 1,54056 Ångstron (vide ficha JPDS do Fe₂Ce e Fe₂Ti apresentada no anexo A).

5.3.2 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado operou em uma geometria de transmissão, utilizando uma onda senoidal de velocidade em temperatura ambiente.

A fonte de radiação utilizada foi o ^{57}Co em uma matriz de Rh, cuja intensidade, no início dos experimentos, era de 20mCi. A energia utilizada nos experimentos foi de 14.4Kev, como é usual.

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros Mössbauer das amostras estudadas no presente trabalho pode ser representado esquematicamente na Figura 5.4

No sistema de detecção da radiação transmitida foi usado um detector do tipo contador proporcional, selado e preenchido com uma mistura de gás Kr e CO_2 (Halder-Modelo 454X), que foi colocado na direção do eixo fonte da amostra, como convém a geometria adotada. Para cada fóton detectado, o detector gera um pulso e em cada intervalo de tempo, o número de pulsos é armazenado num canal do analisador multicanal, de forma que cada canal acumula contagens correspondentes a um determinado intervalo de velocidade da fonte. Para tal, existe como componente do espectrômetro, um módulo de sincronismo entre a velocidade da fonte e o endereçamento na memória do multicanal.

Com o propósito de modular a velocidade da fonte em relação à amostra, esta foi acoplada a um transdutor. O transdutor acionado por uma onda triangular obtida a partir de um gerador de onda, proporciona a fonte um movimento com aceleração constante.

Neste modo de operação, a velocidade da fonte aumenta até uma velocidade máxima determinada e decresce linearmente. O transdutor utilizado foi do modelo MA 250 da marca Halder Elektronik GmbH.

O movimento de varredura da velocidade é repetido inúmeras de vezes de modo a oferecer uma boa estatística no número de contagens.

O pré-amplificador utilizado foi um Halder-Modelo PCP5. Este módulo é necessário, pois o sinal produzido pelo detector é, em geral, muito pequeno (da ordem de mV). No entanto, é necessário amplificar o sinal saído do pré-amplificador, para isto foi utilizado um amplificador Halder- Modelo 575A

Para ajustar os dados obtidos através da espectroscopia Mössbauer, foi usado o programa comercial Normos (versão 1995). Este é um programa de aplicação orientada para a espectroscopia Mössbauer, rodado em ambiente DOS, e

para efeitos de ajuste, utiliza-se dos critérios dos mínimos quadrados.

Este programa pode ajustar linhas espectrais lorentzianas discretas, bem como distribuição nos campos hiperfinos. Com o programa Normos é possível isolar e plotar individualmente os subspectros respectivos a cada sítio, que quando somado, resulta no espectro resultante.

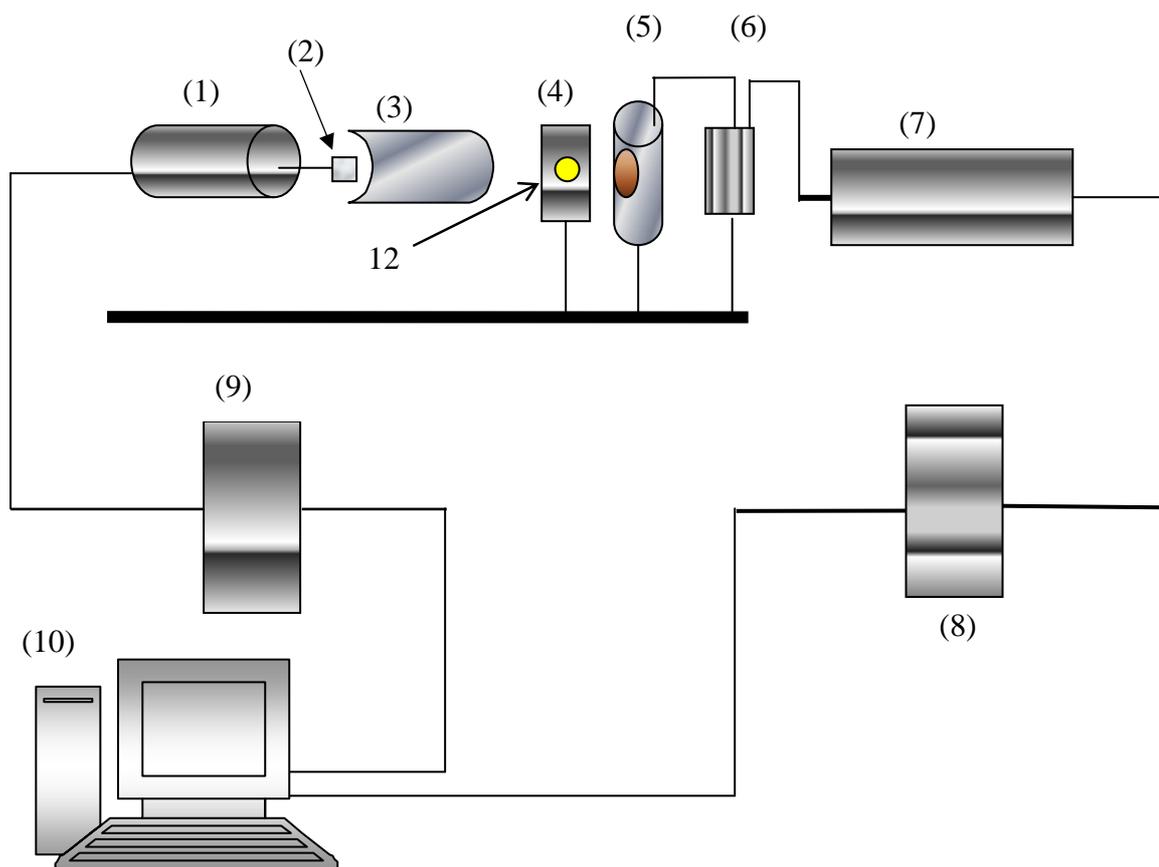


Figura 5.5-Montagem experimental da espectroscopia Mössbauer de transmissão. (1) Transdutor de velocidade, (2) Fonte, (3) Colimador, (4) Porta amostra, (5) Detector, (6) Pré-amplificador, (7) Amplificador, (8) Analisador monocanal,, (9) Controlador do transdutor, (10) Analisador multicanal (placa), (11) computador, 12 amostra.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1. Introdução:

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da hidrogenação eletroquímica em uma série de amostras de Fe_2Ce , Fe_2Gd , Fe_2Ti e Fe_2Hf , hidrogenada a 50°C utilizando uma solução a 0,1 normal conforme descrito no capítulo 5. Será mostrado que neste processo de hidrogenação, como naquela via gás, ocorrem mudanças estruturais e magnéticas nas amostras hidrogenadas, como descrito no capítulo 4. O processo de hidrogenação eletroquímica não estima a quantidade de hidrogênio que entra nas amostras, isto será feito comparando dados da literatura (os detalhes do processo de hidrogenação via eletroquímica é descrito no capítulo 5). Os dados da literatura sobre hidrogenação via-gás estão no capítulo 4, e serão discutidos juntamente com os resultados apresentado neste capítulo.

6.2. Amostras de Fe_2Ce

Foram feitas umas séries de amostras de Fe_2Ce (ver capítulo 5-Análise e caracterização das amostras) e hidrogenadas em diferentes densidades de correntes (2,5; 3,5; 7,0 e 14,0 mA/mm^2). O tempo de hidrogenação foi de 22 horas para densidade 2,5 mA/mm^2 ; 20 horas para a densidade 3,5 mA/mm^2 e 16 horas para densidade 7 mA/mm^2 .

A amostra de 14 mA/mm^2 fragmentou-se em partes grandes não permitindo a análise da mesma. Isto indica que usando correntes altas o hidrogênio entra rapidamente somente nos contornos de grãos e quebra a amostra, sem que haja hidrogenação.

As amostras de 2,5; 3,5 e 7,0 mA/mm^2 produziram pós que foram retirados das soluções, secos e posteriormente analisados por espectroscopia Mössbauer e

difração de raios-x.

Análise de raios-x da amostra Fe₂Ce

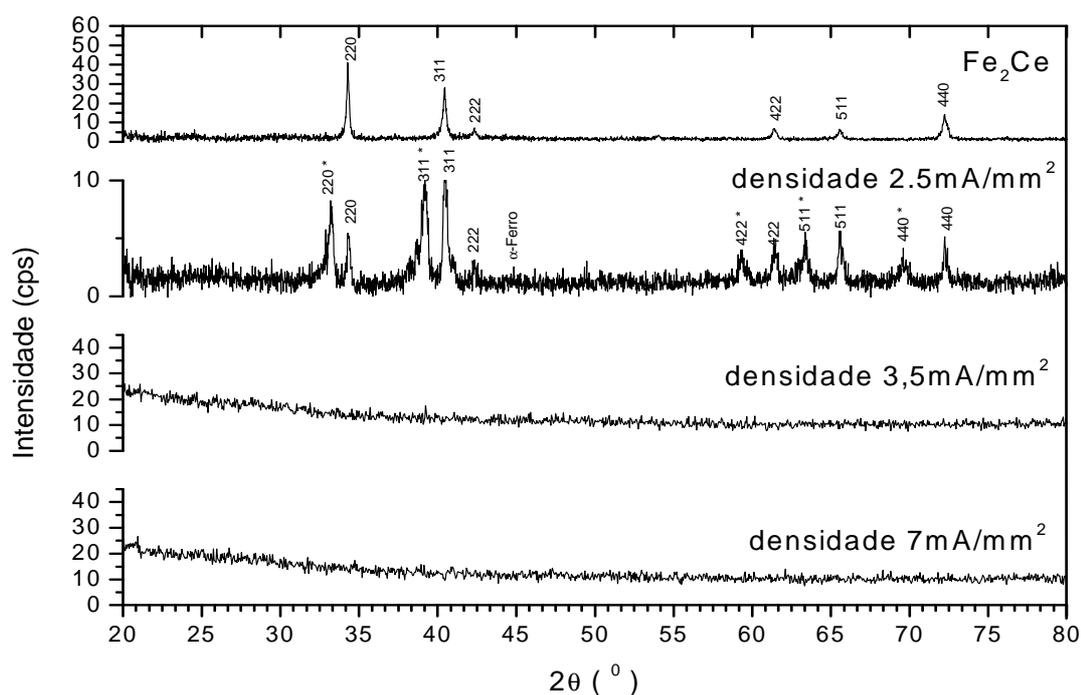


Figura 6.1 Difração de Raios-X do composto Fe₂Ce. hydrogenado através de densidades de corrente.

Na Figura 6.1 são mostrados os difratogramas de raios-x do composto Fe₂Ce puro e hydrogenados com densidades de corrente 2,5, 3,5 e 7,0mA/mm². O difratograma da amostra pura (sem hidrogênio) reproduziu os resultados da literatura. A célula unitária calculada foi de 7,3940 Ångstrons (ver anexo A- fichas JPDS), próximo do valor encontrado na literatura que é de 7.302 Ångstrons. Pode-se perceber que para a densidade de corrente de 2.5mA/mm² houve um desdobramento nos picos. Foram realizadas as análises com duas células unitárias, sendo que os valores obtidos são de 7,392 Ångstrons e 7,630 Ångstrons. A primeira célula unitária é característica do composto Fe₂Ce. Os picos da segunda célula unitária deslocaram-se para ângulos menores, que correspondem a um aumento na

célula unitária de 3% em relação ao composto Fe_2Ce , indicando absorção de hidrogênio na amostra. Estudos de hidrogenação via gás [18] mostraram um aumento da célula unitária de até 8,8% para uma alta concentração de hidrogênio. Para densidade de correntes maiores que $3,5 \text{ mA/mm}^2$ não houve o aparecimento dos picos de difração, indicando que o material não apresenta ordem cristalina, o que é característico de material amorfo. Processo de amorfização da fase Fe_2Ce foi também observado por hidrogenação via gás [18], como foi mostrado na Figura. 4.7 do capítulo 4.

Análise de Espectroscopia Mössbauer das amostras Fe_2Ce

Na Figura 6.2 são apresentados os espectros Mössbauer de Fe_2Ce , submetida às várias densidades de correntes. Os parâmetros hiperfinos de todas as amostras são mostrados na Tabela 6.1.

Para a amostra sem hidrogênio, os parâmetros hiperfinos correspondem aos da literatura [19].

Pode-se perceber que com a absorção de hidrogênio o espectro Mössbauer sofreu grandes mudanças (dubleto verde). O dubleto, que era característico do Fe_2Ce ainda está presente, e existe um grande alargamento do espectro. O espectro do composto de Fe_2Ce hidrogenado a $3,5 \text{ mA/mm}^2$ e $7,0 \text{ mA/mm}^2$ foi ajustado usando uma distribuição de campo magnético (subespectro vermelho) mais um dubleto (subespectro verde), diferenciando deste modo do ajuste da amostra de Fe_2Ce puro, que foi ajustada usando apenas um dubleto cristalino. Para esta distribuição foi fixado o valor do desdobramento quadrupolar (QUA) em $0,60 \text{ mm/s}$, que é o valor encontrado na amostra sem hidrogênio. Com a hidrogenação percebe-se uma mudança brusca no deslocamento isomérico (ISO). Mesmo no dubleto esta mudança é grande, isto indica que mesmo o dubleto (encontrado na parte central do espectro) já está hidrogenado com uma pequena quantidade de hidrogênio. O aumento da largura de linha nas amostras hidrogenadas também indica que houve

mudanças no material.

Distribuições de campos magnéticos podem ser características de transições de fase magnética, flutuações magnéticas ou materiais amorfos. Os resultados de difração de raios-x indicam um material sem ordem cristalina. Portanto os efeitos observados por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x referem-se a amorfização da fase 2:1 com a entrada do hidrogênio.

Não foi possível comparar estes espectros da Figura 6.2 com a literatura e sugerir a concentração de hidrogênio, pois não foram encontrados estudos de espectroscopia Mössbauer de Fe_2Ce hydrogenados via-gás.

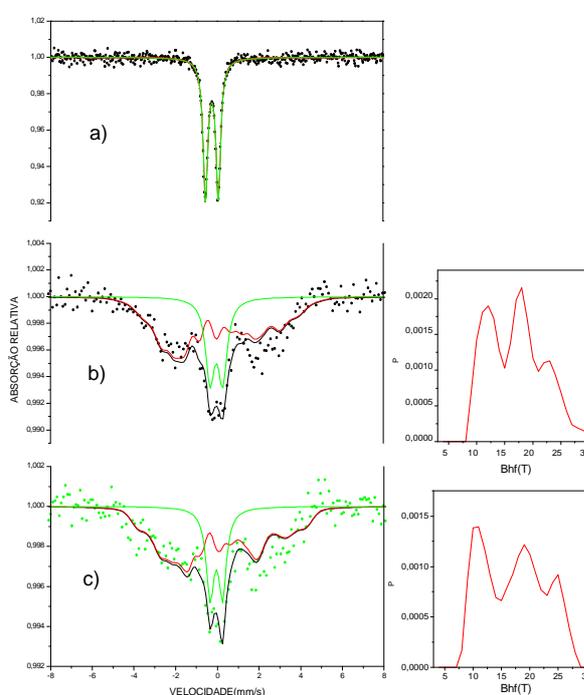


Figura 6.2 - Espectro Mössbauer do composto Fe_2Ce . Os espectros são: a) amostra pura; b) hydrogenada com densidade de corrente 3,5; c) hydrogenada com densidade 7,0mA/mm². O subespectro verde corresponde ao dubleto eo subespectro vermelho a

Os valores de campo da distribuição do campo magnético hiperfino das amostras 3,5 e 7mA/mm² (Tabela 6.1) apresentam três picos característicos. Observa-se que pico em torno de 10 Teslas é o maior da amostra 7mA/mm². A presença de três picos na distribuição pode indicar três diferentes configurações de hidrogênio na amostra. Há trabalhos em amostras hydrogenadas [18-26] que mostram a ordem magnética à temperatura ambiente para o Fe_2Ce . Nestes

trabalhos o aparecimento do magnetismo é devido às mudanças feitas pela entrada dos hidrogênios nas amostras.

Parâmetros Hiperfinos Amostra	ISO (δ) Ref. α -ferro	QUA	Bhf Valor médio*
Fe₂Ce	-0,239±0,001	0,61±0,002	-
Fe₂Ce +H D= 3,5mA/mm ²	-0,02 ± 0,02 -0,14 ± 0,04*	0,62 ±0,03 0,60*	- 16,97*
Fe₂Ce +H D = 7mA/mm ²	-0,05±0,01 -0,08± 0,04*	0,60 ±0,03 0,60*	- 17,41*

Tabela 6.1 Parâmetros Hiperfinos do composto Fe₂Ce puro e hidrogenados com densidade de correntes 3,5 e 7,0mA/mm². Os * refere-se aos valores da distribuição.

6.3 Amostras de Fe₂Gd

Foram feitas umas séries de amostras de Fe₂Gd (ver capítulo 5 -Análise e caracterização das amostras) e hydrogenadas em diferentes densidades de correntes (3,5 e 7mA/mm²).

As amostras de 3,5 e 7,0mA/mm² produziram pós que foram retirados das soluções, secos e posteriormente analisados por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x. O tempo de hydrogenação variou para a mesma densidade corrente.

Análise de Raios-x do composto Fe₂Gd

Na Figura 6.3 tem-se o difratograma de raios-x do composto Fe₂Gd hydrogenado com densidade de corrente 3,5 mA/mm².

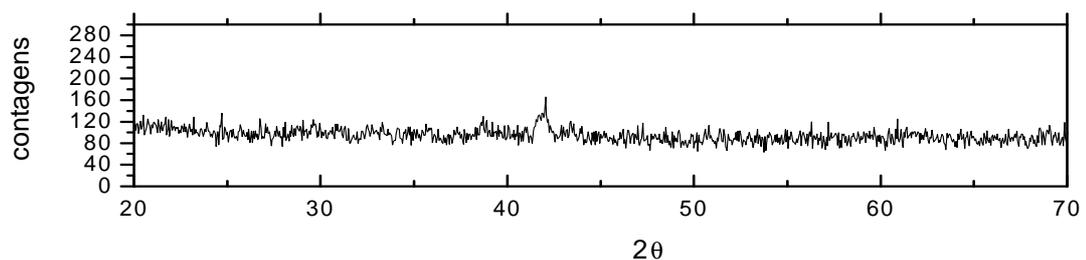


Figura 6.3– Difratograma de raios-x da amostra de Fe₂Gd hydrogenada a uma densidade de corrente de 3,5 mA/mm².

Normalmente em um difratograma há o aparecimento de diversos picos de difração, como na amostra pura de Fe₂Ce (Figura 6.1). Pode-se perceber que para a densidade de corrente de 3,5mA/mm² na amostra de Fe₂Gd houve o aparecimento de uma única estrutura em $2\theta \approx 42^\circ$, que devido a sua pequena intensidade não se tem nenhuma informação. Como discutido anteriormente no caso das amostras de

Fe_2Ce , o não aparecimento de picos definidos indicam a não existência de ordem cristalina. Na literatura, os resultados via Sievert mostram que a entrada acima 3.4 hidrogênio por célula unitária [19] leva o material para um estado amorfo. Portanto o difratograma da amostra hidrogenada eletroquimicamente com densidade de corrente de $3,5\text{mA}/\text{mm}^2$, e os resultados da literatura indicam uma amorfização [19].

Análise de Espectroscopia Mössbauer das amostras Fe_2Gd

Na Figura 6.4 é mostrado o espectro Mössbauer de Fe_2Gd puro. O espectro na fase sem hidrogênio foi ajustado usando quatro sextetos cristalinos e os parâmetros hiperfinos correspondem aos da literatura [5]. A estrutura C15 possui quatro sítios diferentes de ferro, como discutido no capítulo 2, e mostrado na Figura 2.3 [21]. Os parâmetros de ajustes estão na Tabela 6.2.

Na Figuras 6.5 e 6.6 são mostrados os espectros Mössbauer das amostras hidrogenadas a $3,5$ e $7,0\text{mA}/\text{mm}^2$. Pode-se perceber que com a absorção de hidrogênio o espectro Mössbauer sofreu grandes mudanças. Os sextetos, que eram característicos do Fe_2Gd puro, ainda estão presentes, mais existe um alargamento do espectro. Os espectros hidrogenados foram ajustados usando uma distribuição de campo magnético hiperfino. Distribuições de campos magnéticos podem ser características de transições de fase magnética, flutuações magnéticas ou materiais amorfos, como citadas anteriormente. O resultado de difração de raios-x indica um material sem ordem cristalina para amostra de $3,5\text{mA}/\text{mm}^2$. Portanto os efeitos observados por espectroscopia Mössbauer para as amostras hidrogenadas com densidades de correntes acima de $3,5\text{mA}/\text{mm}^2$, mais os resultados de difração de raios-x, referem-se a amorfização da fase 2:1 com a entrada do hidrogênio. No capítulo 4 foi discutido que na hidrogenação via gás, houve amorfização para a entrada de hidrogênios [19]. Para uma entrada de 3,4 hidrogênios por célula unitária, o composto sofreu mudanças observadas nos espectros Mössbauer decorrente da amorfização, como é mostrado na Figura 4.11.

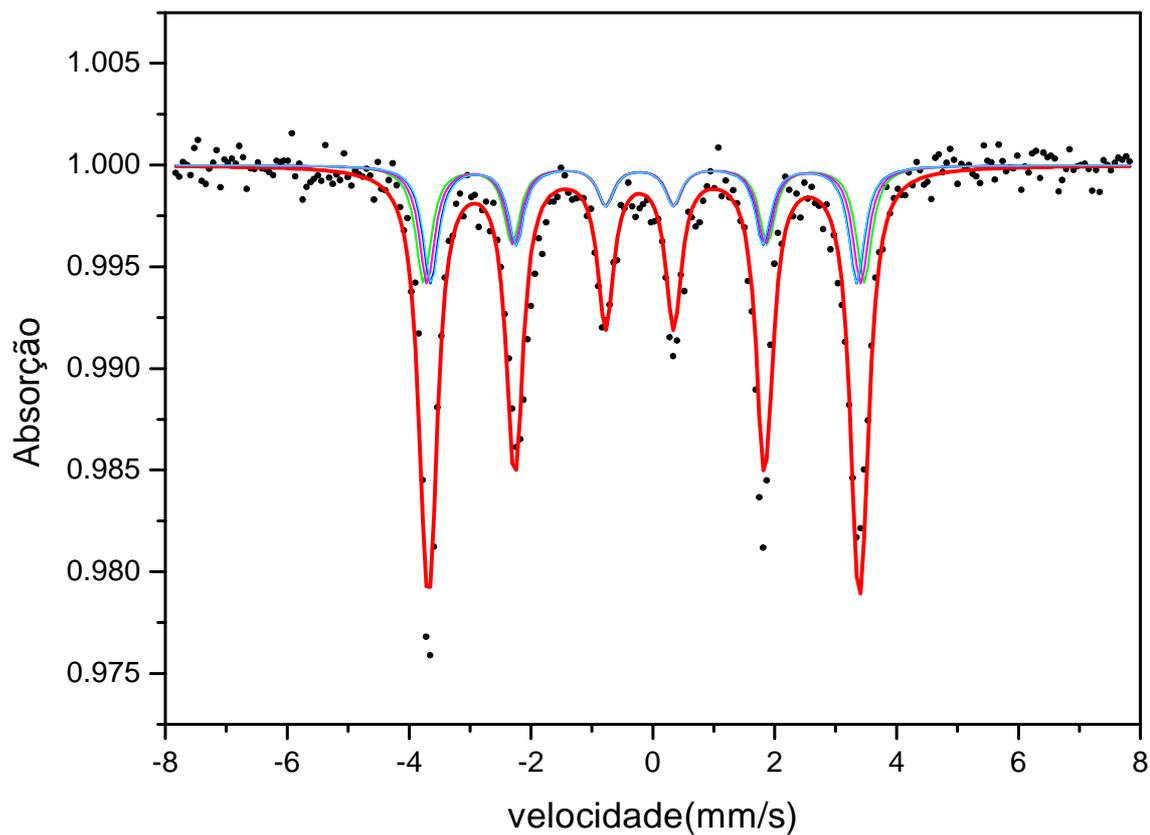


Figura 6.4-Espectro Mössbauer do composto Fe_2Gd sem hidrogênio. O espectro foi ajustado usando 4 sítios cristalinos como na literatura.

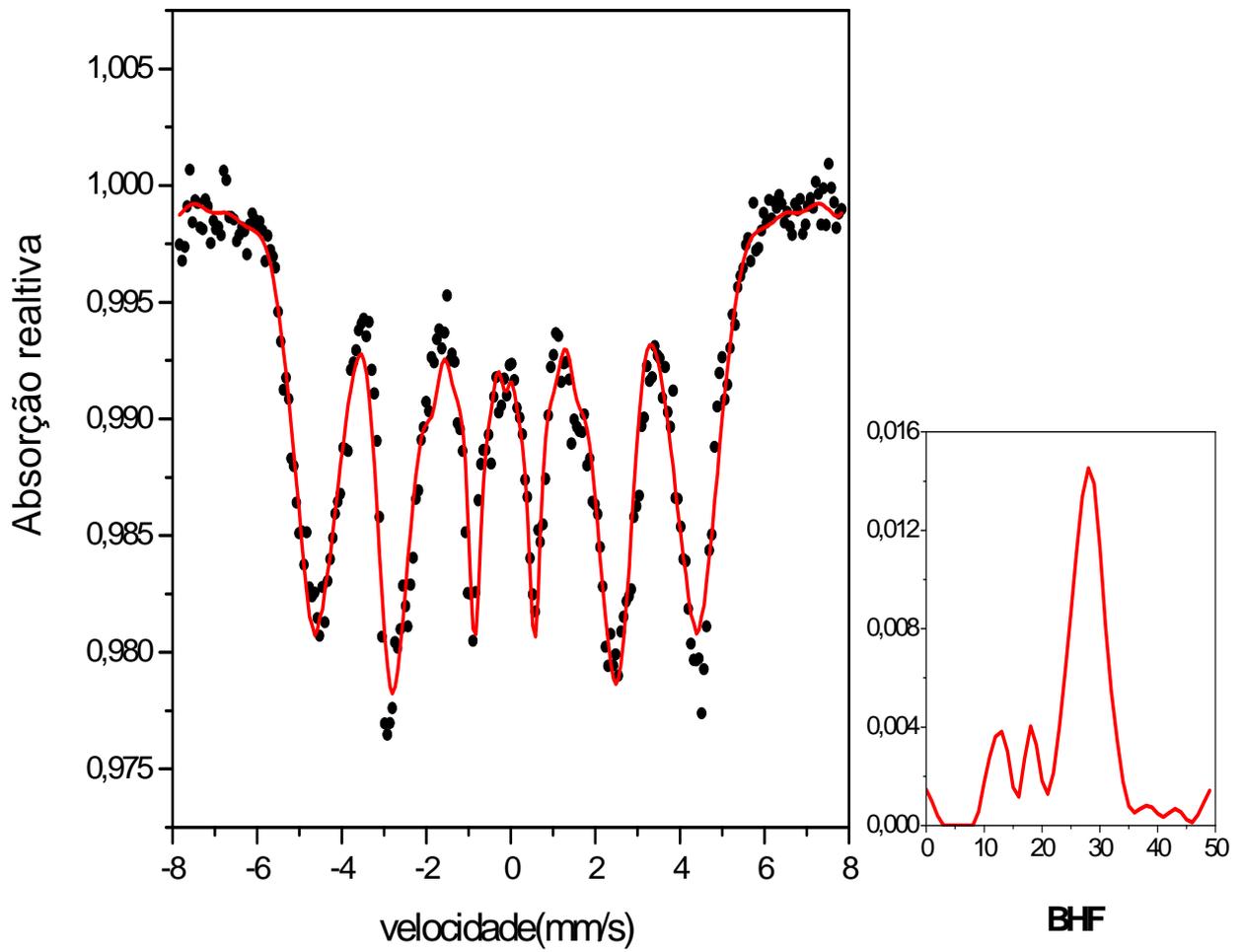


Figura 6.5 - Espectro do composto Fe_2Gd hydrogenado com densidade de corrente de $3,5 \text{ mA/mm}^2$. Ao lado é mostrada a distribuição de campo do ajuste.

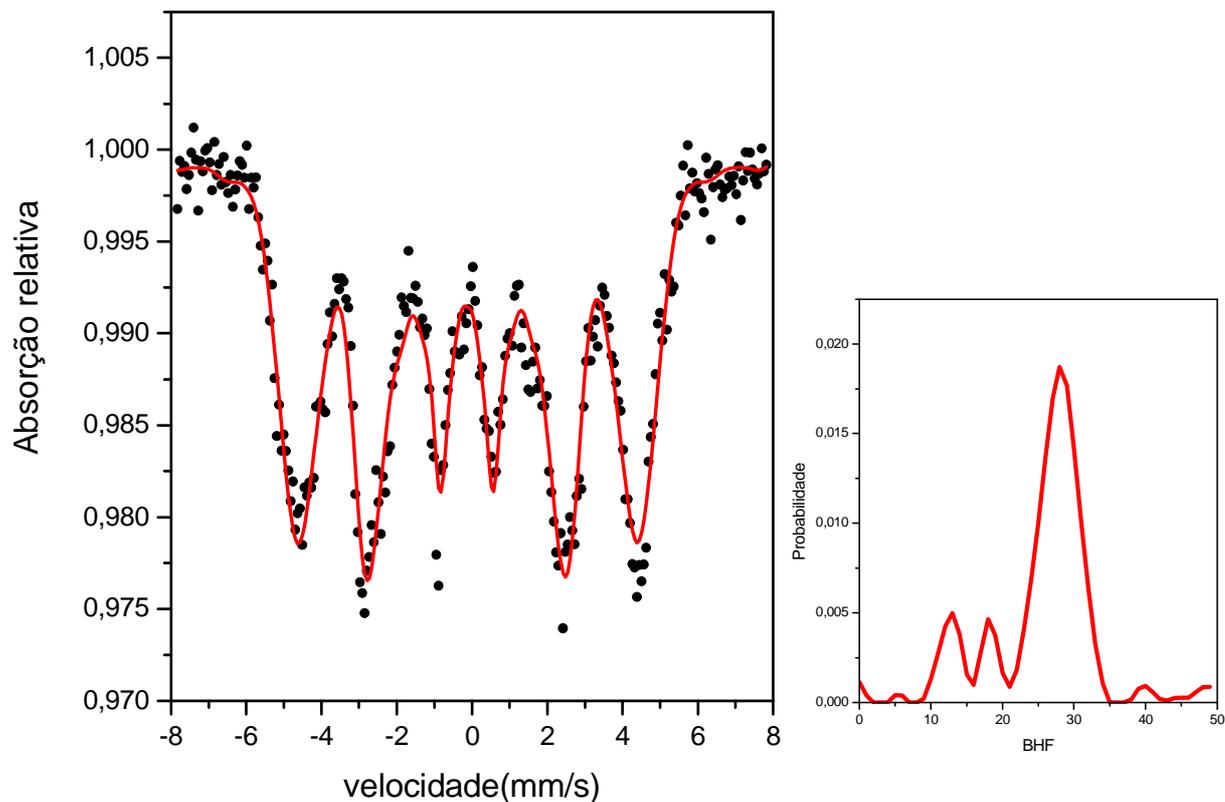


Figura 6.6. Espectro do composto Fe_2Gd hidrogenado com densidade de corrente de $7\text{mA}/\text{mm}^2$. Ao lado é mostrada a distribuição de campo do ajuste.

Os espectros Mössbauer das amostras hidrogenadas eletroquimicamente possuem semelhanças com aquelas hidrogenadas através do método Siervet (via-gás) como mostrado na Figura 4.11 do capítulo 4. São perceptíveis as existências de três picos na distribuição de campo para as amostras hidrogenadas com densidade de corrente de $3,5$ e $7,0\text{mA}/\text{mm}^2$. Isto indica que existem três configurações diferentes de hidrogênio presente nas amostras estudadas. O mesmo efeito é observado na amostra de Fe_2Ce hidrogenadas.

Pode-se estimar então que na hidrogenação eletroquímica para densidades de correntes $3,5$ e $7\text{mA}/\text{mm}^2$ houve a entrada de hidrogênio em uma escala próxima aquela de $3,4$ hidrogênio por fórmula conforme mostrado na literatura [19]

Parâmetros Hiperfinos Amostra	ISO(δ)	Qua	Bhf
Fe₂Gd	-0,18*	0,67*	22,4*
	-0,18*	0,67*	21,7*
	-0,18*	0,69*	22,1*
	-0,18*	0,728	21,7*
Fe₂Gd + H D=3,5mA/mm²	-0,13±0,05	0,032±0,009	25,54**
Fe₂Gd + H D= 7mA/mm²	-0,12±0,004	0,0430±0,07	25,56**

Tabela 6.2- Parâmetros Hiperfinos do compostos Fe₂Gd puro e hidrogenados com densidades de correntes 3,5 e 7mA/mm². (*) valores fixados. (**) valores medido. Isso em relação a fonte

6.4 Amostras de Fe₂Hf

Quando submetida à densidade de corrente de 7,0mA/mm² a amostra de Fe₂Hf foi pulverizada em um intervalo de 20 horas. O espectro Mössbauer praticamente não se altera com o processo de hidrogenação eletroquímica. Em um estudo anterior de hidrogenação via-gás foi mostrado que não ocorreu hidrogenação do Fe₂Hf [33]. O difratograma de raios-x da amostra de Fe₂Hf que foi submetida à hidrogenação (ver figura 6.7 abaixo) apresenta uma pequena alteração na largura de linha, mais perceptível nos picos em $2\theta \approx 39, 54, 61$ e 67 . A posição dos picos e a relação entre eles praticamente não se alteram, mostrando que não houve alteração dos parâmetros de rede. Alterações na largura de linha na difração de raios-x estão relacionadas com a diminuição da cristalinidade da amostra. Como o espectro Mössbauer não apresenta nenhuma modificação, este aumento na largura de linha da difração de raios-x pode estar relacionado com o tamanho dos grãos, provavelmente da ordem de nanômetro.

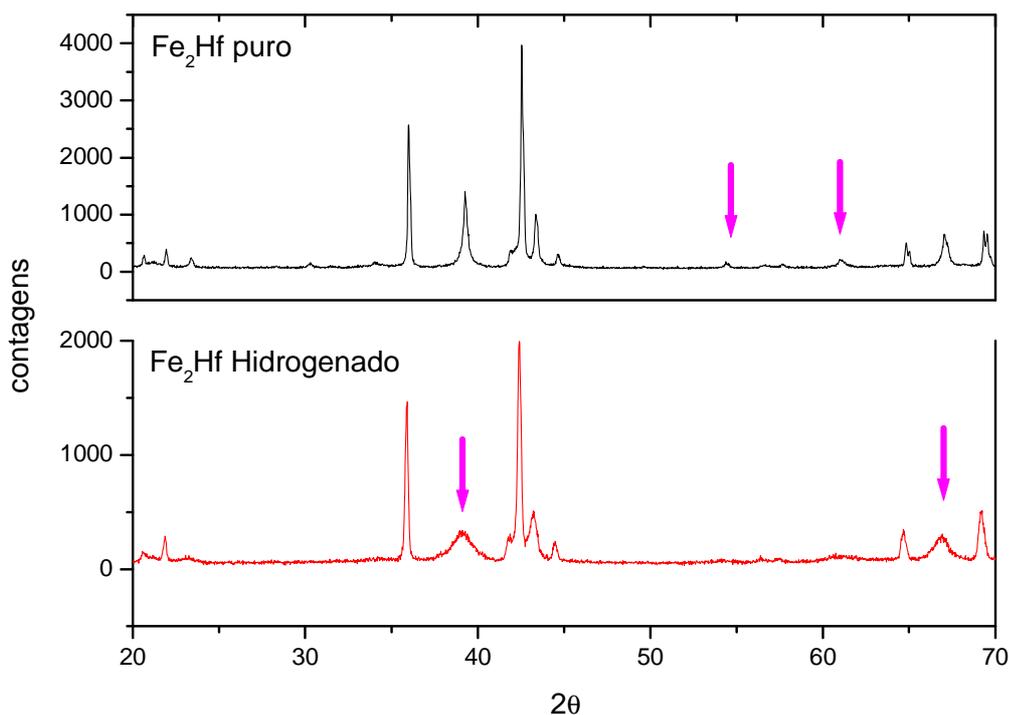


Figura 6.7- Difratoograma de raios-x da amostra Fe₂Hf. Pode-se perceber que houve um pequeno alargamento nos picos indicados da amostra hidrogenada.

6.5 Amostras de Fe₂Ti

A fase da Laves com Titânio foi escolhida para este trabalho porque ligas de titânio têm um grande potencial como material para guardar hidrogênio, e grande interesse tecnológico. Recentes resultados de hidrogenação de Fe₂Ti são controversos, necessitando melhores estudos, [International Journal of hydrogen Energy 24(1999) 1077-1082, Diffusion in Materials Dimat 2000 194-1 1105 2001]. Além disso, o Fe₂Ti possui uma estrutura C14, que é uma estrutura hexagonal.

A amostra de Fe₂Ti foi submetida à hidrogenação por 24 horas a uma densidade de corrente de 7mA/mm². Durante este tempo a amostra permaneceu intacta, não sofrendo nenhuma mudança estrutural. Depois de 24 horas as densidades de correntes foram variadas de hora em hora até atingir 30mA/mm². A amostra resistiu, permanecendo sem fraturas. Foi observado que a amostra sofreu uma pequena oxidação superficial (mudança na coloração da amostra).

Como dito anteriormente os resultados da literatura são controversos. A formação de pequenas quantidades de óxido pode ter realmente impedido a entrada do hidrogênio. Singh e outros [31] discutem que a formação de óxidos TiO_x na superfície impede a entrada de hidrogênio na amostra.

Capítulo 7

Conclusão

Serão apresentadas as principais conclusões sobre os processos envolvendo a hidrogenação eletroquímica, na temperatura de 50 °C à normalidade de 0,1 em Fe₂Ce, Fe₂Gd, Fe₂Hf e Fe₂Ti. Visto que os resultados de hidrogenação eletroquímicos em ligas são inexistentes, estes resultados só podem ser comparados com aqueles obtidos através da técnica via gás. A importância destes resultados consiste em que técnicas diferentes mostrem resultados semelhantes porque permite comparar técnicas diversas, podendo assim melhorar e compreender os parâmetros envolvidos.

As principais conclusões obtidas são:

A fase 2.1 respondeu a processo de hidrogenação eletroquímico, mostrando resultados parecidos em alguns casos com os da literatura, aqueles hidrogenados via gás.

O composto Fe₂Ce foi hidrogenado eletroquimicamente. O composto Fe₂Ce alterou suas propriedades magnéticas quando submetida à hidrogenação eletroquímica. Estas mudanças magnéticas não estão bem elucidadas na literatura. A hidrogenação leva em metais *3d* (ferro) a diminuição das interações magnéticas, conforme discutido no capítulo 2.

O alto valor do campo magnético hiperfino indica o efeito do hidrogênio nos átomos de ferro. Uma diminuição nas distâncias entre os átomos de ferro ocasiona um aumento das interações magnéticas, portanto um aumento das interações magnéticas pode estar relacionado com a diminuição das distâncias *fe-fe*. A entrada dos hidrogênios também melhora a interação *4f*. O material alterou para um estado amorfo, algo também já previsto. O início do caráter amorfo na fase Fe₂Ce não foi bem definido ainda, possivelmente está entre as densidades 2,5 e 3,5mA/mm². Seria interessante observar a mudança da temperatura de transição magnética. Também

é importante para determinar o mecanismo de ordenamento magnético e comprovar se o magnetismo das amostras é governado pelos $3d$ (diminuição das distâncias $fe-fe$), ou pelo $4f$, ou ambos.

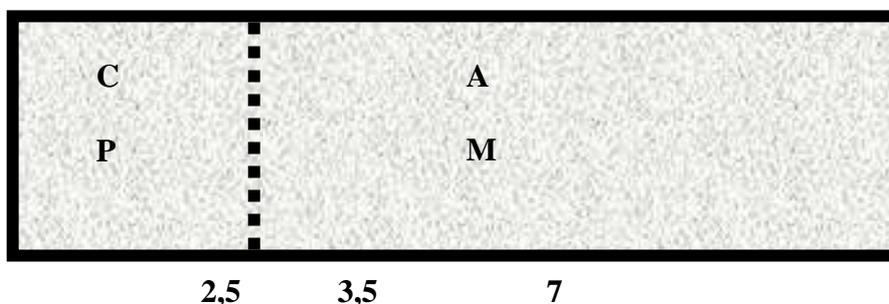


Figura 6.3-Diagrama. Em (A) amorfo, (C) estrutura cristalina hidrogenada. Mudanças estruturais e magnéticas nas amostras de Fe_2Ce em função da densidade de corrente a uma temperatura de 50

O composto Fe_2Gd também sofreu hidrogenação eletroquímica, todavia neste composto foi possível fazer uma comparação com este composto hidrogenado via gás, pois existem dados na literatura [19]. A comparação permite dizer que possivelmente houve a entrada de aproximadamente 3,3 hidrogênios por fórmula. Neste composto a distribuição de campo possui uma grande similaridade entre o hidrogenado via gás (Figura 4.11, 6.5e 6.6) e aquele hidrogenado eletroquimicamente.

Nos compostos Fe_2Ce e Fe_2Gd hidrogenados, os valores das distribuições de campos apresentam três picos, que podem corresponder a três quantidades de hidrogênios na amostra. A presença de três picos nos valores da distribuição de campo hiperfino magnético nas amostras de Fe_2Gd também foram observados. Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (curva de histerese) e em função da temperatura na amostra de Fe_2Gd seria necessário para elucidar melhor as mudanças entre um estado cristalino e um estado amorfo. Também seria interessante o uso de diversas densidades de correntes menores que $3,5mA/mm^2$.

Comparando os resultados de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x propõem-se o seguinte diagrama de transformações induzidas pelo hidrogênio em função da densidade de corrente, em uma temperatura de $50\text{ }^\circ C$ e normalidade de 0,1.

O composto Fe_2Hf não apresentou grandes mudanças, o alargamento observado no difratograma de raios-x indica grãos bem finos, com tamanho provavelmente da ordem de nanômetro. A obtenção de grãos finos de materiais metálicos é de grande interesse tecnológico (metalurgia do pó, HDDR e outros). Pulverização também foi observada na amostra de Fe_2Ce e Fe_2Gd . Há indicação que a corrente influencia no tamanho dos grãos formados. Para determinar os tamanhos de grãos é necessário fazer experimentos de microscopia eletrônica ou a raios-x de baixos ângulos.

O composto Fe_2Ti aparentemente não é uma liga hidrogenável. Ensaio de permeação eletroquímica podem elucidar os efeitos da camada de oxido na superfície da amostra. O composto Fe_2Ti não apresentou grandes mudanças. Este composto possui grande interesse, visto que possui grandes aplicações tecnológicas.

A técnica de hidrogenação eletroquímica em ligas intermetálicas mostrou um grande potencial. Esta técnica de hidrogenação é simples, não necessitando grandes investimentos.

Nesta técnica a entrada do hidrogênio é na forma protônica, diferenciando da técnica via gás, onde a molécula de hidrogênio é que entra na amostra. Existem ainda algumas perguntas em aberto sobre a hidrogenação eletroquímica. A entrada de hidrogênio ainda não foi bem definida. Esta técnica pode ajudar a elucidar algumas questões sobre o processo complexo de hidrogenação (ver capítulo 4).

Outra grande vantagem é a hidrogenação a baixa temperatura, onde os efeitos do hidrogênio em ligas e compostos instáveis podem ser estudados, diferenciando de modo da hidrogenação via gás, que necessita de temperatura elevada.

Estudo da relação da dependência da hidrogenação em função da temperatura e normalidade deve se realizados.

Anexos

Anexo A

Fichas JPDS das estruturas cúbica e hexagonal

Amostra Fe₂Ce-Sistema Cúbico

Parâmetro de rede a: 7.302

Modelo MgCu₂

Parâmetro de rede a = 1.7902 Å

Radiação: CrKa = 1.54056 Å

2θ	Intensidade	H	K	L
34.882	60	2	2	0
41.186	100	3	1	1
43.037	20	2	2	2
62.351	60	4	2	2
66.600	60	5	1	1
73.393	60	4	4	0
83.747	20	6	2	0
87.491	20	5	3	3
88.895	10	6	2	2
97.824	10	5	5	1
104.256	100*	6	4	2
108.236	100*	7	3	1
115.121	60	8	0	0

*Probabilidade de absorção.

Tabela de parâmetros de raios-x

Amostra Fe₂Ti-Sistema Hexagonal

Modelo: MgZn₂

Parâmetro de rede a: 4.785Å c: 1.6299Å

Radiação CrKa=1.54056Å

2θ	intensidade	H	k	l
21.482	10	1	0	0
22.848	10	0	0	2
24.373	10	1	0	1
37.636	30	1	1	0
41.010	100	1	0	3
43.737	10	2	0	0
44.415	100	1	1	2
45.353	100	2	0	1
46.610	30	0	0	4
49.843	30	2	0	2
51.909	10	1	0	4
56.781	10	2	0	3
67.748	10	3	0	0
70.116	60	2	1	3
72.543	60	3	0	2
76.298	60	2	0	5
78.075	10	2	1	4
80.188	60	2	2	0

Tabela de parâmetros de raios-x

Anexo B

Parâmetros das estruturas Fe₂R

Composto	Estrutura	Tc(K)	μ_s $\mu_b/f.u.$	μ_{fe} μ_b/Fe	Eixo Fácil Magnetização
Fe ₂ Ce	MgCu ₂	235	2.59	1.25	100
Fe ₂ Gd	MgCu ₂	785	4.0	---	---
Fe ₂ Ti	MgZn ₂				
Fe ₂ Er	MgCu ₂	590	4.8	1.6	111
Fe ₂ Hf	MgZn ₂				---

Tabela de propriedades dos compostos do tipo Fe₂R

Referências Bibliográficas

- [1] Handbook of Magnetic Materials, vol. 6 Edited by K.H.J Buschow, Elsevier Science Publishers B. V., (1981).
- [2] Handbook of Magnetic Materials, vol. 7 Edited by K.H.J Buschow., Elsevier Science Publishers B. V., (1993).
- [3] M. Dilixiati, K. Kanda, K. Ishikawa, K. Aoki, *Hydrogen induced amorphization in C15 Laves phases Rfe₂*, Journal of Alloys and Compounds, 337 (2002) 128-135.
- [4] Y. Nishihara, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 70 (1987) 75-80.
- [6] V. Weisskopf, E. Wigner, Z Physik, 63: 54, 65: 18, (1930).
- [7] P.Gütlich, R.Link, A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer Verlag Berlim, (1978).
- [8] D. Field, The Most Popular Element in the Universe, Physics World, (1995) 24-25.
- [9] J. Tennyson, H₃⁺. From Chaos to the Cosmos. World, (1995) 33-36.
- [10] Y. Fukai, The Metal Hidrogen System - Basic Bulk Properties. Springer-Verlag .Berlim (1993).
- [11] J. Bockris, O' M.Klan - Surface Eletrochemistry- A Molecular Level Approach. Plenum Press, New York (1993).

- [12] E.S. Altshuler, D.L. Mills, and R.B. Gerber, *Simulations of Hydrogen Diffusion on Bcc Metal Surfaces Coverage and Temperature Dependence.*, Surface Science, Vol.452, (2000) 95-107.
- [13] Z. Paàl and P.G. Menon, Editors, Hydrogen Effects in Catalysis- Fundamentals and Practical Applications, Marcel Dekker Inc, New York (1988).
- [14] G. Sandrock, *A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys From a Gas Reaction Point of View.* Journal of Alloys and Compounds, vol.293-295, (1999) 877-888.
- [15] Libowitz,G.G, Maeland,A.J. Hydrides, In Gschneidner Jr. K.A.Eyring. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1 ed., chapter 26. North-Holland Publishing Company (1979).
- [16] G.G. Libowitz, Metal Hydrides for Energy Storage, In Stein, Critical Materials Problems in Energy Production, New York, Academic Press (1976).
- [17] R. Wiswall, Hydrogen Storage in Metal. Hydrogen in Metals: Application-Oriented Properties, 1ed. Cap.5, New York, Springer- Verlag (1978).
- [18] H.Atsumi, M.IseKi, M. Hirscher, H.Kronmüller, *Hydrogen-induced structural changes of Rfe₂ intermetallic compounds.* International, Journal of Hydrogen Energy 24(1999) 129-133.
- [19] Katshiko Mori, Hideya Onodera, Kiyoshi Aoki, Tsuyoshi Masumoto. *Magnetic properties of crystalline and amorphous GdFe₂H_x alloys prepared by hydrogenation.* Journal of Alloys and Compounds 270 (1998) 35-41.
- [20] T. De Saxcé, Y.Berthier, D. Fruchart, *Magnetic and Structural Properties of the Ternary Hidrides of ErFe₂.* Journal of the Less-Common Metals107 (1985) 34-43.
- [21] K. Aoki. *Amorphous phase formation by hydrogen absorption.* Materials Science and Engineering A304-306 (2001) 45-53.

- [22] K. Aoki, M. Nagano, A. Yanagitani, T. Masumoto. *Hydrogen-induced amorphization and its effect on magnetic properties of the Laves-phase $GdFe_2$ compound*. J.Appl. Phys. 62(8), (1987)
- [23] K.H.J. Buschow, A.M. van Diepen, *Effect of Hydrogen Absorption on the Magnetic Properties of YFe_2 e $GdFe_2$* . Solid State Communications, vol.19, (1976) 79-81.
- [24] M. Ghafari. Y. Nakamura. K. Fukamichi e M. Matsuura. *Mössbauer study of amorphous Fe_2RE ($RE= Ce, Er$) alloys*, Hiperfine Interactions 83 (1994) 261-266.
- [25] David P. Shoemaker and Clara Brink Shoemaker, *Concerning Atomic Sites and Capacities for Hydrogen Absorption in the AB_2 Friauf-Laves Phases*. Journal of the Less-Common Metals, 68 (1979) 43-58.
- [26] E.H. Buchler, M Hirscher, H. Atsumi, H. Kronmuller, *Hydrogen-induced structural changes of Fe_2Ce Alloys*, Journal of Alloys Compounds 231(1995) 66-70.
- [27] V.A. Goltsov. *Hydrogen Treatment (processing) of materials: current status prospects*. Journal Alloys and Compounds 293-295 (1999) 844-857.
- [28] K. Fukamichi, K. Aoki, T Masumoto, T. Goto, C. Murayama, N. Mori, *Large spontaneous volume magnetostriction and pressure effects on the magnetic properties of amorphous Ce-Fe alloys*, Journal of Alloys Compounds 256(1997) 18-26
- [29] H. Fukuda, H. Kamura, T. Ekino, H. Fujii, N. Kikugawa, T. Suzuki, T. Fujita, *Substitution effect on the unstable ferromagnet $CeFe_2$* , Physica B 281& 282 (2000) 92-93.
- [30] F. Pourarian, *Review on the influence of hydrogen on the the magnetism of alloys based on rare earth-transition metal systems*. Physica B 321(2002) 18-28.

- [31] H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Tanaka, I. Uehara, H. Ishikawa, *Hydrogenation and phase structure of Ti-Fe-V alloys*. Journal of Alloys and Compounds 253-254(1997) 232-234
- [32] K. Tanaka, M. Otsuka, *Structural change of Fe/Ti multilayer during annealing in vacuum and hydrogen atmosphere*, International Journal of Hydrogen energy 24(1999) 891-898.
- [33] A. Paesano Jr, C.C. Colucci, M.A.C. Melo, *Transformações de Fase em Compostos de Fe-Hf Induzidas por Nitrogenação e Hidrogenação*. In: XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço-MG. Resumos do XXII ENFMC, Vol.1, (1999)282-282.
- [34] J. Rodrigues, Fundamentos da Reação Metal-Gás, In: Miranda, P.E.V., Gases em Metais e Ligas, 1ed., capítulo 1, Rio de Janeiro, Brasil, Ed. Didática e Científica, (1994).
- [35] P.E.V. Miranda, L.A.C. Bustamante, Matériaux pour le Stockage d'Hydrogène, Relatório Projeto Coppetec PEMM 029, Rio de Janeiro, (2000).
- [36] G.G. Libowitz, The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, New York, W.A. Benjamin Inc., (1965).