



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Catarina Filipa da Palma Serafim

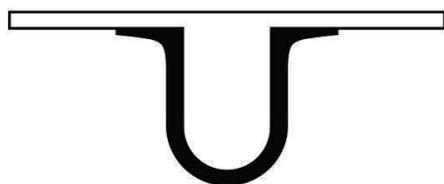
DESENVOLVIMENTO DE UMA CÂMARA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ
IN-SITU SOB ATMOSFERA DE HIDROGÉNIO COM PRESSÃO CONTROLADA

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Física,
orientada pelo Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil
e apresentada à unidade orgânica do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Setembro de 2018



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Catarina Filipa da Palma Serafim

**Desenvolvimento de uma câmara de difração de raios-X de pó
in-situ sob atmosfera de hidrogénio com pressão controlada**

Thesis submitted to the
University of Coimbra for the degree of
Master in Physics Engineering

Orientador: Prof. Dr. João Manuel de Sá Campos Gil

Co-orientador: Dr. Edivagner da Silva Ribeiro

Setembro de 2018

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

O presente documento foi escrito segundo o Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990 por escolha do autor.

The present document was written according to the Orthographic Agreement of the Portuguese Language of 1990 by choice of the author.

”(...)

*Vem, oh deusa imortal, vem, maravilha,
Vem, oh consolação da humanidade,
Cujo semblante mais que os astros brilha;
Vem, solta-me o grilhão da adversidade;
Dos céus descende, pois dos Céus és filha,
Mãe dos prazeres, doce Liberdade!”*

Manuel Maria Barbosa du Bocage

À minha mana

Agradecimentos

Um especial agradecimento aos meus queridos pais, que viabilizaram a concretização deste curso e com ele a possibilidade de um futuro cheio de esperanças e ambições. Um obrigado pelo carinho, pela eterna paciência e pelas chamadas de boa noite durante estes últimos cinco anos, que tornaram esta luta um bocadinho mais fácil.

À avó e ao avô Chico, segundos pais, que foram em todas as instâncias os meus anjos da guarda, e que me aliciavam mais uma ida a casa com mais um pequeno-almoço na *Martinique*.

À minha irmã, incansável! Obrigada pelos dois mil telefonemas por dia que me fizeram sentir sempre perto de casa. Obrigada pela incondicionalidade da tua presença e por me guiares desde pequena para o caminho certo. Obrigada pela tua avassaladora e magnânima inspiração e pelos teus ajuizados conselhos de irmã.

Aos amigos e ao António que foram desde logo os pilares imensuráveis do meu quotidiano. Um agigantado obrigado pelas conversas, segredos e desabafos de quem olha para vocês como segunda família. Levo comigo as memórias dos eternos cafés, das madrugadas tanto de copos como de estudo e claro, a *santa* lá de casa.

Um especial agradecimento ao professor orientador Dr. João Gil, que me deu em todos os momentos um apoio incondicional na luta pelos meus objectivos. Ao Dr. Edivagner Ribeiro, meu mentor, por estar comigo diariamente nesta luta, sempre com uma incansável disponibilidade para ensinar-me o melhor caminho. A ambos, um obrigado pela paciência e pela sabedoria que me transpassaram neste último ano.

Ao Emanuel Duarte pela maquinação do protótipo em 3D.

Ao Dr. Pedro Sidónio da Silva pela disponibilidade imediata que sempre teve em ajudar-me na plataforma TAIL.

Aos elementos da oficina do LIP, com um especial agradecimento ao Eng. Rui Alves, Nuno Dias, Douglas Lima e Carlos Silva pelo acompanhamento que me deram na projecção de toda a instrumentação e pelas horas a fio de trabalho de maquinação.

Ao Dr. José António Paixão por viabilizar a utilização do difractor D8 ADVANCE para a montagem de todo o sistema.

Agradeço ainda ao grupo de investigação do Departamento de Física da Universidade de Coimbra - CFisUC - pelo acolhimento durante o trabalho de investigação neste último ano e pelo acesso às instalações da TAIL - Trace Analysis and Imaging Laboratory - da Universidade de Coimbra financiado pelo QREN - Mais Centro com o projecto nº ICT_2009_02_012_1890.

Este trabalho foi apoiados pelos fundos provenientes da FEDER - Programa Operacional Factores de Competitividade COMPETE - e pela FCT - Fundação para a ciência e a Tecnologia - com o projecto nº UID/FIS/04564/2016.



Resumo

Dentro da área do armazenamento de hidrogénio através de substâncias sólidas, um dos principais temas de investigação passa pela variação significativa dos parâmetros de rede na formação do hidreto metálico, causando uma expansão no volume da célula unitária e, conseqüentemente, o inchaço dos grãos de pó do hidreto formado.

Para viabilizar esse estudo foi desenvolvida uma câmara para medidas *in-situ* de difracção de raios-X em pó, que suporta pressões até 10 bar, considerando a geometria do método de análise de difracção de *Bragg-Brentano* e que permitirá analisar compostos metálicos hidrogenados. A reacção de absorção pode ser estudada através da alteração da cristalografia das fases envolvidas em resposta a uma alteração na pressão de hidrogénio.

As medidas de difracção com pressão são fundamentais na caracterização inicial de qualquer material novo, o que permite um alargamento da aplicabilidade desta câmara para futuros ensaios não só de hidretos metálicos como também de qualquer outra amostra em pó e, utilizando um controlo de pressão para qualquer atmosfera de gás.

Muitas das decisões que influenciaram o seu desenho final passaram pelo estudo da geometria do próprio difractómetro e das propriedades dos materiais a serem escolhidos para a construção de todo o sistema. A parte mais crítica deste projecto foi o solucionamento de uma janela de baixo custo feita de Kapton® que corresponde-se a todas os requisitos previamente impostos.

A câmara de difracção de raios-X foi integrada num sistema volumétrico que permitirá a quantificação da concentração do hidrogénio armazenado em qualquer mo-

mento. Todo o sistema foi inteiramente projectado para integrar o difractómetro D8 ADVANCE da Bruker.

Os ensaios realizados para a validação da câmara nas medidas de difractometria foram feitos usando amostras de Corundum e Silício, enquanto que o hidreto padrão $LaNi_5H_x$ foi o hidreto escolhido para a validação do sistema Sieverts.

Palavras-chaves: *hidrogénio, hidreto metálico, difracção de raios-X in-situ, difractómetro.*

Abstract

Hydrogen offers excellent prospects as potential energy carrier. It's production and storing, as well as the recovery of the energy, are currently the object of many researchers attention. That being said, we propose the study of metal hydrides for the purpose of hydrogen storage, with *in-situ* XRD analysis applied to the Bruker D8 Advance diffractometer.

In order to make this study feasible, the design and conception of a chamber that supports pressures up to 10 bar was developed taking into account all the physical aspects for its integration in the same diffractometer.

The conception of a new chamber allows its use in the *in-situ* analysis of hydrogenated metallic compounds by powder X-rays diffraction. The hydriding reaction may be followed via the changing crystallography of the phases involved in response to a change in hydrogen pressure. Those aspects are points that we propose to study with the construction of this new instrument.

This chamber was developed fulfilling a geometry of the Bragg-Brentano diffraction analysis method and allows *in-situ* measurements of X-rays diffraction as a function of the concentration of hydrogen. These diffraction measurements with pressure are fundamental in the initial characterization of any new material.

The final design was achieved taking into account the many physical and mechanical aspects involved. One of them was the design of a low-cost window made of Kapton® material. Our chamber is incorporated in a Sieverts system with valves and a reference volume that allow us to quantify the concentration of hydrogen at any time.

Currently the metal hydrides are exploited to the maximum in the sense of their properties. An already well known example of the properties of these materials is the formation of different phases when the hydride is formed at different pressures. The use of the chamber for X-ray diffraction was validated with standard silicon and Corundum samples while the standard hydride $LaNi_5H_x$ was the hydride chosen for the validation of the Sieverts instrumentation.

Keywords: *hydrogen, metallic hydride, in-situ X-rays diffraction, diffractometer.*

Lista de Figuras

2.1	Densidade volumétrica do gás comprimido em função da pressão do gás. A proporção da espessura da parede para o diâmetro exterior do cilindro de pressão é mostrado à direita. <i>Figura obtida em [10].</i>	11
2.2	Diagrama de fases do hidrogénio. <i>Figura obtida em [13].</i>	13
2.3	Permeabilidade do hidrogénio, para diferentes ligas, em função da temperatura. <i>Figura obtida em [18].</i>	16
2.4	Potencial de <i>Lennard-Jones</i> ao aproximar-mo-nos de uma superfície metálica. <i>Figura adaptada de [21].</i>	20
2.5	Isotérmica de pressão-concentração para absorção do hidrogénio num composto intermetálico, mostrando o patamar para a absorção e desorção do hidrogénio. O eixo dos xx representa o rácio de átomos hidrogénio/metal e o eixo dos yy a pressão de H_2 em atm. <i>Figura adaptada de [23].</i>	22
2.6	Esquema representativo das transições de fases α e β . <i>Figura obtida em de [24].</i>	24
2.7	Isotérmicas de pressão-concentração para absorção do hidrogénio num composto intermetálico para diferentes temperaturas e respectivo gráfico de Van't Hoff. <i>Figura obtida em [5].</i>	25

2.8	a) Representação da produção de raios-X de <i>Bremsstrahlung</i> . <i>Figura obtida em [27]</i> . b) Representação da produção de raios-X característicos. <i>Figura obtida em [27]</i> . c) O espectro mostra uma radiação contínua de raios-X, com comprimentos de onda entre os 0,02 e 0,14 nm, e dois picos de radiação característicos, que são designados pelas linhas K_α e K_β . A linha $K\alpha$ está normalmente associada a dois picos muito próximos, $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. O primeiro resulta da transição entre a orbital $2p_{3/2} \rightarrow 1s$, e o segundo resulta da transição entre a orbital $2p_{1/2} \rightarrow 1s$. A linha $K\beta$ representa um pico, consequente da transição $3p \rightarrow 1s$. <i>Figura obtida em [28]</i>	28
2.9	Figura do instrumento apresentado por Gross et al. instalado no difractorómetro (a) e esquema representativo da câmara construída (b). <i>Figura obtida em [30]</i>	30
2.10	Fotografia do instrumento XRRC (a) e esquema geral do seu portas-amostras (b). <i>Figura obtida em [32]</i>	32
2.11	Figura do instrumento XRD cell instalado no difractorómetro (a) e respectivo esquema (b). <i>Figura obtida em [29]</i>	33
3.1	Dispersão de um feixe de raios-X pelos planos hkl de um cristal. <i>Figura obtida em [37]</i>	38
3.2	Criação de um cone de radiação difractada segundo o método do pó. <i>Figura obtida em [38]</i>	40
3.3	Diagrama simplificado de um sistema volumétrico.	42
3.4	<i>Representação do $LaNi_5$ e do $LaNi_5H_7$. Figura adaptada de [44]</i>	44
3.5	Parâmetros de rede das fases α e β em função do tempo durante a absorção e dessorção. Os símbolos preenchidos são lidos na escala da esquerda enquanto que os símbolos abertos são lidos na escala da direita. Estes valores foram obtidos por medidas <i>in-situ</i> de difração de raios-X em pó por sincrotrão. <i>Figura adaptada de [45]</i>	45
3.6	Curva isotérmica do hidreto metálico $LaNi_5H_x$ à temperatura ambiente. <i>Adaptada de [40]</i>	46

4.1	Esquema representativo da geometria Bragg-Brentano no difractómetro D8 ADVANCE.	49
4.2	Fotografias tiradas ao difractómetro D8 ADVANCE da <i>Bruker</i> com a estrutura <i>Compact XYZ Stage</i> montada.	50
4.3	Ilustração e dimensões gerais da estrutura de suporte de amostras - <i>Compact XYZ Stage</i>	51
4.4	Esquema ilustrativo das dimensões das janelas que constituem a <i>Sandwich</i> da câmara. Vista frontal e de cima do desenho final da <i>Sandwich</i> . . .	56
4.5	Primeiros esboços criados para uma possível arquitectura da janela de alinhamento.	59
4.6	Representação das duas peças que compõem a <i>Sandwich</i> e a sua montagem já com o polímero.	60
4.7	Desenho técnico da peça 1 e respectivas dimensões.	61
4.8	Desenho técnico da peça 2 e respectivas dimensões.	62
4.9	Ilustração de um anel de vedação numa caixa de o-ring e das forças sobre ele exercidas para uma pressão igual e superior a zero. <i>Figura adaptada de [57]</i>	63
4.10	Corte transversal da vista frontal da <i>Sandwich</i> . Adaptação do corte num esquema representativo da montagem dos anéis de vedação. . . .	64
4.11	Esquema representativo do corpo da câmara com vista explodida. . .	66
4.12	Esquema representativo do corpo da câmara com vista explodida e um corte transversal dessa mesma vista.	67
4.13	Desenho técnico do corpo da câmara e respectivas dimensões gerais. .	67
4.14	Desenho técnico da lâmina e respectivas dimensões.	69
4.15	Desenho técnico do porta-amostras e respectivas dimensões gerais. . .	70
4.16	Desenho técnico do porta-amostras regulável e respectivas dimensões gerais.	71
4.17	Representação em corte e completa da câmara final.	72
4.18	a) e b) Cortes longitudinal e transversal da montagem completa da câmara de difração de raios-X, respectivamente.	73
4.19	Desenho técnico do suporte para a câmara e respectivas dimensões. .	74

4.20	Esquema representativo da montagem do porta-amostra dentro da câmara e o seu respectivo corte transversal.	75
4.21	Esquema representativo do encaixe da câmara na mesa XYZ do difractómetro.	76
4.22	Esquema representativo do instrumento criado para o posicionamento de slits no difractómetro.	77
4.23	a) Fotografia que ilustra o posicionamento de uma slit na estrutura criada. b) Montagem do instrumento do difractómetro D8.	78
4.24	Esquema representativo do protótipo 3D.	79
4.25	a) Ensaio de um alinhamento com o protótipo montado no difractómetro utilizando um <i>step size</i> = 0,01 mm. b) Segundo ensaio, realizado nas mesmas condições, mas com um <i>step size</i> de 0,001 mm. Ambos os testes foram feitos com o mesmo tempo de aquisição (<i>time for step</i> = 0,10 segundos).	80
5.1	Desenho técnico do volume de referência e as respectivas dimensões gerais.	84
5.2	Esquema representativo da montagem com todos os componentes que constituem o sistema Sieverts. No canto inferior direito podemos observar uma secção entre o conector do vácuo (12) e o conector tê (10) com um corte transversal. A especificações pormenorizadas de cada componente podem ser consultadas nos catálogos das referências [60], [61], [62] e [63]. A respectiva legenda da figura encontra-se especificada na tabela seguinte.	85
5.3	Fotografia da montagem experimental para a calibração do volume de referência.	88
5.4	Esquema representativo da montagem para a calibração do volume de referência.	88
5.5	Distribuição de pontos obtidos para cada ensaio realizado.	90
5.6	a) Histograma realizado à distribuição de pontos. b) Ajuste gaussiano realizado sob o histograma e respectivos parâmetros do fit.	91

5.7	Esquema representativo da divisão do sistema entre a parte de dentro e de fora do difractómetro assim como a numeração de cada válvula.	93
5.8	Fluxograma para o processo de carga e descarga de uma isotérmica.	93
5.9	Esquema da distribuição de cabos eléctricos dentro e fora do difractómetro, dos sensores e da aquisição de dados.	97
5.10	Circuito eléctrico da ligação dos sensores de pressão, temperatura e de hidrogénio ao arduino UNO.	99
5.11	Recta de calibração realizada aos dados de pressão vs tensão do sensor de pressão <i>PA-21Y</i> da <i>Keller</i>	100
5.12	Interface gráfica criada para controlo e registo dos sensores de hidrogénio, pressão e temperatura.	101
6.1	a) Teste de pressão na câmara imersa em água e utilizando hélio como gás de teste. b) Resultado final da formação de bolhas de gás na câmara após 12 horas de imersão em água.	104
6.2	Teste de pressão de longa duração com 4,3 bar de hidrogénio. O gráfico de cima representa a variação da pressão e o respectivo fit linear a vermelho; o gráfico de baixo representa a variação da temperatura para o mesmo intervalo de tempo.	106
6.3	a) Teste de pressão a 4 bar na câmara imersa em água durante 2 horas. b) Teste de pressão a 4 bar na câmara imersa em água durante 12 horas.	107
6.4	Teste de pressão de longa duração com 10,4 bar de hidrogénio. O gráfico de cima representa a variação da pressão e o respectivo fit linear a vermelho; o gráfico de baixo representa a variação da temperatura para o mesmo intervalo de tempo.	108

6.5	Teste de estanquidade de longa duração utilizando H_2 . O primeiro gráfico representa a quantidade de gás, em mmol que se foi perdendo durante as 18 horas, a uma pressão de 10 bar. A linha vermelha representa o ajuste polinomial de primeira ordem realizado aos pontos obtidos. O segundo e terceiro gráfico representam a curva da pressão e da temperatura, respectivamente.	109
6.6	Varrimento completo entre os 20 e os 140 graus, para 2θ , de uma amostra de corundum colocada directamente na mesa XYZ do difractómetro (gráfico de cima) e utilizando o protótipo 3D com uma folha de folha de Kapton® (gráfico de baixo).	111
6.7	Análise realizada ao pico principal do difractograma do corundum, utilizando diferentes espessuras de polímero no protótipo em 3D. . .	114
6.8	Comparação da intensidade dos picos dos difractograma de cada ensaio.	116
6.9	Estudo do pico desconhecido entre 38° e 40.5° para 2θ , com diferentes aberturas angulares do feixe de raios-X.	119
6.10	Comparação do difractograma da amostra de silício (Ensaio 1) com o difractograma completo utilizando a câmara de difracção de raios-X sem slit e com a lâmina montada e revestida com chumbo (Ensaio 6).	120
6.11	Zoom realizado à compilação dos difractogramas para os seis ensaios.	121
6.12	Difractograma obtido (com e sem <i>background</i>) à amostra de $LaNi_5$ montada na câmara de difracção de raios-X.	122
6.13	Cálculo da média realizado aos pontos obtidos para o cálculo do volume morto.	124
6.14	Fotografias tiradas à janela da câmara com uma pressão interna equivalente a 3 bar (esquerda) e com a câmara em vazio (direita). . . .	125
6.15	Dados obtidos para a carga e descarga de uma isotérmica: pressão de equilíbrio vs concentração de hidrogénio absorvido à temperatura ambiente. A curva a preto representa o gráfico obtido utilizando um volume morto para a câmara de $24,58 \text{ cm}^3$ (volume obtido nas medidas do volume). As curvas a verde, vermelho e azul representam as simulações feitas para diferentes valores de volume.	126

7.1	Fotografia tirada ao difractómetro D8 ADVANCE depois de montado o sistema no seu interior.	130
A.1	Planificação para o recorte de uma folha de Kapton® e legenda dos respectivos furos. A imagem não se encontra à escala.	142
A.2	Esquema de cores para as respectivas ligações dos pinos do cabo III para os três sensores. Pino 1 - preto; pino 2 - castanho claro; pino 3 - vermelho; pino 6 - verde; pino 7 - azul escuro; pino 8 - roxo; pino 10 - cinzento; pino 13 - turquesa; pino 14 - beje.	147
A.3	Esquema de cores para as respectivas ligações dos pinos do cabo I para o arduino e fonte de tensão. Pino 1 - laranja; pino 2 - amarelo; pino 3 - vermelho, pino 6 - preto; pino 7 - cinzento; pino 8 - preto; pino 10 - preto; pino 13 - castanho escuro; pino 14 - amarelo.	147
B.1	Desenho técnico da peça 1 da Sandwich e respectivas dimensões. . . .	149
B.2	Desenho técnico da peça 2 da Sandwich e respectivas dimensões. . . .	150
B.3	Desenho técnico do corpo base da câmara e algumas dimensões gerais.	150
B.4	Desenho técnico da pescoço da câmara e respectivas dimensões. . . .	151
B.5	Desenho técnico da rosca de aperto e respectivas dimensões.	151
B.6	Desenho técnico e respectivas dimensões do corpo base da câmara, com a lâmina montada, pescoço e respectiva rosca de aperto.	152
B.7	Desenho técnico da lâmina e respectivas dimensões.	152
B.8	Desenho técnico do porta-amostras e respectivas dimensões.	153
B.9	Desenho técnico do porta-amostras regulável e respectivas dimensões.	153
B.10	Desenho técnico do suporte para a câmara e respectivas dimensões. .	154
B.11	Desenho técnico do volume de referência e respectivas dimensões. . .	155
D.1	Câmara e sistema Sieverts no difractómetro. Desmontagem dos painéis do difractómetro para passagem do sistema eléctrico e de entrada de gás.	161
D.2	Fotografias do corpo da câmara e das peças da Sandwich. Na última fotografia podemos ver o volume de referência e o suporte da câmara.	162
D.3	Montagem do Kapton® na Sandwich da câmara.	163

Lista de Tabelas

2.1	Caraterísticas do armazenamento de hidrogénio em cilindros de altas pressão, armazenamento de hidrogénio líquido e em sólidos metálicos. A densidade volumétrica e a densidade gravimétrica são representadas por ρ_v e ρ_m , respectivamente. P representa a pressão e T a temperatura. <i>Tabela adaptada de [11].</i>	12
2.2	Famílias importantes de compostos intermetálicos formadores de hidretos. Especificação dos hidretos formados, estrutura e propriedades de armazenamento de hidrogénio - pressão de equilíbrio e temperatura. "A" representa um elemento com alta afinidade para o hidrogénio e "B" representa um elemento com baixa afinidade para o hidrogénio. <i>Tabela adaptada de [11], [5] e [19].</i>	18
3.1	Variação da pressão de absorção (P_{abs}) com o tamanho inicial das partículas de $LaNi_5$. <i>Tabela obtida em [43].</i>	44
4.1	Especificações técnicas da <i>Compact XYZ Stage</i> . Dados obtidos em [50].	50
4.2	Dimensões das caixas dos o-rings, dos anéis de vedação e da sua compressão teórica nas respectivas caixas. O diâmetro, largura e altura estão representados por d , l e h , respectivamente.	63
5.1	Especificação dos conectores usados na montagem do sistema. Tabela complementar à figura 5.2.	86
5.2	Valores obtidos para Δh segundo o ajuste da figura 5.6 b), para o diâmetro do êmbolo e para o volume de referência.	92

5.3	Contabilização dos pinos dos cabos II e III para futuras ligações eléctricas. Os pinos desligados encontram-se marcados por um ×, os pinos ligados por um ✓ e os que estão ligados à terra por GRD.	98
5.4	Especificação da ligação de cada pino dos cabos DB15.	98
6.1	Identificação da posição dos picos do difractograma obtido para a amostra de corundum montada na mesa XYZ e para o difractograma obtido para a amostra de corundum montada no protótipo 3D e com uma folha de polímero(Kapton®) montada.	112
6.2	Identificação da posição do pico principal do difratograma do corundum e respectivas contagens por segundo para os 4 testes realizados. Perda de sinal em percentagem para cada uma das espessuras utilizadas para o polímero.	114
6.3	Contagens por segundo máximas obtidas para cada pico principal dos 5 ensaios realizados.	117
C.1	Componente encomendado pela Kurt J. Lesker Company Ltd.	158
C.2	Componente encomendado pela RS - Amidata S.A.	158
C.3	Compenente encomendado pela Electronic Shop II - UNIPessoal, LDA	158
C.4	Componente encomendado pela Mixtrónica, LDA	158
C.5	Componentes encomendados directamente ao fabricante Swagelok.	159
C.6	Custo total associado à construção do sistema.	160

Conteúdo

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objectivos da dissertação	4
1.3 Publicações	4
1.4 Organização do documento	5
2 Revisão da literatura	7
2.1 Produção de Hidrogénio	7
2.2 Formas de armazenamento de hidrogénio	8
2.2.1 Cilindros de Altas Pressões	9
2.2.2 Hidrogénio Líquido	10
2.2.3 A necessidade de outro tipo de armazenamento	11
2.3 Propriedades do Hidrogénio	12
2.3.1 Diagrama de fases	12
2.3.2 Permeabilidade	15
2.4 Hidretos Metálicos	17
2.4.1 Conceitos físicos	19
2.4.1.1 Absorção do Hidrogénio	19
2.4.1.2 Absorção vs Adsorção Física	20
2.4.2 Fase α e β do hidreto	21
2.4.3 Ativação do hidreto	25

2.5	Raios-X e a sua produção	26
2.5.1	Espectro de Radiação Contínua	26
2.5.2	Espectro de Radiação Discreta	27
2.6	Revisão da instrumentação de XRD para o estudo de hidretos	29
2.6.1	Câmara com controlo de temperatura	29
2.6.2	Câmara com controlo de pressão	30
2.6.3	Câmaras com controlo de pressão e de temperatura	31
2.6.3.1	<i>XRRC: x-ray reactor chamber</i>	31
2.6.3.2	<i>XRD Cell</i>	32
2.6.4	Câmaras comercializadas	34
3	Métodos e Materiais	37
3.1	Métodos: Princípios teóricos	37
3.1.1	Difração de Raios-X	37
3.1.1.1	Diffractometria de pó - Método de <i>Bragg Brentano</i>	39
3.1.2	Sistema volumétrico	41
3.2	Material em estudo: Lantânio-Níquel-5 [<i>LaNi₅</i>]	43
4	Desenvolvimento e concepção do Instrumento	47
4.1	Introdução ao capítulo	47
4.2	Adaptação do instrumento ao Difractómetro D8 ADVANCE	48
4.2.1	Geometria do difractómetro e considerações físicas	48
4.3	Escolha dos materiais	52
4.4	Arquitetura da janela	54
4.4.1	Janela principal	55
4.4.2	Alinhamento do feixe e a necessidade de uma janela secundária	56
4.4.2.1	Dimensionamento da janela de alinhamento	57
4.4.3	Evolução do desenho	58
4.4.4	Janela final	59
4.4.4.1	Dimensionamento das caixas de o-rings	62
4.5	Corpo da câmara	64

4.5.1	Construção de uma lâmina (<i>Knife</i>) para a diminuição do fundo de radiação	68
4.6	Porta-amostras	69
4.6.1	Porta-amostras regulável	70
4.7	Produto final	71
4.7.1	Acessórios	73
4.7.1.1	Construção de um suporte para a montagem da amostra em pó	73
4.7.1.2	Acessórios para a fixação da câmara na mesa <i>XYZ</i> do difractómetro	75
4.7.1.3	Acessório para o controlo do tamanho do perfil do feixe de raios-X no difractómetro	76
4.8	Prova de conceito para a janela da câmara de difração de raios-X	79
4.8.1	Construção de um protótipo simplificado em impressão 3D	79
4.8.1.1	Teste de alinhamento	80
5	Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts	83
5.1	Desenvolvimento de um volume de referência	83
5.2	Componentes e montagem do sistema	85
5.3	Calibração do volume de referência	87
5.4	Processo de carga e descarga na realização de uma diagrama de pressão-concentração	92
5.5	Desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados	96
5.5.1	Arquitectura do sistema	96
5.5.2	Calibração do transdutor de pressão	99
5.5.3	Software de aquisição de dados	101
6	Validação da instrumentação e Discussão de resultados	103
6.1	Testes de estanquidade	103
6.2	Testes de validação da Câmara para medições de difracção de raios-X	110
6.2.1	Comparação de diferentes espessuras de polímero	110

6.2.2	Estudo da contribuição da lâmina e da utilização de slits nas medidas finais	115
6.2.2.1	O pico a $39,40^\circ$	118
6.2.2.2	Comparação do fundo (<i>background</i>) dos difractogramas dos seis ensaios	120
6.2.3	Teste de difractometria ao $LaNi_5$	122
6.3	Validação do sistema Sieverts	123
7	Conclusão e Trabalho futuro	129
	Bibliografia	133
A	Manual de instruções	141
A.1	Montagem da janela	141
A.1.1	Folha de Kapton®	141
A.1.2	Montagem da <i>Sandwich</i>	142
A.2	Colocação da amostra em pó	143
A.3	Montagem no difractómetro D8 ADVANCE	144
A.3.1	Interior do difractómetro	144
A.3.2	Exterior do difractómetro	145
A.4	Combinação de cores dos contactos eléctricos	146
B	Esquemas técnicos das peças produzidas	149
C	Materiais e Custos de produção	157
C.1	Material interno já existente em laboratório	157
C.2	Custos do material comprado	158
C.3	Mão de obra: orçamento de produção da oficina do LIP	160
C.4	Custo final	160
D	Fotografias	161

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Motivação

A possibilidade de utilizar o hidrogénio como fonte de combustível não poluente apresenta ser um futuro promissor, no entanto, o hidrogénio ainda é nos dias de hoje uma fonte de energia intermédia, exibindo um processo complexo entre a produção, o armazenamento e o transporte. Na Europa, 95% do hidrogénio é extraído do gás natural e, em menores quantidades, a partir da electólise da água para a obtenção de hidrogénio mais puro. [1]

Um dos desafios que é título de investigação mundial passa pela etapa do armazenamento. Embora o hidrogénio não seja uma fonte primária encontra-se próximo para a futura substituição dos combustíveis fósseis e serve de meio intermediário (vector energético) como forma de armazenar energia. Isto é, armazenar hidrogénio significa armazenar energia.

Não deixando de parte os métodos convencionais de armazenamento, a ciência aposta cada vez mais no desenvolvimento de tecnologias de armazenamento em substâncias sólidas, sempre com o objectivo destas soluções serem tecnologicamente eficientes, seguras e económicas.

Quanto à mobilidade, hoje em dia a maioria dos veículos que utilizam hidrogénio como fonte de energia, usam tanques de alta pressão, que apresentam padrões se-

melhantes aos veículos de motor de combustão. Pesquisas realizadas sobre estes veículos mostraram que os depósitos de hidrogénio podem alcançar autonomias de 4 até 600 km com tempos de carregamento entre 3 a 6 minutos. [2] Esta tecnologia não atende a todos os requisitos para o futuro deste sector. O custo de produção associado, a segurança do armazenamento, assim como o espaço físico sacrificado devido à grande envergadura das suas estruturas são obstáculos que condicionam a evolução da economia do hidrogénio.

Em alternativa aos tanques de alta pressão, também o armazenamento de hidrogénio em hidretos metálicos não apresenta boa viabilidade principalmente por estes materiais serem muito pesados. Embora ainda não exista solução na substituição dos depósitos de alta pressão nas aplicações móveis, existe um enorme esforço de investigação e de desenvolvimento tecnológico na procura de materiais mais leves que absorvam ou adsorvam o hidrogénio em grandes quantidades.

Um dos principais mercados de investimento do armazenamento em materiais sólidos são as instalações de microgeração, cada vez mais implementadas na sociedade actual. Ir de encontro às necessidades da microgeração passa por acrescentar um novo meio de armazenamento.

Aqui, a sua grande aplicabilidade são aplicações estacionárias, como por exemplo, em quintais, empresas e prédios onde se torna possível instalar e acrescentar flexibilidade às energias renováveis.

Embora o armazenamento em ligas metálicas apropriadas esteja desenvolvido desde há décadas, e mesmo que já existam muitas soluções de optimização hoje em dia, continua a valer a pena estudar e desenvolver soluções melhores e mais baratas ao mesmo tempo que se aprofunda o conhecimento do armazenamento em materiais sólidos de forma a aumentar a concentração volumétrica do hidrogénio.

Qualquer destes materiais, quer os hidretos metálicos (já muito conhecidos) ou qualquer outro material que venha a ser desenvolvido (materiais leves) precisam de ver as suas propriedades físicas estudadas. Com o desenvolvimento do instrumento a que nos propomos conceber no decorrer desta dissertação podemos então estudar

uma das propriedades fundamentais - a variação dos parâmetros da rede cristalina com a concentração de hidrogénio.

A utilidade desta câmara não passa apenas pelo estudo de hidretos metálicos mas também pelo estudo de qualquer outro material, assim como a possibilidade de realizar medidas de difracção de raios-X em atmosfera controlada de qualquer gás.

Podemos encontrar na literatura muitos estudos que abordam este assunto e já existem fabricantes de instrumentação de raios-X que apresentam soluções para a medida *in-situ* de parâmetros de rede em pressões variadas. No entanto, todas as soluções apresentam um custo associado muito elevado e o fabrico desta instrumentação numa oficina de investigação é altamente perigoso, se o material para a constituição da janela for o berílio (devido à toxicidade do óxido de berílio).

Este trabalho pretende enriquecer o laboratório de hidrogénio do Departamento de Física da UC assim como a infraestrutura da TAIL com a possibilidade de realizar medidas *in-situ* em atmosfera de H_2 com a construção de um equipamento com custos razoáveis, optando-se por uma janela de Kapton® em vez de berílio.

A substituição do petróleo por uma fonte de energia real de hidrogénio ainda não é possível, mas constitui uma das maiores ambições no sector da energia. A motivação desta dissertação passa então por uma possível fuga à dependência dos combustíveis fósseis. Conseguir à temperatura ambiente e a pressões baixas, armazenar quantidades consideráveis de hidrogénio, com um custo de produção aceitável, são factores que ainda não coexistem juntos. Contudo, acredita-se que com a investigação a ser realizada no campo dos hidretos, estes objectivos estejam ao alcance de um futuro próximo.

1.2 Objectivos da dissertação

- Projecção e concepção de um instrumento que permita a realização de testes *in-situ* de difracção de raios-X em pó, segundo uma geometria *Bragg–Brentano*, conjuntamente ao controlo da sua atmosfera com pressões na ordem dos 10 bar;
- Validação do instrumento através do estudo do hidreto metálico $LaNi_5$: estudo comparativo da sua estrutura cristalina para diferentes concentrações de hidrogénio.

1.3 Publicações

O trabalho desenvolvido durante este ano proporcionou duas apresentações em conferências. Ambas foram realizadas em formato de póster e tiveram como título ”*Development of a chamber for in-situ powder X-ray diffraction under hydrogen atmosphere at controlled pressure*”.

1. AMN 2018 - International Conference on Hydrogen Energy, Aveiro - Portugal;
C. F. P. Serafim, E. S. Ribeiro and J. M. Gil; Julho de 2018
2. FÍSICA 2018 - 21^a Conferência Nacional de Física - Sociedade Portuguesa da Física, Covilhã - Portugal;
C. F. P. Serafim, E. S. Ribeiro and J. M. Gil; Setembro de 2018

A publicação de um artigo para a revista *Internacional Journal of Hydrogen Energy* sobre o instrumento desenvolvido nesta dissertação encontra-se em fase de desenvolvimento.

1.4 Organização do documento

Esta dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos. Numa fase inicial foram revisitos conceitos teóricos adjacentes à física que envolve os processos de armazenamento de hidrogénio. Uma extensa revisão literária foi realizada, que alberga os processos intrínsecos e por detrás não só da produção e armazenamento de H_2 como também do papel dos hidretos aplicados neste sector.

A par desta informação, explorámos no capítulo 3 os métodos que iremos usar no decorrer das medições assim como a teoria global do hidreto metálico a ser utilizado como amostra padrão nesses futuros testes.

Mais à frente, no capítulo 4, apresentamos o instrumento idealizado para obedecer aos objectivos desta tese. Esquemas representativos de todos os componentes que integram o sistema são apresentados e respectivamente explicados em detalhe. A concepção da instrumentação foi toda ela realizada através do software de desenho *Autodesk Inventor 2018*.

No capítulo 5 podemos encontrar a descrição do sistema volumétrico criado e toda a arquitectura de aquisição de dados. Uma interface gráfica foi programada em LabVIEW 2011 da *National Instruments* com o objectivo de estabelecer entre o utilizador e toda a estrutura uma interação simples e intuitiva, ao mesmo tempo que permite o alojamento dos dados das medidas realizadas.

Exposto o sistema, desde a ideia inicial até ao produto final, apresentamos no capítulo 6 os testes que permitiram obter o total funcionamento do sistema. Foram realizados testes em laboratório numa fase inicial, com a posterior utilização do sistema criado no difractómetro D8 ADVANCE, onde estudos sobre o seu desempenho foram realizados. Todos os dados obtidos no decorrer da investigação foram tratados recorrendo ao *software* para análise de dados e estatística *Origin Lab 8.6*.

Por fim, no capítulo 7, apresentamos as conclusões do extenso trabalho realizado no decorrer deste último ano e sugestões para alterações futuras do projecto de forma a melhorar e otimizar o equipamento.

1. Introdução

Os apêndices da dissertação encontram-se divididos em três partes. Podemos encontrar inicialmente a primeira versão do manual de instruções para manuseamento operacional e de montagem do sistema e, em seguida, os esquemas técnicos detalhados com as dimensões de cada peça desenhada. Por fim, apresentamos as informações sobre os custos de produção referentes à execução mecânica do projecto e os custos de materiais adquiridos.

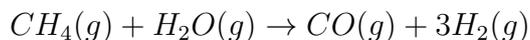
CAPÍTULO 2

Revisão da literatura

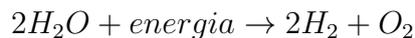
2.1 Produção de Hidrogénio

O hidrogénio é maioritariamente encontrado associado a outros elementos, sendo que, de modo a obtermos hidrogénio puro é necessário gastar energia na dissociação da molécula primária.

A sua produção acontece por meio da separação do hidrogénio, dos elementos com que o mesmo se combina. São dois, os processos mais habituais para a sua produção. Um deles é a reformação, onde com vapor de água, a uma alta temperatura e na presença de um agente catalisador, os hidrocarbonetos se decompõem, obtendo-se hidrogénio.



Outro dos processos é a electrólise da água, onde se aplica uma diferença de potencial entre dois eléctrodos imersos em água, com a consequente decomposição da molécula H_2O em hidrogénio e oxigénio.



É necessária uma tensão de cerca de 1,24V para separar os átomos de oxigénio e de hidrogénio da molécula H_2O , a uma temperatura de 25°C e uma pressão de 1,03 kg/cm². [3] É claro, que a tensão necessária, a ser aplicada, irá variar com

a alteração quer da pressão, quer da temperatura. São necessários 0.14 kWh de energia eléctrica para a produção de um metro cúbico de hidrogénio. [4]

Mesmo que acarrete consigo um vasto leque de possibilidades quanto a novas fontes de energia, apresenta problemas que resultam, muitos deles, das suas características físicas e químicas. Alguns desses problemas passam claro pelo facto do hidrogénio ser um elemento inflamável e ter um grande potencial de combustão.

A sua baixa densidade volumétrica dificulta o seu armazenamento à maioria das aplicações onde o espaço é relativamente pequeno, necessitando conseqüentemente, de grandes reservatórios.

O facto de ser uma molécula pequena e energética, também acarreta problemas, tais como a capacidade de infiltração em estruturas de materiais, criando, conseqüentemente, fugas nas estruturas de armazenamento.

2.2 Formas de armazenamento de hidrogénio

Um quilograma de hidrogénio à temperatura ambiente e pressão atmosférica ocupa um volume de 11 m³. [5] De modo a diminuir este volume, existem sistemas de armazenamento que têm como objectivo aumentar a densidade de H_2 . Actualmente existem três principais processos para o seu armazenamento:

1. o gás é comprimido e armazenado num cilindro de alta pressão;
2. o gás é arrefecido a temperaturas criogénicas até ficar líquido e armazenado em tanques isolados;
3. o gás é armazenado em materiais sólidos.

Os pontos 1) e 2) são formas de armazenamento convencionais e serão brevemente explicados nas secções seguintes. Contudo, neste capítulo, focar-nos-emos no ponto número 3), onde faremos uma revisão literária sobre os processos e aspectos importantes com vista ao entendimento desta forma de armazenamento.

2.2.1 Cilindros de Altas Pressões

Logicamente, quanto menos metal for usado na fabricação de um cilindro, mais leve este mesmo será. Por esta razão os cilindros com uma fina camada metálica e alta resistência são os mais usados para aplicações com hidrogénio. Por norma os cilindros são constituídos por materiais altamente resistentes e de excelente durabilidade.

O esqueleto principal funciona como um forro constituído por uma camada fina de alumínio ou aço. À volta deste forro são enroladas fibras de carbono que são, posteriormente, seladas por uma resina polimérica. A combinação das fibras de carbono e da resina, para envolver as camadas metálicas, garantem uma alta resistência e pouca corrosão. Com os novos cilindros de materiais compósitos, já são feitos alguns que chegam até pressões de 700/800 bar.¹ Estes cilindros são um alvo para a indústria, que têm como objectivo estipulado chegar a valores para a densidade de armazenamento gravimétrica de 6% em massa e uma densidade de armazenamento volumétrica de 30 kg/m³ - cerca de metade da densidade volumétrica do hidrogénio líquido. [7]

Aumentar o patamar das pressões ajudaria na capacidade volumétrica, no entanto a energia necessária para a compressão de 700 bar é de 15% de LHV² do hidrogénio armazenado. [8]

Sempre com o intuito de reduzir o volume ao mesmo tempo que se maximiza a quantidade de hidrogénio armazenado, cada vez mais fabricantes deste tipo de armazenamento têm como objetivo conseguir atingir pressões mais altas. Por outro lado, ainda existem diversas preocupações com os cilindros de alta pressão a 700 bar, principalmente a nível de segurança. Motivo pela qual a pressão destes cilindros chega apenas aos 350 bar em veículos de demonstração.

Para aplicações móveis esta forma de armazenamento não é a mais eficiente, dado que uma quantidade significativa de espaço, por exemplo num veículo, teria de ser

¹ *O teste padrão de explosão para um cilindro de 700 bar, já conseguiu atingir pressões na ordem dos 1600 bar. [6]*

² *LHV - Poder Colorífico Inferior.*

sacrificada. No entanto para aplicações como estações de abastecimento ou armazenamento estacionário, isto é, aplicações onde o volume ocupado pelo armazenamento de hidrogénio não é um problema, esta forma é uma solução relativamente barata e eficiente.

2.2.2 Hidrogénio Líquido

Para podermos obter hidrogénio líquido e estável, requerem-se temperaturas criogénicas. O hidrogénio tem que estar abaixo do seu ponto de ebulição, cerca de -252 °C à pressão atmosférica, e certas condições de isolamento têm que ser cumpridas.

O tanque tem que ser bem isolado, normalmente com vácuo entre duas camadas e, ao contrário dos cilindros de alta pressão, não precisam de ser altamente reforçados. Contudo, devem ser adequadamente robustos para aplicações automatizadas.

Este método apresenta uma densidade volumétrica de $70,8\text{ kg/m}^3$ e uma densidade gravimétrica de aproximadamente 100% se considerarmos que podemos expandir indefinidamente o recipiente. [9] A gestão térmica e a minimização do fluxo de calor das vizinhanças para o hidrogénio líquido são factores muito importantes, pelo que o design dos tanques - geralmente cilindros - têm como objectivo minimizar a área superficial do líquido, minimizando a transferência de calor para o mesmo.

O armazenamento do hidrogénio líquido é mais compacto do que o gás comprimido, e já existem infraestruturas para entrega de hidrogénio líquido. Algumas das desvantagens deste método passam pela liquefação do hidrogénio ser um processo que consome muita energia e pelo facto da evaporação ser significativa, embora diminua com o rácio volume-superfície. Esta tecnologia não é adequada para aplicações portáteis, fundamentalmente devido às baixas temperaturas requeridas e por questões de segurança.

A comparação entre os dois métodos é visível na imagem 2.1, onde temos a relação entre a densidade volumétrica em função da pressão do gás.

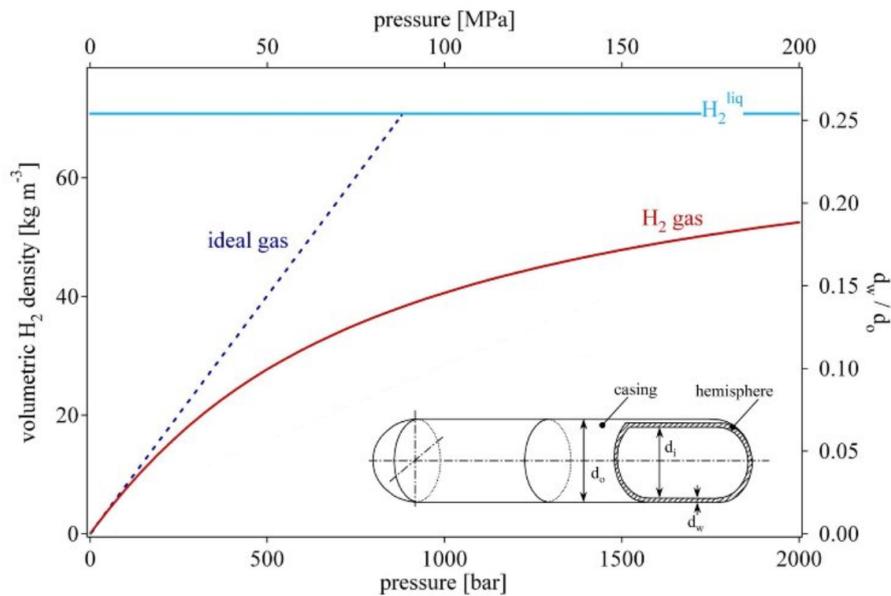


Figura 2.1: Densidade volumétrica do gás comprimido em função da pressão do gás. A proporção da espessura da parede para o diâmetro exterior do cilindro de pressão é mostrado à direita. Figura obtida em [10].

Em casos onde o hidrogénio líquido tenha que ser consumido num intervalo de tempo curto, como é o caso de aplicações aéreas e espaciais, o contínuo fluxo de hidrogénio faz com que estas possíveis aplicações fiquem limitadas. Juntando o facto de ser precisa uma grande quantidade de energia necessária para a obtenção de hidrogénio líquido - cerca de 40% do valor de aquecimento superior - faz com que este método não seja uma forma de armazenamento eficiente. [5]

2.2.3 A necessidade de outro tipo de armazenamento

A densidade gravimétrica e volumétrica do hidrogénio dependem do tamanho do recipiente de armazenamento, dado que a relação entre a superfície e o volume do recipiente diminuem com o aumento do tamanho.

Uma alternativa a estes métodos de armazenamento passa pela utilização de materiais sólidos para o armazenamento de hidrogénio na forma atómica ou molecular. Este método é chamado de armazenamento em sólidos, uma vez que o hidrogénio

transforma parte da estrutura do material sólido através de ligações físico-químicas, ao que se dá o nome de hidreto.

Tabela 2.1: *Caraterísticas do armazenamento de hidrogénio em cilindros de altas pressão, armazenamento de hidrogénio líquido e em sólidos metálicos. A densidade volumétrica e a densidade gravimétrica são representadas por ρ_v e ρ_m , respectivamente. P representa a pressão e T a temperatura. Tabela adaptada de [11].*

Técnica	ρ_v	ρ_m	P	T
Cilindros de Altas Pressões	33 kg H ₂ m ⁻³	12 mass%	800 bar	298 K
Hidrogénio Líquido	71 kg H ₂ m ⁻³	(depende do tamanho)	1 bar	21 K
Sólidos Metálicos	150 kg H ₂ m ⁻³	2 mass%	1 bar	298 K

Muitas são as vantagens desta forma de armazenamento, sendo que podem ser alcançados valores para a densidade muito satisfatórios, tal como mostra a tabela 2.1.

A formação de um hidreto envolve a quimissorção do hidrogénio, com a posterior difusão do mesmo na estrutura cristalina do metal. Aqui, o hidrogénio é causador de uma expansão dessa rede cristalina, que pode alcançar valores na ordem dos 30% da variação do volume para metais e/ou intermetálicos. [12]

Armazenar hidrogénio suficiente para conseguir transformá-lo numa opção viável de combustível, é neste momento uma das principais áreas de investigação.

2.3 Propriedades do Hidrogénio

2.3.1 Diagrama de fases

Às condições normais de temperatura e pressão o hidrogénio existe na forma diatómica - molécula composta por dois átomos de hidrogénio (H₂). Dependendo dessas mes-

mas condições (de temperatura e pressão) o hidrogénio pode ser encontrado em diferentes estados físicos tal como mostra o diagrama de fases apresentado na figura 2.2.

A uma baixa temperatura, o hidrogénio encontra-se no estado sólido, com uma densidade de $70,6 \text{ kg/m}^3$ a 11 K . A temperaturas mais altas, a partir dos 270 K , encontra-se no estado gasoso com uma densidade de $0,089 \text{ kg/m}^3$ para a pressão atmosférica. A fraca atracção entre as moléculas de hidrogénio é a causa da baixa temperatura crítica do hidrogénio gasoso. Existe ainda uma pequena zona no diagrama de fases - entre o ponto triplo (13 K) e o ponto crítico (32 K) - onde o hidrogénio se encontra no estado líquido, com uma densidade de $70,8 \text{ kg/m}^3$ a 20 K . [5]

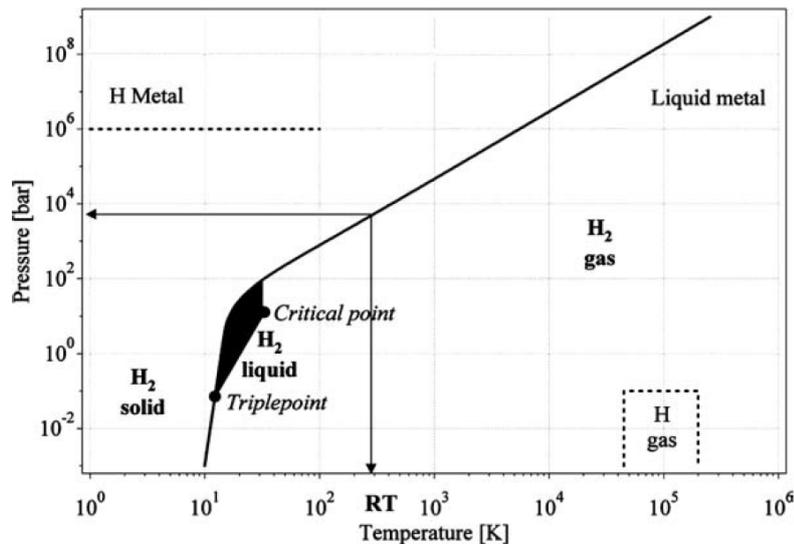


Figura 2.2: Diagrama de fases do hidrogénio. Figura obtida em [13].

À temperatura ambiente e para pressões baixas o hidrogénio é um gás, e pode ser descrito pela equação de *Van der Waals*:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (2.1)$$

onde P representa a pressão do gás em Pa , V o volume em m^3 , T a temperatura

absoluta em K , n o número de moles e R representa uma constante³; a e b representam correções para as forças intermoleculares repulsivas⁴ e para o volume ocupado pelas moléculas de hidrogénio⁵, respectivamente.

A equação de *Van der Waals* representa uma correção feita à equação simples para os gases perfeitos $PV = nRT$. Esta última, trata as moléculas de gás como partículas pontuais, onde as colisões são perfeitamente elásticas. Esta equação apenas é válida quando o volume molar é suficientemente grande (interações entre as moléculas são desprezáveis), quando a pressão é baixa ou para altas temperaturas. [14]

Por não funcionar à temperatura ambiente, a equação de gases ideais deixa de ser útil, fazendo-se uso da equação de *Van der Waals*, que apresenta valores imprecisos à medida que se aumenta a pressão. Por consequência, para pressões elevadas esta equação de estado deixa de ser válida, sendo necessária uma equação mais complexa - equação de *Beattie Bridgeman*.

$$P = \frac{RT}{(V/n)^2} \left(1 - \frac{c}{(V/n)T^3}\right) ((V/n) + B) - \frac{A}{(V/n)^2} \quad (2.2)$$

Onde,

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V/n}\right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V/n}\right)$$

P , V , T e R têm o mesmo significado físico que na equação 2.1. A pressão P , vem em unidades de kPa; V/n representa o volume molar em m^3/kmol e as constantes para o hidrogénio apresentam os seguintes valores: $A_0 = 20,0117$; $B_0 = 0,02096$; $a = -0,00506$; $b = -0,04359$ e $c = 504$.⁶ [15]

Esta equação de estado descreve o comportamento dos gases de forma mais precisa. À pressão atmosférica e temperatura ambiente a equação de *Van der Waals* apresenta um desvio de aproximadamente 0,2 mbar em relação à equação de *Beattie Bridgeman*. Para uma pressão de dois bar, as equações de gases perfeitos e de *Van*

³ $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

⁴ $a = 2,45 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ para o H_2

⁵ $b = 26,61 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ para o H_2

⁶A densidade molar do gás é representado por ρ , sendo $\rho = n/V$.

der Waals apresentam um desvio de 2,2 mbar e 0,7 mbar, em relação à equação de *Beattie Bridgeman*, respectivamente. [16]

Tal como a *Beattie Bridgeman* também é usada uma outra equação de estado chamada de BWR (*Benedict Webb Rubin*) - equação 2.3 - onde as variáveis têm o mesmo significado físico que a anterior e as constantes apresentam para o hidrogénio os valores: $A_0 = 9,858415$; $a = -0,9341$; $B_0 = 1,80 \times 10^{-2}$; $b = 1,80 \times 10^{-4}$; $C_o = 3,491988$; $c = -2,49 \times 10^4$; $\alpha = -3,42 \times 10^{-6}$ e $\gamma = 1,89 \times 10^{-3}$.

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} \left((1 + \gamma\rho^2)e^{\gamma\rho^2} \right) \quad (2.3)$$

Os valores para as constantes da equação para outros gases podem ser encontradas em [17].

2.3.2 Permeabilidade

O hidrogénio atómico é o elemento menos denso conhecido - com uma massa atómica de 1,0 u - e é o que tem uma maior coeficiente de difusão em diversos materiais devido à sua reduzida massa e tamanho. Chama-se permeabilidade ao transporte de átomos, num estado estacionário, através de um material que está sujeito a um determinado gradiente de pressão ou de concentração e ao longo de pelo menos uma dimensão. A permeabilidade do hidrogénio consiste então, na difusão de hidrogénio através da estrutura de um material.

O hidrogénio, na sua forma diatómica, pode dissociar-se, ficando em melhores condições de penetrar um determinado material, uma vez que o ião H^+ é pequeno o suficiente para se mover por entre os espaços de uma estrutura de rede.

O fluxo de hidrogénio, no estado estacionário e para uma dimensão x , através de um sólido pode ser modelado a partir da primeira lei de *Fick*:

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.4)$$

O fluxo do estado estacionário, isto é, a taxa de transporte de hidrogénio por unidade de área é representado por J . D representa o coeficiente de difusão do hidrogénio em m^2/s . A variável ϕ pode representar uma concentração, que dita a quantidade de hidrogénio por unidade de volume (mol/m^3), sendo que x é uma unidade de comprimento expressa em metros (m).

A permeabilidade ao hidrogénio depende de cada material. Os metais com estruturas cristalinas FCC - cúbica de faces centradas - como por exemplo, o aço inoxidável, cobre, ouro, níquel e alumínio, tendem a ter uma baixa permeabilidade em relação aos metais com estruturas cristalinas BCC - cúbicas de corpo centrado - como por exemplo aços de baixa liga e carbono. [11]

A permeabilidade ao hidrogénio para os demais metais está representado na figura 2.3 em função da temperatura.

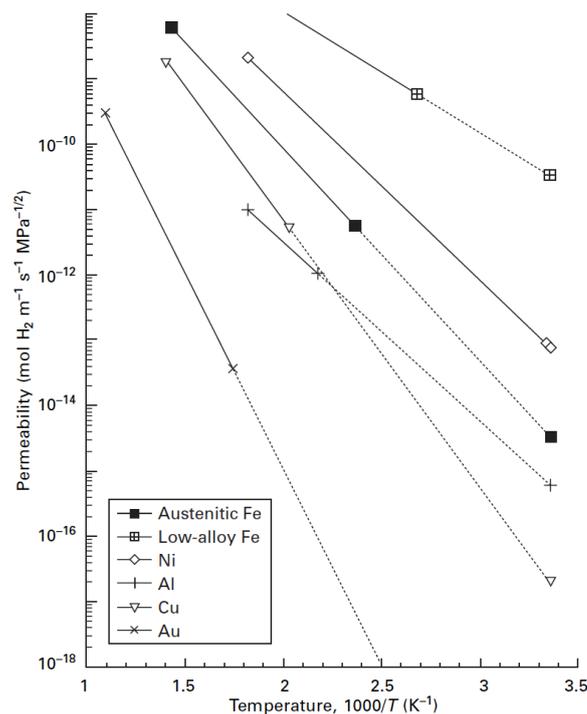


Figura 2.3: Permeabilidade do hidrogénio, para diferentes ligas, em função da temperatura. Figura obtida em [18].

A uma temperatura elevada a permeabilidade do hidrogénio em ligas de ferro pode ser substancial. No entanto nas ligas não ferrosas, como o alumínio, ouro e cobre,

observamos uma menor permeabilidade ao hidrogénio. Estes factores vão ser de extrema importância na escolha dos materiais da câmara em desenvolvimento. Uma vez que esta irá conter uma atmosfera controlada de hidrogénio, será favorável a escolha de um material com uma baixa permeabilidade ao hidrogénio.

2.4 Hidretos Metálicos

Possuindo uma configuração eletrónica $1s^1$, a primeira camada eletrónica do hidrogénio pode ser preenchida por um máximo de dois electrões. Deste modo, quatro processos químicos podem acontecer:

- doar um electrão, com conseqüente ionização do átomo para H^+ ;
- receber um electrão, formando-se o hidreto iónico H^- ;
- partilhar o electrão com o átomo par, formando uma ligação covalente $H-H$;
- partilhar o electrão com um conjunto de átomos para formar uma ligação metálica H^0 .

O hidrogénio não é extremamente reactivo, no entanto átomos de hidrogénio reagem entre eles e com quase todos os outros elementos da tabela periódica, com exceção dos gases nobres.

A força de uma ligação H-X em hidretos metálicos depende da electronegatividade e do tamanho do elemento X. Entenda-se electronegatividade como a relação que existe entre a atração entre átomos e moléculas, isto é, o potencial que estes possuem para atrair electrões.

A força de ligação diminui nos grupos com número atómico crescente e normalmente, aumenta com qualquer período. As ligações covalentes mais estáveis são aquelas formadas entre dois átomos de hidrogénio com halogéneos, oxigénio, carbono e com o azoto.

Muitos dos metais existentes reagem com o hidrogénio, criando-se os hidretos. Dependendo da natureza da ligação do hidrogénio, os hidretos são classificados em qua-

2. Revisão da literatura

tro categorias diferentes: covalentes, iónicos, complexos e metálicos. Neste capítulo focar-nos-emos então no estudo dos hidretos metálicos. Estes formam-se por meio de metais de transição, onde o átomo de hidrogénio ocupa muitas das vezes espaços intersticiais da estrutura sólida do metal.

Muitos metais, compostos intermetálicos e ligas metálicas reagem com o hidrogénio e formam compostos sólidos de metais e hidrogénio. Hidretos caracterizam-se como sendo compostos inorgânicos hidrogenados, onde o hidrogénio é o elemento mais electronegativo - H^{-1} . Os vários tipos de hidretos são classificados de acordo com as electronegatividades dos elementos em questão.

Os hidretos metálicos pertencem a famílias descritas pelos elementos generalizados "A" e "B". O primeiro tende geralmente a formar um hidreto estável, enquanto que o último é um elemento de transição que tem a propriedade de não formar hidretos. [5] Na tabela 2.2 podemos encontrar as principais famílias de compostos intermetálicos com a capacidade de formar hidretos.

Tabela 2.2: *Famílias importantes de compostos intermetálicos formadores de hidretos. Especificação dos hidretos formados, estrutura e propriedades de armazenamento de hidrogénio - pressão de equilíbrio e temperatura. "A" representa um elemento com alta afinidade para o hidrogénio e "B" representa um elemento com baixa afinidade para o hidrogénio. Tabela adaptada de [11], [5] e [19].*

Família	Metal/Liga	Hidreto	Estrutura	Wt%	P_{eq} , Temp.
AB_5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	Haucke phases, hexagonal	1,37	2 bar @ 298 K
AB_2	$ZrV_2, ZrMn_2, TiMn_2$	$ZrV_2H_{5.5}$	Laves phase, hexagonal or cubic	3,01	10^{-8} bar @ 323 K
AB_3	$CaNi_3$	$CaNi_3H_{4.4}$	Hexagonal	1,8	0,5 bar @ 298 K
<i>Elementar</i>	Mg	MgH_2	Hexagonal	7,6	1 bar @ 573 K
AB	$TiFe, ZrNi$	$TiFeH_2$	Cubic	1,89	5 bar @ 303 K
A_2B	Mg_2Ni, Ti_2Ni	Mg_2NiH_4	Cubic	3,59	1 bar @ 555 K

A formação do hidreto metálico envolve a quimissorção dissociativa do hidrogénio numa superfície metálica, com posterior difusão do átomo H na rede cristalina do

metal.

Os estados finais são determinados pelas propriedades termodinâmicas do volume, enquanto os estados intermediários são controlados pelo tamanho e pelas propriedades da superfície. Este processo será melhor aprofundado nas sub-seções seguintes.

2.4.1 Conceitos físicos

2.4.1.1 Absorção do Hidrogénio

A reação que ocorre entre o hidrogénio e um metal é chamada de processo de absorção. Este processo pode ser descrito através de uma curva de energia potencial unidimensional, a que se dá o nome de potencial de *Lennard-Jones*.

Na imagem 2.4 são visíveis duas linhas - a) e b) - que representam os potenciais de *Lennard-Jones*, num estado inicial para a molécula H_2 , e mais tarde para os átomos de hidrogénio, respectivamente.

A uma distância elevada da superfície do metal existe uma energia, a que se dá o nome de energia de dissociação.⁷ Esta energia consiste na diferença de energias entre a molécula de H_2 e dois átomos de hidrogénio dissociados.

Ao aproximar-se de uma superfície metálica, a primeira interação que uma molécula de hidrogénio sente é a força fraca de *Van der Waals*. Esta força pode ser observada como um poço de potencial na linha a) do gráfico da figura 2.4, também conhecido do inglês como *physisorption*. Aqui, a molécula encontra-se adsorvida na superfície.

Mais perto da superfície, após a molécula conseguir escapar desse poço de potencial, fazemos a transição para a outra linha do potencial de *Lennard-Jones*, descrita na figura como b). Nesta transição ocorre a dissociação da molécula com a consequente formação da ligação de hidrogénio atómico - metal.

Quando o hidrogénio partilha os seus electrões com os átomos constituintes da su-

⁷Energia de dissociação do hidrogénio $H_2 \rightarrow 2H$, $E_d = 435,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

perfície metálica, diz-se que estes estão na zona de quimissorção⁸, com a consequente formação de ligações mais fortes. Mais uma vez podemos ver esse efeito na linha b) da imagem 2.4, com a existência de um novo poço de potencial - *chemisorption*.

O átomo de hidrogénio pode saltar para uma camada mais abaixo da superfície e finalmente difundir nos sítios intersticiais através da rede metálica hospedeira. Os átomos de hidrogénio contribuem com o seu electrão para a estrutura de bandas do metal. [20]

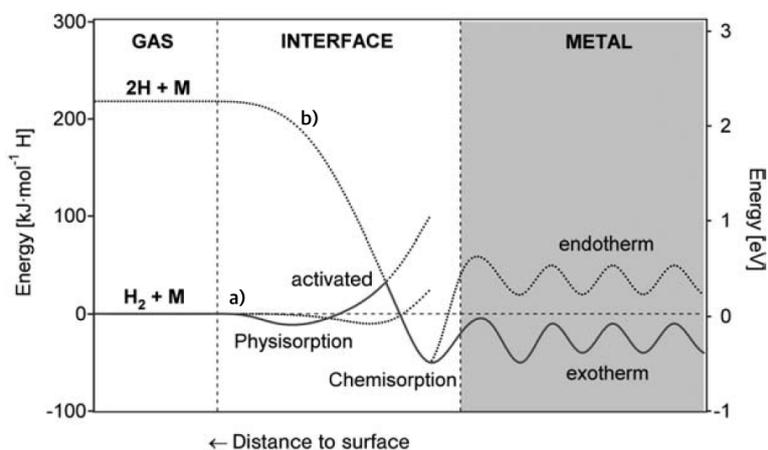


Figura 2.4: Potencial de Lennard-Jones ao aproximar-mo-nos de uma superfície metálica. Figura adaptada de [21].

2.4.1.2 Absorção vs Adsorção Física

Na adsorção, ao contrário da absorção, o hidrogénio molecular fica retido na superfície de um metal, porém, sem fazer parte de seu volume.

Esta ligação é possível, principalmente por causa de dipolos transitórios (que se formam devido ao movimento de electrões livres na superfície metálica) e da força de *Van der Waals*, sem que ocorra a dissociação da molécula (esta não é absorvida).

Existem dois factores que ditam uma boa absorção, o que explica a existência de ligas metálicas que absorvem melhores do que outras. Um deles é a capacidade de difusibilidade do hidrogénio para entrar numa superfície e distribuir-se. O outro passa

⁸ $E_{chem} \simeq 50 \text{ kJmol}^{-1} \text{ H}_2$

pela capacidade dessa superfície de dissociar a molécula de H_2 , isto é, a superfície deve ser favorável à dissociação.

Uma concentração elevada de moléculas adsorvidas na superfície (quimissorção) significa que um número considerável de moléculas se dissociaram apesar da existência de uma barreira de potencial. Essa barreira foi referida anteriormente pela figura 2.4, representada pela diferença de energias que ditam a energia de dissociação, e é fundamental conseguir diminuí-la.

Para ultrapassar esta barreira é de extrema importância a estrutura eletrónica da superfície, isto é, é possível diminuir essa barreira se a estrutura eletrónica da superfície for catalisadora para a dissociação.

Em suma, essa diminuição é conseguida através da utilização de superfícies com catalisadores, e sendo a catálise da dissociação muito efectiva, passamos então a ter nessas circunstâncias, uma concentração de hidrogénio atómico muito elevada. Os hidretos metálicos usuais já contém componentes na superfície, que mantêm mais baixa essa barreira. Exemplo disso, é o $LaNi_5$ com a presença do níquel, e o $TiFe$, com a presença do titânio.

Na superfície do metal existe uma concentração máxima de átomos de hidrogénio. Este limite de concentração é tal que a distância intermolecular do adsorvido é igual à distância intermolecular do adsorvente.

2.4.2 Fase α e β do hidreto

Quando o hidrogénio é inicialmente introduzido na rede cristalina, observa-se uma região de solução sólida, uma vez que o processo de absorção do hidrogénio é controlado por quimissorção dissociativa. O hidrogénio é dissolvido exotermicamente no metal. A esta fase, com um rácio hidrogénio/metal inferior a 0.1 ($H/M < 0,1$), dá-se o nome de fase α .

A estrutura metálica expande-se proporcionalmente à concentração de hidrogénio em aproximadamente 2 a 3 \AA^3 por átomo de hidrogénio.[22]

A caracterização das curvas de carga e descarga dos hidretos metálicos é feita normalmente a partir de curvas P-C-T, isto é pressão-composição-temperatura. Em geral são apresentadas a temperatura constante (isotérmicas), tal como representado na figura 2.5.

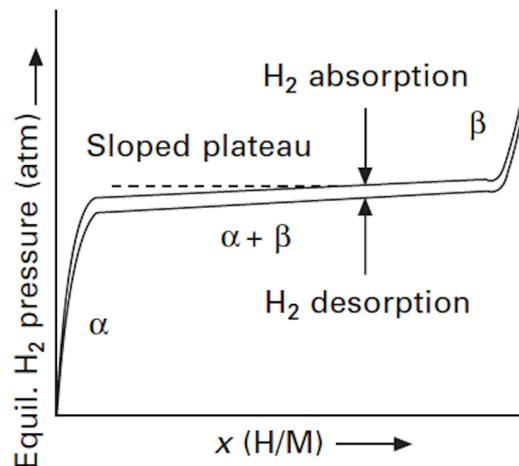


Figura 2.5: Isotérmica de pressão-concentração para absorção do hidrogénio num composto intermetálico, mostrando o patamar para a absorção e desorção do hidrogénio. O eixo dos xx representa o rácio de átomos hidrogénio/metal e o eixo dos yy a pressão de H_2 em atm. Figura adaptada de [23].

À medida que a pressão aumenta, aumenta também a concentração de hidrogénio na amostra. Esta primeira variação dá-se com uma variação muito grande de pressão, tal como representado na figura 2.5. Aqui, existe exclusivamente a fase α . Esta fase, pode ser caracterizada como que uma fase diluída, uma vez que os átomos encontram-se ainda dispersos sem serem atraídos uns pelos outros.

Uma região plana da curva PCT, à pressão quase constante, começa a aparecer quando a densidade de átomos de hidrogénio é suficientemente elevada. Os mesmos começam-se a atrair uns aos outros, começando a formar-se a fase do hidreto, chamada de fase β .

Para maiores concentrações de hidrogénio, no metal hospedeiro ($H/M > 0,1$), ocorre uma forte interação de H-H. Esta atração ocorre principalmente devido ao inchaço da

rede, que provoca um potencial atractivo entre dois átomos de hidrogénio, chamado de potencial atractivo da rede. Quando os átomos já se encontram suficientemente perto uns dos outros, essa distorção da rede começa a ser sentida, e a agregação dos mesmos acontece.

Enquanto a solução sólida e a fase do hidreto coexistem, é observado um patamar. O seu comprimento determina a quantidade de hidrogénio armazenado. Aqui, uma determinada pressão e temperatura correspondem a uma concentração de hidrogénio em equilíbrio. Na zona de $\alpha + \beta$ coexistem as duas fases, ocupando a fase β um volume cada vez maior da amostra à medida que a concentração aumenta - figura 2.6. Esta zona acaba a uma temperatura crítica, a partir da qual a conversão da fase α para a fase β é contínua.

Por fim na fase β os átomos de hidrogénio já se encontram nos interstícios do metal de uma forma ordenada, isto é, numa fase cristalina, onde os parâmetros de rede são distintos dos parâmetros de rede da fase α . Concluída esta fase a pressão de H_2 aumenta muito com a concentração.

Aqui, torna-se necessário o fornecimento de energia ao sistema de modo a proporcionar a expansão da rede do metal. A concentração de hidrogénio na fase de um hidreto tem frequentemente um rácio $H/M = 1$.⁹

A expansão do volume entre a fase α e β corresponde em muitos casos a um inchaço de 10 a 20% da rede metálica. O hidreto final é um pó com um tamanho de partícula típico de 10 a 100 μm . [11]

Com o processo de carga da amostra completo, a descarga consiste no processo contrário ao aqui explicado, tal como mostra a figura 2.6.

⁹*M representa todos os átomos de metal do liga/metal.*

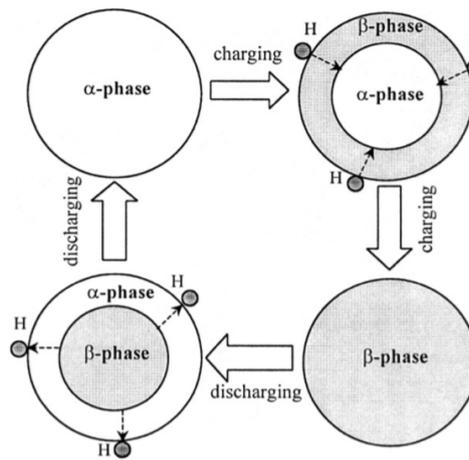


Figura 2.6: Esquema representativo das transições de fases α e β . Figura obtida em de [24].

A partir de gráficos como o representado na figura 2.5 para várias temperaturas podemos estudar os parâmetros termodinâmicos das reações de absorção e de desorção. As pressões de equilíbrio no meio do patamar - figura 2.7 - estão correlacionada pela expressão matemática, conhecida como equação de *Van't Hoff* - equação 2.5.

$$\ln(p_{H_2}) = -\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.5)$$

A pressão de equilíbrio em função da temperatura está relacionada com a entalpia, ΔH^0 e a entropia, ΔS^0 . A entalpia ¹⁰ caracteriza a estabilidade da ligação hidrogénio-metal, enquanto que a entropia corresponde principalmente à mudança da forma do hidrogénio molecular para o hidrogénio dissolvido na solução sólida.

¹⁰Para atingir uma pressão de equilíbrio de 1 bar a 300 K, ΔH deve ser 39.2 kJ/mol H_2 . [11]

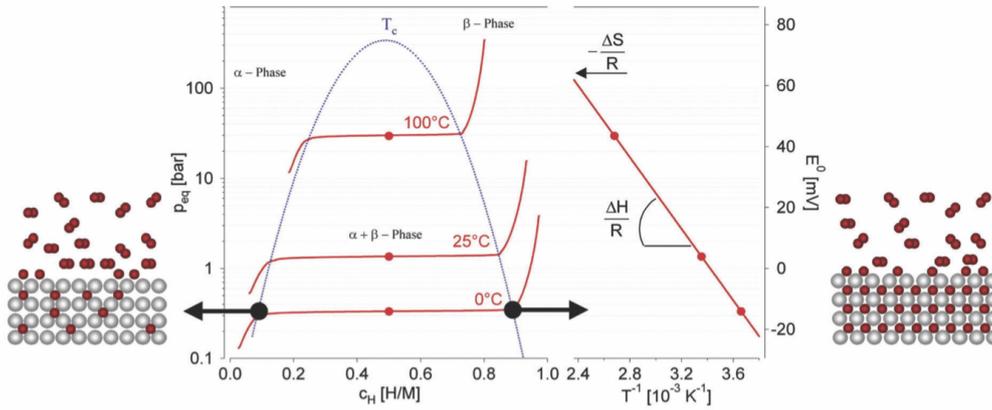


Figura 2.7: *Isotérmicas de pressão-concentração para absorção do hidrogénio num composto intermetálico para diferentes temperaturas e respectivo gráfico de Van't Hoff. Figura obtida em [5].*

2.4.3 Ativação do hidreto

Para que uma determinada amostra possa absorver hidrogénio, é necessário que a superfície do mesmo esteja em condições para tal. Essas condições são garantidas através de um processo a que se dá o nome de "ativação do hidreto".

Impurezas que possam existir à superfície da amostra dificultam a eficácia da dissociação da molécula de H_2 , fazendo com que a barreira de potencial na vizinhança da superfície metálica aumente.

Podemos deduzir que a activação do hidreto acontece através da "limpeza" do material. Esta "limpeza" ocorre principalmente por intermédio de sucessivos ciclos de exposição da amostra a vazio (ou a uma atmosfera de hidrogénio) e aquecimento, com o intuito que sejam libertados gases adsorvidos e outras impurezas. O objectivo da activação do hidreto é então maximizar a sua capacidade de absorção.

2.5 Raios-X e a sua produção

A produção de raios-X acontece por meio da aceleração de electrões, segundo uma diferença de potencial aplicada entre dois eléctrodos, um ânodo e um cátodo. Os electrões são direccionados ao ânodo (alvo) que é formado por um material metálico de elevado número atómico. O choque destes electrões com alta energia cinética com o alvo metálico, traduz-se numa conversão de cerca de 99% da energia electrónica em calor, e dos restantes 1% em raios-X.

Existem dois tipos de produção de raios-X, são eles a radiação *Bremsstrahlung* e a radiação característica, que se encontram explicadas nas secções seguintes. Estas secções foram inspiradas nos livros referenciados em [25] e [26].

2.5.1 Espectro de Radiação Contínua

Quando um electrão passa nas proximidades de um núcleo, o primeiro é desviado da sua trajectória, perdendo deste modo energia cinética que outrora foi máxima. Dado que esta perda de energia cinética, conseqüente da perda de energia devida à mudança de trajectória do electrão, dependerá de electrão para electrão, os padrões de desaceleração variam, e com isto ocorre a emissão de raios-X contínuos de diferentes comprimentos de onda. Este efeito encontra-se representado na figura 2.8 a).

Estas desacelerações estão na origem da produção de radiação, e a esta mesma radiação dá-se o nome de *Bremsstrahlung*, da junção do alemão *Bremsen* e *Strahlung*, que significa desacelerar e radiação, respectivamente.

A energia da radiação *Bremsstrahlung* depende da proximidade de interação do electrão incidente com o núcleo do átomo pertencente ao alvo, variando entre zero e a energia máxima de aceleração dos electrões. Em suma, esta quantidade de energia é inversamente proporcional ao quadrado da distância de interação entre o núcleo e o electrão. Quanto mais perto do núcleo o electrão estiver, maior será a atracção electrostática no electrão, maior será o efeito de desaceleração, e por consequência

maior será a energia *Bremsstrahlung* do fóton emitido.

2.5.2 Espectro de Radiação Discreta

Raios-X característicos apresentam um espectro de radiação discreta e estão relacionados com a interação da radiação com o material do alvo metálico utilizado, e consequentemente, com o processo de ajustes energéticos nas camadas electrónicas dos átomos.

De maneira a perceber a sua natureza discreta, daremos um salto até 1900, quando a quantização de energia foi primeiramente explicada por *Planck*, dizendo-nos que a energia emitida é proporcional à frequência da radiação, ν , e onde a energia varia respeitando valores discretos - múltiplos inteiros de um quantum de energia. Através da quantização do modelo atómico, posteriormente apresentado por *Niels Bohr*, os electrões podem apenas ocupar órbitas permitidas ou estados estacionários, cujas energias variavam segundo valores discretos. Os electrões pertencentes a um átomo, podem então transitar entre níveis de energia desde que a mecânica quântica assim o permita, podendo absorver ou emitir exatamente a diferença de energia que existe entre essas mesmas órbitas.

Quando um electrão do feixe incidente colide com um electrão de uma camada mais próxima do núcleo do eléctrodo receptor, um espaço vazio é criado nessa mesma órbita. Imediatamente a situação é corrigida com a rápida atração de um electrão de uma órbita superior para esse mesmo espaço vazio. Pela conservação de energia, um fóton será emitido neste processo, com energia equivalente à diferença das duas energias da ligação orbital, tal como mostra a equação 2.6.¹¹

$$E = h\nu = E_i - E_f \quad (2.6)$$

Quando um electrão numa única colisão perde toda a sua energia, a energia do fóton correspondente será máxima, correspondendo ao comprimento de onda mais curto.

¹¹ *Constante de Planck*, $h = 6,626069311 \times 10^{-34} J \cdot s^{-1}$.

2. Revisão da literatura

Certamente, existirá um valor mínimo de comprimento de onda a partir do qual começa a existir a emissão de raios-X, e este valor será inversamente proporcional ao potencial acelerador.

Daqui resulta uma diminuição da energia potencial do electrão e o excesso de energia será emitido como radiação X, tal como mostra a figura 2.8 b). Conclui-se assim que o processo de emissão de radiação característica acontece por meio da desexcitação do átomo. As energias da radiação característica são em função dos níveis de energia das várias orbitais dos electrões, e conseqüentemente das características dos átomos pertencentes ao alvo metálico. E diz-se, por isso, que esta radiação de raios-X tem um espectro de energias discreto.

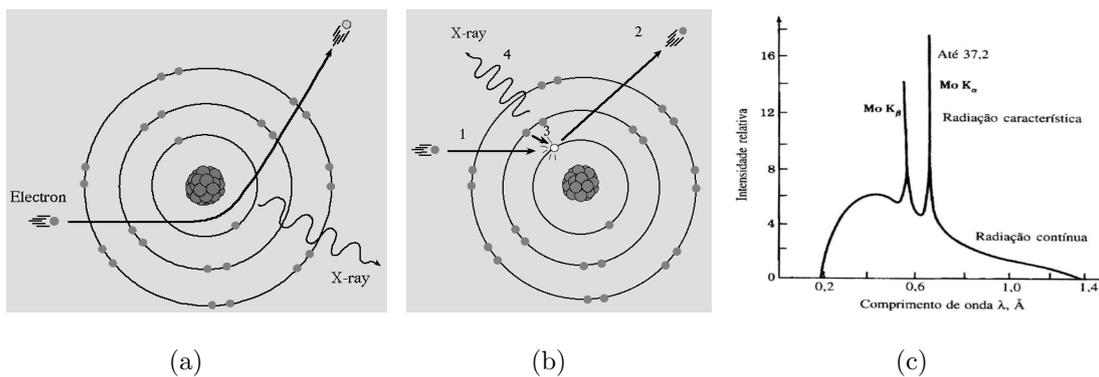


Figura 2.8: a) Representação da produção de raios-X de Bremsstrahlung.

Figura obtida em [27]. b) Representação da produção de raios-X característicos. Figura obtida em [27]. c) O espectro mostra uma radiação contínua de raios-X, com comprimentos de onda entre os 0,02 e 0,14 nm, e dois picos de radiação característicos, que são designados pelas linhas K_α e K_β . A linha K_α está normalmente associada a dois picos muito próximos, K_{α_1} e K_{α_2} . O primeiro resulta da transição entre a orbital $2p_{3/2} \rightarrow 1s$, e o segundo resulta da transição entre a orbital $2p_{1/2} \rightarrow 1s$. A linha K_β representa um pico, conseqüente da transição $3p \rightarrow 1s$. Figura obtida em [28].

2.6 Revisão da instrumentação de XRD para o estudo de hidretos

Um dispositivo para medidas de difração de raios-X (XRD) de alta pressão e/ou controlo térmico oferece a possibilidade de estudar simultaneamente propriedades estruturais, como mudanças de fase de hidretos, em conjunto com propriedades termodinâmicas, como a entalpia e entropia de reação.[29] Existem vários dispositivos que permitem a realização destas medidas *in-situ*, e tais medidas são possíveis de obter com a utilização de uma câmara de difração de raios-X juntamente com um sistema volumétrico de medição. O funcionamento deste último será explicado na secção 3.1.2 do Capítulo 3.

De modo a compreender parte da componente de instrumentação/detalhes de construção deste tipo de equipamentos, assim como a forte implicação que a projecção de todo o equipamento tem em medidas futuras, foi feita uma extensa revisão de literatura sobre os equipamentos experimentais já existentes. Alguns exemplos desses instrumentos serão explicados de seguida.

2.6.1 Câmara com controlo de temperatura

Gross et al. [30] apresenta um dispositivo, representado na figura 2.9, para o estudo das mudanças estruturais de fases durante a decomposição do hidreto $NaAlH_4$.

A estanquidade da sua geometria é conseguida através de duas flanges CF-40 de aço inoxidável sintetizado com 4 mm de espessura de alumínio. Entre elas encontra-se uma célula especialmente desenhada para conter a amostra e para estar fisicamente encostada à janela.

A entrada e saída de raios-X dá-se por intermédio dessa janela transparente à radiação, feita por um disco de berílio. Este disco foi soldado ao alumínio, e juntamente com uma mola funciona também como condutor térmico para o porta-amostras. Perto da janela encontra-se um pequeno furo, pelo qual foi colocado um termopar

para controlo térmico da amostra, que atingiu em testes uma temperatura máxima de 200 °C. O aquecimento de toda a célula (incluindo a janela de berílio) garante um melhor controlo da temperatura sobre o volume da amostra.

Ao manter a amostra contra a janela de berílio, as medidas realizadas sob o volume da amostra encontram-se em condições de focagem segundo o método *Bragg-Brentano*. Tal montagem permitiu aos autores, estudar as transições de fases em estruturas cristalinas, composições químicas, assim como transições de fases sólido-líquido ou sólido-gás.

As desvantagens principais deste sistema são o limite de temperatura de 400 °C, e a possibilidade da amostra reagir com a janela de berílio. A pressão máxima de trabalho não é indicada no artigo pelo(s) autor(es).

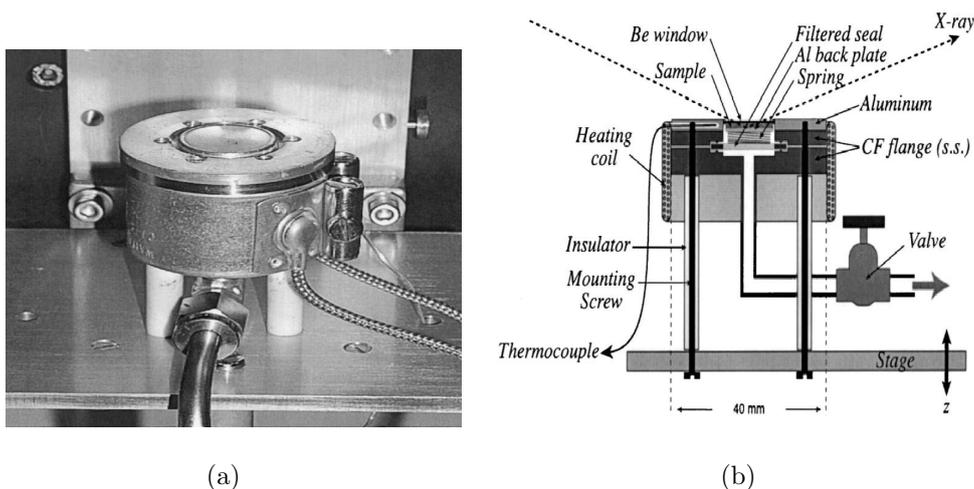


Figura 2.9: *Figura do instrumento apresentado por Gross et al. instalado no difractómetro (a) e esquema representativo da câmara construída (b). Figura obtida em [30].*

2.6.2 Câmara com controlo de pressão

Um sistema parecido ao descrito anteriormente foi criado por Notten et al. [31] ao apresentar um dispositivo com uma geometria cilíndrica de aço inoxidável com 40 mm de largura.

No seu interior encontra-se um suporte para as amostras desmontável, com uma posição pré-definida que garante que a superfície da amostra fique alinhada com precisão aos zero graus do goniómetro. Uma vez montado, a câmara é fechada com uma tampa através de o-rings, que garantem as condições de vácuo e de alta pressão. A entrada e saída de gás foram realizadas através de ligações a um sistema *Sieverts*. Quanto à entrada e saída da radiação X, este dispositivo apresenta uma janela cilíndrica de berílio com 0,3 mm de espessura, que foi colada¹² às paredes do corpo da câmara e apresenta a possibilidade de um varrimento até 180 graus. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) e sob pressões que chegaram até aos 10 bar.

Este sistemas permitiram aos autores monitorizar as fases de transformação no $LaNi_5H_x$ durante a adsorção e desadsorção do hidrogénio.

2.6.3 Câmaras com controlo de pressão e de temperatura

2.6.3.1 *XRRC: x-ray reactor chamber*

Meyer et al. [32] apresenta um instrumento - *XRRC: x-ray reactor chamber* - ligado a um sistema volumétrico personalizado o que permite correlacionar a formação de um hidreto com a concentração de hidrogénio presente na amostra.

Quanto às suas características técnicas principais, permite uma pressão interna de até 6000 kPa e um aquecimento da amostra até 450 °C, através de um *PT100* colocado na estrutura do porta-amostras.

Este instrumento, representado na figura 2.10, é constituído por três partes principais. O seu corpo apresenta uma geometria cilíndrica de 80 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento, constituído por aço inoxidável. Acopladas ao mesmo, encontram-se duas flanges, que fecham o sistema através de anéis de vedação e parafusos. O corpo da câmara apresenta duas janelas cilíndricas constituídas por berílio, com um

¹²*Araldit Resin: AW 106/Harter HV 953, Ciba-Geigy*

ângulo de abertura dos 5 aos 175 graus. As janelas são coladas às paredes de aço inoxidável fazendo uso de duas colas especiais.¹³

O porta-amostras é feito de cobre, para maximizar a transferência de calor e tentar obter uma maior uniformidade da temperatura na amostra. Na sua estrutura foi colocado um sensor de temperatura e um elemento eléctrico de aquecimento. Embora a temperatura máxima da amostra seja de cerca de 450 °C, a temperatura no corpo da câmara não deverá exceder os 60 °C, sendo que foi necessário criar um sistema de refrigeração. Este sistema consiste num circuito, criado por orifícios no corpo da câmara e respectivas flanges, que permitem a circulação da água por entre o aço inoxidável.

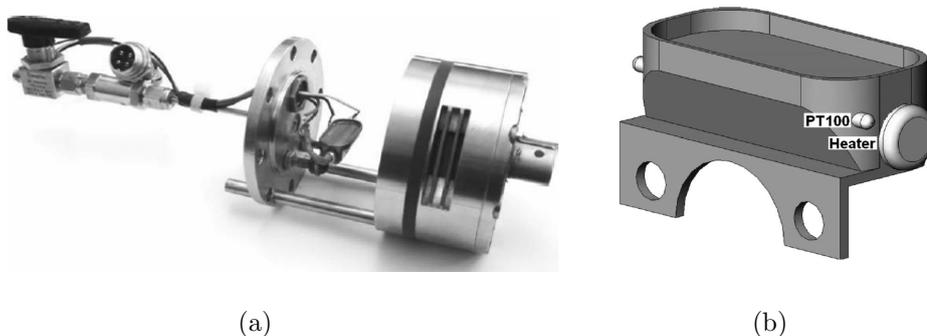


Figura 2.10: Fotografia do instrumento XRRC (a) e esquema geral do seu porta-amostras (b). Figura obtida em [32].

2.6.3.2 XRD Cell

Züttel et al. [29] apresenta um instrumento, representado na figura 2.11, que permitiu o estudo do hidreto metálico Mg_2NiH_4 .

O seu corpo apresenta uma janela hemisférica de berílio, semi-transparente aos raios-X. Este instrumento apresenta uma geometria cilíndrica com uma flange na parte superior e na parte inferior, que são vedadas com o-rings e fixadas com parafusos ao corpo da câmara. No seu interior encontra-se a cavidade para a amostra a ser

¹³ *Araldite 2014, Huntsman Advanced Materials GmbH*

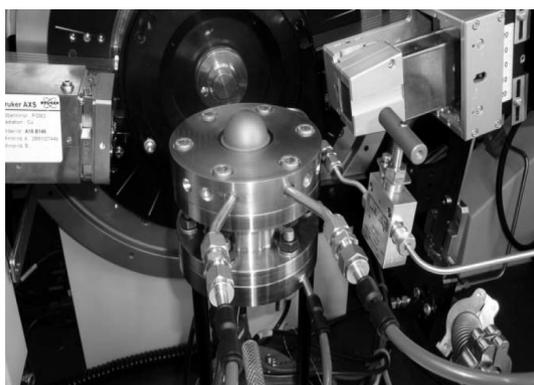
estudada permitindo um aquecimento da mesma até 600 °C, e um controlo de pressão até 200 bar.

O porta-amostras é constituído por alumínio, apresentando um diâmetro de 1,34 mm e uma profundidade de 1,5 mm para a cavidade onde será inserida a amostra. Abaixo desta cavidade encontra-se um orifício que permite o aquecimento da amostra através de um elemento térmico utilizado.

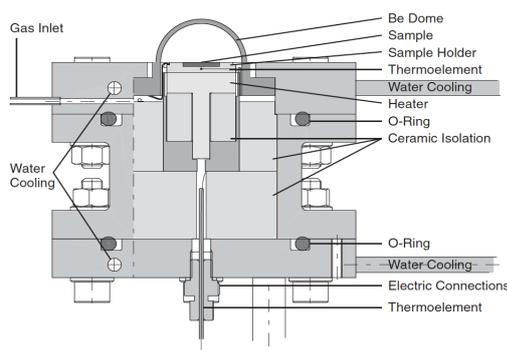
A câmara por sua vez é montada numa mesa ajustável no eixo dos zz , que permite um alinhamento da superfície da amostra com a posição do feixe do difractómetro.

Tal como realizado na câmara de Meyer et al. também nesta câmara foi necessária a construção de um sistema de arrefecimento. Aqui, foram feitos furos dentro das flanges e soldados tubos de aço inoxidável por onde o circuito de resfriamento de água é conectado. Pelo facto de o berílio apresentar uma boa condutividade térmica e a sua cúpula ter sido soldada às flanges de aço espera-se que o calor na cúpula seja bem dissipado.

Esta geometria de instrumento apresenta um volume da amostra grande e um baixo volume interno da célula, o que permite em conjunto com um sistema volumétrico de PCT - pressão, composição e temperatura - a sua utilização para o estudo das propriedades de hidretos metálicos.



(a)



(b)

Figura 2.11: *Figura do instrumento XRD cell instalado no difractómetro (a) e respectivo esquema (b). Figura obtida em [29].*

2.6.4 Câmaras comercializadas

Comercialmente também já existem soluções que ofereçam medições precisas e rápidas em atmosfera controlada para vários gases. As câmaras existentes no mercado, não foram especialmente concebidas para o estudo particular dos hidretos, mas sim para uma vasta gama de amostras com medições de XRD.

A empresa Rigaku Corp oferece maioritariamente instrumentos que embora funcionem a altas temperaturas, funcionam apenas em atmosfera de vácuo. [32]

A MRI GmbH - empresa dentro da mesma linha de soluções - foi recentemente comprada pela companhia Bruker, que apresenta instrumentos próprios para montagem específica na sua linha de produção de difractómetros de raios-X.

A Anton Paar é uma das principais companhias na oferta de dispositivos dentro da área da difração de raios-X. No entanto a maioria dos instrumentos para análise *in-situ* de difração de raios-X permitem apenas o controlo de temperatura, com pressões de trabalho perto da pressão atmosférica.

O dispositivo DCS 500 - *Domed Cooling Stage* - é um desses exemplos, que permite um controlo para baixas e altas temperaturas (-180 °C a 500 °C), apresentando contudo uma pressão máxima de trabalho de 0.3 bar acima da pressão atmosférica. Esta câmara contém uma janela de grafite em forma de cúpula, que permite a leitura de todos os ângulos a três dimensões. [33]

A Anton Paar apresenta apenas duas soluções para controlo térmico e de pressão para análises *in-situ* de difração de raios-X. *HPC 900* é uma câmara de alta pressão e de alta temperatura, que permite o estudo de interações entre gases e sólidos.[34] Esta câmara apresenta duas camadas. A camada interna permite manter a amostra numa atmosfera controlada de pressão e controlo de temperatura, enquanto que a segunda camada contém uma atmosfera de azoto que serve de segurança caso ocorra algum vazamento perigoso de gás.

A camada interna e externa apresentam cada uma delas, uma janela cilíndrica com um varrimento máximo para 2θ até 160 graus. Informações sobre o material cons-

tituinte das janelas não são descritas pelo fornecedor.

Este instrumento tem uma pressão máxima de trabalho até 100 bar enquanto permite um aquecimento da amostra até 900 °C, sendo o único instrumento que permite o controlo de atmosfera em hidrogénio. [35]

Na mesma linha de trabalho podemos referir também o dispositivo *XRK 900 reactor chamber*, que permite um aquecimento da amostra até 900 °C e um controlo da atmosfera de gás até aos 10 bar. [33] Esta última também apresenta uma janela cilíndrica, no entanto com um varrimento máximo de 2θ até 165 graus. Esta janela é constituída por uma camada externa de berílio e uma camada interna de Kapton® , que apresentam espessuras de 0,75 mm e 25 μm , respectivamente. Ambas as folhas, de berílio e de Kapton®, são pressionadas com o auxílio de dois clamps e vedadas no corpo da câmara através de um o-ring. [36]

Estas câmaras, a HPC 900 e a XRK 900, apresentam um sistema de refrigeração através de ligações que permitem a realização de um circuito de água refrigerada, tal como descrito nas câmaras de Meyer et al. e Züttel et al. na secção 2.6.3.

Em detrimento das suas boas características, estes instrumentos apresentam um grande peso, dificultando a sua manutenção de trabalho, e um custo de compra associado elevadíssimo.

O desafio de construir um equipamento dentro das linhas dos que foram aqui apresentados, estende-se para uma análise e conseqüente reformulação futurista de melhores e promissoras características, com fim à concepção de um instrumento com um custo relativamente baixo e que cumpra todos os requisitos ambiciosamente impostos.

CAPÍTULO 3

Métodos e Materiais

3.1 Métodos: Princípios teóricos

3.1.1 Difração de Raios-X

Para melhor entendimento do impacto que um feixe de raios-X tem sobre os átomos de uma estrutura cristalina, tenderemos a olhar para um átomo como um conjunto de electrões em volta de um núcleo, onde num contexto de dispersão o próprio núcleo, possuindo uma massa relativamente grande, pode ser negligenciado.

Cada um dos electrões irá dispersar o feixe de raios-X, e por consequência, o átomo dispersará os raios-X dependentemente do número de electrões que dele fazem parte, existindo portanto, uma dependência do número atómico.

Uma partícula acelerada e electricamente carregada é por ela mesma, uma fonte de perturbação eletromagnética. Dito isto, o electrão ao oscilar em fase com uma onda de raios-X, origina uma onda eletromagnética da mesma frequência e comprimento de onda do feixe de raios-X original.

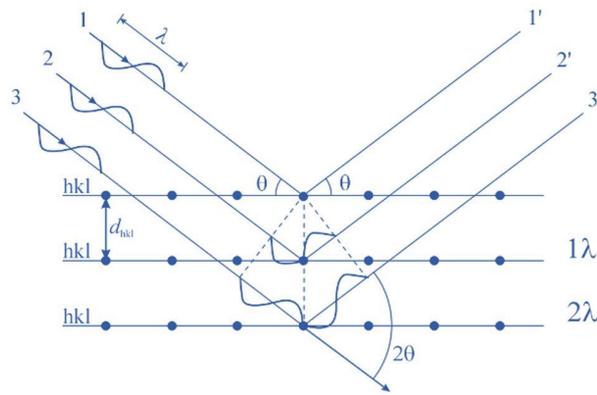


Figura 3.1: Dispersão de um feixe de raios-X pelos planos hkl de um cristal. Figura obtida em [37].

Para explicar este fenómeno recorreremos à Lei de *Bragg*, que nos permite descrever a relação da distância entre os planos cristalográficos (d_{hkl}) com as posições angulares dos feixes difractados em interferência construtiva. Esta relação é expressa em termos de comprimentos de onda do feixe de raios-X incidente. Na maioria dos cristais, os planos cristalográficos estão separados por distâncias da mesma ordem de grandeza destes comprimentos de onda. [38]

A difração é estabelecida entre o ângulo de difração e os planos que estão na sua origem, ou dito por outras palavras, os raios-X serão reflectidos de um modo construtivo por estes planos, a um ângulo que obedeça a Lei de *Bragg* - equação 3.1.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (3.1)$$

onde λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada, d_{hkl} é o espaçamento interplanar envolvido, isto é, a distância entre dois planos sucessivos, θ o ângulo entre o raio incidente ou difratado e os planos do cristal e n é um número inteiro, que representa a ordem da difração.

Conclui-se aqui, que cada átomo dispersa a radiação produzindo sobre si um novo conjunto de pacotes de ondas esféricas. Os raios-X dispersos a partir de planos sucessivos irão interagir de forma construtiva para ângulos bem definidos, na medida que este processo construtivo, permite que um feixe intenso, a que se dá o nome de

feixe difratado, consiga chegar ao detector de raios-X. Num difractograma os picos são ângulos para os quais existe interferência construtiva, isto é, os ângulos para os quais a Lei de *Bragg* é válida.

3.1.1.1 Diffractometria de pó - Método de *Bragg Brentano*

A estruturação interna de materiais cristalinos tem como principal técnica de caracterização a diffractometria de raios-X, sendo que a técnica mais usada é o método da diffractometria por pó.

No método do pó, cada partícula que o constitui é um cristal ou conjunto de cristais macroscópicos, orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente de raios-X. Devido à extensa presença de partículas cristalinas, com todos os tipos de orientações, existirá uma fracção destas partículas que se encontram correctamente orientadas para que planos da sua própria rede passam difractar o feixe incidente. Isto significa que certos planos estão orientados em relação ao feixe, de tal modo que fazem um ângulo de *Bragg* correcto para a difracção (um ângulo que obedece à lei de *Bragg*). Conclui-se assim que apenas uma pequena fracção dos cristais de uma amostra contribuirão realmente para o padrão de difracção a ser medido.

A difracção *hkl* de uma massa estacionária de pó cria uma geometria cónica de radiação difractada, concebendo um cone para cada conjunto de planos na rede. Este efeito é visível na figura 3.2 que mostra um plano onde o vector normal à superfície da amostra é representado por N_{hkl} , o feixe incidente por S_0 e o respectivo feixe difractado por S_{hkl} . Se girássemos este plano em torno do feixe incidente o resultado seria uma superfície cónica do feixe difractado. Esta rotação não acontece, mas a presença de um elevado número de partículas cristalinas com todas as orientações possíveis, representa equivalentemente essa rotação. [38]

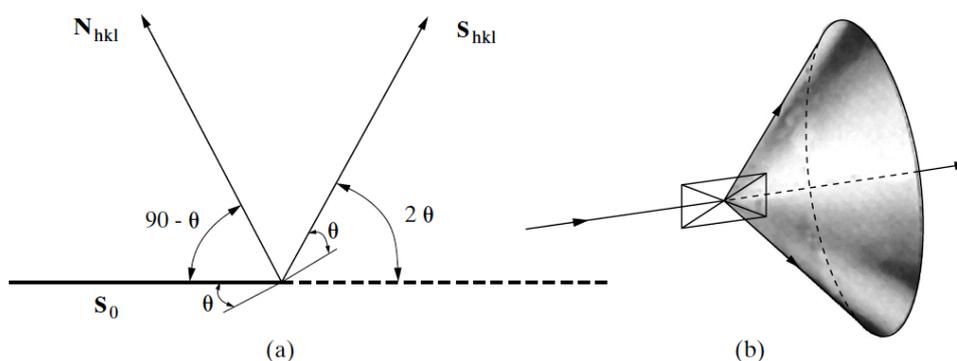


Figura 3.2: Criação de um cone de radiação difractada segundo o método do pó. Figura obtida em [38].

Dentro da difractometria de pó existem vários métodos que permitem o estudo de materiais, no entanto, ire-nos-emos reger pelo método de *Bragg-Brentano*, uma das técnicas de difractometria de pó mais usadas para o estudo da identificação de materiais cristalinos, devido principalmente à sua eficácia e simplicidade.

Este método baseia-se numa geometria onde a amostra é fixa, permitindo todavia, a rotação tanto da fonte de raios-X como do detector. Esta rotação procede-se através da incrementação de pequenos ângulos, definidos no *software* de controlo.

Ao equipamento de deteção do feixe difractado, é acoplado um goniómetro - instrumento para medição de ângulos. Esta disposição de instrumentos é elaborada de forma que a fonte de raios-X, o detector e a amostra estejam sempre no círculo de focagem, garantindo que as distâncias entre os três seja sempre a mesma. Aqui, o ângulo de incidência entre a fonte de raios-X e a amostra é metade do ângulo de difração. [39]

Cada vez que a condição de *Bragg* é satisfeita, o feixe primário é refletido da amostra para o detector. Por sua vez, este último juntamente com a electrónica de medição conectada, medem a intensidade da radiação refletida. Com isto, é permitido um varrimento sequencial dos ângulos desejados e um registo da intensidade da radiação difractada em função da gama de valores 2θ .

Estes dados são representados num difractograma que apresenta simultaneamente

os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades. Para interpretação de um difractograma, faz-se uso de uma base de dados de padrões conhecidos, com o objectivo de comparar e consequentemente identificar estruturas cristalinas, visto que cada uma delas produz um padrão de difração característico. Os picos representam valores para os quais um determinado plano atómico hkl possui uma distância interplanar que satisfaz a lei de *Bragg*, em que a altura dos picos são proporcionais às intensidades da radiação difractada.

3.1.2 Sistema volumétrico

Um sistema volumétrico ou sistema de *Sieverts* consiste num conjunto de válvulas e tubagens, com as respectivas conexões para uma ou mais câmaras.

Conhecidos os respectivos volumes, tal sistema permite a realização de pequenas expansões de gás, e com elas a possibilidade de controlar as alterações de pressão no sistema segundo uma equação de estado adequada. Esta equação de estado permitirá contabilizar o número de moles do gás presentes em cada volume.

A figura 3.3 representa um diagrama simplificado de um *Sieverts*, onde V_1 , V_2 e V_3 são válvulas que controlam as expansões de gás para os respectivos volumes e P representa um transdutor de pressão conectado ao volume de referência que permite a leitura de pressão neste volume conhecido.

A entrada de gás dar-se-á através da conexão entre uma fonte de hidrogénio e a válvula V_2 , onde sequencialmente a expansão de gás para a câmara/amostra é realizada com a manipulação da válvula V_1 . A limpeza do sistema é feita, por sua vez, através de uma bomba de vácuo acoplada à válvula V_3 . Normalmente estes sistemas costumam ter uma quarta válvula que permite a exaustão do H_2 directamente para a atmosfera.

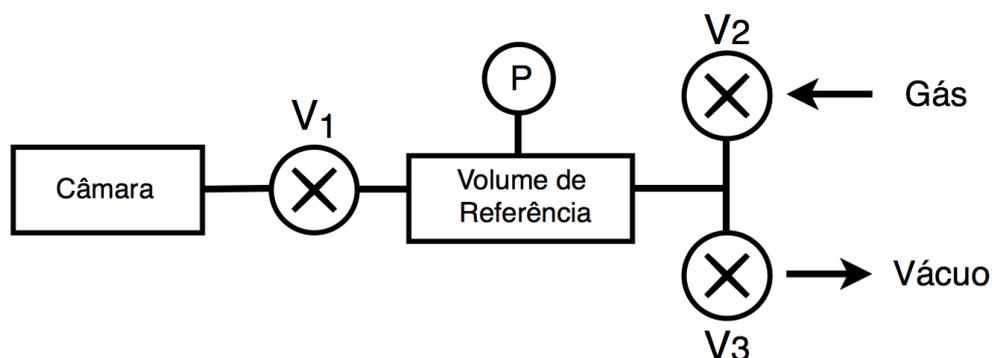


Figura 3.3: Diagrama simplificado de um sistema volumétrico.

A monitorização das variações de pressão e de temperatura, que no nosso caso é a temperatura ambiente, permitem a realização de um diagrama de pressão-concentração. Para um pequeno incremento de pressão entre o volume de referência e a câmara que contém a amostra em estudo, é esperado que a amostra absorva algum hidrogénio. Uma vez estabilizada a pressão, a diferença de pressão inicial e final indica o número de moles absorvidos pela amostra/hidreto. [16] Este sistema permite determinar a quantidade de gás absorvido ou libertado por um hidreto, através da realização de isotérmicas de carga e descarga, respectivamente. (Estas isotérmicas apresentam a pressão de equilíbrio em função da concentração de hidrogénio.)

Embora este método seja relativamente simples, a precisão de resultados está directamente dependente de uma boa calibração tanto do volume de referência como da própria câmara e respectivo porta-amostras. [40]

No âmbito dos objectivos desta dissertação, foi desenhado e projectado um sistema volumétrico para a montagem na câmara, independente dos sistemas que se encontram no laboratório.

A concepção de tal sistema trará consigo uma independência de manuseamento para a realização das medidas *in-situ* no difractómetro de raios-X. A sua projecção tal como a descrição detalhada do seu funcionamento, para a obtenção de curvas de carga e descargas, encontrar-se-ão explicadas no capítulo 5 - Concepção da instrumentação para um sistema de *Sieverts*.

3.2 Material em estudo: Lantânio-Níquel-5 [$LaNi_5$]

Os testes a serem feitos na instrumentação em desenvolvimento, terão como amostra padrão de testes o hidreto de $LaNi_5$. A escolha deste material deve-se à forte e vasta investigação que tem vindo a ser feita sobre as suas características e propriedades na formação do hidreto. A comparação dos dados obtidos na fase de testes da câmara com os já existentes na literatura, servirão para validar a precisão das medidas do nosso sistema.

Os hidretos metálicos conseguem armazenar hidrogénio com uma alta densidade volumétrica e a pressões relativamente baixas. O $LaNi_5H_{6.7}$ é um exemplo de um hidreto de baixa temperatura e com pressões de dissociação próximas da temperatura ambiente. É classificado como intermetálico clássico da família AB_5 , e tem tido grande interesse de estudo, principalmente devido à sua capacidade de armazenamento - cerca de 6,7 átomos por unidade de $LaNi_5$ ou $7,6 \times 10^{22}$ átomos cm^{-3} - quase duas vezes maior do que no hidrogénio líquido. [41]

Algumas das características deste hidreto passam pela sua formação à temperatura ambiente e pela sua alta capacidade de absorção de aproximadamente 2 wt.%. [42] Uma das suas principais desvantagens passa pelo facto da sua capacidade de armazenamento diminuir com o aumento do número de ciclos de adsorção e desorção. Este facto, faz com que a pressão perca linearidade e, conseqüentemente, a pressão de equilíbrio aumente.

Estudos feitos com amostras de $LaNi_5$ concluíram que a pressão de absorção no 1º ciclo varia com o tamanho inicial das partículas da amostra. Os dados destes ensaios podem ser observados na seguinte tabela 3.1.

Tabela 3.1: Variação da pressão de absorção (P_{abs}) com o tamanho inicial das partículas de $LaNi_5$. Tabela obtida em [43].

Tamanho da partícula (μm)	P_{abs} (bar)
150 - 300	9,1
150 - 180	8,0
90- 106	7,8
20 - 45	6,8

A estrutura cristalina do $LaNi_5$ encontra-se representada da figura 3.4 à esquerda. A ocupação intersticial pelos átomos de hidrogénio na sua liga metálica, com a consequente formação do hidreto $LaNi_5H_7$ encontra-se à direita.

Nesta imagem é indicado com clareza um aumento dos parâmetros de rede para o hidreto formado. Com a transformação progressiva da fase α na fase do hidreto (fase β) ocorre uma mudança nos valores para os parâmetros de rede da célula unitária.

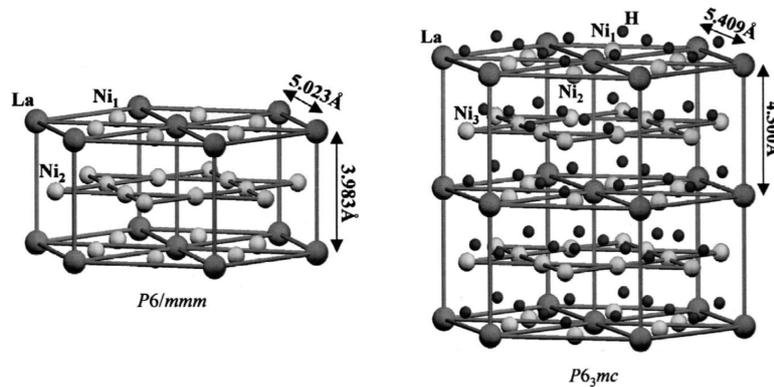


Figura 3.4: Representação do $LaNi_5$ e do $LaNi_5H_7$. Figura adaptada de [44].

Joubert *et al.* [45] estudou estas mudanças dos parâmetros de rede em correlação com e entre as mudanças de fase α e β . A expansão de rede na fase β em comparação com a fase α foi de $\Delta a/a = 7,7\%$, $\Delta c/c = 7,7\%$ e $\Delta V/V = 24,9\%$. [45] Esta variação dos parâmetros de rede é bem visível na figura 3.5.

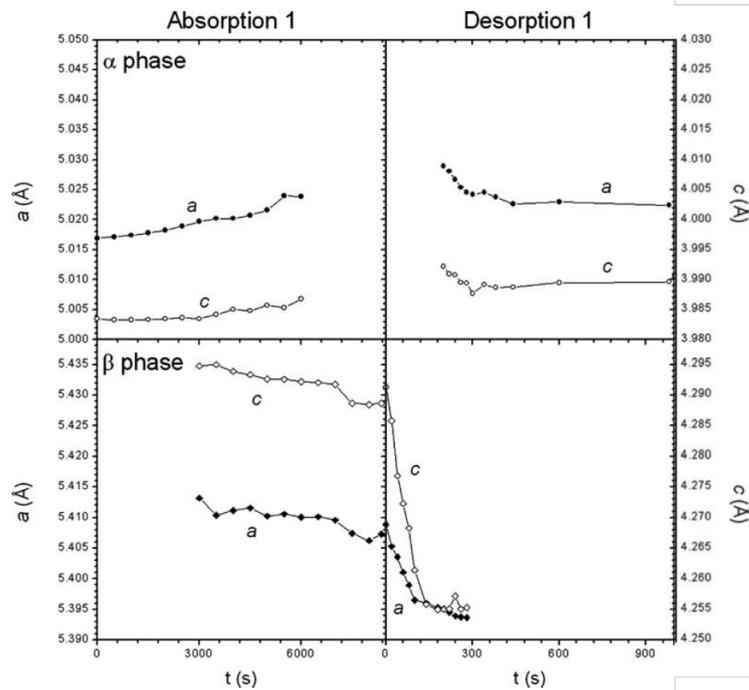


Figura 3.5: Parâmetros de rede das fases α e β em função do tempo durante a absorção e dessorção. Os símbolos preenchidos são lidos na escala da esquerda enquanto que os símbolos abertos são lidos na escala da direita. Estes valores foram obtidos por medidas *in-situ* de difração de raios-X em pó por sincrotrão. Figura adaptada de [45].

O estudo destas mudanças tem sido alvo de investigação, sendo que estudos recentes mostram o aparecimento de uma terceira fase - fase γ . Esta fase foi descoberta com o aparecimento de dois patamares nas isotérmicas de dessorção realizadas com temperaturas superiores a 353 K [46] e vai desaparecendo progressivamente com a transformação da fase β para a fase α . [47]

Matsumoto and Matsuchita [48] relataram a observação desta fase a 40 °C após terem submetido a amostra a ciclos de elevadas temperaturas. Gray et al. [49] também relatou ter observado esta mesma fase à temperatura ambiente, após submeter a amostra a vários ciclos de 100 °C.

Dado que num estado inicial a penetração de hidrogénio depende das barreiras de potencial da superfície do hidreto, são necessários alguns ciclos de absorção e desabsorção, para que, como vimos atrás, o hidreto seja activado. Após a sua activação,

o $LaNi_5$ apresenta uma isotérmica de Pressão-Composição com um declive relativamente pequeno. A imagem 3.6 é um exemplo de uma curva P-C.

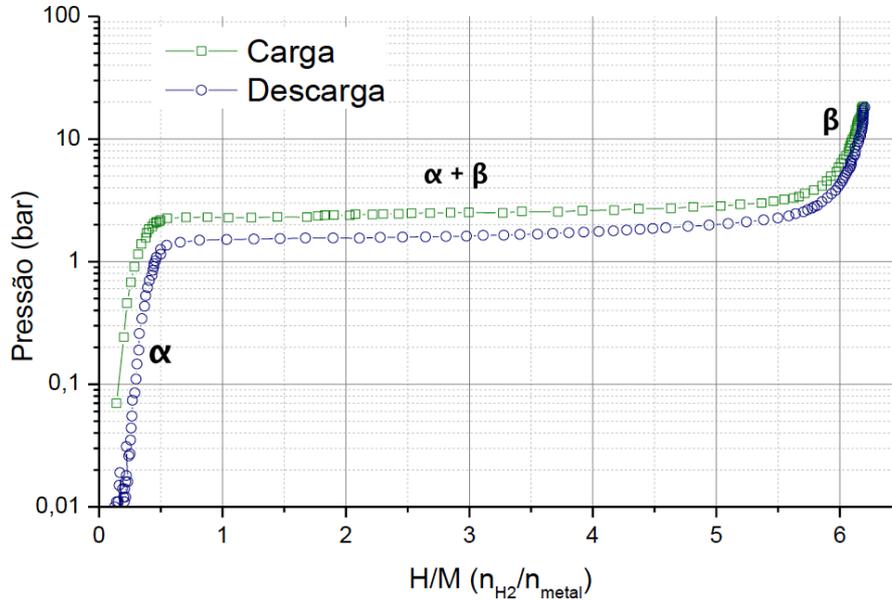


Figura 3.6: Curva isotérmica do hidreto metálico $LaNi_5H_x$ à temperatura ambiente. Adaptada de [40].

Uma vez operacional toda a instrumentação, serão realizadas isotérmicas de carga e descarga. Cada fase terá que ser bem identificada nos picos dos respectivos difratogramas, e conseqüentemente, a realização da indexação dos parâmetros de rede para a célula unitária, para que uma comparação com os dados já existentes possa ser feita.

CAPÍTULO 4

Desenvolvimento e concepção do Instrumento

4.1 Introdução ao capítulo

Tal como descrito nos objectivos deste projecto de dissertação, propomos a concepção de um novo instrumento para a realização de medidas *in-situ* de compostos metálicos hidrogenados, em atmosfera de H_2 , através da difração de raios-X em pó.

A construção de tal sistema terá sempre como foco permitir que quantifiquemos a concentração de hidrogénio durante os processos de carga e descarga. Vários requisitos devem ser respeitados *à priori*, antes de idealizarmos projecções de possíveis geometrias para uma solução final.

Este instrumento deve permitir a entrada e saída de gases, sendo capaz de suportar altas pressões, até 10 bar. A sua geometria deverá conter uma janela que garanta a possibilidade da entrada e saída de raios-X, segundo a geometria de Bragg-Brentano. A estanquidade será essencial para um bom funcionamento do sistema, e deve ser garantida em qualquer momento, quer para altas, quer para baixas pressões.

É fundamental compreender que este instrumento será integrado num sistema volumétrico, e que será necessário conectar a nossa câmara nesse mesmo sistema. Todo o desenvolvimento, desde a projecção até a sua execução, conjuga diversas áreas da engenharia e da física, que se converteram em desafiadoras etapas. Todas estas etapas de projecção, e todas as escolhas feitas ao longo do projecto foram condicionantes

para a geometria final da câmara.

O desenho final foi revisto e apreciado mediante a experiência do engenheiro mecânico responsável pela execução do projecto.

Todos os desenhos das peças apresentados no documento encontram-se com as medidas expressas em milímetros.

4.2 Adaptação do instrumento ao Difractómetro D8 ADVANCE

Desde logo que um dos objectivos da concepção desta câmara foi a sua integração no difractómetro D8 ADVANCE da *Bruker* que se encontra disponível na Plataforma Tecnológica TAIL - *Trace Analysis and Imaging Laboratory* - em operação no Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

Tal requisito impõe que sejam bem estudadas todas as suas funcionalidades e restrições, bem como a geometria pela qual se rege a difração de raios-X.

4.2.1 Geometria do difractómetro e considerações físicas

Este difractómetro faz uso da geometria de *Bragg-Brentano*, explicada anteriormente no Capítulo 3 - secção 3.1.1.1.

Uma pequena ilustração desta geometria encontra-se representada na figura 4.1, onde podemos observar onde é colocada a amostra, que fica fixa durante todo o processo de aquisição de dados. A fonte de raios-X e o detector giram por incrementos angulares à volta da amostra, mantendo-se sempre no mesmo circulo de focagem.

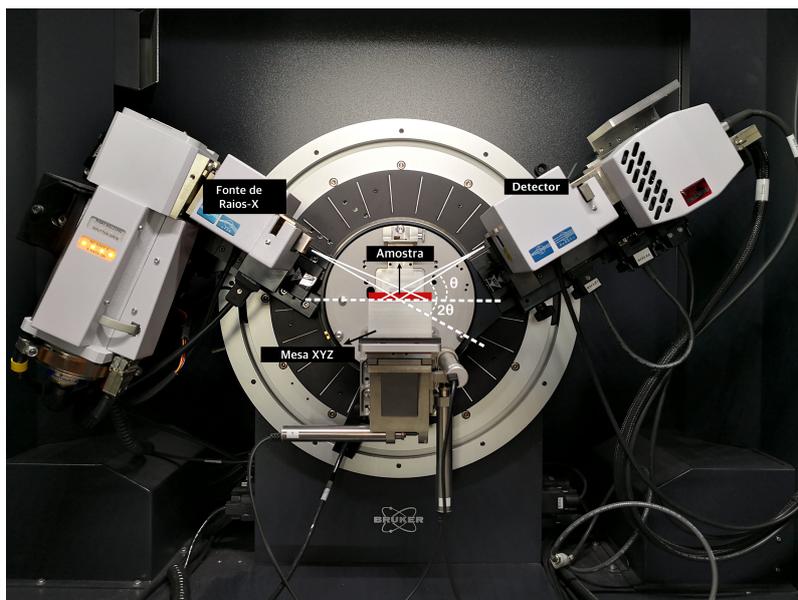


Figura 4.1: *Esquema representativo da geometria Bragg-Brentano no difractómetro D8 ADVANCE.*

O primeiro dimensionamento da câmara passou pelo cumprimento de certos requisitos definidos pela estrutura de posicionamento da amostra, integrada no difractómetro.

Esta estrutura - *Compact XYZ Stage* - encontra-se aparafusada no corpo do difractómetro e o seu posicionamento pode ser definido através do controlo dos eixos x , y e z através do *software DIFFRACplus ADJUST*, também concebido pela *Bruker*. O controlo dos três eixos permite um posicionamento exacto e preciso desta mesa *XYZ*, e consequentemente da amostra lá colocada.

Devido à sua grande versatilidade, a mesa *XYZ* permite a utilização de um vasto leque de amostras, permitindo o suporte de qualquer amostra de pó. Dada a grande utilização do equipamento da *Bruker* pelos investigadores do Departamento de Física e de outros departamentos da UC, e evitando constrangimentos de desmontar parte do equipamento, a fixação da câmara será realizada por meio desta mesa, sobre a qual está fixada uma estrutura de suporte de amostras - visível nas figuras 4.1 e 4.2, e em pormenor no desenho da figura 4.3.

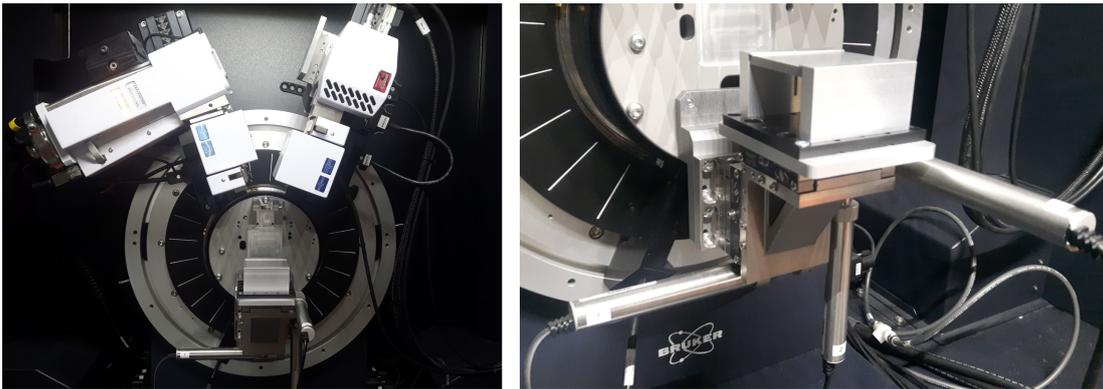


Figura 4.2: *Fotografias tiradas ao difractómetro D8 ADVANCE da Bruker com a estrutura Compact XYZ Stage montada.*

Tabela 4.1: *Especificações técnicas da Compact XYZ Stage. Dados obtidos em [50].*

X range	25 mm
Y range	25 mm
Z range	25 mm
Load capacity	1 kg
Max. sample dimensions	∅ 150 mm, height 79 mm

Em primeira instância, os primeiros requisitos passaram por um dimensionamento para a câmara na mesma ordem de medidas da mesa XYZ , isto é, 72 x 62 mm, e um peso máximo de 1 kg - peso máximo suportado pela mesa.

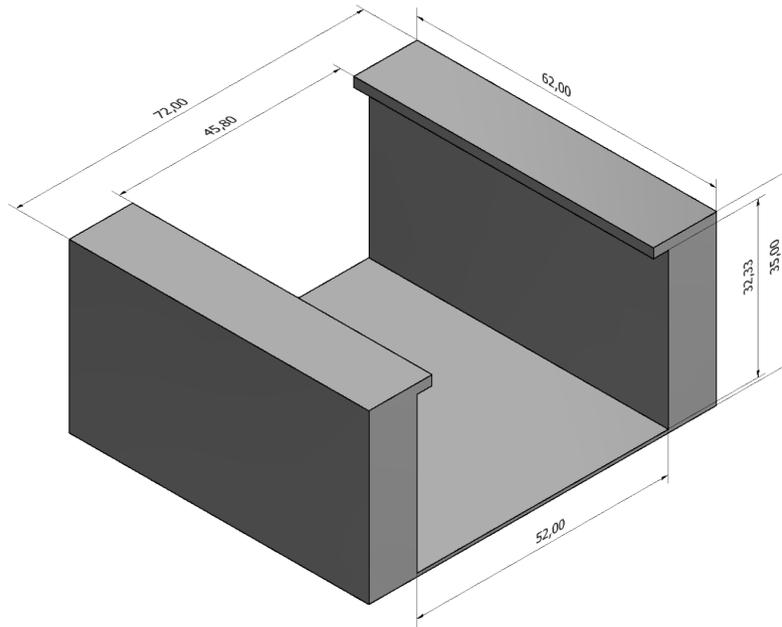


Figura 4.3: Ilustração e dimensões gerais da estrutura de suporte de amostras - Compact XYZ Stage.

Na geometria de *Bragg-Brentano* a convergência do feixe difractado seria perfeita se a própria amostra tivesse uma superfície curva seguindo a chamada circunferência de *Rowland* ou circunferência de focagem. No entanto, a convergência dos feixes difractados é conseguida pela tangência da amostra em relação a esta mesma circunferência (o vector de difração é sempre perpendicular à superfície da amostra, independentemente do ângulo de incidência).[51]

Uma vez que a janela da nossa câmara será constituída por um polímero, é inevitável que reflexões do feixe incidente e difractado possam acontecer. De modo a minimizar problemas adjacentes daí, é fundamental que a janela garanta a perpendicularidade do feixe de raios-X. Esta condição é conseguida com a adaptação de uma geometria perfeitamente circular, conseguindo assim uma diminuição de erros sistemáticos, como a ocorrência de alargamentos assimétricos e deslocamentos dos picos no difractograma.

O corpo da câmara ficou, de forma geral, definido geometricamente em termos globais, com a escolha de uma janela cilíndrica, e dimensões de base que fossem compatíveis com os 72 x 62 mm da mesa XYZ.

4.3 Escolha dos materiais

A escolha de materiais para a construção não só da câmara mas de todo o sistema, deve ter em atenção a compatibilidade desses materiais com o hidrogénio para as futuras pressões e temperaturas de trabalho.

O hidrogénio pode ter implicações diretas nas propriedades mecânicas de um material dada a alta difusibilidade dos seus átomos - discutida no capítulo 2, secção 2.3.2 - nas estruturas de muitos materiais. Tal dissolução poderá criar uma redução da ductilidade¹ desse mesmo material e, conseqüentemente, um aumento da probabilidade de fractura. Este efeito de degradação das propriedades mecânicas de um material é chamado, do inglês, de *hydrogen embrittlement* e é um factor importante na escolha dos materiais que irão constituir a câmara de difracção de raios-X.

A maioria dos materiais metálicos apresenta um certo grau de sensibilidade a esta propriedade, no entanto, existem alguns em que essa sensibilidade não é sentida, como é o caso do latão, alumínio e respectivas ligas. O aço inoxidável AISI 316 apresenta ser uma das ligas mais resistentes à fractura por hidrogénio e essa resistência tende a melhorar com o aumento da concentração de níquel. [52]

Fora a probabilidade de fractura no material, devemos ter sempre em conta que a câmara a ser construída irá conter uma atmosfera de hidrogénio que deverá ser bem quantificada, de forma a termos futuramente dados coerentes e precisos de absorções de gás por parte da amostra. Mais uma vez a baixa permeabilidade do metal ao hidrogénio deve ser garantida de forma a evitar perdas de hidrogénio com a sua difusão pela estrutura do metal. Por outro lado, a câmara deverá ser constituída por um material impermeável aos raios-X, convenientemente com uma alta densidade de forma a absorver as dispersões de radiação dentro da câmara.

Os patamares de pressão a serem usados futuramente para o nosso instrumento não haver exceder os 10/15 bar à temperatura ambiente. Nesta situação não haverá uma diferença significativa quanto à permeabilidade entre o alumínio e o aço que permita

¹Propriedade que dita o grau de deformação que um certo material suporta até o momento de sua fratura.

excluir um deles. [53]

Dentro desta linha de pensamento optou-se pelo aço austenítico AISI 316 (material usado em inúmeras aplicações no sector da energia como por exemplo em tanques de armazenamento de alta pressão) com uma densidade de 8 g/cm^3 , para a construção de todas as peças da câmara à excepção do corpo da mesma, que irá ser construída por uma liga de alumínio 6061 com densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$, principalmente devido à limitação de peso imposta pelo difractómetro.

Quanto ao material usado para o revestimento da janela sabemos pela literatura que os mais usados são o berílio e o Kapton®.

O primeiro é dos principais materiais usados na fabricação de janelas cilíndricas e em cúpula. O berílio é mecanicamente forte e relativamente transparente aos raios-X com uma densidade de $1,85 \text{ g/cm}^3$ e um coeficiente para a tensão de *stress* de 425 MPa a 20 °C, o que permitiria atingir pressões acima dos 15 bar.[29] No entanto este material não está ao alcance da maquinação para muitas oficinas devido à sua alta toxicidade, que apresenta ser a sua maior desvantagem.

Em alternativa ao berílio, é frequentemente usado industrialmente um polímero a que se dá o nome comercial de Kapton®. Este polímero apresenta características como transparência aos raios-X, baixa dispersão e uma resistência mecânica superior à de outros polímeros. [54] Comparativamente ao berílio, apresenta propriedades não tão boas com uma densidade de $1,42 \text{ g/cm}^3$ e um coeficiente para a tensão de *stress* de 231 MPa a 23 °C. [55] [56] Dentro do campo dos polímeros existem ainda mais dois materiais que são constantemente alvo de comparação. São eles o Lexan e o Mylar.

Perdiz [53] mostrou através da ferramenta de software Lawrence Berkeley National Laboratory, as transmissões de raios-X, com 8050 eV de energia, para estes polímeros para uma espessura de $400 \mu\text{m}$. Concluiu-se aqui que o Lexan apresentava a melhor transmissão com 77,28%, seguido do Kapton® com 71,68% e do Mylar com 69,85%.

Estudos realizados mostram também que com o aumento da espessura do polímero, a tensão de ruptura final é superior para o Kapton® comparativamente ao Lexan.

Este último embora apresente uma melhor transmissão, apresenta características mecânicas inferiores ao Kapton® , que para a mesma deformação aguenta tensões mais altas. Por estas razões e juntando o facto do Kapton® ser de fácil aquisição e de fácil manuseio operacional optou-se por este polímero para a constituição da janela da câmara.

A escolha do material dos anéis de vedação a serem utilizados foi também ela ponderada. O material será a borracha de fluorocarbono, mais conhecido por Viton, principalmente pela sua não inflamabilidade e por ter uma baixa permeabilidade aos gases, sendo compatível com o hidrogénio. A faixa de temperaturas de utilização destes anéis são de -20 °C a 200 °C com pressão limite de trabalho superiores a 100 bar. [57]

Quanto ao tubo flexível escolhido para a entrada de gás no sistema escolhemos como material o advanced poliamida pelas mesmas razões de compatibilidade com o H_2 . Para um diâmetro externo e interno de 6 mm e 4 mm, respectivamente, apresenta uma pressão limite de trabalho de aproximadamente 38 bar a 20 °C. [58]

4.4 Arquitectura da janela

À partida sabemos que a janela tem uma grande suscetibilidade a causar problemas futuros, com a contínua exposição a ambientes de vácuo e pressões elevadas, causando a conseqüente deformação do polímero. Este problema faz com que as janelas que Kapton® , dependendo da sua utilização, tenham um tempo de vida relativamente pequeno, sendo necessária a sua substituição.

Dentro desta linha de pensamento, se porventura a janela fosse concebida no corpo da câmara, a existência de um problema significaria a invalidação da utilização da câmara e conseqüentemente a sua total "desconstrução" para a substituição do polímero.

A solução para evitar este tipo de problemas partiria da construção de uma janela separada do corpo, permitindo desta forma, a preservação do corpo da câmara. A

nossa janela será então composta por duas placas de aço AISI 316, entre as quais se colocará o polímero. O aperto das placas com o mesmo, será feita por intermédio de o-rings que contornarão o perímetro de cada recorte da janela, e posteriormente apertadas recorrendo a parafusos que acompanham externamente o caminho dos o-rings. Dada a sua arquitectura, chamaremos a este conjunto de peças *Sandwich*, como se pode ver, mais à frente, no desenho final adaptado da figura 4.6.

Este solucionamento será vantajoso, na medida em que uma futura substituição da janela implicará apenas no desaparafusar da janela do corpo da câmara, na execução do procedimento de substituição do polímero, e no aparafusar novamente na câmara, sem que a integridade física e mecânica do resto do sistema seja posta em causa. A maquinação de uma segunda *Sandwich* também seria possível, se quiséssemos ter mais que uma janela disponível, ou a utilização de um diferente polímero ou material.

4.4.1 Janela principal

O desenho da janela da câmara foi elaborado sempre tendo em conta que quanto menor for a área de polímero usada, menores serão as tensões internas sentidas por ele e menores serão os problemas adjacentes dessas mesmas tensões.

Uma vez que futuras medidas com a câmara não passam por varrimentos de raios-X a ângulos baixos, optamos então pela divisão da janela em dois módulos, onde o raio de abertura vai dos 10 aos 80 graus em cada um deles.

A escolha de tal abertura, foi feita tendo em conta a literatura encontrada sobre a análise de difractogramas de ligas metálicas utilizadas para armazenamento de hidrogénio, onde averiguamos que na maioria dos varrimentos de raios-X, os primeiros picos de difração úteis começavam a aparecer entre os 10 e os 15 graus.

Desta forma, com a diminuição da área da janela minimizamos não só possíveis perdas de gás como também garantimos uma diminuição da deformação do polímero, conseguindo assim um aumento da sua eficiência e uma maior segurança para os demais utilizadores.

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

A figura 4.4 apresenta um esquema desta janela principal assim como o esquema de uma nova janela (janela de alinhamento) que será explicada na próxima secção.

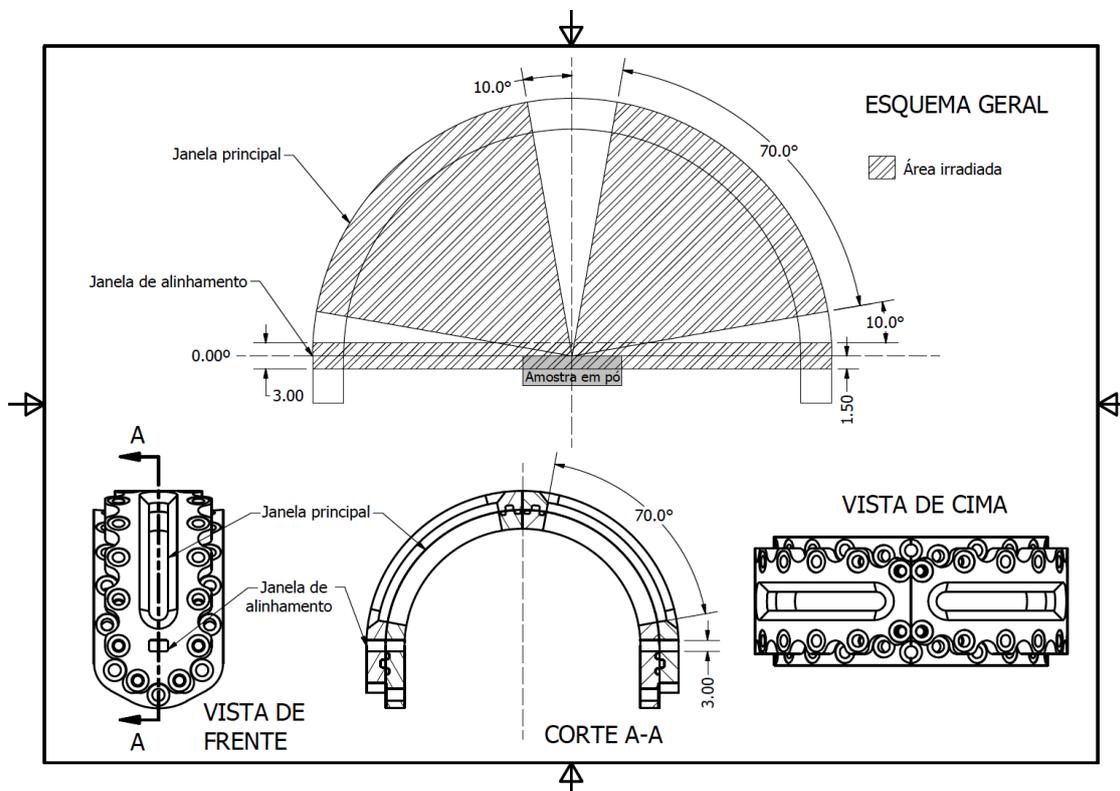


Figura 4.4: Esquema ilustrativo das dimensões das janelas que constituem a Sandwich da câmara. Vista frontal e de cima do desenho final da Sandwich.

4.4.2 Alinhamento do feixe e a necessidade de uma janela secundária

Dada as diferentes alturas de amostras a serem colocadas na mesa XYZ do difractómetro é imperativo a realização de um alinhamento do eixo dos zz antes de quaisquer medidas de difractometria. Este alinhamento deve assegurar que o feixe incidente coincida com a superfície de uma dada amostra, quando o goniómetro se encontra na posição $\theta = 0^\circ$. [59] O seu procedimento é relativamente simples, utilizando um método, chamado de método da sombra.

Um varrimento da intensidade do feixe com a variação de z resulta num gráfico da natureza do apresentado mais à frente na secção 4.8.1.1, nas figuras 4.25 a) e 4.25

b).

Conforme o motor do eixo dos zz inicia as sua contagens podemos observar no gráfico a formação de um patamar que indica que o feixe está a chegar por inteiro ao detector, e a que se dá o nome de feixe directo. Ao encontrar a amostra, inicia-se o corte do feixe primário e as contagens começam a diminuir. Desde aqui, até não obtermos qualquer sinal podemos observar uma rampa de descida.

A abcissa correspondente à meia altura dessa mesma rampa (metade da intensidade máxima do feixe primário) indica o valor exacto para o alinhamento do eixo dos zz .

Posta a natureza deste alinhamento, havia agora a necessidade da construção de uma segunda janela a zero graus, a que chamamos de janela de alinhamento. Visto que procuramos idealizar a menor janela possível, a realização de uma janela completa que tivesse um varrimento completo desde dos 0 aos 180 graus, ficou em segundo plano, sempre como alternativa caso a ideia principal não fosse exequível.

4.4.2.1 Dimensionamento da janela de alinhamento

No decorrer do planeamento da janela para o alinhamento, surgiu a dúvida entre a escolha de uma janela redonda ou rectangular. Sendo que numa janela rectangular a obtenção de sinal é maior, essencial para um bom gráfico de alinhamento, mas no entanto tem uma difícil maquinação de percurso (desde a superfície da câmara até ao seu centro), ao contrário de uma janela redonda.

Dentro da escolha de uma janela redonda, onde a perda de sinal é substancial e uma janela rectangular, de difícil maquinação, surgiu uma solução que vinha a tirar o melhor das duas escolhas. A janela seria rectangular, no entanto, o seu recorte seria apenas maquinado na *Sandwich*, enquanto que o percurso da superfície do corpo da câmara até ao seu centro poderia ser feito com um furo redondo.

Definiu-se que as dimensões da janela teriam uma largura de 5 mm e uma altura de 3 mm. Na nossa câmara, e para efeitos de alinhamento, isto significa que o motor do eixo dos zz , tem um curso máximo de 1,5 mm no sentido positivo do eixo e de 1,5 mm no sentido negativo - figura 4.4. Já o comprimento da largura da janela foi

definido, dentro das medidas possíveis, de modo a obtermos a maior intensidade de feixe de raios-X para o processo de alinhamento.

4.4.3 Evolução do desenho

Vários desenhos foram realizados até chegarmos à solução adoptada. Um dos problemas de mais difícil resolução foi a arquitectura da janela de alinhamento, visto que o espaço entre ela e a janela principal para a colocação de qualquer tipo de anel de vedação era relativamente pequeno - cerca de 7 mm (chamaremos a esta pequena área de área crítica).

Num primeiro esboço - figura 4.5 a) - criou-se um pescoço especial para a janela de alinhamento. Esta solução permitia que os anéis de vedação da janela de alinhamento fossem colocados na sua tampa e ficassem independentes da *Sandwich*, o que traria mais espaço para a nossa área crítica.

O problema aqui encontrado foi a falta de espaço para um curso de parafusos que contornasse os anéis de vedação da janela principal. Tal facto, colocaria em causa o aperto do polímero entre as duas placas de aço, e consequentemente um possível sítio de fuga de gás na nossa câmara.

Outra das soluções foi a inclusão da janela de alinhamento na *Sandwich* - figura 4.5 b). Nesta geometria, as placas de aço da *Sandwich* tinham um perfil completamente circular, que se estendiam o suficiente para a inclusão de todos os o-rings que fossem necessários e cursos de parafusos. No entanto devido à geometria circular das placas de aço, a sua montagem teria que ser realizada através de um deslize transversal entre elas. Este deslizar poderia colocar em causa a posição certa dos o-rings nas respectivas caixas, e mais uma vez por em causa o aperto do polímero entre as duas placas de aço.

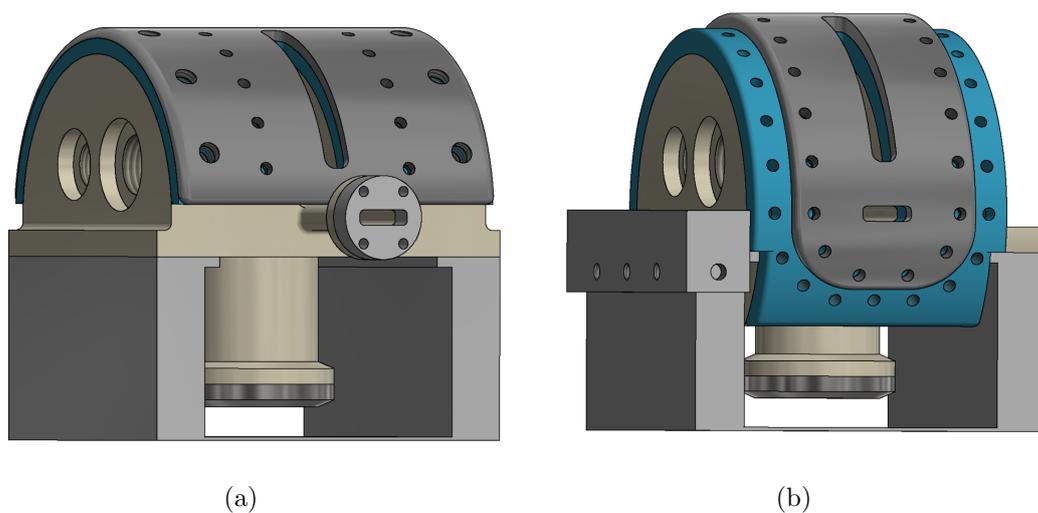


Figura 4.5: Primeiros esboços criados para uma possível arquitectura da janela de alinhamento.

A execução do esboço final da janela foi um aspecto de difícil resolução. No entanto, cada erro foi necessário e essencial para compreender as limitações da câmara, e com elas, encontrar as melhores soluções a serem aplicadas.

4.4.4 Janela final

Após inúmeras tentativas de chegar a um desenho ideal, solucionamos uma geometria que nos pareceu simples e eficaz. Esta solução consiste numa geometria circular das placas de aço até ao 0 graus, a partir do qual apresenta um corte recto para baixo. A inclusão da janela de alinhamento na *Sandwich* significa que esta janela secundária se encontra na fronteira entre a curvatura e a face plana da peça. Este facto não deverá ser um problema dadas as pequenas dimensões da mesma.

Na figura 4.6 temos uma representação de como ficará a montagem final da janela. A espessura de ambas as peças é de 5 mm o que contabiliza um total de 10 mm para a espessura da *Sandwich*.

É importante frisar que a contínua exposição do polímero a baixas e altas pressões provocará um inchaço e um encolhimento do mesmo. Posto isto, as arestas que

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

delineiam o perímetro do recorte das janelas principais e de alinhamento (na face interna da peça 1 e na face externa da peça 2, identificadas na figura 4.6) foram premeditadamente arredondadas de forma a reduzir a tensão do polímero nesses cantos e tentar prevenir a sua rotura.

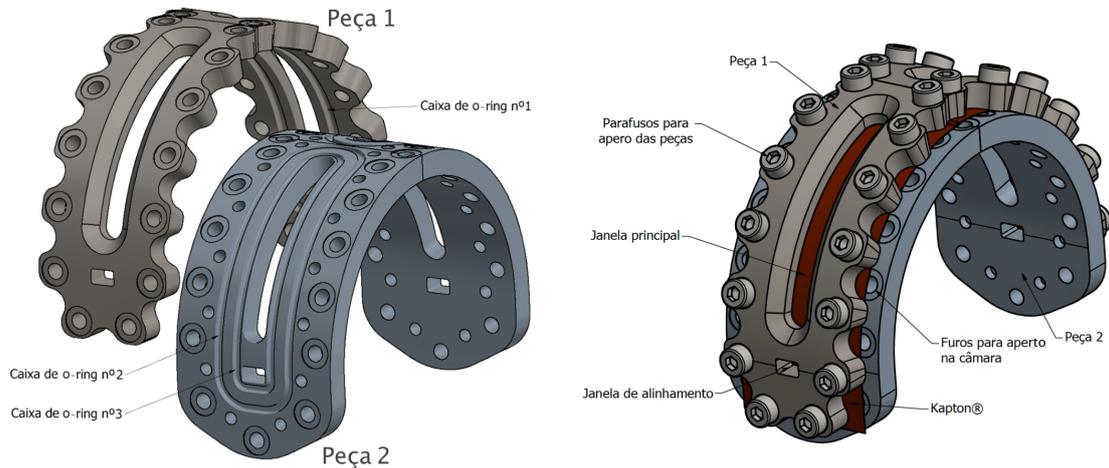


Figura 4.6: Representação das duas peças que compõem a *Sandwich* e a sua montagem já com o polímero.

A primeira peça - peça exterior da *Sandwich* - apresenta um raio interno e externo de 36,06 mm e 41,06 mm, respectivamente. Na face interior desta peça encontra-se uma caixa para um anel de vedação.

No bordo exterior da peça 1, entre os parafusos vizinhos, foram recortados espaços circulares por onde passarão os parafusos de aperto da *Sandwich* ao corpo da câmara, o que permite aproximar o percurso de parafusos da segunda peça com os anéis de vedação - figura 4.6 e 4.7. A diminuição da distância entre os parafusos deve uniformizar o esmagamento dos o-rings e consolidar um melhor aperto entre as peças, realizado por 28 parafusos $M3 \times 8-8N$.

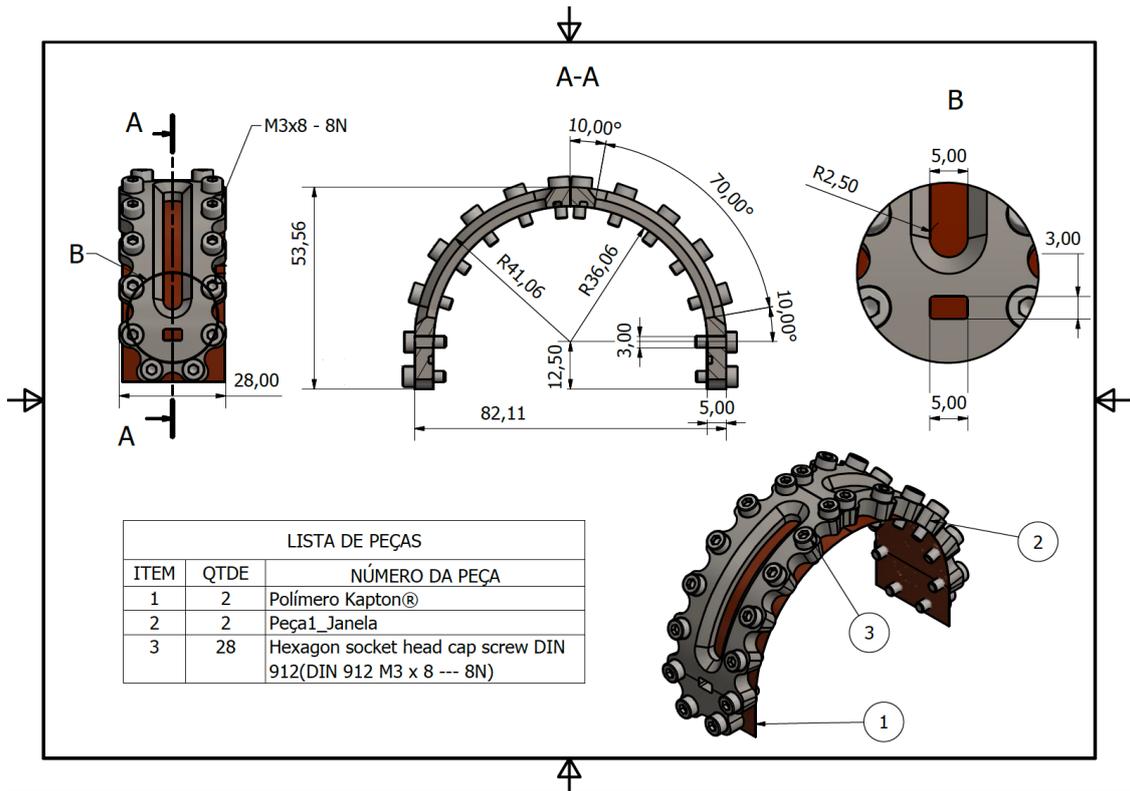


Figura 4.7: Desenho técnico da peça 1 e respectivas dimensões.

A segunda peça - peça interior da *Sandwich* - encontra-se representada na figura 4.8 e tem diâmetros interno e externo de 31,00 mm e 36,00 mm, respectivamente. Esta peça é fixada ao corpo da câmara por 28 parafusos $M3 \times 10-10N$. Podemos observar também pela imagem a localização dos dois anéis de vedação que se encontram na face exterior da peça. O desenho foi realizado de forma a que o o-ring da primeira peça encaixe entre os dois o-rings da segunda peça.

Esta geometria que acabou por delinear a dimensão das caixas dos anéis de vedação foi pensada de forma a impedir ao máximo a ondulação do polímero e o seu deslizamento por entre as peças da *Sandwich*.

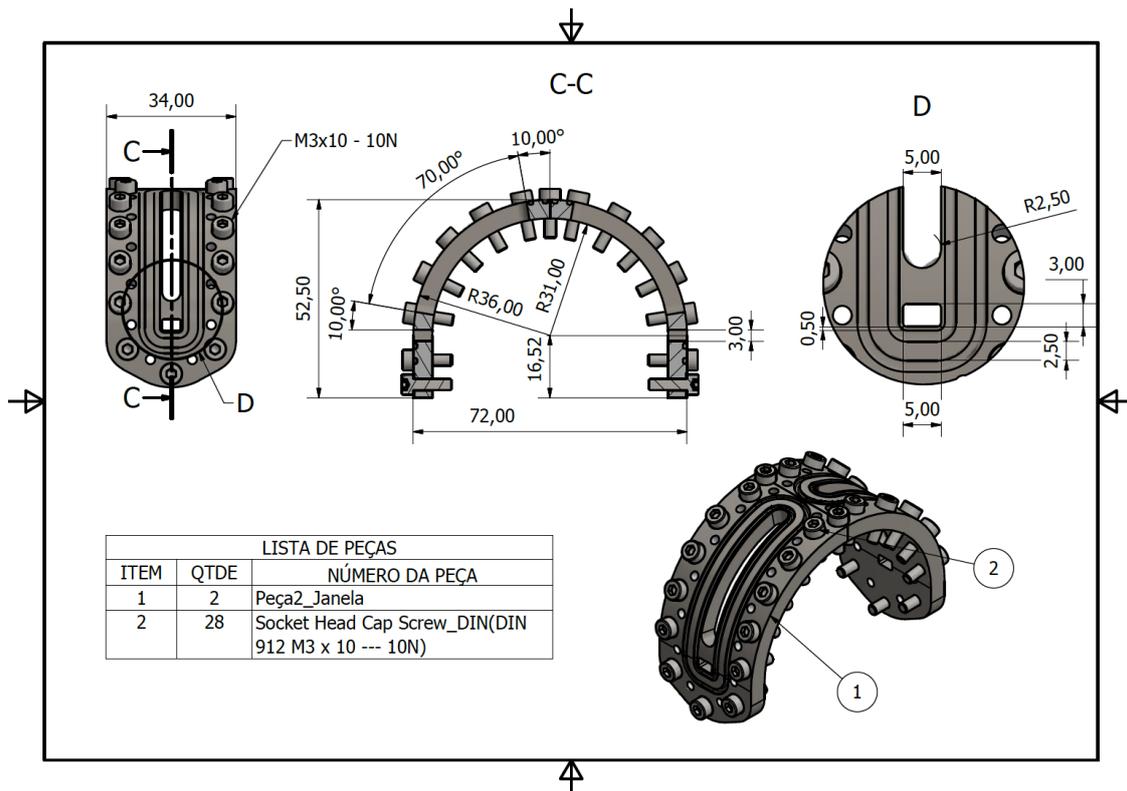


Figura 4.8: Desenho técnico da peça 2 e respectivas dimensões.

Caso se verifique, nos futuros testes de estanquidade, alguma fuga de gás persistente com origem na janela, a solução passará por colar ambas as superfícies do polímero às superfícies das placas de metal, recorrendo a uma cola apropriada de baixa pressão de vapor.

4.4.4.1 Dimensionamento das caixas de o-rings

Todo o cuidado existente sobre os anéis de vedação na janela deve-se ao facto de estes virem a ser utilizados em superfícies curvas, o que complica a sua uniformidade e a eficiência da sua vedação. Sabemos que os o-rings são elementos de vedação de ação dupla. Esse efeito é bem visível na figura 4.9 a), onde a primeira ação começa com o aperto inicial que confere ao o-ring a sua capacidade inicial de vedação. Depois disto, para uma pressão superior a zero, essas forças são sobrepostas à pressão do sistema para criar a força de vedação do mesmo (que será proporcional ao aumento da pressão do sistema).

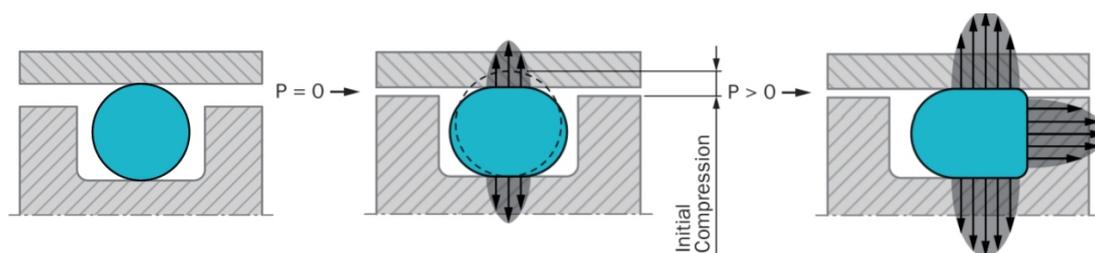


Figura 4.9: Ilustração de um anel de vedação numa caixa de o-ring e das forças sobre ele exercidas para uma pressão igual e superior a zero. Figura adaptada de [57].

As dimensões das caixas de o-rings foram condicionadas pelo espaço disponível nas partes que constituem a janela. Desta forma, a escolha do tamanho dos anéis de vedação foi uma tarefa que se sucedeu ao dimensionamento e criação das respectivas caixas. O valor recomendado para a compressão de modo a obter uma vedação eficaz é de cerca de 30% da secção transversal da caixa de o-ring. [57] No entanto, o objectivo principal da construção desta *Sandwich* é conseguir prender da forma mais estável possível o polímero, o que implica numa compressão superior à recomendada e definida pelos fabricantes. O o-ring deverá ficar à justa dentro da sua respectiva caixa sem a possibilidade de movimentação da sua parte.

Os cálculos para a escolha dos anéis de vedação foram feitos tendo em conta o dimensionamento realizado para as respectivas caixas e os anéis disponíveis no catálogo do fornecedor. Posta a nomenclatura utilizada pelos fornecedores, as medidas para os perímetros das caixas dos o-rings foram transformadas em diâmetros.

Tabela 4.2: Dimensões das caixas dos o-rings, dos anéis de vedação e da sua compressão teórica nas respectivas caixas. O diâmetro, largura e altura estão representados por d , l e h , respectivamente.

	Dimensões da caixa			O-ring utilizado		Compressão
	d (mm)	l (mm)	h (mm)	d (mm)	h (mm)	(%)
O-ring nº1	41,87	2,00	1,20	40,00	2,00	66,67
O-ring nº2	45,58	1,50	1,00	44,00	1,50	33,33
O-ring nº3	37,57	1,50	1,00	38,00	1,50	33,33

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

Podemos concluir que a compressão adquirida pelos o-rings está na ordem dos 67 % para a peça de cima da *Sandwich*, e de aproximadamente 33 % para a peça de baixo, o que deverá ser suficiente para garantir um esmagamento compacto por parte dos anéis de vedação. A geometria triangular criada para o posicionamento dos anéis de vedação - figura 4.10 - deverá garantir uma maior eficácia no impedimento de deslizamento do polímero.

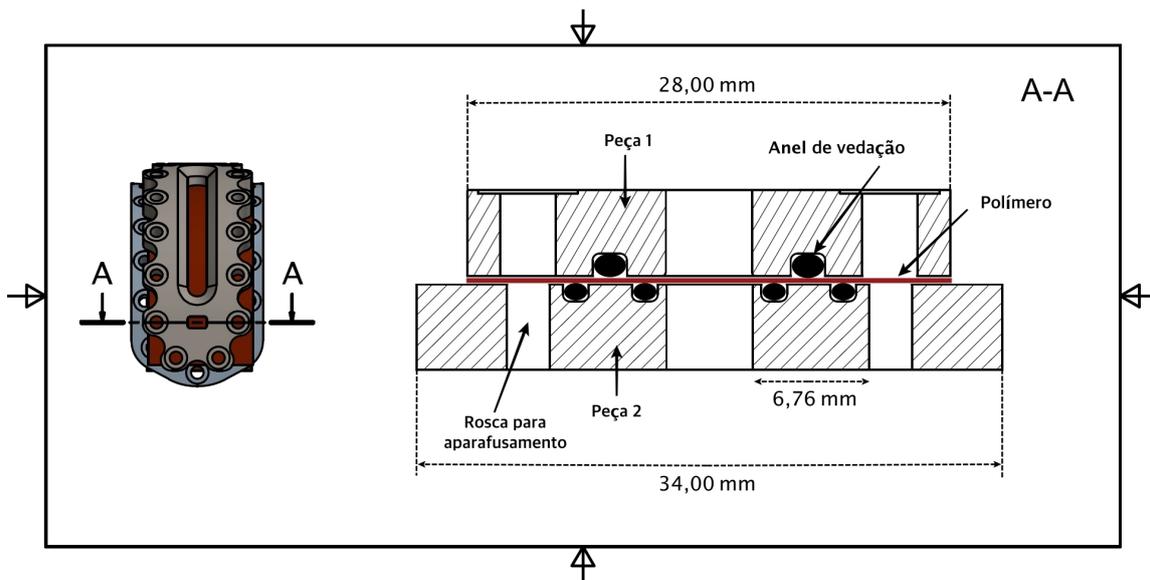


Figura 4.10: Corte transversal da vista frontal da *Sandwich*. Adaptação do corte num esquema representativo da montagem dos anéis de vedação.

4.5 Corpo da câmara

Depois de vários testes e esboços realizados, chegamos a uma geometria para o corpo da câmara que será composta por:

1. Corpo da câmara;
2. Pescoço;
3. Rosca de aperto;
4. Lâmina.

Dada a restrição de peso imposta pela mesa *XYZ*, a construção do corpo da câmara

também em aço AISI 316 ultrapassaria o valor para o peso máximo definido. Desta forma, o material escolhido para a execução foi o alumínio 6061, conseguindo uma diminuição do peso total do corpo em cerca de 33,77 %.

Tal como representado na figura 4.11 a face circular da câmara apresenta a cavidade para um anel de vedação e um percurso de 28 parafusos $M3 \times 10-10N$ que acompanha o perímetro dessa caixa, que permitirá o apertar da *Sandwich* na câmara. A caixa para o anel de vedação terá dimensões para o perímetro de 115,96 mm o que corresponde a um diâmetro de 36,91 mm; e uma altura e largura de 2,20 e 3,50 mm, respectivamente. O anel utilizado será de 32,93 x 3,00 mm (diâmetro x altura), o que implica numa compressão de 36,36 %, concordante com os valores para uma boa vedação.

Lateralmente, nas faces do corpo da câmara, existem no total quatro furos que permitirão a entrada e a saída de gases e/ou a montagem de outro tipo de equipamento ou sensores. Cada face lateral contém uma ligação de 1/4" (6,35 mm) e outra mais pequena de 1/8" (3,175 mm) com roscas fêmeas *ISO Parallel Thread - Straight Shoulder*.

A ligação ao sistema volumétrico dar-se-á por uma das entrada de 1/4" através de conectores que serão especificados no Capítulo 5. Os restantes ficarão em primeira instância tapados. Exteriormente, para além destas ligações, a câmara possui um trilho que permitirá encaixar a mesma na mesa *XYZ* do difractómetro.

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

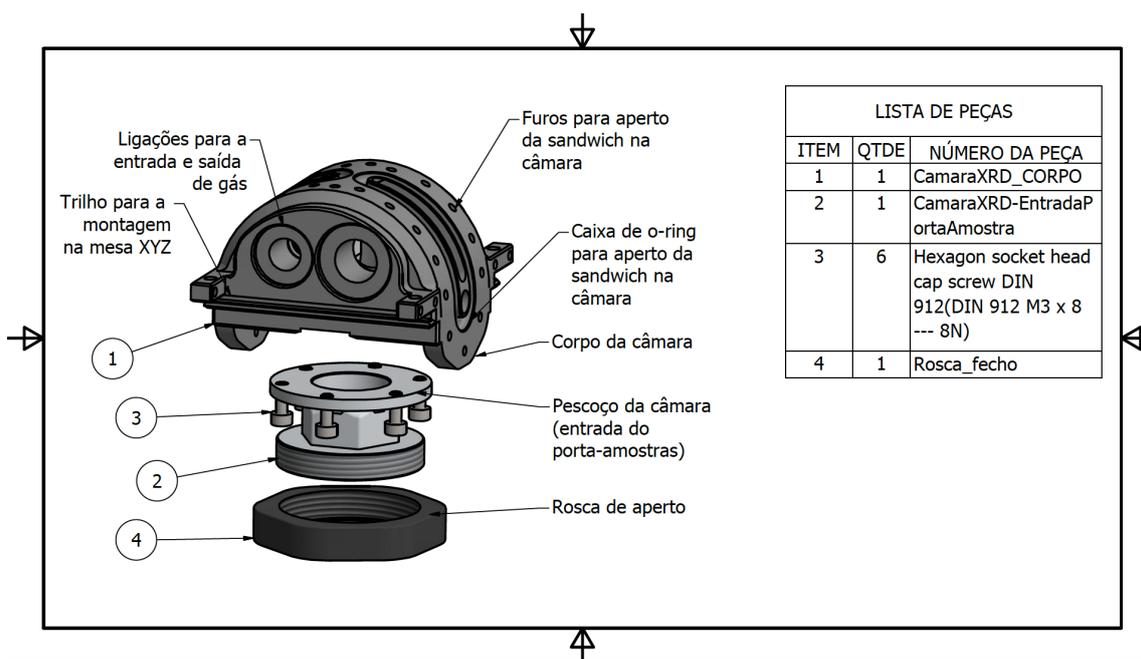


Figura 4.11: Esquema representativo do corpo da câmara com vista explodida.

Um dos requisitos propostos pelos responsáveis da oficina do LIP foi a construção da peça pela qual se realiza a entrada do porta-amostra (pescoço) independente do corpo da câmara, facilitando assim a maquinação de ambas as peças. A imagem 4.12 mostra mais uma vez a câmara e o referido pescoço. O aperto destas peças será feito recorrendo a um anel de vedação e seis parafusos $M3 \times 8-8N$.

Quanto ao fecho da câmara, a primeira ideia passou pela utilização de um *clamp* permitindo de forma fácil a estanquidade da câmara. No entanto, mesmo utilizando, dentro dos modelos *standard*, o menor tamanho encontrado no mercado, o espaço existente para algum tipo de aperto não era compatível com as dimensões do *clamp*. Esta ideia foi abandonada e criado um novo sistema de fecho para a câmara, que como referenciado anteriormente, vai ser feito por uma rosca.

O aperto final da rosca que veda a câmara deverá ser feito fazendo uso de uma chave de boca *standard* 23 mm na face hexagonal do pescoço e uma outra com tamanho de 46 mm no hexagonal da rosca.

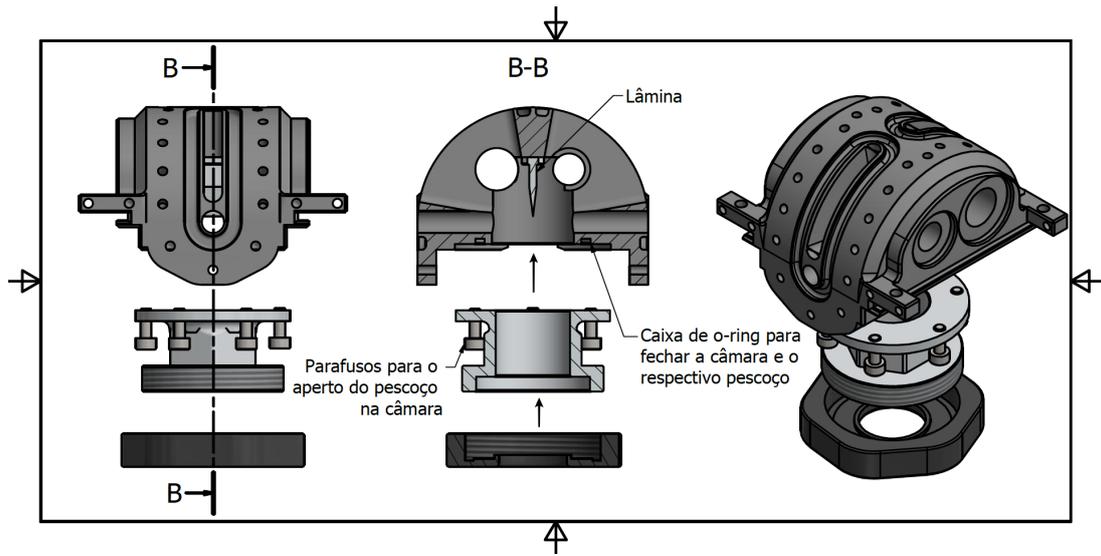


Figura 4.12: Esquema representativo do corpo da câmara com vista explodida e um corte transversal dessa mesma vista.

Algumas das dimensões gerais do corpo da câmara encontram-se representadas na figura 4.13.

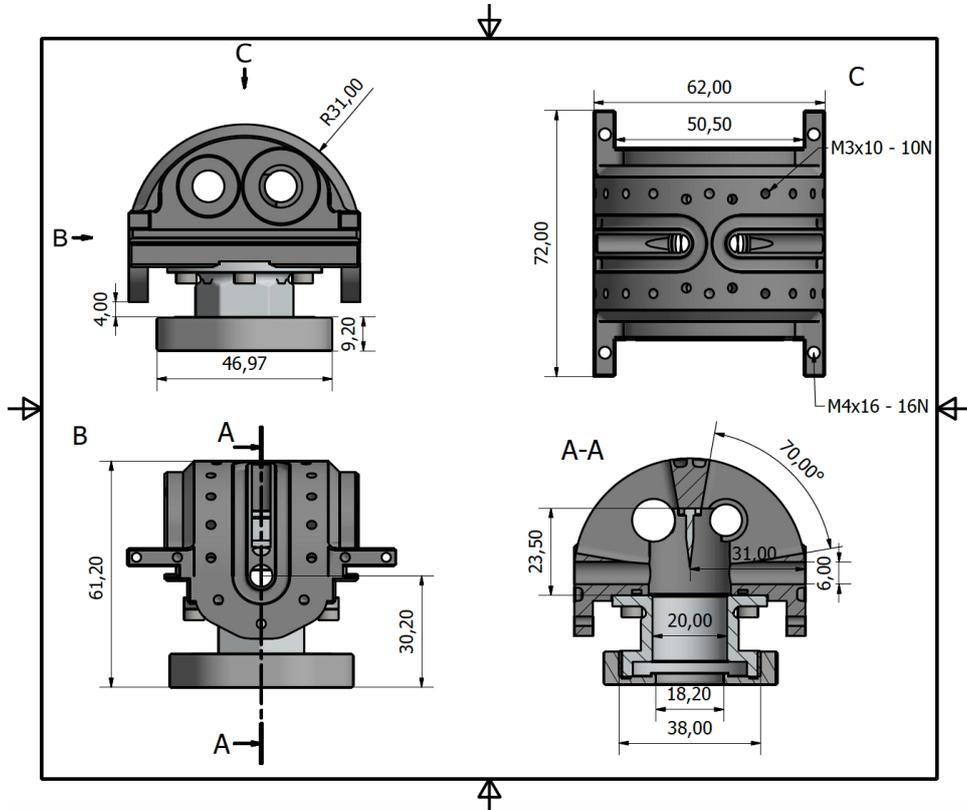


Figura 4.13: Desenho técnico do corpo da câmara e respectivas dimensões gerais.

4.5.1 Construção de uma lâmina (*Knife*) para a diminuição do fundo de radiação

A ideia da construção de uma lâmina ocorreu na eventualidade de termos uma dispersão acentuada de raios-X dentro da nossa câmara. Tal ocorrência deve ser evitada ao máximo, pelo que a colocação de uma lâmina no centro da câmara servirá de obstáculo à dispersão dos raios-X pelo ar e perdas internas. O seu principal objectivo será então bloquear tudo o que são dispersões de radiação, e com isso, conseguir uma diminuição do fundo obtido aquando da execução dos difractogramas.

A lâmina, de modo a não bloquear o feixe necessário para o alinhamento da câmara, encontrar-se-á a 1,5 mm acima da superfície da amostra a analisar (ficará alinhada com a extremidade superior da janela de alinhamento). O facto da proximidade mínima entre a lâmina e a superfície da amostra ser de 1,5 mm, deixou de parte a opção de uma lâmina regulável, (regulação da distância entre ela mesma e a superfície da amostra) visto que a diminuição desta distância não seria possível e um aumento não traria consigo nenhuma vantagem. Optou-se por um posicionamento fixo da lâmina na extremidade superior da câmara, que será feito com recurso a dois parafusos $M3 \times 8-8N$, conseguindo que a lâmina fique centrada no interior da câmara.

A sua geometria consistirá numa lâmina metálica fina, com 2 mm de espessura e um comprimento de 16 mm. O material escolhido foi o aço AISI 316, devido à sua grande densidade, o que permitirá uma maior absorção da radiação.

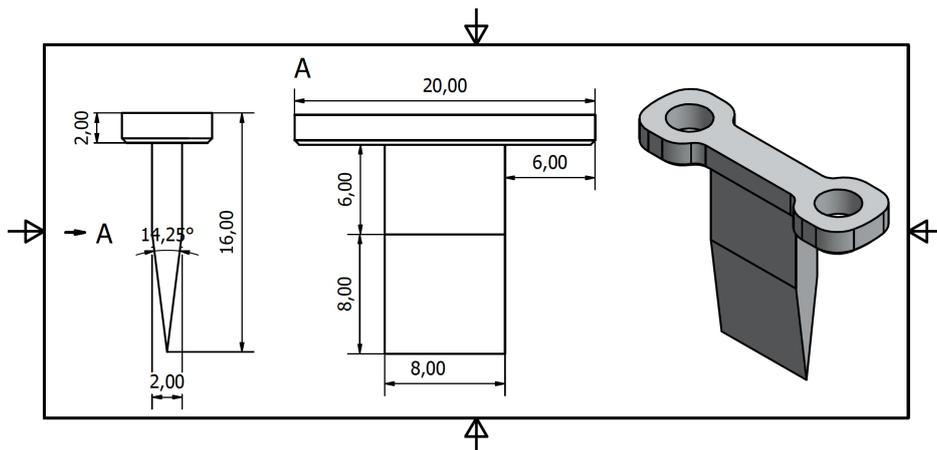


Figura 4.14: *Desenho técnico da lâmina e respectivas dimensões.*

4.6 Porta-amostras

O porta-amostras foi pensado sempre tendo presente que o processo de colocação da amostra dentro da câmara possa ser feito com recurso a uma câmara de luvas, com atmosfera controlada, em funcionamento na plataforma TAIL.² Devido à dificuldade operacional com as luvas fornecidas pelo equipamento, o porta-amostra deverá apresentar uma arquitectura simples e de fácil manuseamento ao mesmo tempo que garante que a superfície da amostra esteja perfeitamente alinhada com a janela de alinhamento (0 graus).

A geometria do porta-amostras permite que a superfície da amostra em pó esteja exactamente alinhada com os zero graus da janela de alinhamento. A cavidade onde será inserida a amostra em pó apresenta um diâmetro e uma profundidade de 18 mm e 0,7 mm, respectivamente, o que representa um volume de amostra de 178,128 mm³. Tratando-se de uma amostra com uma altura superior a 0,7 mm (por exemplo amostras em pó compactado) ajusta-se o curso do eixo dos zz da mesa XYZ .

Na figura 4.15 podemos observar uma cavidade rectangular criada no interior do porta-amostras. Esta ranhura apresenta dimensões 10,20 x 3 mm e permitirá a colocação da câmara num sistema de suporte, que será explicado mais à frente. O

²Equipamento da Plas Labs com referência 800-866-7527.

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

interior do porta-amostras é oco de modo a retirar peso ao sistema final.

Na parte inferior do mesmo foi criada uma ranhura que permite um encosto seguro do porta-amostras com a rosca de aperto. Este aperto permitirá manter a câmara fechada e estanque, e será conseguido com o esmagamento do o-ring colocado no porta-amostras contra o pescoço do corpo da câmara.

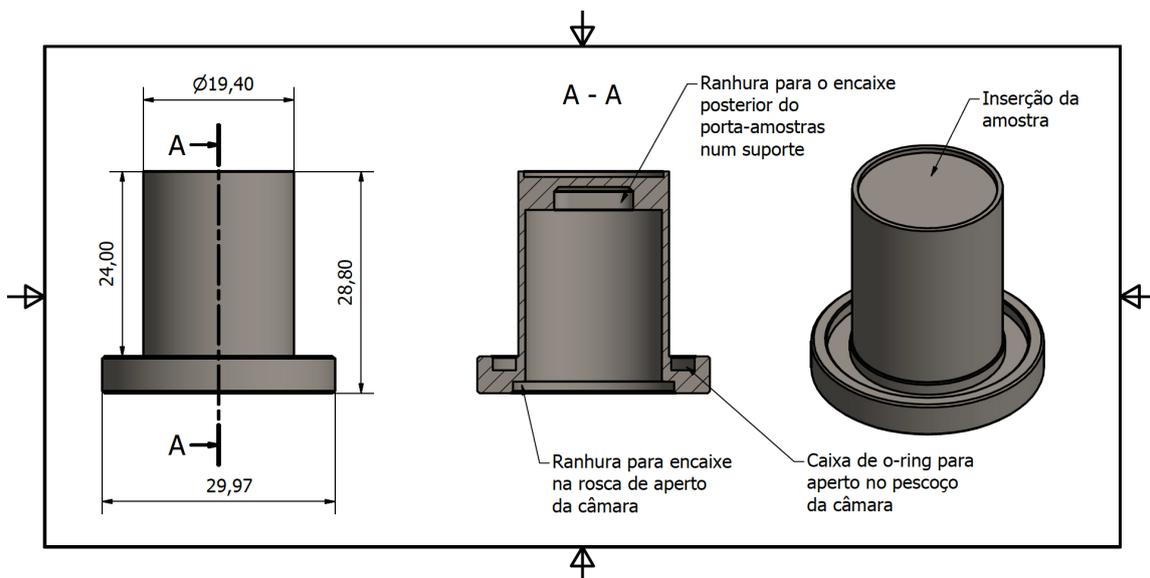


Figura 4.15: *Desenho técnico do porta-amostras e respectivas dimensões gerais.*

4.6.1 Porta-amostras regulável

A ideia de criar um porta-amostras regulável advém da existência de amostras depositadas em substratos que contêm alturas variadas. Muitas amostras são mantidas em substratos com uma altura tal que se torna inacessível realizar um alinhamento do difractómetro. Havendo substratos com alturas superiores à altura da janela, a superfície da amostra ficaria desalinhada com o eixo de alinhamento devido à limitação de curso do eixo dos zz . Na eventualidade de querer ser estudada uma destas amostras, pensou-se numa solução com um outro porta-amostras que tivesse uma posição de topo da amostra regulável.

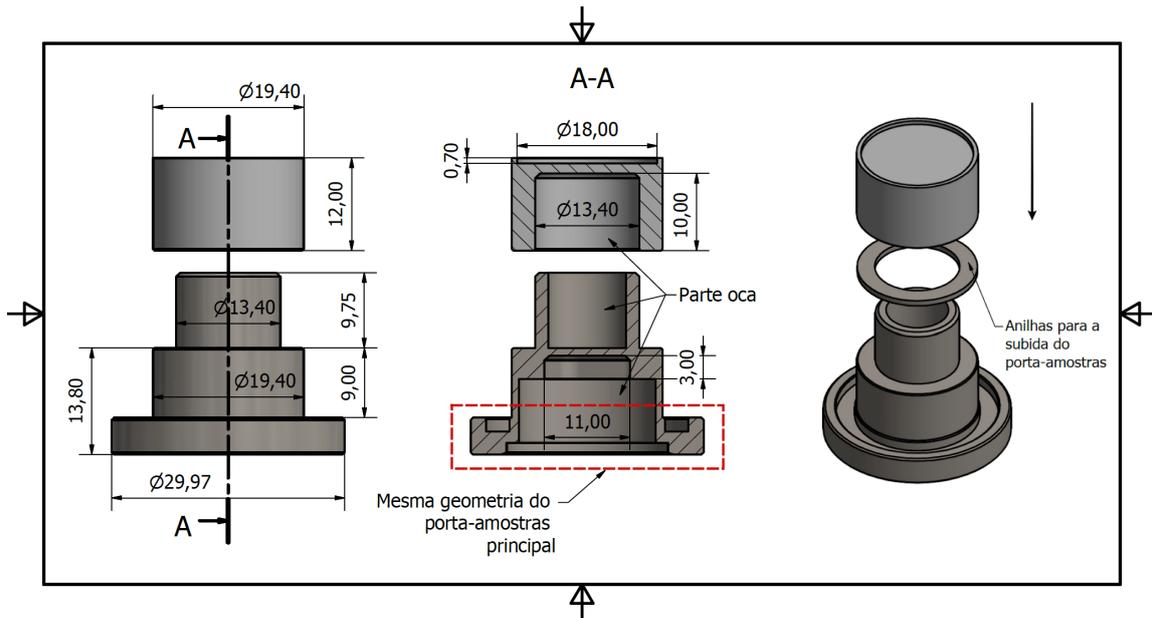


Figura 4.16: *Desenho técnico do porta-amostras regulável e respectivas dimensões gerais.*

Este porta-amostras encontra-se representado na figura 4.16 e será composto por três módulos: o porta-amostras base, as anilhas, e uma tampa. A sua altura base total (porta-amostras base + tampa) é de 25,8 mm, isto é, 3 mm abaixo da linha dos zero graus. No entanto foram criadas anilhas que permitem a subida do mesmo, de acordo com a altura do substrato a ser utilizado.

Estas anilhas apresentam raios interno e externo de 13,60 e 19,20 mm, respectivamente, sendo que, sete anilhas de diferentes espessuras foram criadas: três anilhas de 1 mm, duas de 0,75 mm e duas de 0,5 mm. O porta-amostras base no seu interior admite pormenores de geometria idêntica aos descritos no porta-amostras principal.

4.7 Produto final

Finalmente, representamos na figura 4.17, a representação da câmara final como um corte que permite observar detalhadamente o seu interior.

A montagem apresenta dimensões gerais de comprimento, largura e altura de 88,00 x 72,00 x 75,00 mm, respectivamente.

O volume morto total da câmara é de 19,64 cm³, e o seu peso total é de 646 g

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

utilizando o porta-amostras principal, o que nos deixa uma margem para acoplar nas entradas laterais da câmara conectores para a entrada e saída de gás.

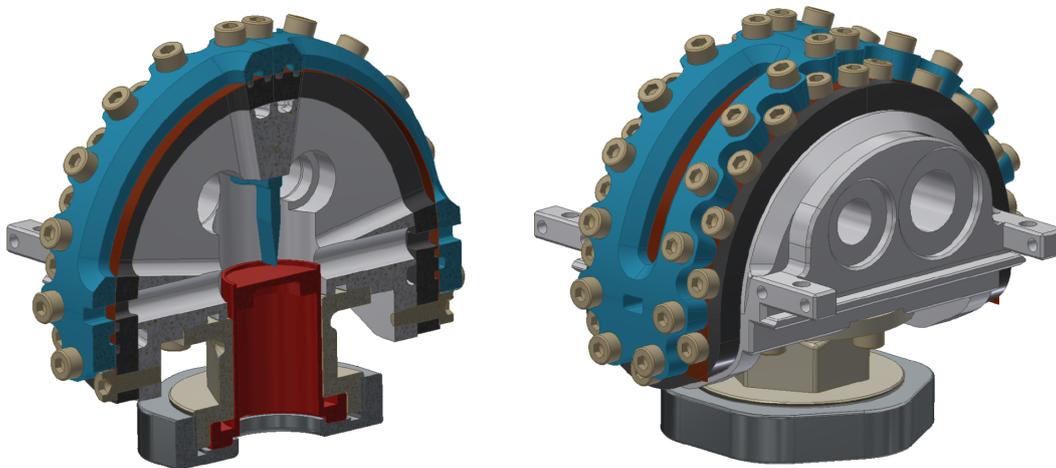


Figura 4.17: *Representação em corte e completa da câmara final.*

Na figura 4.18 podemos observar com detalhe um corte transversal e longitudinal da câmara e com pormenor o desenho da montagem final entre a lâmina, o porta-amostras e a janela de alinhamento.

É de frisar que amostras como hidretos metálicos ao absorverem hidrogénio tendem a expandir a sua rede cristalina, chegando a volumes entre 20 a 30% superiores ao volume inicial da amostra. [40] Este facto não deverá ser condicionante na geometria realizada, uma vez que temos 1,5 mm de intervalo entre a superfície da amostra no porta-amostras principal e a extremidade da lâmina. Será necessário, no entanto, proceder a um alinhamento depois de cada variação de concentração de hidrogénio na amostra.

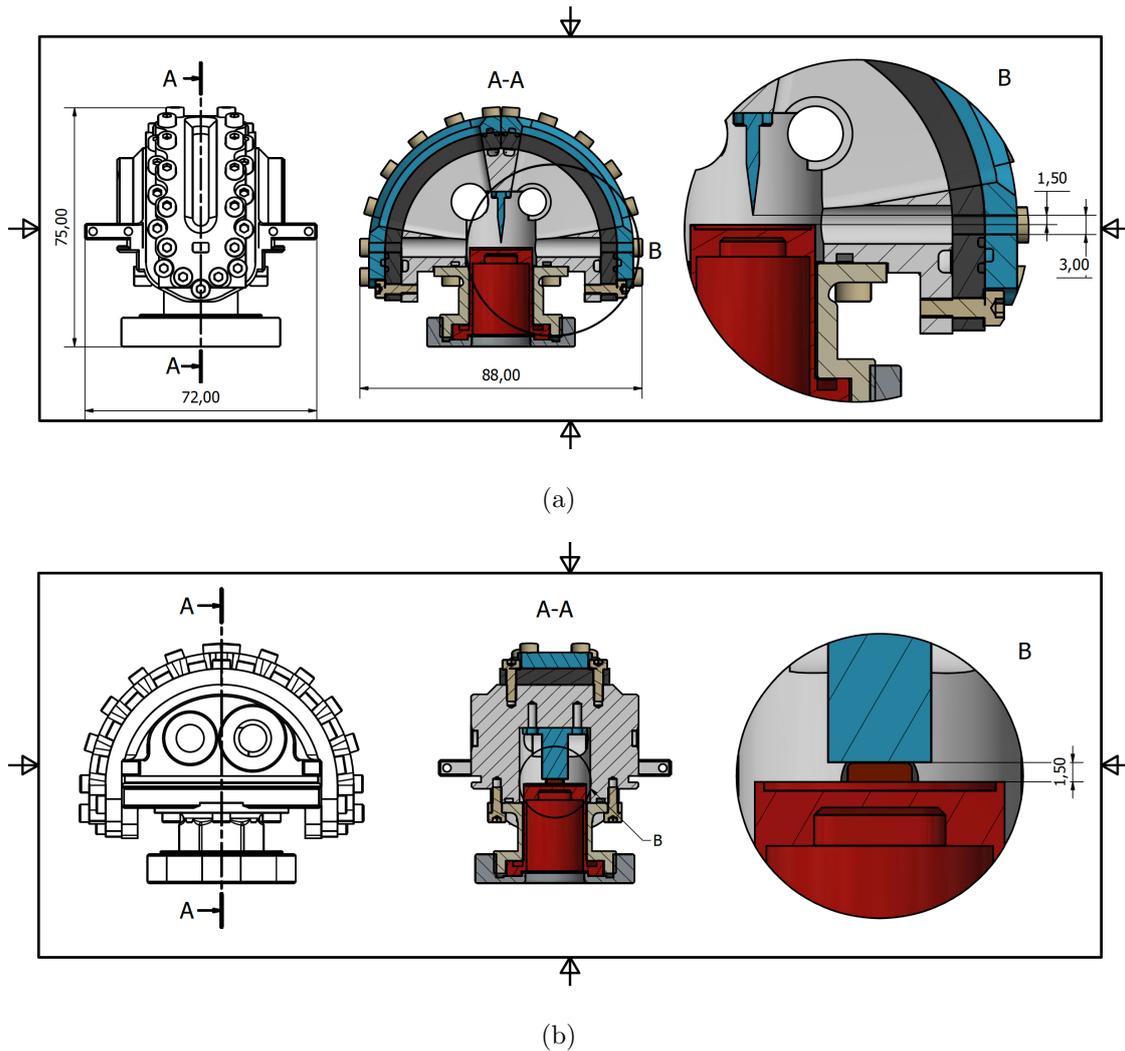


Figura 4.18: a) e b) Cortes longitudinal e transversal da montagem completa da câmara de difração de raios-X, respectivamente.

4.7.1 Acessórios

4.7.1.1 Construção de um suporte para a montagem da amostra em pó

Dada a geometria circular da câmara existe a necessidade de construir um acessório que permita o seu suporte de forma segura e estável quando esta não se encontra montada no difractor e, também para manipulações tal como a montagem e desmontagem do porta-amostras.

O facto de muitas amostras virem a ser montadas na câmara de luvas foi uma das

4. Desenvolvimento e concepção do Instrumento

razão para o desenvolvimento de um sistema que facilite a montagem da amostra e o respectivo fecho da câmara. Fora os testes de difractometria, os teste futuramente realizados com amostras em pó no laboratório, deverão ser feitos através deste acessório que garante a verticalidade da câmara assim como a segurança do posicionamento do pó na cavidade do porta-amostras.

Esta peça é constituída por uma base com dimensões de 100 x 100 mm e um encaixe que foi desenhado para encaixar especificamente nos porta-amostras. Este último, graças à sua geometria rectangular permite que, uma vez encaixado o porta-amostras, a rotação da câmara seja evitada, garantindo assim, a sua estabilidade.

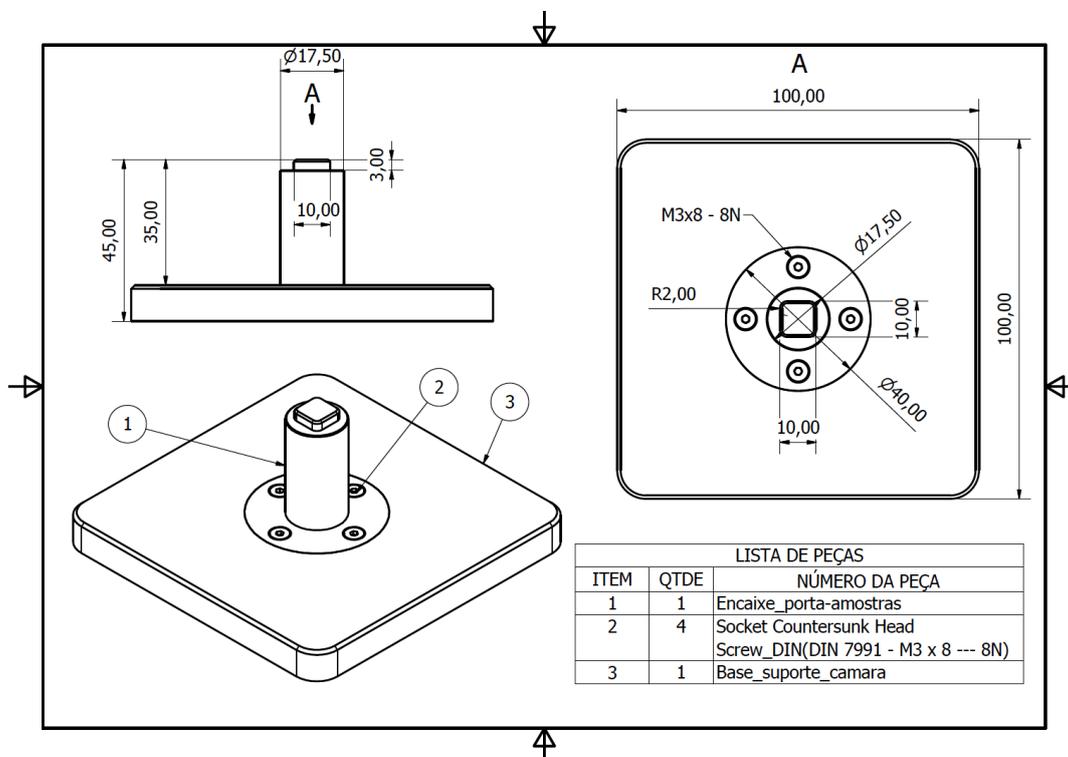


Figura 4.19: *Desenho técnico do suporte para a câmara e respectivas dimensões.*

A colocação da amostra na câmara será realizada, tal como demonstrado na figura 4.20, segundo o seguinte procedimento:

1. Inserir a rosca de aperto;
2. Encaixar o porta amostras no suporte;
3. Inserir a câmara;

4. Fazer o aperto da rosca na câmara,

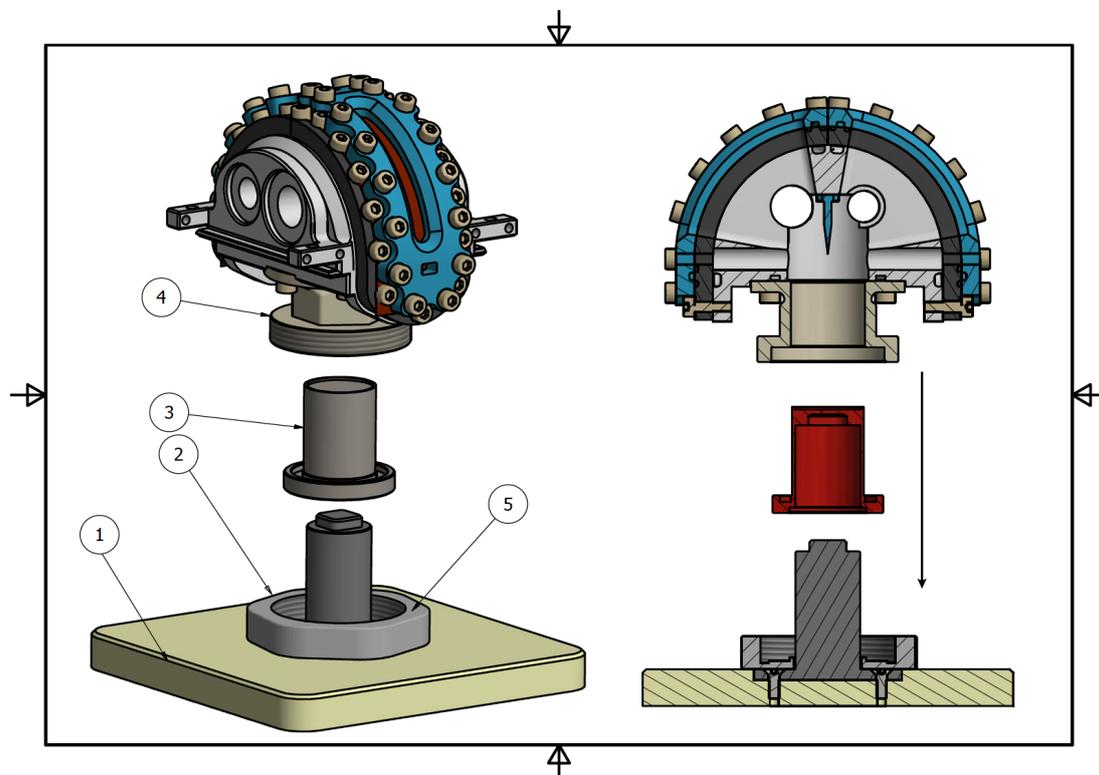


Figura 4.20: *Esquema representativo da montagem do porta-amostra dentro da câmara e o seu respectivo corte transversal.*

4.7.1.2 Acessórios para a fixação da câmara na mesa XYZ do difractómetro

Outro dos aspectos importantes será a fixação da câmara na mesa XYZ , que terá que garantir a ausência de oscilações e perturbações no decorrer das medidas de raios-X. Esta fixação será feita através de um trilho criado na câmara permitindo o seu deslizar na mesa do difractómetro.

Na figura 4.21 mostra-se como será feito este encaixe. Uma vez colocada a câmara, o seu deslizar horizontal será evitado através de um acessório criado (batente), que será aparafusado nas partes laterais da câmara - item 1 e 2. Quanto a oscilações verticais ou pequenas perturbações teremos um aperto final, que será dado por quatro parafusos que encaixam transversalmente na câmara e fazem o aperto até à superfície da mesa XYZ - item 3.

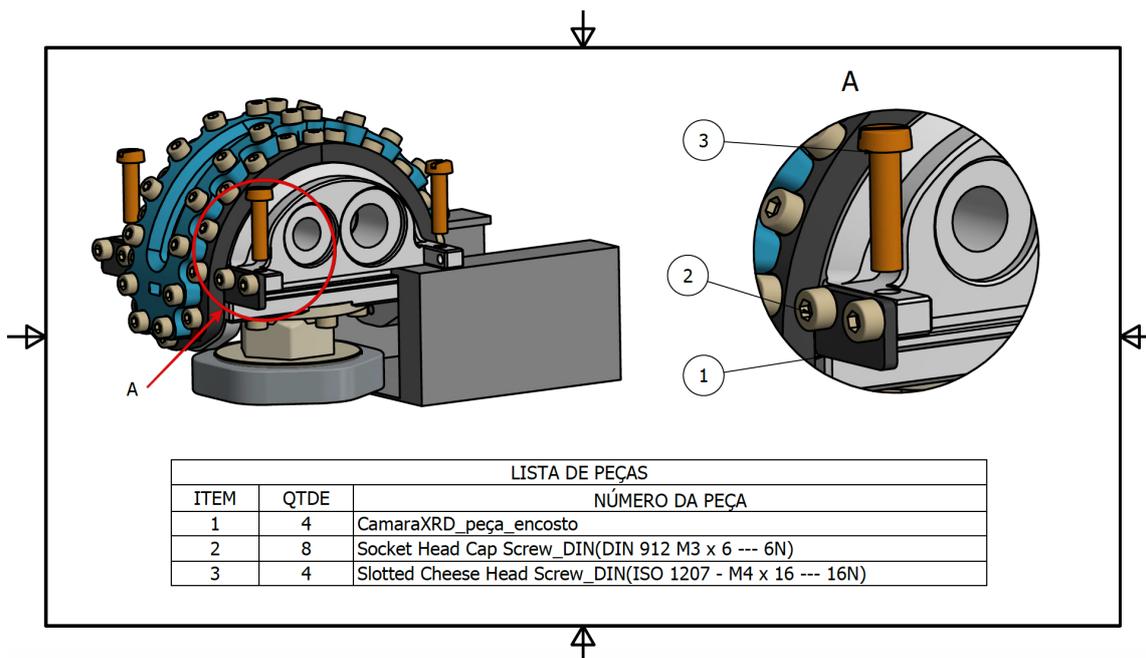


Figura 4.21: Esquema representativo do encaixe da câmara na mesa XYZ do difractómetro.

4.7.1.3 Acessório para o controlo do tamanho do perfil do feixe de raios-X no difractómetro

Uma das grandes preocupações quanto aos futuros resultados de difractometria a virem a ser obtidos pela câmara aqui exposta, foi a possibilidade do feixe de raios-X embater nas paredes internas do recorte da janela, o que poderá criar reflexões de radiação e, conseqüentemente, um aumento do fundo do difractograma. Posto isto, e na ausência de fendas (*slits*) próprias do difractómetro D8 concebidas pela marca para a variação da largura do feixe (direcção xx , com o feixe a 0°), optou-se por idealizar um instrumento que possibilitasse o corte personalizado da radiação proveniente da fonte de raios-X. As fendas em funcionamento no difractómetro regulam apenas a altura (na direcção zz , a 0°) do feixe.

O novo sistema foi construído em impressão 3D e é composto por dois módulos, tal como representado na figura 4.22. A peça a) foi construída de forma a encaixar à justa nos contornos exteriores do sistema de *slits* do difractómetro. Uma vez posicionada a peça a), a peça b) encaixará na primeira através de quatro trilhos,

que permitem o posicionamento da peça de forma regulável. Depois de posicionada a peça b) podem-se utilizar parafusos M3 para garantir uma boa fixação da estrutura. O quadrado que se vê na face exterior da peça b) tem as dimensões da *slit* de divergência fixa do difractómetro, que garante o paralelismo do feixe de raios-X.

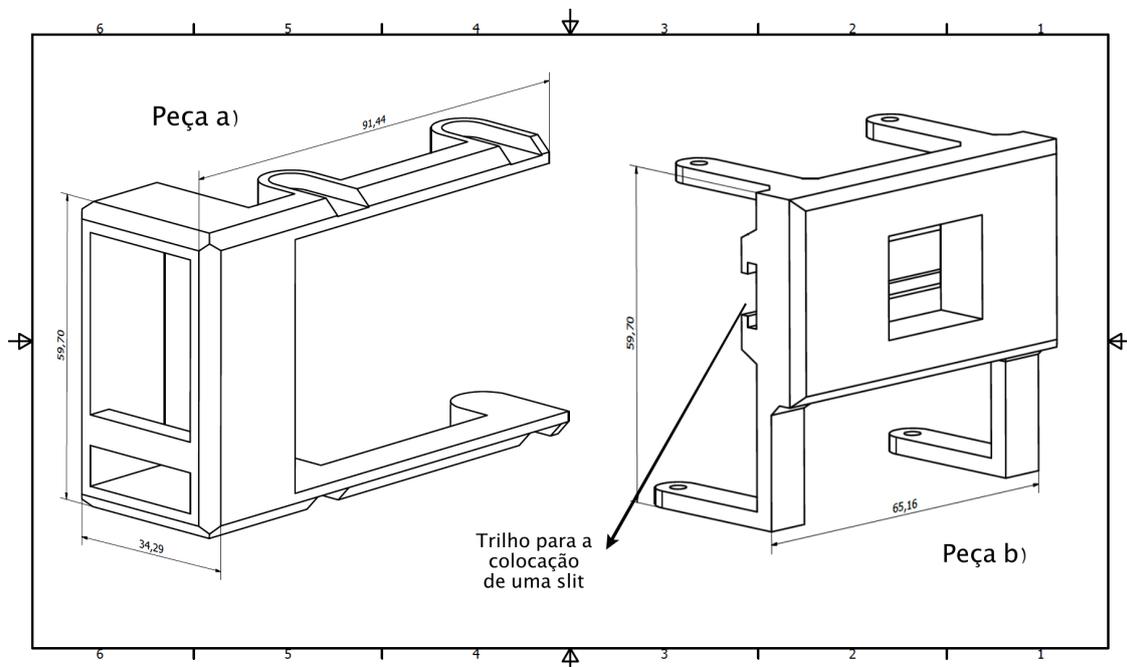


Figura 4.22: Esquema representativo do instrumento criado para o posicionamento de *slits* no difractómetro.

Na figura 4.23 a) podemos observar a fotografia da estrutura com uma *slit* de 4 mm de abertura montada no seu interior, no entanto podem-se utilizar *slits* com quaisquer aberturas, consoante a necessidade do utilizador. Na figura 4.23 b) temos a estrutura criada já montada no difractómetro. Aqui, é visível a entrada por onde se coloca as *slits* da *Bruker* especializadas para este difractómetro. Estas *slits* permitem a escolha de sete aberturas diferentes entre 0,05 mm e 6 mm e apenas controlam essa mesma abertura em altura (direcção zz , a 0°).

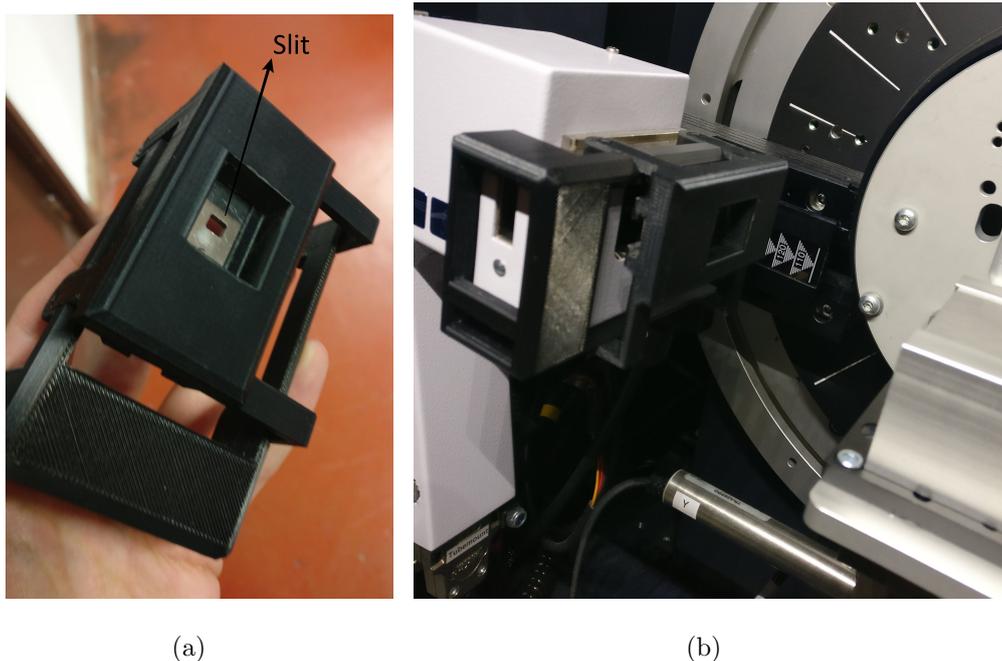


Figura 4.23: a) Fotografia que ilustra o posicionamento de uma *slit* na estrutura criada. b) Montagem do instrumento do difractómetro D8.

Testes foram realizados no difractómetro utilizando a *slit* da figura e uma amostra de fluorescência de forma a compreender o comportamento do feixe perante o novo acessório.

Através de um papel milimétrico colocado sobre a amostra podemos concluir que a construção deste acessório permitiu um corte preciso do feixe que embateu no centro da superfície de fluorescência com uma largura de aproximadamente 5 mm.

Mais à frente no capítulo 6 iremos analisar e discutir qual o impacto que a diminuição do feixe de raios-X terá no estudo de medidas de difractometria para uma determinada amostra.

4.8 Prova de conceito para a janela da câmara de difração de raios-X

4.8.1 Construção de um protótipo simplificado em impressão 3D

De forma a validar a geometria criada, principalmente para a janela, decidiu-se criar um protótipo em impressão 3D que permitisse de forma relativamente rápida testar alguns dos dimensionamentos feitos. Desta forma foi elaborado um desenho simplificado da câmara, tal como podemos ver na figura 4.24 especificamente criado para suportar uma amostra de corundum - amostra padrão utilizada em calibrações do difractómetro.

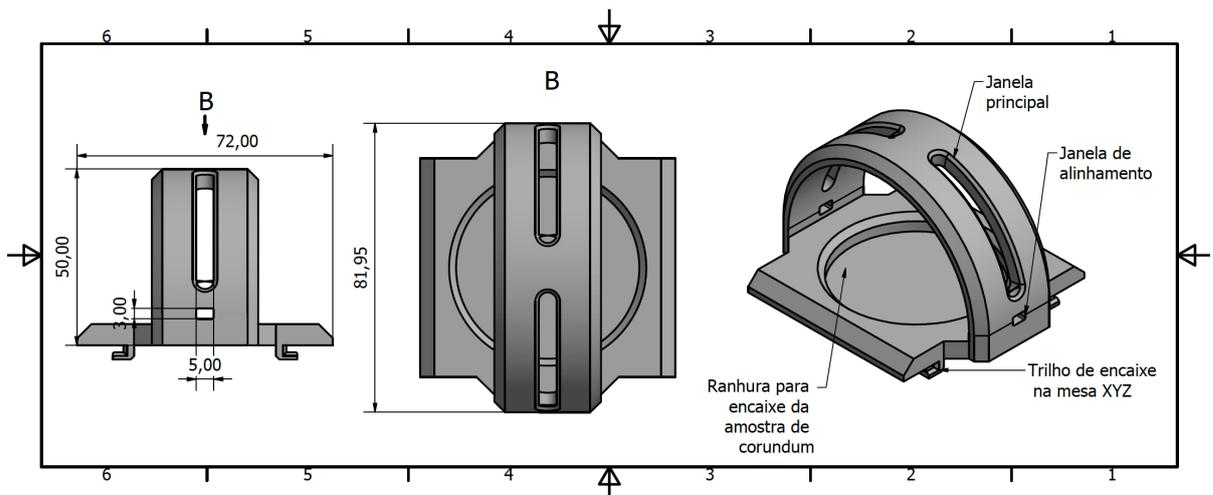


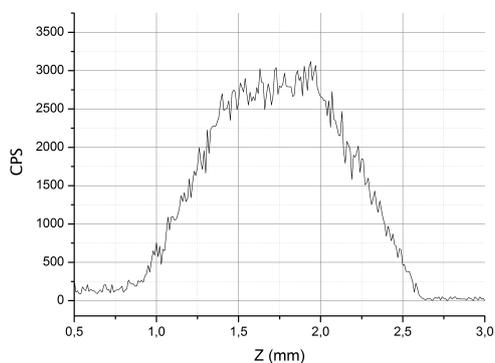
Figura 4.24: Esquema representativo do protótipo 3D.

Todas as medidas que envolvem a janela principal e a de alinhamento são as mesmas que as criadas para o projecto principal. O raio interno do protótipo corresponde exactamente ao raio entre as peças de aço da *Sandwich* para que os testes feitos com o polímero estejam, em termos dimensionais, nas condições mais semelhantes possíveis.

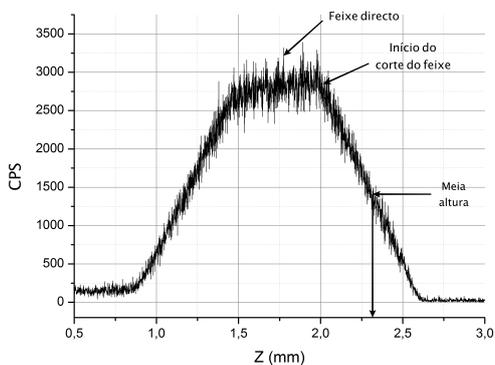
4.8.1.1 Teste de alinhamento

Uma vez colocada a folha de polímero no protótipo, posicionou-se o mesmo na mesa XYZ do difractómetro e colocou-se a amostra de corundum.

Começou-se por fazer um primeiro teste de alinhamento do eixo dos zz definindo como incremento 0,01 mm e um segundo teste de alinhamento com um incremento de 0,001 mm. Os resultados finais podem ser observados na figura 4.25 a) e 4.25 b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.25: a) Ensaio de um alinhamento com o protótipo montado no difractómetro utilizando um $step\ size = 0,01\ mm$. b) Segundo ensaio, realizado nas mesmas condições, mas com um $step\ size$ de $0,001\ mm$. Ambos os testes foram feitos com o mesmo tempo de aquisição ($time\ for\ step = 0,10\ segundos$).

Quanto maior for o valor escolhido no programa de controlo para o *time for step*, maior irá ser o tempo de aquisição de sinal para cada ponto, o que implica numa obtenção de maior intensidade no gráfico final. Por outro lado quanto menor for o *step size* (menor incremento), maior será o número de pontos obtidos por milímetro, e conseqüentemente mais precisa irá ser a curva.

Com a escolha de um incremento 10x menor - figura 4.25 b) - podemos verificar uma melhor definição em toda a curva comparativamente à curva na figura 4.25 a). No entanto podemos observar que o valor obtido para o alinhamento em *zz* para ambos os ensaios foi o mesmo, obtendo-se um $z = 2,304$ mm. Com isto, podemos concluir que a melhor definição da curva, não traz consigo um acréscimo de precisão suficiente do valor do eixo dos *zz* que justifique o maior tempo de espera na aquisição dos dados para o alinhamento.

Feito o alinhamento, este protótipo permitiu-nos realizar um estudo com diferentes espessuras de polímero perante a mesma amostra de corudum. Estes testes e a respectiva discussão de resultados encontrar-se-ão em detalhe, mais à frente, no capítulo 6.

Por fim, podemos concluir que a construção deste protótipo foi uma mais valia, uma vez que conseguimos obter desde já informações importantes sobre as dimensões para a janela e do comportamento do Kapton® nesta estrutura. Estas informações revelaram-se ser bastante positivas e deram-nos uma maior confiança para a futura execução deste projecto.

CAPÍTULO 5

Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

5.1 Desenvolvimento de um volume de referência

Um sistema Sieverts é amplamente utilizado como meio para estudar a quantidade de armazenamento de hidrogénio em materiais, devido principalmente à sua robustez e pelo facto dos seus métodos operacionais serem simples.

Tal como referido no capítulo 3 a construção de tal sistema permitirá a realização de pequenas expansões de gás para a nossa câmara. Uma vez calibrados todos os volumes poderemos então controlar a pressão segundo pequenas expansões de gás e conseqüentemente contabilizar a concentração de hidrogénio presente numa certa amostra.

A nossa câmara contém um volume interno relativamente grande¹, com cerca de 19,64 cm³. Visto isto, é de evitar que o volume de referência passe por um volume interno de extensas tubagens, pelo que se decidiu construir um instrumento próprio - figura 5.1 - com um volume interno na mesma ordem de grandeza que o da câmara.

¹ Valor calculado a partir do Software de desenho Autodesk Inventor 2018.

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

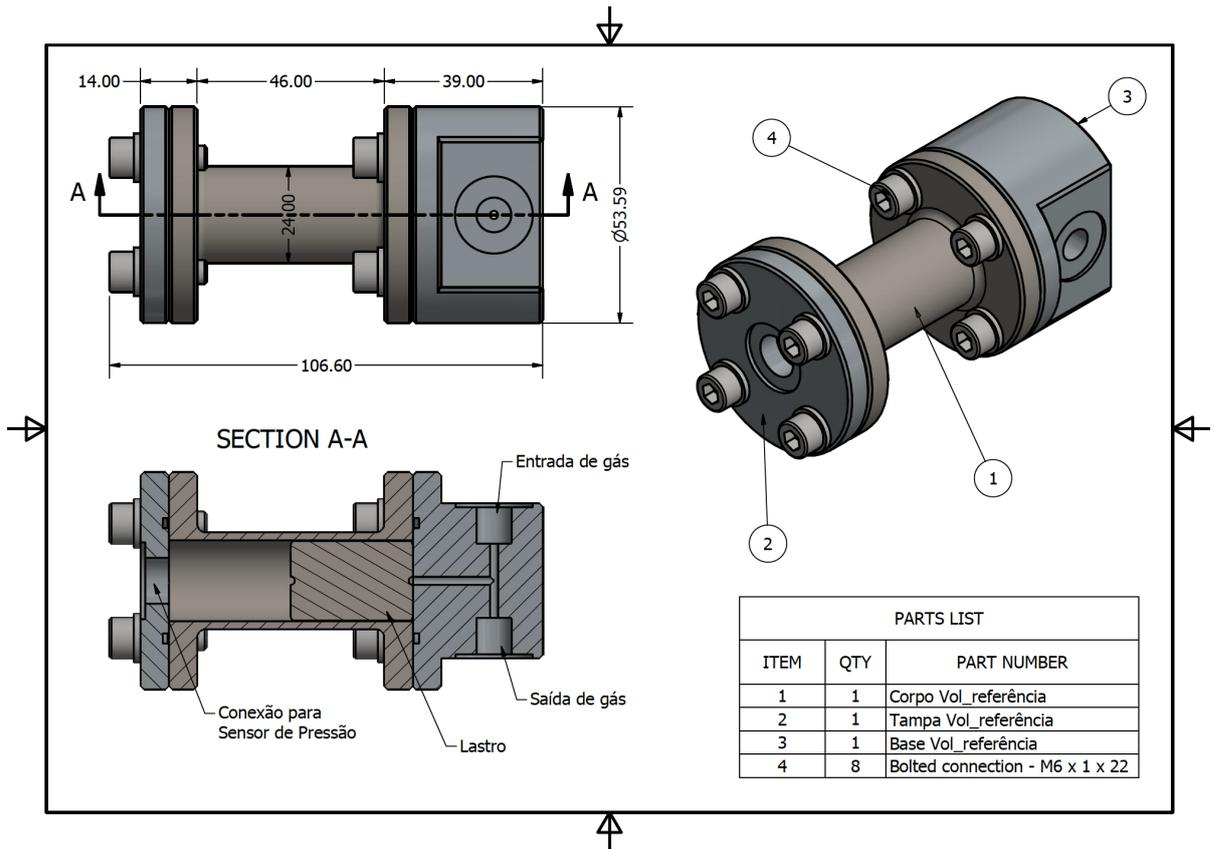


Figura 5.1: Desenho técnico do volume de referência e as respectivas dimensões gerais.

Este volume de referência é composto por três peças: a base, o corpo e a flange superior. Na base podemos encontrar duas entradas fêmeas de 1/8" com roscas *ISO Parallel Thred - Straight Shoulder*, por onde será feita a entrada e a saída do gás. A flange superior contém um furo fêmea com rosca de norma G1/4" por onde será conectado um sensor de pressão.

Podemos observar no corte transversal da figura 5.1 um lastro. Este lastro servirá como acessório para uma diminuição do volume de referência e foi desenvolvido como segunda opção caso queiramos operar o sistema com expansões de gás de menores dimensões.

5.2 Componentes e montagem do sistema

A montagem final do sistema Sieverts encontra-se representada na figura 5.2 e foi projectada de forma a obtermos o menor volume interno possível.

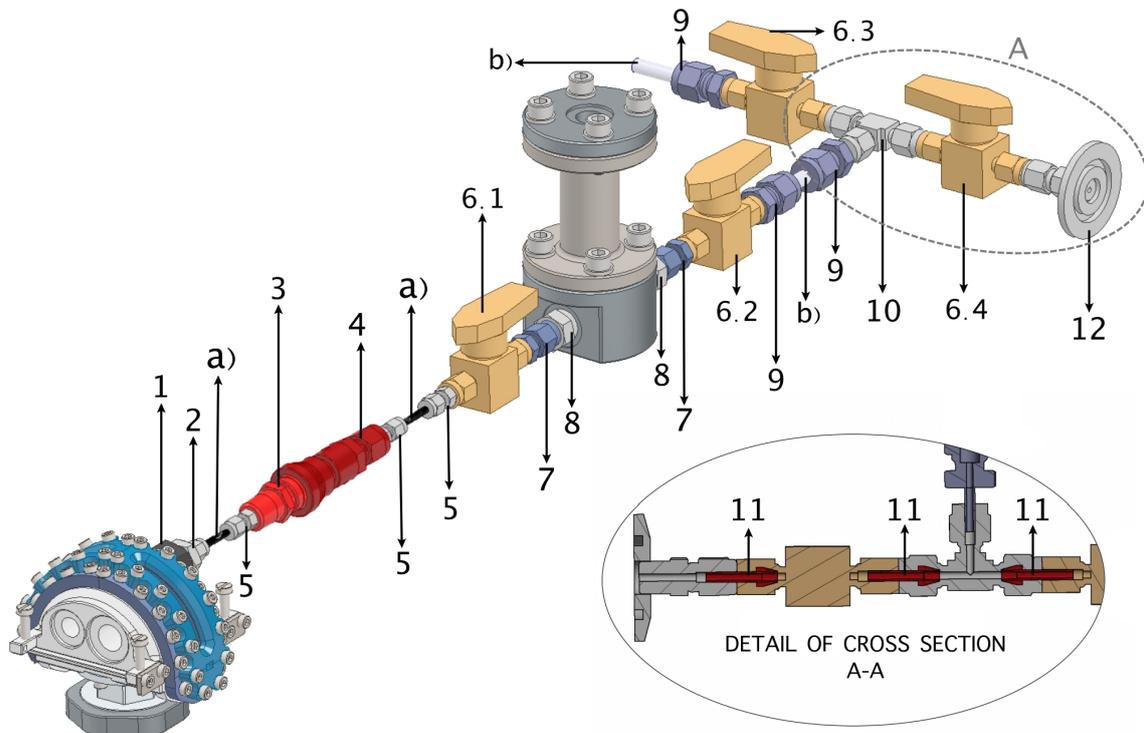


Figura 5.2: Esquema representativo da montagem com todos os componentes que constituem o sistema Sieverts. No canto inferior direito podemos observar uma secção entre o conector do vácuo (12) e o conector t \hat{e} (10) com um corte transversal. A especificações pormenorizadas de cada componente podem ser consultadas nos catálogos das referências [60], [61], [62] e [63]. A respectiva legenda da figura encontra-se especificada na tabela seguinte.

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

Tabela 5.1: *Especificação dos conectores usados na montagem do sistema. Tabela complementar à figura 5.2.*

Legenda	Código Swagelok	Descrição	Unidades
1	SS-4-A-4RS	Adaptador macho/fêmea 1/4" NPTF × 1/4" ISO-PM	1
2	SS-100-1-4	Conector macho 1/16" O.D. × 1/4" NPTM	1
3	SS-QC4-D-200	Stem Conector rápido 1/4" – 1/8"	1
4	SS-QC4-B-200	Body Conector rápido 1/4" – 1/8"	1
5	SS-100-R-2	Redutor 1/16" O.D. × tubo 1/8"	3
6.1 - 6.4	SS-2P4T	Válvula 1/8" SWG	4
7	SS-200-R-2	Redutor 1/8" O.D. × tubo 1/8"	2
8	SS-2-TA-1-2RS	Adaptador macho 1/8" tubo × 1/8" ISO-PM	2
9	SS-6M0-R-2	Redutor 6MM O.D. × tubo 1/8"	3
10	SS-200-3	União Tê 1/8" O.D. × 1/8" O.D. × 1/8" O.D.	1
11	SS-201-PC	Port Connector 1/8" O.D.	3
12	JNWSWAG2518	Adaptador vácuo 25KF × 1/8" O.D.	1

	Código Legris-Parker	Descrição	Unidades
a)	MS15-070/W062	Tubo aço inoxidável 316 - 1/16"	1
b)	1025P06-00	Tubo flexível transparente, 5m, Nylon - 6MM	1

Começando da esquerda para a direita, a conexão entre a câmara de difracção de raios-X e o conector rápido é feita por um tubo de aço inoxidável com um diâmetro externo de 1/16" (1,5875 mm) e diâmetro interno de 0,026" (0,6604 mm). O comprimento desta secção de tubo - entre os conectores 2 e 5 da figura 5.2 - é de aproximadamente 40 cm, comprimento suficiente para que a câmara fique posicionada na mesa *XYZ* e o volume de referência um pouco mais abaixo na área de trabalho do difractor.

O conector rápido foi escolhido de forma a poder desacoplar facilmente a câmara do restante sistema. Este conector - SS-QC4-D/B-200 - têm uma pressão máxima de trabalho de 206 bar à temperatura ambiente e é composto por duas peças, ambas com válvulas, o que permite que uma vez desacoplado o conector rápido a atmosfera quer da câmara quer do restante sistema sejam conservadas. A pressão máxima de trabalho no caso do conector estar desligado é de 17,2 bar. [62]

Seguidamente temos o volume de referência. Visto que o sensor de pressão vai ser montado na sua flange superior, fechadas as válvulas 6.1 e 6.2 iremos ter uma leitura de pressão apenas deste mesmo volume. Porém, fechada a válvula 6.2 e aberta a

válvula 6.1, teremos uma leitura de pressão da câmara e do volume de referência.

Todas as válvulas do sistema - SS-2P4T - são unidirecionais, com limite de pressão de 206 bar entre $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caso o sentido contrário de fluxo de gás ocorra, o seu limite máximo de trabalho é de 10,3 bar. [61]

Após a segunda válvula 6.2 temos um conector para tubo flexível de 6 mm. Este tubo terá um comprimento de aproximadamente 5 metros e será o tubo que passará por dentro do difractor de raios-X, fazendo a ligação entre a parte interior e exterior do mesmo. Já na parte de fora do difractor teremos duas válvulas que controlarão a entrada e a saída de gás no sistema. A entrada de gás será feita através de uma ligação de tubo flexível com um diâmetro externo de 6 mm e um diâmetro interno de 4 mm até uma garrafa de hidrogénio enquanto que a saída de gás será feita por meio da ligação 12) a uma bomba de vácuo *Agilent DS 102*.

5.3 Calibração do volume de referência

Entenda-se que devido à geometria simples do volume de referência seria relativamente fácil obter uma boa atribuição do seu volume, no entanto o volume de referência total corresponde não a esse volume mas sim àquele existente entre as válvulas V1 e V2.

Isto significa que pequenos volumes entre válvulas, conectores e o instrumento devem ser contabilizadas. Por este motivo foi necessária a realização da calibração deste volume de referência, que foi feita recorrendo ao azoto como gás de calibração, principalmente por razões de segurança e pelo facto deste gás ser mais barato que o hidrogénio.

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

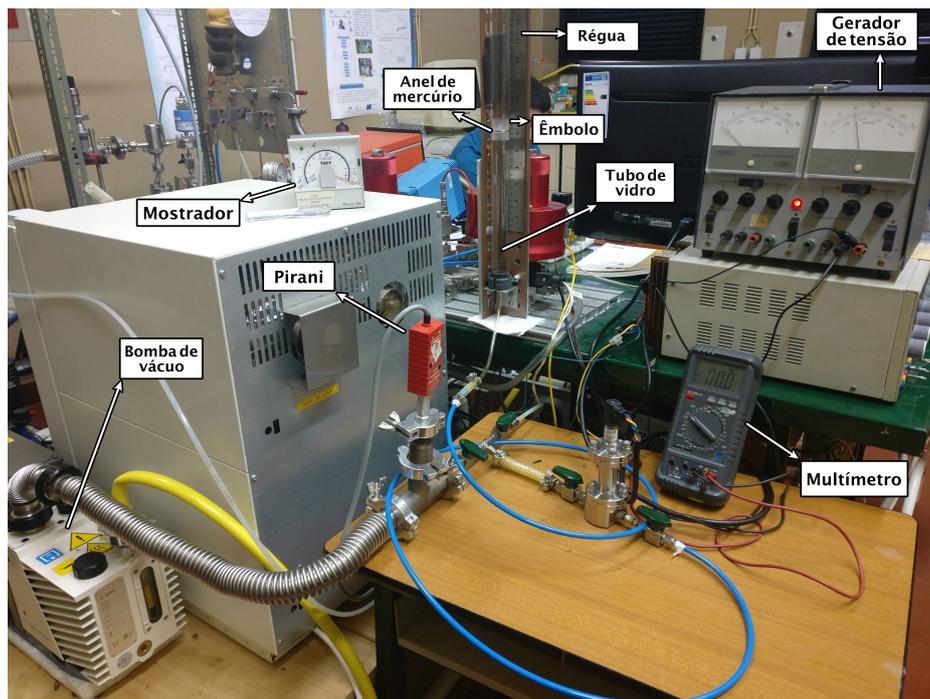


Figura 5.3: Fotografia da montagem experimental para a calibração do volume de referência.

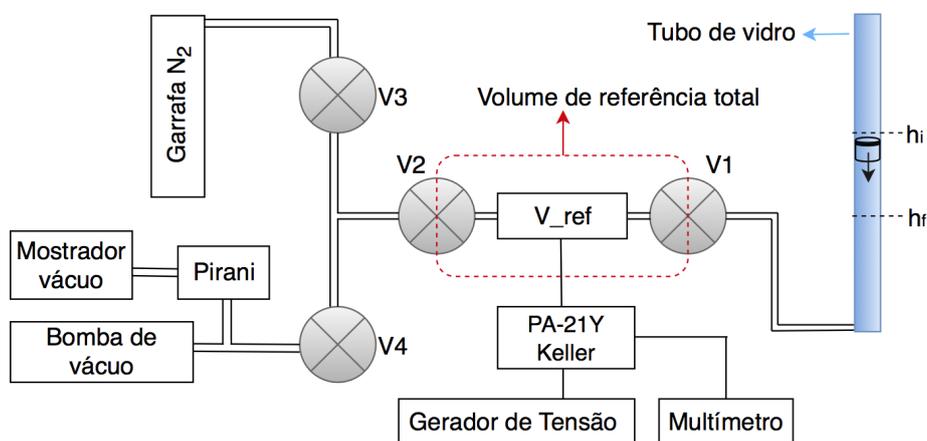


Figura 5.4: Esquema representativo da montagem para a calibração do volume de referência.

Para a calibração do volume de referência todos os componentes desde a câmara de raios-X até à válvula V1 foram substituídos por uma ligação de tubo flexível que permitirá o fluxo de azoto do sistema até um tubo de vidro de diâmetro interno de

precisão - ver esquema da figura 5.4. A estanquidade do sistema foi testada *à priori* com hidrogénio através de uma monitorização pelo multímetro e fazendo uso de um sensor de hidrogénio (MQ-8).

A calibração foi realizada através de expansões de gás entre este tubo de vidro calibrado e o respectivo volume de referência. Este tubo cilíndrico tem aproximadamente 1 m de altura, um diâmetro interno calibrado de 2,6 cm e contém internamente um êmbolo constituído por um anel de mercúrio. Uma régua com uma escala milimétrica é acoplada paralelamente ao comprimento do tubo, por onde a leitura da subida e descida do êmbolo será feita manualmente.

O processo de calibração é relativamente simples. Começa com a colocação de gás dentro do tubo de vidro, de forma a que o seu êmbolo suba para uma certa posição, medida na escala da régua.

Uma vez feito vácuo entre as válvulas V1 e V2, as mesmas são fechadas. Ao abrir posteriormente a válvula V1 uma expansão de gás do tubo para o volume ocorrerá. Esta expansão fará com que o êmbolo desça, mantendo fixa a pressão interior do tubo, e conseqüentemente a diferença entre as leituras da posição inicial e final vezes a área superficial do êmbolo corresponderá ao volume ocupado pelos espaços inicialmente vazios entre V1 e V2.

$$V = \pi r_{\text{êmbolo}}^2 \times \Delta h \quad (5.1)$$

É de frisar que o processo que está na origem da subida e descida do êmbolo deve ser feito cautelosamente e a uma velocidade lenta de forma a não danificar o anel de mercúrio.

Processo de calibração para uma medida:

1. Fechar V1, V2, V3 e V4;
2. Abrir V3, V2 e V1;
3. Abrir válvula da garrafa de gás - *o gás irá fluir entre a garrafa de gás e o tubo de vidro, o embolo deverá subir até uma certa posição(h_i);*

4. Fechar V1, V2 e V3;
5. Abrir V4 e V2;
6. Fechar V2 e V4;
7. Abrir V1 - *o êmbolo deverá descer para uma certa posição(h_f). Após estabilizar na posição final deve-se fechar V1 e fazer a leitura.*

Para ter uma boa estimativa do nosso volume de referência este processo foi repetido 150 vezes. A dispersão de pontos correspondentes às diferenças de alturas obtidas, Δh são bem visíveis no gráfico 5.5. Todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições de vácuo - aproximadamente $2,0 \times 10^{-2}$ bar. A sua leitura foi feita através de uma pirani *Edwards DO24 -28-J00* adaptada entre a bomba de vácuo e a válvula V4.

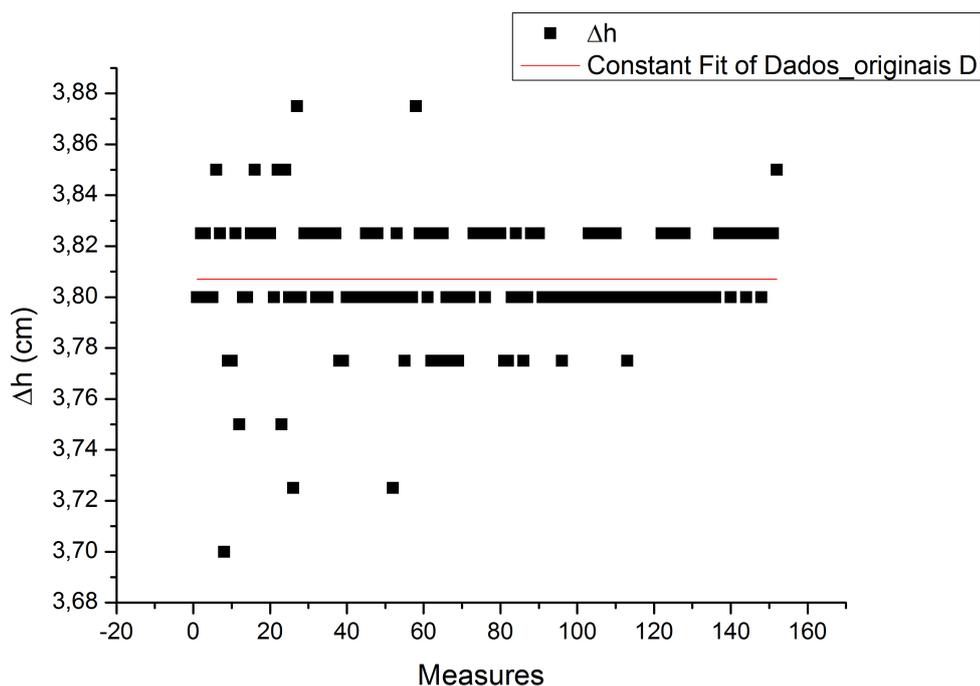
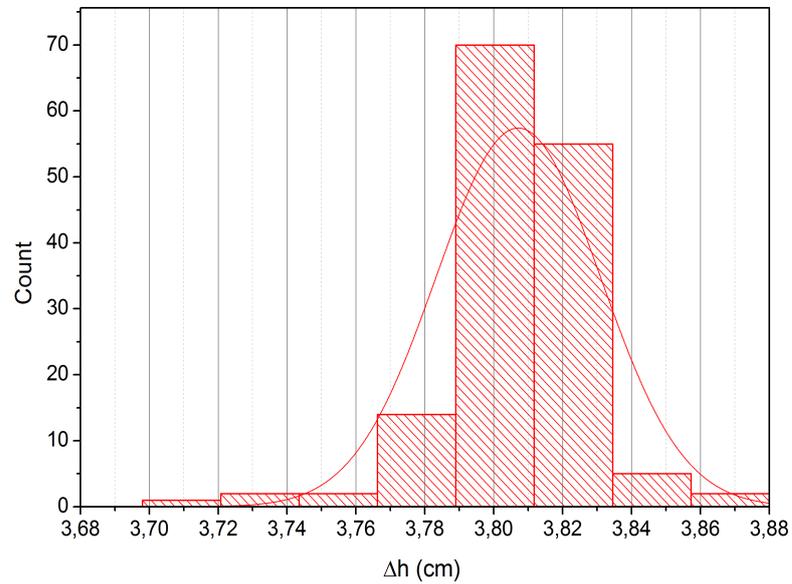


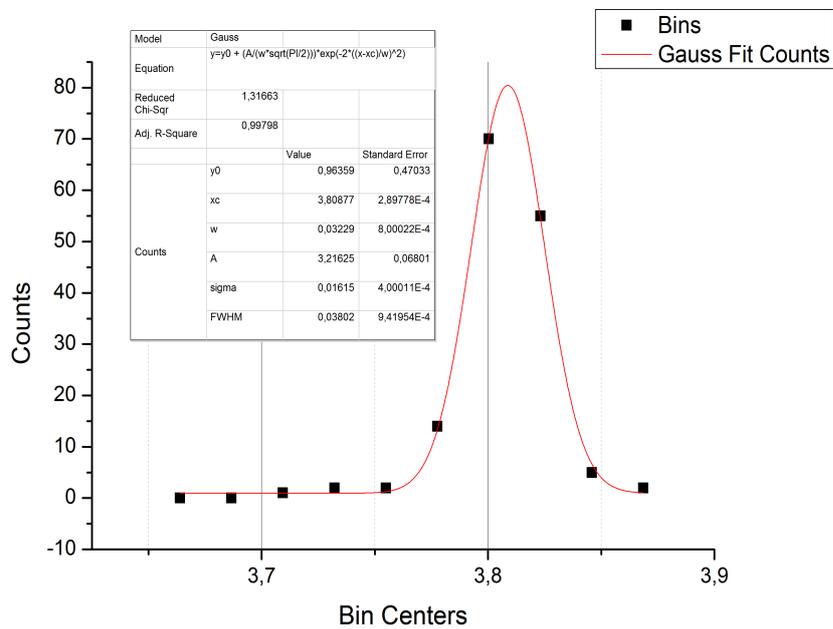
Figura 5.5: *Distribuição de pontos obtidos para cada ensaio realizado.*

Podemos observar por este gráfico que os pontos correspondentes a cada medida efectuada apresentam uma boa distribuição. Através destes mesmos realizou-se um histograma e fez-se um ajuste de uma gaussiana às distribuições dos valores medidos

- figura 5.6.



(a)



(b)

Figura 5.6: a) Histograma realizado à distribuição de pontos. b) Ajuste gaussiano realizado sob o histograma e respectivos parâmetros do fit.

Tabela 5.2: *Valores obtidos para Δh segundo o ajuste da figura 5.6 b), para o diâmetro do êmbolo e para o volume de referência.*

	Valor	Erro	Unidades
Δh	3,8088	0,0003	cm
$d_{\text{êmbolo}}$	2,600	0,001	cm
Volume	20,222	0,016	cm ³

Através deste ajuste gaussiano podemos concluir que a altura foi de $3,8088 \pm 0,0003$ cm.

Aplicando a formula 5.1 para o cálculo do volume podemos concluir que o nosso volume de referência será de $20,2219 \pm 0,0156312$ cm³.

5.4 Processo de carga e descarga na realização de uma diagrama de pressão-concentração

Tal como referido anteriormente este sistema volumétrico permitirá obter diagramas de pressão-concentração de uma amostra em estudo. Na figura 5.7 encontra-se representado um esquema para uma melhor compreensão do diagrama de blocos apresentado na figura 5.8 que descreve o processo de carga e descarga para a realização do gráfico a que chamamos de isotérmica.

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

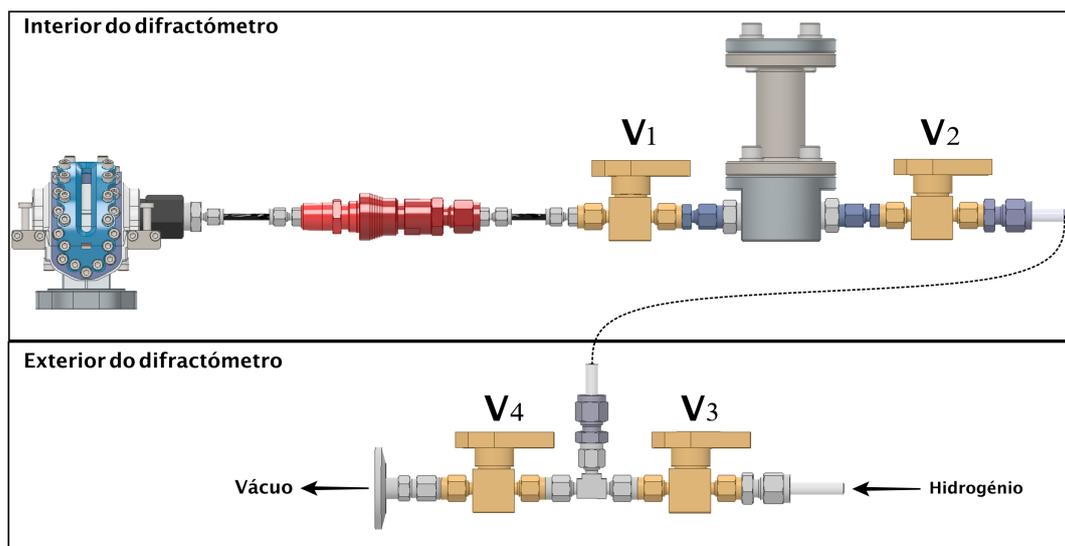


Figura 5.7: Esquema representativo da divisão do sistema entre a parte de dentro e de fora do difractómetro assim como a numeração de cada válvula.

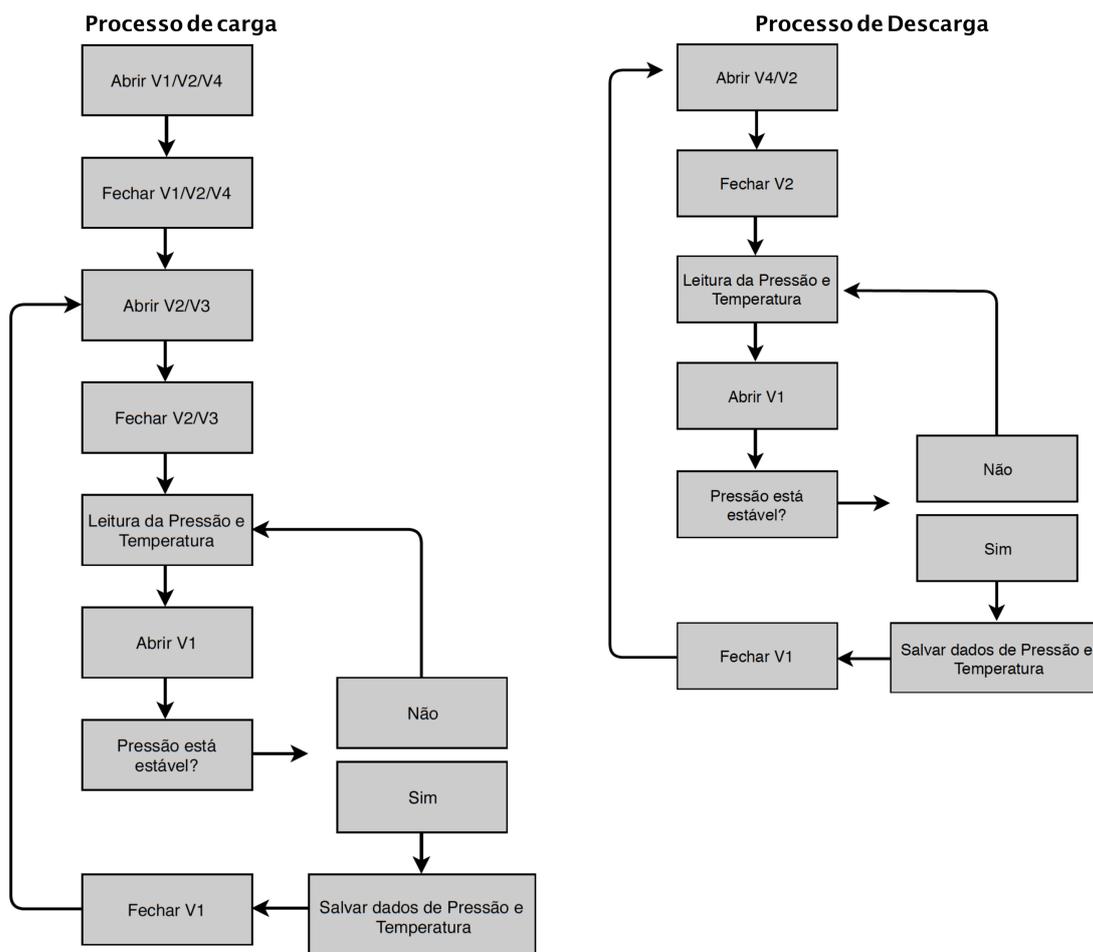


Figura 5.8: Fluxograma para o processo de carga e descarga de uma isotérmica.

Ambos os processo iniciam-se sempre com todas as válvulas fechadas. Para a realização do diagrama de carga começa-se por fazer vácuo até à câmara ao abrir V1, V2 e V4. Após termos um bom vácuo, que no nosso caso será de $2,0 \times 10^{-2}$ bar, fecham-se as válvulas.

Feito isto, inicia-se a primeira carga de gás para o volume de referência ao abrir V3 e V2. A abertura de V2 deve ser o mais lenta possível para se obterem pressões controladas no volume de referência. Fecham-se as mesmas e faz-se a leitura de pressão entre V1 e V2. Registado o valor abre-se V1 e imediatamente o gás irá expandir do volume de referência para a câmara até estabilizar. Após a expansão a amostra deve absorver hidrogénio, sendo que o seu tempo de absorção dependerá do estado de activação da própria amostra. Se a sua superfície não se encontrar envenenada esta absorção deve demorar minutos ou até mesmo segundos.

Sabendo até aqui que existem no volume de referência um número de moles iniciais de H_2 , n_{ivr} , para uma pressão inicial P_{ivr} (superior à pressão inicial na câmara - P_{ic}) e um número de moles iniciais na câmara, n_{ic} , para uma pressão P_{ic} , conclui-se que o número de moles iniciais do sistema será $n_{ic} + n_{ivr}$. O valor de n_{ic} é nulo na primeira expansão.

Após estabilizada esta pressão final, fecha-se V1 e regista-se o valor de pressão. Este valor de pressão final na câmara deverá ser o valor de pressão inicial na câmara na próxima iteração de carga.

Após a expansão de gás para a câmara e estabilizada a pressão teremos um número de moles final para o volume de referência, n_{fvr} , a uma pressão P_{fvr} e um número de moles final para a câmara, n_{fc} , a uma pressão P_{fc} .

Sendo $P_{fc} = P_{fvr}$, a quantidade de moles finais no sistema será $n_{fc} + n_{fvr}$ e podemos concluir que o número de moles absorvido pela amostra será:

$$n_{absorvidos} = (n_{ic} + n_{ivr}) - (n_{fc} + n_{fvr}) \quad (5.2)$$

Para o processo de descarga o procedimento é o inverso do descrito acima.

Após concluída a carga do sistema, faz-se vácuo até o volume de referência abrindo V4 e V2. Fecha-se V2, regista-se o valor da pressão, que deve ser zero, e abre-se V1. Aqui, o gás presente na câmara irá expandir até ao volume de referência e a amostra inicia a libertação de hidrogénio até que a pressão estabilize.

Sendo $P_{ic} > P_{ivr}$, ao ocorrer esta expansão de gás e a libertação de hidrogénio sabemos mais uma vez que o número de moles totais libertados pela amostra para uma pressão $P_{fc} = P_{fvf}$ será de:

$$n_{libertadas} = (n_{fc} + n_{ivr}) - n_{ic} \quad (5.3)$$

A concentração de hidrogénio na amostra irá diminuir com as sucessivas expansões de gás. O procedimento deve ser repetido até a amostra libertar todo o hidrogénio e a pressão final da câmara ser $2,0 \times 10^{-2}$ bar.

A concentração de hidrogénio absorvido e libertado pela amostra depende de uma equação de estado bem definida. De forma a obtermos as isotérmicas de carga e descarga iremos fazer uso de um software (GS2017) desenvolvido em *python* por Valdemar Domingos. [64] Inseridos os dados adquiridos pelos procedimentos acima mencionados, este programa realiza os cálculos das concentrações H/M, através das equações de estado de *Beattie-Bridgeman* e *Benedict-Webb-Rubin*. [65]

Para este procedimento, os volumes devem estar bem calibrados. No entanto, o volume da câmara de difração de raios-X obtido pelo *software* de desenho é apenas uma estimativa do valor real.

De forma a podermos ter um volume calibrado da câmara (volume morto) é necessário fazer expansões de hélio entre o volume de referência (já calibrado) e o volume da câmara com a amostra inserida. O hélio não irá ser absorvido pela amostra em questão, por ser um gás inerte.

Uma boa aquisição de dados da temperatura e pressão também são factores que irão delinear a boa precisão dos resultados obtidos, pelo que foi desenvolvido todo um sistema eléctrico que será explicado na secção seguinte.

5.5 Desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados

5.5.1 Arquitectura do sistema

De forma a monitorizarmos as variáveis da pressão e da temperatura do sistema teve que ser criado um sistema eléctrico. A maior dificuldade da sua criação foi concepcionar uma solução que permitisse manter permanentemente um cabo eléctrico dentro do difractómetro, sem que este interferisse com os demais utilizadores do equipamento. Este requisito deveria ser respeitado a todo o custo visto que a passagem de cabos do equipamento para o exterior é um processo complicado, que implica a desmontagem dos painéis laterais do mesmo. Optou-se então pela aquisição de um cabo DB15 de 5 metros que viria a ficar sempre montado no difractómetro D8 ADVANCE.

Tal como mostra a figura 5.9 uma das extremidades (fêmea) ficará dentro do equipamento permitindo a sua conexão com um cabo DB15 que irá conter as ligações para três sensores: hidrogénio, temperatura e pressão. A outra extremidade (macho) ficará na parte de fora do difractómetro permitindo a sua conexão com um cabo DB15 que contém as ligações para a placa de aquisição de dados.

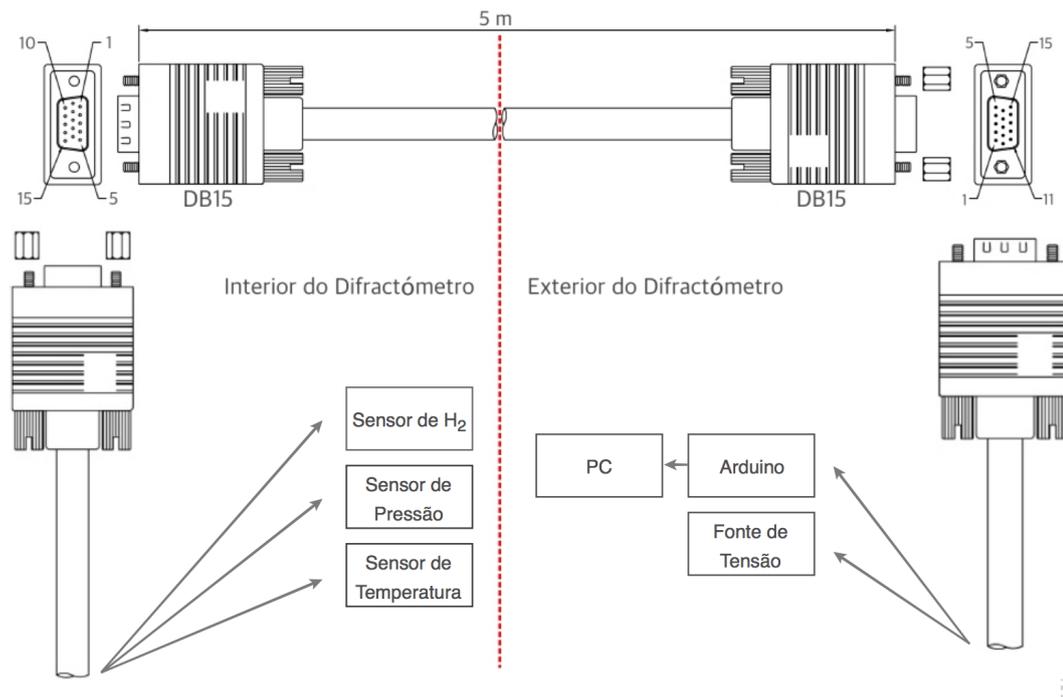


Figura 5.9: Esquema da distribuição de cabos eléctricos dentro e fora do difractor, dos sensores e da aquisição de dados.

De forma a simplificar a nomenclatura chamaremos ao cabo DB15 que contém as ligações para os sensores de cabo I, ao cabo DB15 de 5 metros de cabo II e ao cabo DB15 que contém as ligações para a placa de aquisição de dados de cabo III.

As extremidades do cabo II e a extremidade do cabo III, não contêm parafusos nas suas extremidades pelo que não é possível a sua desmontagem para que se possa soldar os pinos dos conectores. Desta forma utilizou-se o multímetro para identificar em cada cabo os pinos que estavam a conduzir e os que estavam desligados.

O cabo I foi montado aproveitando uma ponta de cabo DB15 já existente no laboratório, sendo que os respectivos pinos soldados conforme a nossa necessidade.

A tabela 5.3 mostra os pinos disponíveis para a futura montagem do sistema eléctrico.

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

Tabela 5.3: *Contabilização dos pinos dos cabos II e III para futuras ligações eléctricas. Os pinos desligados encontram-se marcados por um ×, os pinos ligados por um ✓ e os que estão ligados à terra por GRD.*

	Pinos														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
DB15 5m (II)	✓	✓	✓	x	x	GRD	GRD	GRD	x	✓	GRD	x	✓	✓	✓
DB15 (III)	✓	✓	✓	x	x	✓	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	x
Pinos Disponíveis	✓	✓	✓	x	x	GRD	GRD	GRD	x	✓	GRD	x	✓	✓	x

Tabela 5.4: *Especificação da ligação de cada pino dos cabos DB15.*

Pinos ligados	1	Entrada analógica Sensor de Hidrogénio
	2	Alimentação Sensor de Temperatura
	3	Entrada analógica Sensor de Pressão
	10	Entrada analógica Sensor de Temperatura
	13	Alimentação Sensor de Pressão
	14	Alimentação Sensor de Hidrogénio
	6	Terras
	7	
	8	
	11	

O sensor de hidrogénio será utilizado como factor de segurança permitindo a qualquer altura a detecção de alguma fuga de hidrogénio. Devido à sua fácil aquisição comercial e um custo associado relativamente barato, optámos pelo sensor de gás MQ-8 da *Winsen*. Para a monitorização da temperatura ambiente optou-se por um termistor NTC 5K - *Negative Temperature Coefficient*, com uma gama de temperatura entre -40 °C e +300 °C, que se encontrava no laboratório para montagem. Este sensor irá ser colocado na superfície do volume de referência de forma a monitorizar da sua temperatura. Por fim, o sensor de pressão utilizado será um transdutor PA-

21Y da *Keller* com uma leitura de pressão entre 0 e 25 bar. A alimentação deste sensor é entre 8 e 32 VDC pelo que será conectado a uma fonte de alimentação externa de 12 V.

Dada a simplicidade da electrónica utilizada optámos pela utilização de um arduino UNO para a aquisição de dados dos três sensores. Ambos os sensores de temperatura e hidrogénio serão alimentados a 5V provenientes do arduino.

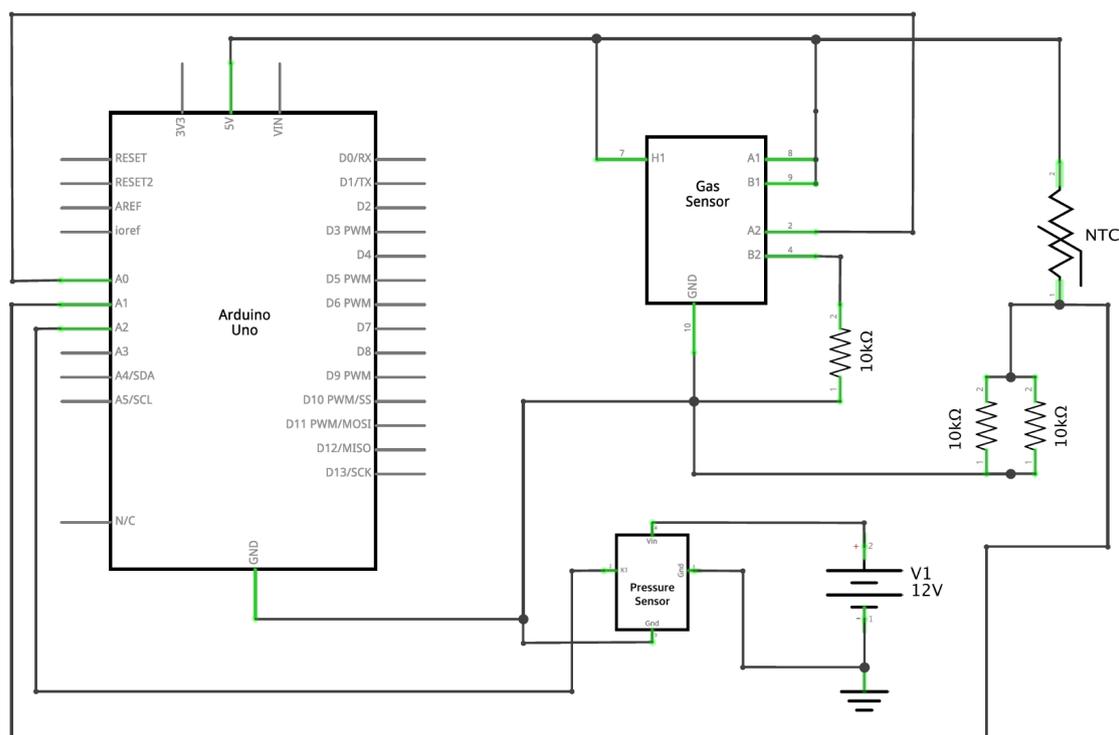


Figura 5.10: *Circuito eléctrico da ligação dos sensores de pressão, temperatura e de hidrogénio ao arduino UNO.*

Para a aquisição de dados no sistema foi criado uma interface gráfica em LabVIEW que será mostrada mais à frente.

5.5.2 Calibração do transdutor de pressão

A calibração do transdutor PA-21Y foi realizada conectando o tubo flexível de 6 mm de entrada de gás a um outro sistema Sieverts automatizado que se encontra

5. Concepção da Instrumentação para um sistema Sieverts

no laboratório, a que se dá o nome de Sieverts #2. Aqui foram feitas consecutivas expansões de gás entre este sistema e a câmara tendo como referência para o registo de pressões um transdutor calibrado da KISTLER 4045A100, que trabalha numa faixa de pressões entre os 0 e os 100 bar. A leitura dos valores de saída do transdutor PA-21Y foi feita fazendo uso de um multímetro. O valor de saída deste sensor varia entre -1 e 5V sendo que os valores negativos correspondem a valores de pressão inferiores à atmosférica. [66]

Os pontos obtidos mostram uma tendência linear, pelo que foi realizado aos mesmos um ajuste polinomial de primeira ordem - figura 5.11. A respectiva equação de ajuste para a calibração do transdutor segue a expressão da equação 5.4, que apresenta um erro no declive de 0,003 e um erro na ordenada na origem de 0,005.

$$P(t) = 4,25092t + 0,98779 \text{ bar} \quad (5.4)$$

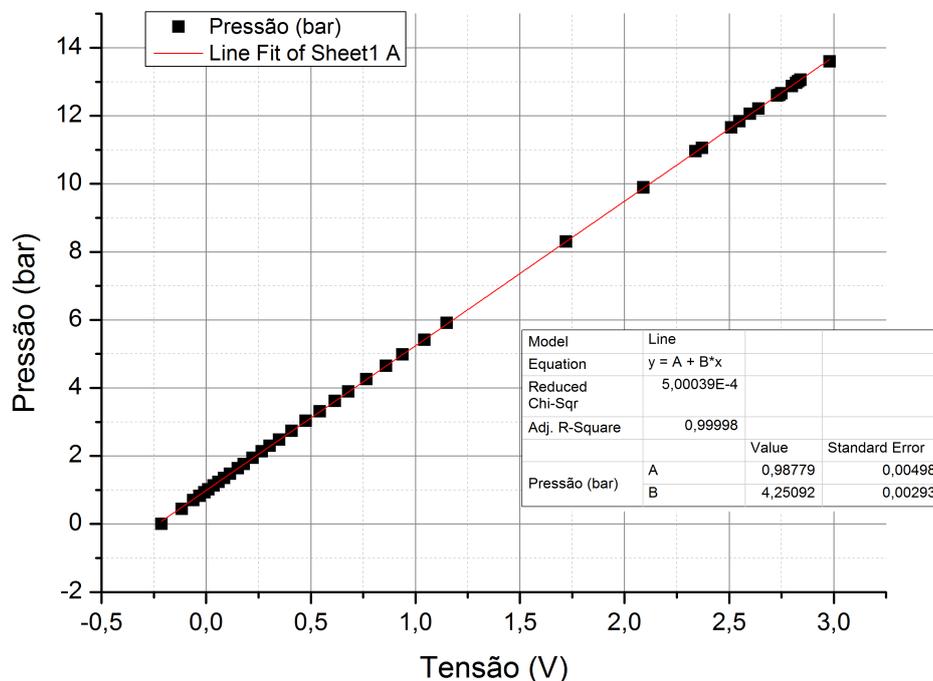


Figura 5.11: Recta de calibração realizada aos dados de pressão vs tensão do sensor de pressão PA-21Y da Keller.

5.5.3 Software de aquisição de dados

Usando a linguagem de programação LabVIEW criou-se uma interface que permite uma monitorização constante dos três sensores e foi programada de forma a respeitar as necessidades impostas para um controlo preciso e seguro de todas as operações a serem realizadas.

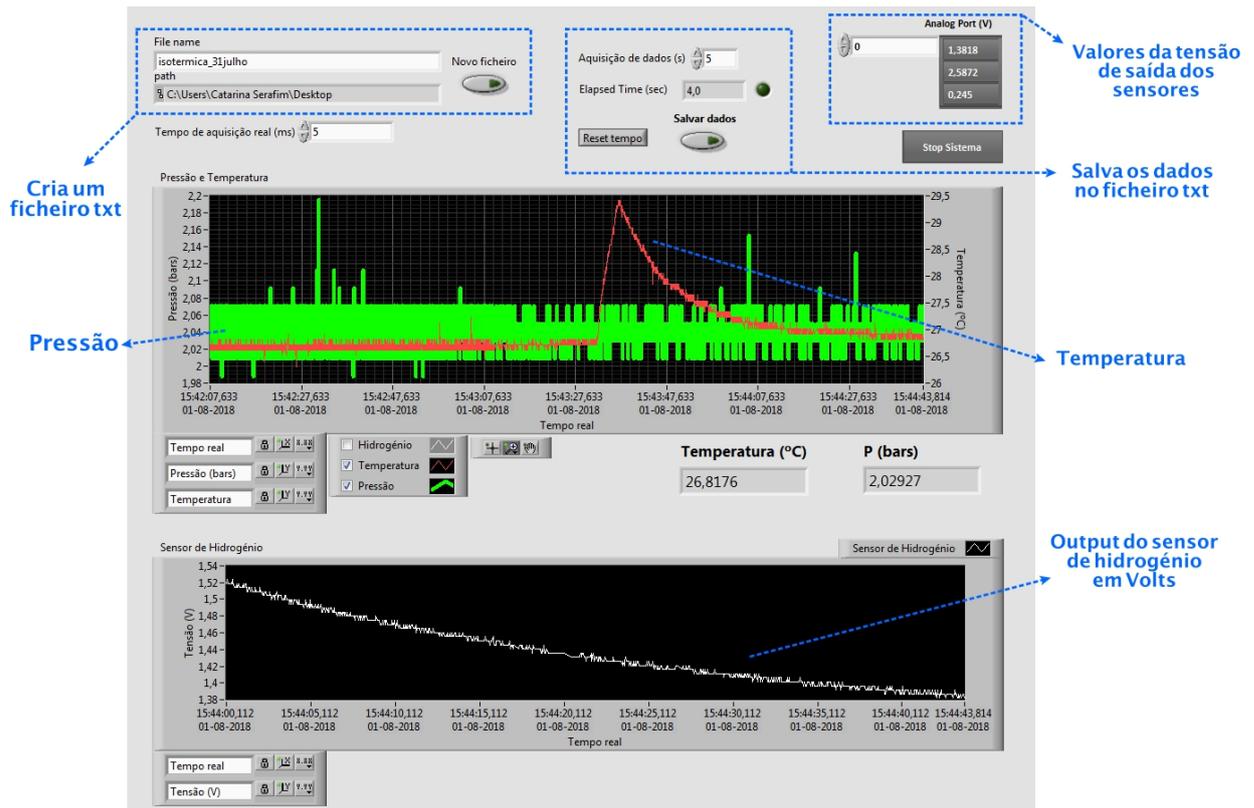


Figura 5.12: Interface gráfica criada para controlo e registo dos sensores de hidrogénio, pressão e temperatura.

Esta interface permite gerar um ficheiro de extensão *txt*, onde serão registados os valores da data e horas actuais assim como todos os valores de saída correspondentes aos três sensores. A opção de registo de dados de x em x segundos é feita através da opção "Elapsed time (sec)" onde podemos controlar a quantidade de dados gravados. No primeiro gráfico do programa estão representados a verde a pressão e a vermelho a temperatura, com os respectivos eixos na parte esquerda e direita da tela, enquanto que no segundo gráfico podemos ver o comportamento do sensor de hidrogénio.

Em suma, com todo o sistema volumétrico montado, o sistema elétrico criado e o respectivo *software* de controlo operacional podemos finalmente dar início à fase de testes quer da câmara quer do Sieverts. Estes testes serão discutidos no próximo capítulo.

CAPÍTULO 6

Validação da instrumentação e Discussão de resultados

6.1 Testes de estanquidade

O processo de aperto da janela foi um processo complicado que requereu algum tempo de montagem. Os pormenores desta montagem encontram-se detalhadamente explicados no capítulo A dos Apêndices. Após a sua montagem, foram utilizadas tampas de latão nas conexões do corpo da câmara, para a manter estanque, e deu-se início à realização do primeiro teste de vácuo do sistema.

A entrada de gás foi feita recorrendo à ligação de tubo de 6 mm e conectando-a à garrafa de hélio enquanto que a leitura do vácuo foi feita tal como descrito na montagem da figura 5.4 da secção 5.3 - Capítulo 5, através da pirani *Edwards DO24* adaptada entre a bomba de vácuo e a válvula V4.

O valor registado para este primeiro ensaio de vazio foi de $2,4 \times 10^{-2}$ bar, o que não era concordante com o melhor vácuo que obtivemos anteriormente ($2,0 \times 10^{-2}$ bar). De forma a verificar a contribuição do volume de referência e da câmara para a leitura da pressão, fechou-se a válvula V2. Podemos observar que o vácuo continuava com o mesmo valor e que conseqüentemente a limitação do valor obtido dever-se-ia às tubulações utilizadas.

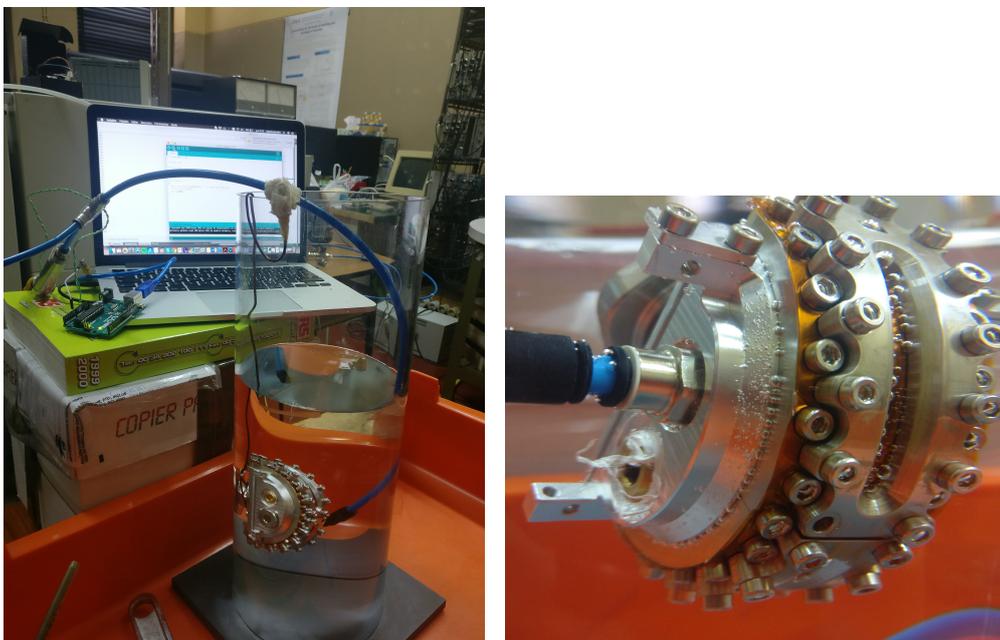
6. Validação da instrumentação e Discussão de resultados

Após o primeiro teste de vácuo, que se revelou ser bastante satisfatório, passámos então para o primeiro teste de pressão acima da atmosférica. Este primeiro teste foi realizado, por razões de segurança, com hélio.

Visto que a estanquidade do volume de referência já tinha sido testada para a realização da calibração do seu volume, este primeiro teste de pressão tinha apenas como foco a estanquidade da câmara de raios-X e ver principalmente o comportamento da sua janela. Dessa forma fez-se uma ligação directa da câmara até à garrafa de hélio.

Foram colocados na câmara aproximadamente 2 bar de gás e observou-se que estávamos na presença de uma fuga. Optou-se aqui por mergulhar a câmara num recipiente de água e tentar identificar, pela formação de bolhas, os locais por onde estaríamos a perder hélio.

Aumentou-se a pressão para 3 bar de gás e esperou-se cerca de 12 horas. O resultado final pode ser observado na figura 6.1 b).



(a)

(b)

Figura 6.1: a) Teste de pressão na câmara imersa em água e utilizando hélio como gás de teste. b) Resultado final da formação de bolhas de gás na câmara após 12 horas de imersão em água.

Podemos observar que um cordão de bolhas foi formado entre o corpo da câmara e a primeira placa de aço da janela, o que indica que o mau aperto entre estas peças poderia estar na origem da fuga detectada anteriormente. Podemos também observar pela figura a formação de bolhas no Kapton®. Esta formação deve-se ao facto do átomo de hélio ter uma grande difusibilidade e estar a passar por entre a estrutura do polímero.

Após a identificação dos pontos principais de fugas, tentou-se uniformizar ao máximo o aperto dos parafusos na câmara e repetiu-se novamente o procedimento. Posteriormente ao mesmo não foram visíveis a formação de novas bolhas provenientes de fugas entre a janela ou conexões, pelo que estaríamos em boas condições de começar os testes de estanquidade com hidrogénio.

A câmara voltou a ser montada no sistema Sieverts e foi colocado hidrogénio primeiramente até ao volume de referência e depois até à câmara. Verificou-se que a pressão não se alterava, no entanto, a pressões baixas como a que estávamos a utilizar (entre 1,5 e 3 bar) era difícil observar grandes alterações nos seus valores. Utilizou-se o sensor de hidrogénio para percorrer fisicamente todas as conexões existentes e identificar alguma mudança no valor de tensão do mesmo. Pequenas fugas foram encontradas em conexões e os respectivos apertos foram realizados. Após este processo demorado e minucioso, passámos para um teste de longa duração colocando aproximadamente 4 bar de hidrogénio dentro da câmara.

O resultado final é visível na figura 6.2 que mostra uma fuga com uma taxa de perda de gás de 0,00383 bar/hora.

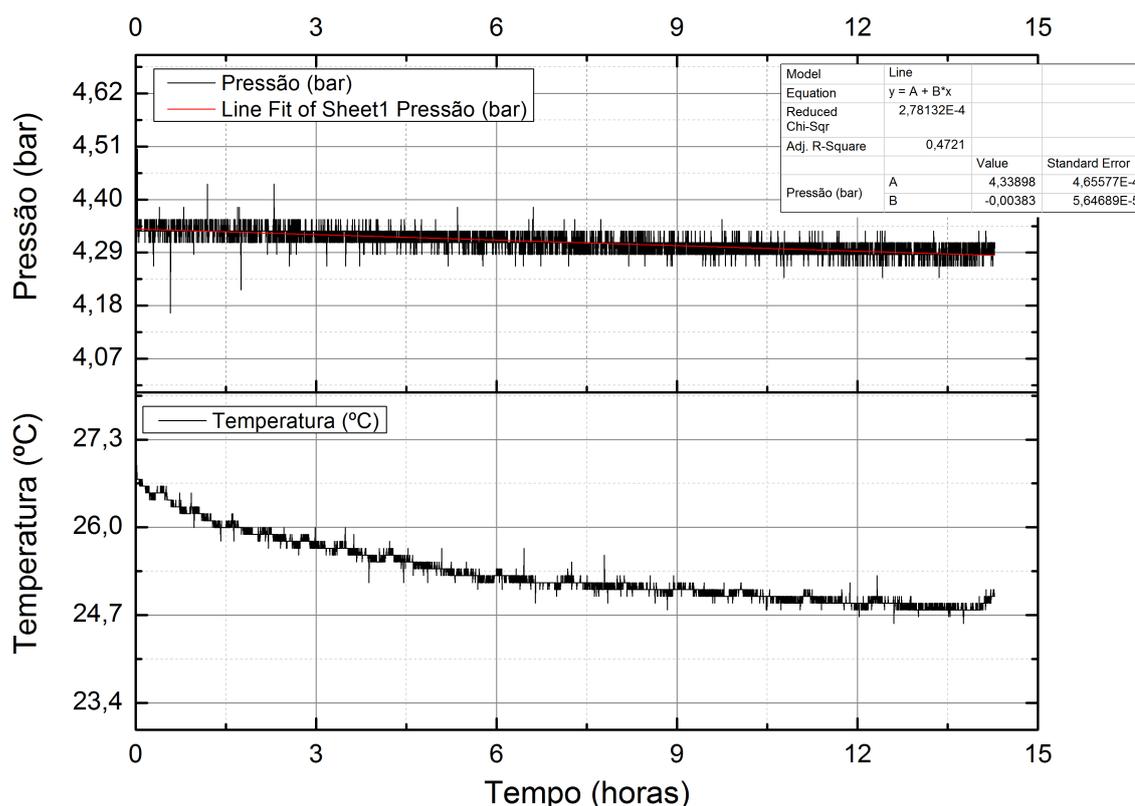


Figura 6.2: Teste de pressão de longa duração com 4,3 bar de hidrogénio. O gráfico de cima representa a variação da pressão e o respectivo fit linear a vermelho; o gráfico de baixo representa a variação da temperatura para o mesmo intervalo de tempo.

Podemos observar pelo gráfico da temperatura que ao longo das horas ocorreu uma descida da mesma. Sabendo que a pressão depende directamente da temperatura pelas equações de estado, podemos deduzir que esta descida de temperatura poderá estar na origem da taxa negativa na medida da pressão. No entanto, observámos que o sensor de hidrogénio, que se encontrava encostado à câmara e isolado do exterior através de papel de alumínio, tinha alterado a seu valor de 0,9 V para 1,3 V durante o decorrer das aproximadas 14 horas. Com isto, voltámos a colocar a câmara dentro de um recipiente com água, na tentativa de identificar a existência e a localização da pequena fuga, mantendo a pressão de 4 bar de H_2 . Os resultados são claramente visíveis nas fotografias da imagem 6.3.

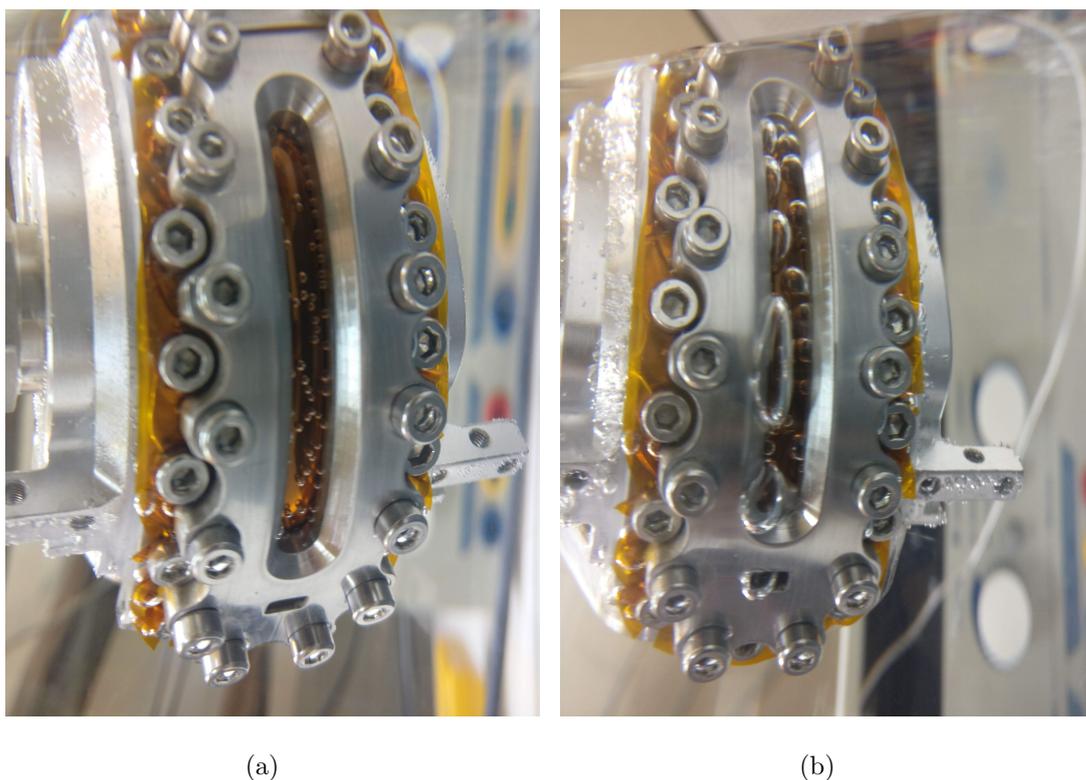


Figura 6.3: *a) Teste de pressão a 4 bar na câmara imersa em água durante 2 horas. b) Teste de pressão a 4 bar na câmara imersa em água durante 12 horas.*

Conclui-se assim que a origem da fuga detectada seria muito provavelmente pelo polímero da janela. O Kapton® apresenta uma permeabilidade ao hidrogénio de cerca de $38\ 000\ \text{mL}/(\text{m}^2\ 24\text{h MPa})$ para uma espessura de $25\ \mu\text{m}$, o que poderá justificar a taxa negativa observada no ajuste realizado ao gráfico da pressão. [55]

Depois do teste de 4 *bar* foi ainda realizado mais um teste de pressão, sem que houvesse mais apertos nas janelas, agora com uma pressão interna na câmara na ordem dos 10 bar. Dado que o tempo máximo de operação no difractómetro para um varrimento completo é de aproximadamente 4 horas, decidiu-se reduzir para essas mesmas horas o tempo do seguinte teste de pressão.

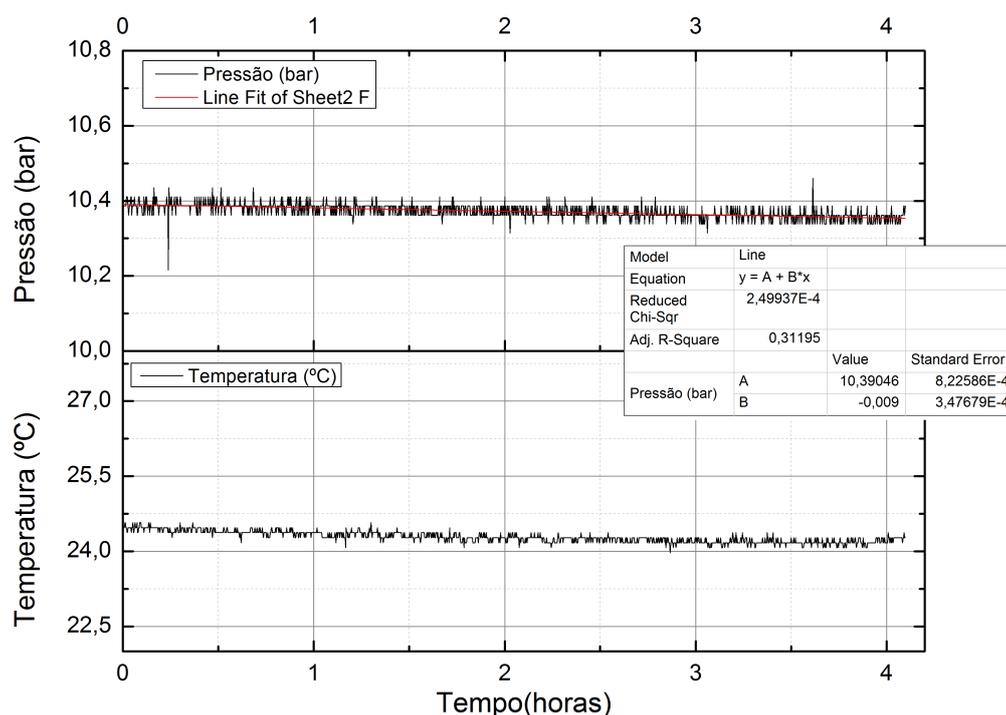


Figura 6.4: Teste de pressão de longa duração com 10,4 bar de hidrogénio. O gráfico de cima representa a variação da pressão e o respectivo fit linear a vermelho; o gráfico de baixo representa a variação da temperatura para o mesmo intervalo de tempo.

Podemos observar pela figura 6.4 que se obteve uma taxa com uma perda de hidrogénio de 0,009 bar/hora. Mais uma vez podemos apontar a permeabilidade do polímero e a descida da temperatura como causas parciais para esta descida de pressão.

A partir dos dados recolhidos num teste de pressão a 10 bar de longa duração, foi possível realizar um estudo da quantificação do número de moles de gás presentes na câmara durante o intervalo de tempo dos ensaios. Com isto poderemos de forma mais precisa quantificar a quantidade de gás que está na origem das taxas negativas nos gráficos da pressão.

Utilizou-se a equação de estado *Benedict-Webb-Rubin* (BWR)¹ para a quantificação do número de moles. O resultado final pode ser observado no gráfico 6.5, onde apresentamos a quantidade absoluta de hidrogénio, em mmoles, que se perderam

¹Expressa na equação 2.3 da secção 2.3.1 - Capítulo 2.

em função do tempo (horas).

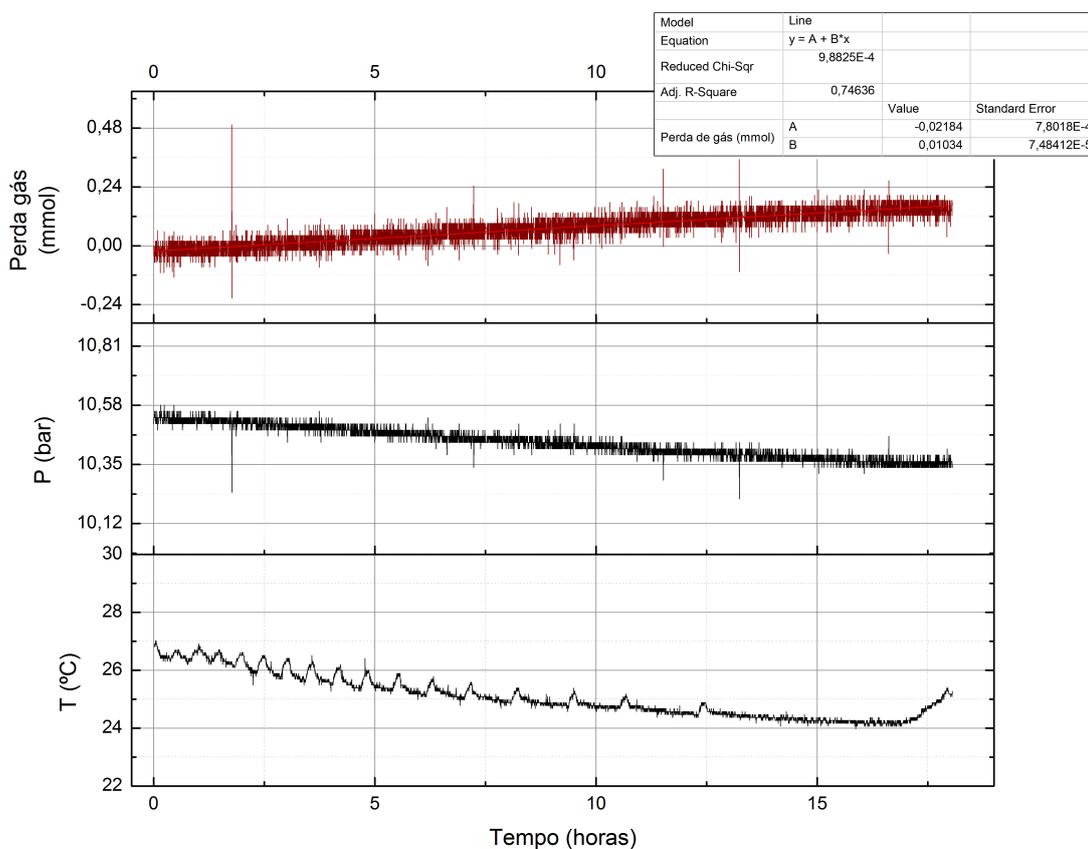


Figura 6.5: *Teste de estanquidade de longa duração utilizando H_2 . O primeiro gráfico representa a quantidade de gás, em mmol que se foi perdendo durante as 18 horas, a uma pressão de 10 bar. A linha vermelha representa o ajuste polinomial de primeira ordem realizado aos pontos obtidos. O segundo e terceiro gráfico representam a curva da pressão e da temperatura, respectivamente.*

Podemos concluir que de facto estamos perante uma fuga que apresenta uma taxa de perda de hidrogénio de 0,00377 mmol/hora. Esta fuga representa uma perda de concentração de hidrogénio na ordem dos 0,00896 (mmol/g)/hora à pressão de 10 bar e considerando uma amostra de $LaNi_5$ com 1 g. Este último valor fica muito abaixo da pressão na medida final de concentração pelo que não representará um problema nas medidas finais.

Utilizando a 1ª Lei de Fick - equação 6.1 - foi possível estimar o valor para a quantidade de hidrogénio que estará a passar pelo polímero a uma determinada

pressão.

$$\frac{\Delta m}{t} = \frac{D \times A}{L} \Delta P \quad (6.1)$$

Na equação 6.1 $\Delta m/t$ representa os mmol que estão a atravessar o polímero por unidade de tempo, D representa o coeficiente de difusão, L a espessura do polímero, A a sua área e ΔP o seu diferencial de pressão.

Sabendo pela folha de especificações do polímero a sua permeabilidade ao hidrogénio [55], podemos concluir que para uma espessura de 50 μm e uma área superficial aproximada de $200 \times 10^{-6} m^2$ para o Kapton® temos uma perda de gás de 0,00553 mmol/hora (valor para uma pressão de 10 bar a 25°C).

Podemos com isto observar que o valor teórico e prático apresentam a mesma ordem de grandeza, o que nos leva a concluir que a fuga detectada não tem origem nas conexões e parafusos da câmara, mas sim no polímero utilizado na constituição da janela, tal como mostra a figura 6.3.

6.2 Testes de validação da Câmara para medições de difracção de raios-X

6.2.1 Comparação de diferentes espessuras de polímero

Diferentes espessuras de Kapton® foram testadas fazendo uso do protótipo em 3D explicado anteriormente na secção 4.8.1 do capítulo 4. Este protótipo foi encaixado na mesa XYZ do difractómetro com uma amostra conhecida de corundum. O primeiro teste foi realizado apenas com uma folha de Kapton® de 50 μm de espessura. Começou-se por realizar um varrimento entre os 20 e os 140 graus. Este difractograma foi comparado com um difractograma obtido apenas da amostra de corundum, de forma a compreender o impacto do polímero na obtenção dos picos. Este último foi realizado sem a utilização do prototipo 3D, com a amostra de corundum colocada directamente na mesa XYZ do difractómetro. O resultado final

pode ser observado na figura 6.6.

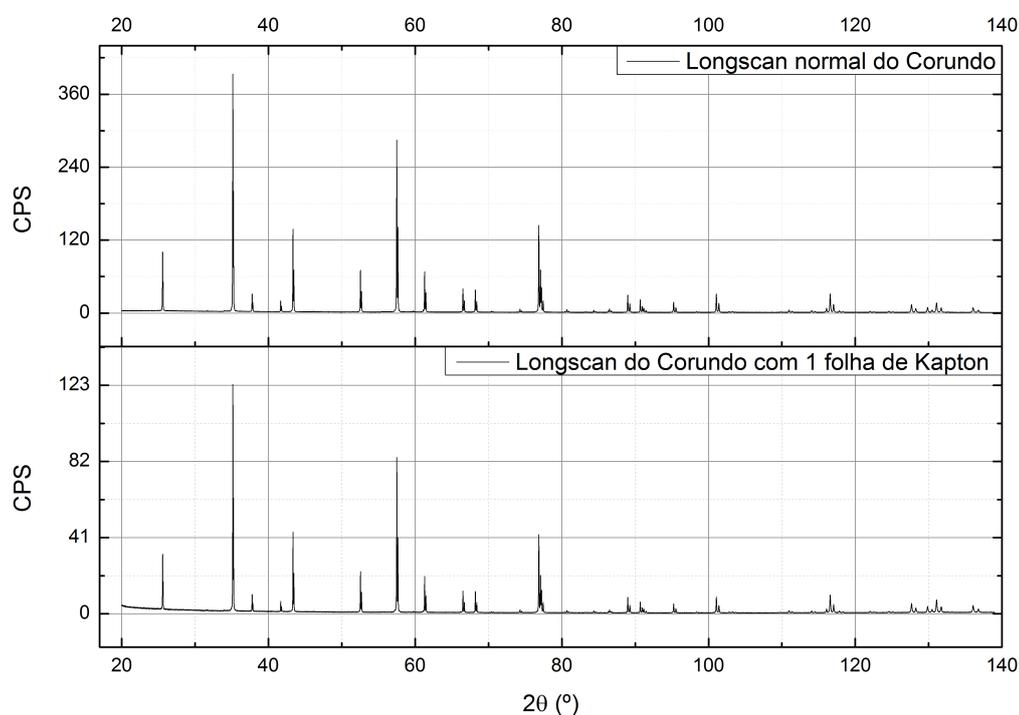


Figura 6.6: Varrimento completo entre os 20 e os 140 graus, para 2θ , de uma amostra de corundum colocada directamente na mesa XYZ do difractómetro (gráfico de cima) e utilizando o protótipo 3D com uma folha de folha de Kapton® (gráfico de baixo).

Após a obtenção dos difractogramas realizou-se a identificação da posição dos picos principais da estrutura da amostra.

De forma a podermos comparar a posição angular de cada pico, começou-se por subtrair o *background* de cada difractograma. Posto isto, as posições angulares foram obtidas através de um ajuste *Lorentziano* realizado a cada pico do difractograma. Este ajuste ao perfil de cada pico, permitiu-nos obter o seu centro e o respectivo erro associado. Os dados obtidos podem ser observados na tabela 6.1.

6. Validação da instrumentação e Discussão de resultados

Tabela 6.1: Identificação da posição dos picos do difractograma obtido para a amostra de corundum montada na mesa XYZ e para o difractograma obtido para a amostra de corundum montada no protótipo 3D e com uma folha de polímero(Kapton®) montada.

Pico	Sem Kapton®		Com Kapton®		$\Delta P \ 2\theta$
	P (2θ)	Erro	P (2θ)	Erro	
1 $_{\alpha}$	25,57314	0,000861	25,57998	0,000502	-0,00684
1 $_{\beta}$	25,63923	0,0019	25,64613	0,00117	-0,0069
2 $_{\alpha}$	35,14588	0,000863	35,15071	0,000703	-0,00483
2 $_{\beta}$	35,23784	0,00192	35,24212	0,0015	-0,00428
3 $_{\alpha}$	37,77411	0,000981	37,77821	0,0013	-0,0041
3 $_{\beta}$	37,87293	0,00211	37,87677	0,00281	-0,00384
4 $_{\alpha}$	41,67227	0,00156	41,67729	0,00182	-0,00502
4 $_{\beta}$	41,78259	0,0032	41,78903	0,004	-0,00644
5 $_{\alpha}$	43,34912	0,0021	43,35323	0,00127	-0,00411
5 $_{\beta}$	43,4641	0,00455	43,46815	0,00264	-0,00405
6 $_{\alpha}$	52,54382	0,00257	52,55006	0,00135	-0,00624
6 $_{\beta}$	52,69174	0,0053	52,69169	0,00264	5E-05
7 $_{\alpha}$	57,49203	0,00212	57,49725	0,00114	-0,00522
7 $_{\beta}$	57,64937	0,00452	57,65454	0,00236	-0,00517
8 $_{\alpha}$	61,29406	0,00145	61,29854	0,00128	-0,00448
8 $_{\beta}$	61,46435	0,00306	61,46813	0,00273	-0,00378
9 $_{\alpha}$	66,51113	0,00181	66,51479	0,00145	-0,00366
9 $_{\beta}$	66,69923	0,00375	66,70294	0,00298	-0,00371
10 $_{\alpha}$	68,20334	0,00171	68,20742	0,00196	-0,00408
10 $_{\beta}$	68,39696	0,00361	68,40144	0,00411	-0,00448
11 $_{\alpha}$	88,98009	0,0029	88,98756	0,00215	-0,00747
11 $_{\beta}$	89,26983	0,00595	89,26905	0,00449	0,00078
12 $_{\alpha}$	95,23676	0,0021	95,24064	0,0027	-0,00388
12 $_{\beta}$	95,55046	0,00425	95,55243	0,00569	-0,00197
13 $_{\alpha}$	101,05829	0,00222	101,06279	0,00227	-0,0045
13 $_{\beta}$	101,4067	0,00447	101,41174	0,00471	-0,00504
14 $_{\alpha}$	127,66472	0,00544	127,6684	0,00615	-0,00368
14 $_{\beta}$	128,24915	0,00561	128,25375	0,00631	-0,0046
15 $_{\alpha}$	136,06185	0,00978	136,0635	0,01122	-0,00165
15 $_{\beta}$	136,77613	0,00683	136,78012	0,00791	-0,00399

Podemos observar que a diferença entre as posições 2θ dos dois ensaios não é nula, e que os seus valores mostram-se ser superiores aos erros obtidos pelo ajuste *Lorentziano* para a posição central de cada pico.

Tal facto faz-nos concluir que existe um pequeno desvio, maioritariamente para a esquerda, entre as posições dos picos de cada ensaio, o qual poderá estar associado a diferentes factores.

Uma associação deste desvio à utilização do polímero poderá não estar na causa do erro obtido, uma vez que os valores não são sistemáticos.

Porém, este desvio poderá estar relacionado com a escolha de um perfil *Lorentziano* para o ajuste de cada curva, que não representa com exatidão o perfil de todos os picos. Tal como o ajuste utilizado, também o *background* poderá ter uma contribuição para a existência deste desvio.

Podemos concluir que um posicionamento horizontal da amostra garante um alinhamento mais exacto, e portanto menores desvios quanto ao posicionamento dos picos. Esta geometria mostra-se, por isso, mais vantajosa relativamente à geometria das câmaras com um posicionamento vertical da amostra, como foi o caso da antiga câmara desenvolvida no laboratório de hidrogénio do Departamento de Física. [53]

A não linearidade dos desvios obtidos não nos permite criar uma função de ajuste que permita uma correção do difractograma. No entanto, os desvios observados não são preocupantes uma vez que a indexação dos picos obtidos pelo software de análise permitiu um reconhecimento perfeito da amostra de corundum.

Posto isto, escolheu-se o pico principal característico do corundum e fez-se um estudo entre os 30 e 30,5 graus para 2θ . Adicionando folhas de Kapton® foi-nos possível aumentar a espessura do polímero e realizar um teste de difração para cada uma das espessuras escolhidas. Quatro testes foram realizados, o primeiro foi realizado sem qualquer polímero a tapar a janela, enquanto que os restantes três realizaram-se com uma, duas e três folhas de Kapton®, o que respectivamente equivale a uma espessura de 50, 100 e 150 μm para o polímero.

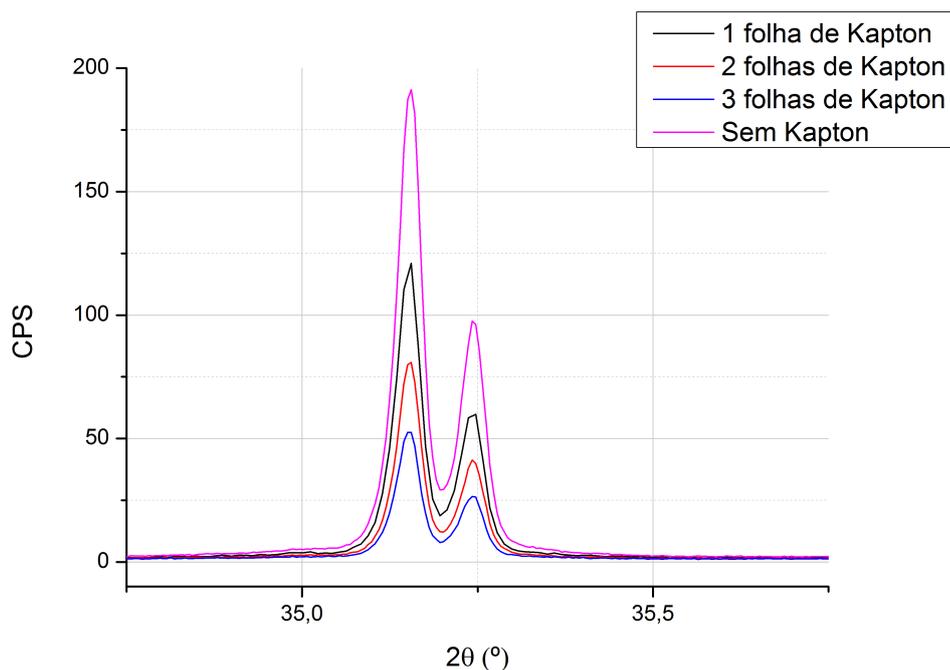


Figura 6.7: Análise realizada ao pico principal do difratograma do corundum, utilizando diferentes espessuras de polímero no protótipo em 3D.

Tabela 6.2: Identificação da posição do pico principal do difratograma do corundum e respectivas contagens por segundo para os 4 testes realizados. Perda de sinal em percentagem para cada uma das espessuras utilizadas para o polímero.

	P(2θ)	CPS	Perda de Sinal (%)
Sem Kapton®	35,14793	191,2708	
1 folha de Kapton®	35,14773	120,9271	36,77702
2 folha de Kapton®	35,15009	80,89063	57,70885
3 folha de Kapton®	35,14793	52,48958	72,55745

Tal como podemos observar pela figura 6.7 e pelos dados obtidos da tabela 6.2 um aumento da espessura do polímero implica numa diminuição do número de contagens que chegam ao detector.

Com isto, optou-se pela utilização de apenas 1 folha de Kapton® o que corresponde a uma espessura de 50 μm para o polímero a ser empregue na *Sandwich* da

nossa câmara de raios-X. Para os futuros testes a serem realizados no difractómetro podemos esperar desde já uma perda de sinal nunca inferior a 36,777 %.

6.2.2 Estudo da contribuição da lâmina e da utilização de slits nas medidas finais

De forma a ser estudado o impacto que a colocação da lâmina tem nas medidas finais de difractometria, foram realizados ensaios com e sem a lâmina montada na câmara de difracção de raios-X. Os testes foram realizados no difractómetro D8 com uma amostra de silício em pó com 99% de pureza. A preparação da amostra em pó foi realizada no nosso porta-amostras principal, que foi posteriormente inserido na câmara. A câmara (sem polímero montado na *Sandwich*) foi fechada e montada na mesa *XYZ* do difractómetro com ar à pressão atmosférica.

O instrumento para a colocação de slits, descrito na secção 4.7.1.3 do capítulo 4, foi também ele testado com uma slit de 4 mm de largura.

Cinco ensaios foram realizados, cada um deles com varrimentos angulares, para 2θ , entre os 7 e os 120 graus.

Descrição de cada ensaio:

- **Ensaio 1:** Scan completo apenas da amostra de silício no porta-amostra principal, sem a utilização da câmara de difracção de raios-X;
- **Ensaio 2:** Scan completo da amostra de silício montada na câmara de difracção de raios-X, sem a colocação da slit nem da lâmina;
- **Ensaio 3:** Scan completo da amostra de silício montada na câmara de difracção de raios-X, sem a colocação da slit e com a lâmina montada na câmara;
- **Ensaio 4:** Scan completo da amostra de silício montada na câmara de difracção de raios-X, com a colocação da slit e sem a lâmina montada na câmara;
- **Ensaio 5:** Scan completo da amostra de silício montada na câmara de difracção de raios-X, com a colocação da slit e com a lâmina montada na câmara.

6. Validação da instrumentação e Discussão de resultados

Na figura 6.8 podemos encontrar os cinco difractogramas completos compilados num só gráfico o que permite a comparação das intensidades de cada pico.

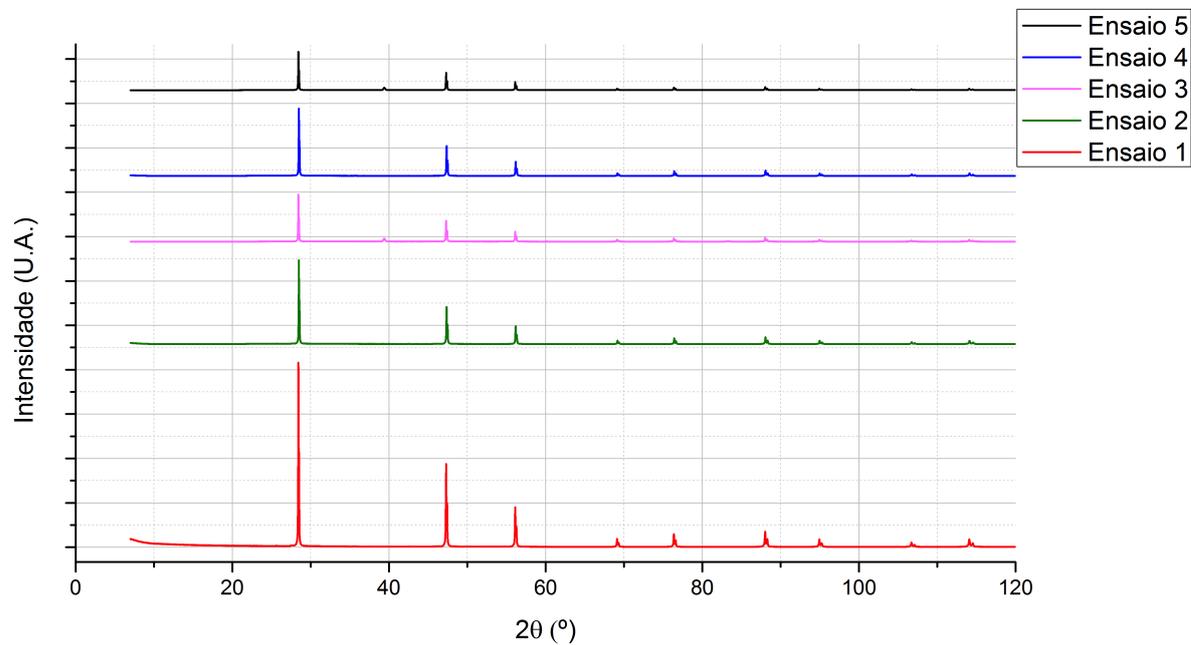


Figura 6.8: *Comparação da intensidade dos picos dos difractograma de cada ensaio.*

As intensidades do pico principal de cada ensaio podem ser encontradas na tabela 6.3.

Tabela 6.3: *Contagens por segundo máximas obtidas para cada pico principal dos 5 ensaios realizados.*

Pico	CPS				
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5
1	623,8385	284,7083	159,3438	227,7500	130,0781
2	-	-	10,3438	-	8,5156
3	281,5469	126,6094	70,4844	101,5365	59,0729
4	135,1771	61,3698	33,6146	48,8906	28,1250
5	28,4635	12,4375	6,7604	9,3698	5,6042
6	45,1979	20,1042	10,9271	16,3125	8,9635
7	52,9792	23,9375	13,1875	18,8177	11,3438
8	26,6979	11,8021	6,4219	9,1927	5,3177
9	16,7813	3,7760	3,9323	6,0313	3,4063
10	26,7760	11,3802	6,5104	9,5833	5,3073

O ensaio 1 foi considerado o ensaio padrão por apresentar os dados da amostra de silício sem quaisquer factores exteriores que condicionassem o seu espectro final.

Podemos desde já concluir que a utilização da câmara de difração de raios-X limita a intensidade para cada um dos picos obtidos, o que era de esperar dada a largura da janela que a compõe.

Comparando o rácio entre as intensidades dos 9 picos para o ensaio 1 e o ensaio 2 - ensaio com câmara e sem influência dos ditos acessórios - podemos concluir que o corte da janela em 5 mm apresenta em média uma perda de intensidade de 57,9 %.

Comparando o ensaio 2 e o ensaio 4, podemos concluir que a utilização da slit de 4 mm implica ainda numa redução de intensidade em 11,5 % em relação à utilização da câmara sem a colocação da slit.

Podemos observar que para os ensaios 3 e 5, isto é, os ensaios onde foi utilizada a lâmina na câmara de difracção de raios-X, a intensidade baixa drasticamente. Este efeito é explicado pelo bloqueio parcial da radiação pela lâmina, que se encontra a 1,5 mm acima da superfície da amostra. Consequentemente, a amostra será menos

irradiada e as contagens no detector serão menores.

6.2.2.1 O pico a 39,40°

Desde logo que se pôde observar o aparecimento de um pico desconhecido, com $2\theta \approx 39,40^\circ$, para os ensaios 3 e 5, identificado na tabela 6.3 como pico 2.

Ambos os ensaios têm em comum a utilização da lâmina na câmara, pelo que um estudo preliminar deste pico foi realizado com ela montada.

A construção da lâmina pelos engenheiros da oficina foi realizada através da liga de alumínio 6061, o que corroborava os resultados realizados sobre indexação e estudo de compostos pelo programa DiffracEVA, onde se constatou a presença de alumínio (Al) no difractograma.

Conclui-se que o facto da lâmina ter sido construída em alumínio e juntando o facto da sua extremidade inferior ser demasiado fina, estaria na causa da passagem do feixe de raios-X por ela e conseqüentemente do aparecimento de um pico desconhecido no difractograma da amostra de silício.

Uma solução para este problema seria a diminuição da abertura do feixe de raios-X, para que o mesmo não embatesse na extremidade da lâmina. Este primeiro solucionamento foi testado com a realização de diferentes ensaios para diferentes aberturas angulares do feixe primário. O *software* de controlo permite-nos variar a opção "*Twin primary*" e com isso aumentar ou diminuir os graus da abertura das slits integradas ao difractómetro que controlam a divergência do feixe.

Uma maior abertura angular implica numa maior área de amostra irradiada e conseqüentemente um maior número de contagens a chegarem ao detector. Quatro ensaios foram realizados com aberturas de $0,2^\circ$, $0,1^\circ$, $0,06^\circ$ e $0,04^\circ$ - figura 6.9.

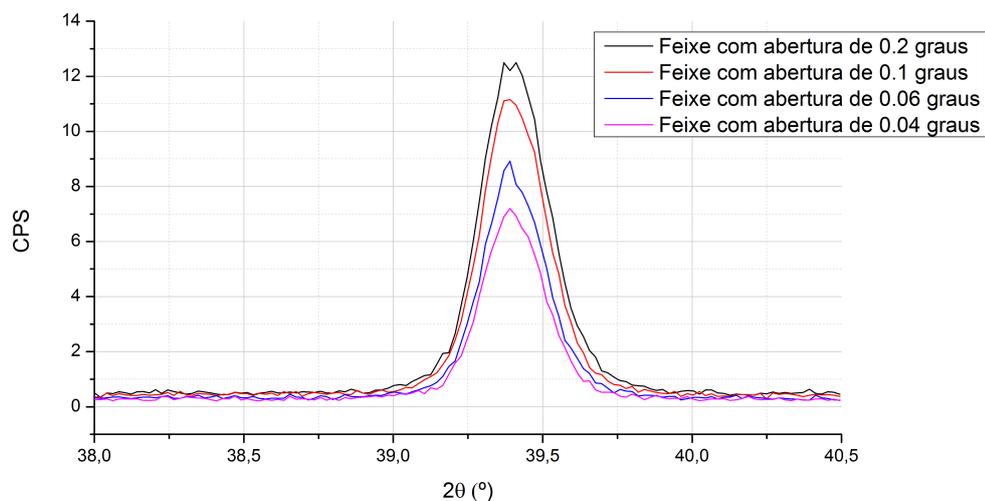


Figura 6.9: Estudo do pico desconhecido entre 38° e $40,5^\circ$ para 2θ , com diferentes aberturas angulares do feixe de raios-X.

Como era de esperar a diminuição da abertura do feixe da fonte de raios-X traz consigo uma perda de intensidade, no entanto mesmo com uma diminuição para esta abertura de $0,04^\circ$, a eliminação do pico não foi bem sucedida.

Esta solução foi posta de parte, visto que mesmo que continuássemos a diminuir ainda mais a abertura do feixe, a perda de intensidade que obteríamos acabaria por não compensar a utilização da lâmina na câmara.

A segunda solução passou por testar um material de maior densidade para a constituição da lâmina. Deste modo, utilizou-se uma folha de chumbo para cobrir a área superficial da mesma e um novo scan foi realizado, agora com a abertura do feixe no valor padrão do difractómetro ($0,3^\circ$).

Mais uma vez um scan entre os 38° e os 41° para 2θ foi realizado, ao que concluímos que esta experiência permitiu a eliminação total do pico. Posto isto, um *longscan* entre 7 e 120 graus foi novamente realizado à amostra de silício e comparada com o ensaio 1 - figura 6.10.

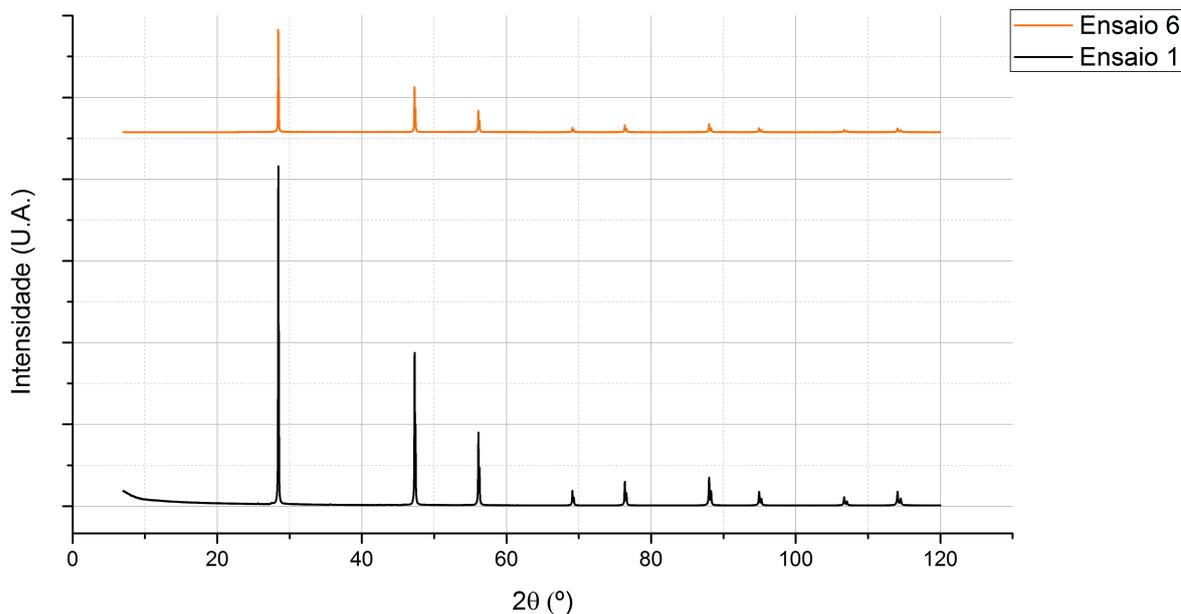


Figura 6.10: Comparação do difractograma da amostra de silício (*Ensaio 1*) com o difractograma completo utilizando a câmara de difracção de raios-X sem slit e com a lâmina montada e revestida com chumbo (*Ensaio 6*).

Conclui-se assim que o aumento da densidade do material que constitui a lâmina assim como uma maior espessura na sua extremidade inferior, apresentam ser as soluções ideais, podendo desde já apontar a construção de uma nova lâmina utilizando o aço AISI 316 como material preferencial.

6.2.2.2 Comparação do fundo (*background*) dos difractogramas dos seis ensaios

Os seis ensaios foram sobrepostos num gráfico com escalas de intensidade normalizadas ao máximo do pico principal para cada ensaio, de forma a podermos extrair informações quanto ao fundo da radiação (*background*). Como tal fez-se um zoom vertical ao mesmo que pode ser observado na figura 6.11.

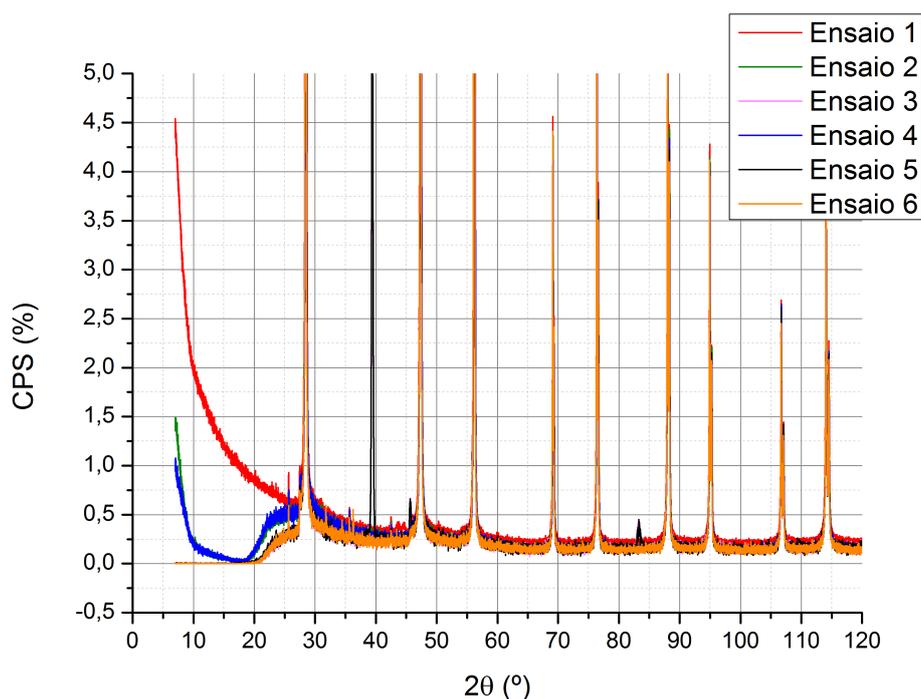


Figura 6.11: Zoom realizado à compilação dos difractogramas para os seis ensaios.

Podemos desde já apontar o ensaio 1 como aquele que apresenta o maior *background*. Mais abaixo podemos observar um ligeiro fundo de radiação para os ensaios 2 e 4 (ensaios realizados sem lâmina) ainda que superior comparativamente aos ensaios 3, 5 e 6. Este últimos são os que apresentam um menor *background* o que nos leva a concluir que a utilização da lâmina produz o efeito desejado na diminuição do ruído. Todos os dados obtidos sobre a realização dos testes leva-nos a concluir que a utilização das slits para a diminuição do feixe de raios-X não nos traz nenhuma vantagem que justifique a sua utilização. Por outro lado, a utilização da lâmina na câmara de difração de raios-X implica numa ligeira diminuição do *background*. A sua utilização tal como vimos anteriormente implica numa diminuição significativa da intensidade do sinal, porém suficiente para uma boa indexação dos picos do difractograma.

6.2.3 Teste de difractometria ao $LaNi_5$

Finalmente testamos a câmara de difração de raios-X com uma amostra de $LaNi_5$ com o polímero montado, sem a utilização da lâmina e sem atmosfera controlada de gás (exposta ao ar).

O resultado obtido para o difractograma do hidreto metálico pode ser observado na figura 6.12 com *background* e com a sua subtração.

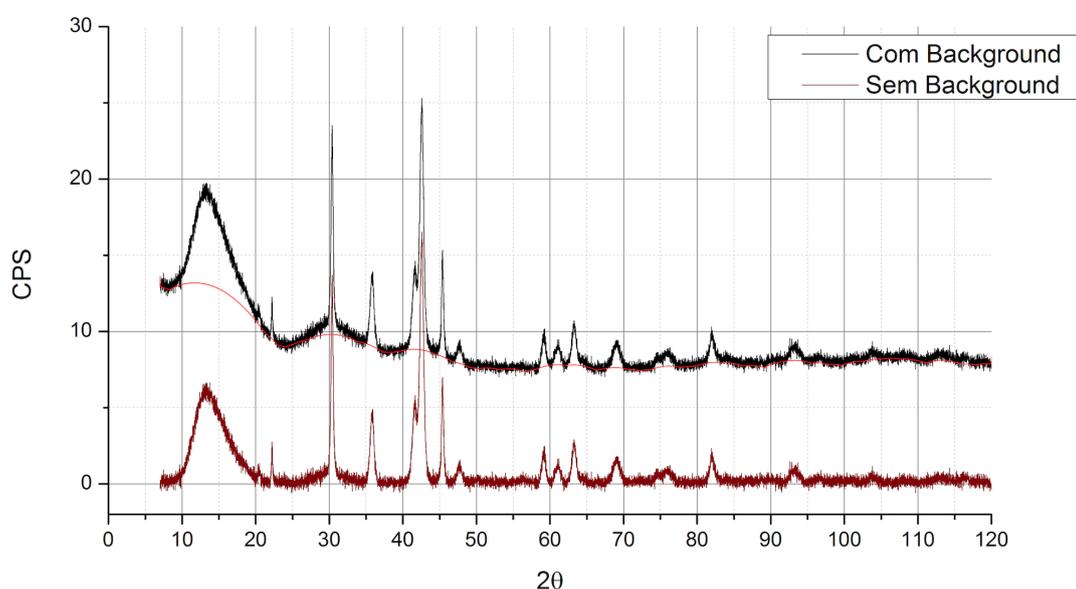


Figura 6.12: Difractograma obtido (com e sem background) à amostra de $LaNi_5$ montada na câmara de difracção de raios-X.

Fez-se um estudo do difractograma pelo programa de análise de dados onde nos foi possível, através de ajustes *Lorentzianos* a cada pico obtido, retirar os valores da posição angular, contagens por segundo e largura a meia-altura. Os dados obtidos foram inteiramente concordantes com os revistos na literatura. [53]

A boa indexação dos valores obtidos para cada pico foi obtida pelo *software* do difractómetro, onde tivemos como resultado uma estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial P6/mmm) com parâmetros de rede $a = 5,0067 \pm 0,0044 \text{ \AA}$, $c = 3,9902 \pm 0,0035 \text{ \AA}$ e um volume da célula unitária de $86,6215 \pm 0,1694 \text{ \AA}^3$.

Estes valores coincidem com os obtidos na literatura. *Lartige et al.* [67] reportou em 1980 valores para os parâmetros de rede de 0,5016 nm e 0,3983 nm, para a e c , respectivamente, e um volume para a célula unitária de 87,35 Å³. Estes valores coincidem com os obtidos também pela base de dados cristalográfica onde podemos observar $a = 0,50125$ nm, $c = 0,39873$ nm e volume de 86,76 Å³ (dados de 2013).

O obtenção de tais valores para os parâmetros de rede da amostra não hydrogenada faz-nos concluir que o presente protótipo da câmara de difracção de raios-X está funcional e validado, apresentando dados coerentes para futuros estudos de difrac-tometria.

6.3 Validação do sistema Sieverts

A amostra de $LaNi_5$ com que foram realizados os testes de difractometria foi inevi-tavelmente rejeitada para ensaios futuros, dada a sua longa exposição à atmosfera, o que provocou um envenenamento do hidreto metálico.

Para todos os testes subsequentes foi preparada uma amostra de $LaNi_5$ com uma massa de 0,3248 g. Esta amostra necessitou de vários ciclos a altas e baixas pressões de forma a ser activada. Após aproximadamente 20 ciclos, pudemos observar um comportamento característico do hidreto metálico com cinéticas de absorção e de-sorção relativamente rápidas (minutos).

Uma vez activada a amostra sabemos que para um bom cálculo da concentração de hidrogénio absorvido pela liga metálica, é necessário medir com precisão o volume morto da câmara. Esta medida tem de ser realizada sempre que temos uma amostra diferente, uma vez que o volume morto varia com o volume da amostra.

O procedimento para obter o valor para este volume é análogo ao processo de carga para uma isotérmica, fazendo sempre incrementos de pressão no volume de referência com a posterior expansão para o volume da câmara. Este ensaio foi realizado recorrendo ao hélio, de forma a que não houvesse nenhuma reacção do gás com a amostra.

A figura 6.13 mostra o resultado obtido para a medida de volume morto realizada à

câmara de difracção de raios-X.

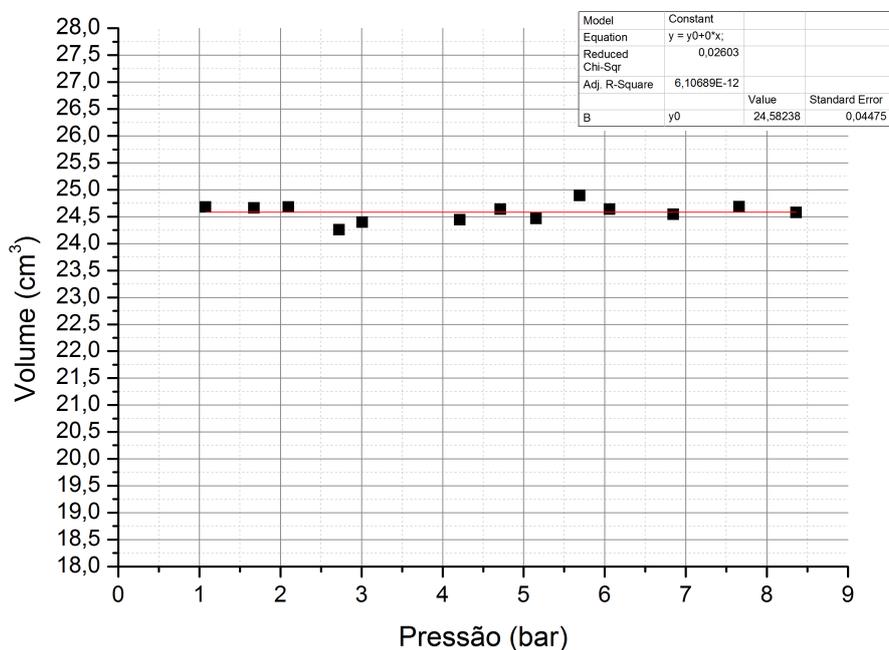


Figura 6.13: Cálculo da média realizado aos pontos obtidos para o cálculo do volume morto.

Conclui-se assim que o volume morto obtido para a câmara de difracção de raios-X é de $24,58 \text{ cm}^3$ com um erro associado de $0,04 \text{ cm}^3$.

A futura utilização deste volume para o cálculo da absorção de gás mostrar-nos-á mais à frente que estamos perante um erro de medida de volume ao utilizar o volume como uma constante. Isto porque a utilização do polímero na constituição da janela na câmara faz com que o volume da mesma seja variável em função da pressão aplicada. Este efeito pode ser observado na figura 6.14.

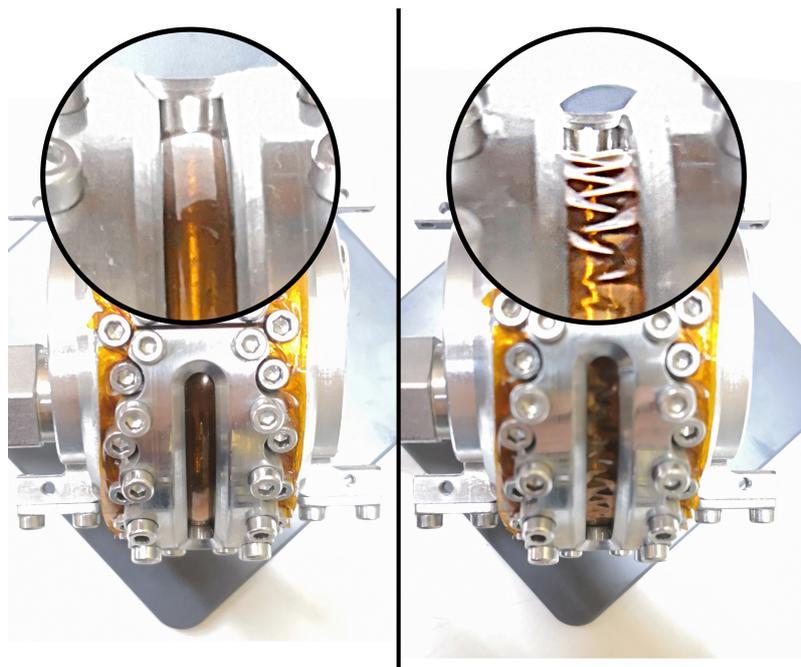


Figura 6.14: Fotografias tiradas à janela da câmara com uma pressão interna equivalente a 3 bar (esquerda) e com a câmara em vazio (direita).

Podemos concluir que a baixas pressões o polímero encontra-se encolhido e que com pressões superiores à pressão atmosférica, devido à pressão interna exercida sobre ele, o polímero incha formando uma curvatura. Daqui advém que o volume da câmara não é constante e que varia com a pressão.

De forma a retificar o erro associado a esta variação terá que ser realizado uma atualização do *software* utilizado para o cálculo do volume morto (GS v2.1). Uma nova edição do código em *python* para o programa terá que deixar de usar o volume da câmara como uma constante na equação de estado, mas sim como uma variável que muda para cada ponto de pressão.

A realização da isotérmica para a carga e a descarga do hidreto metálico mostramos que como referido atrás, o volume morto tem uma grande influência no valor máximo de concentração obtido [68] - figura 6.15.

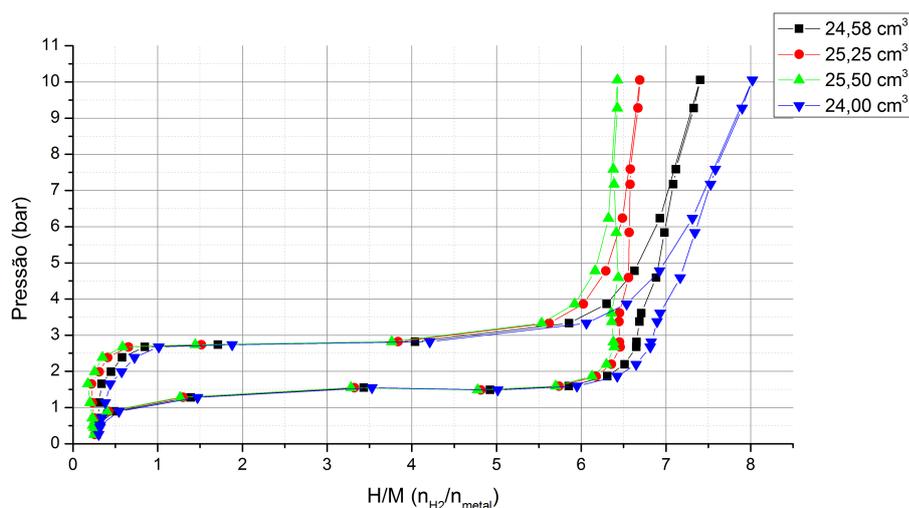


Figura 6.15: Dados obtidos para a carga e descarga de uma isotérmica: pressão de equilíbrio vs concentração de hidrogénio absorvido à temperatura ambiente. A curva a preto representa o gráfico obtido utilizando um volume morto para a câmara de 24,58 cm³ (volume obtido nas medidas do volume). As curvas a verde, vermelho e azul representam as simulações feitas para diferentes valores de volume.

O comportamento da cauda da curva (pressões altas) é visível na figura 6.15 pelas três simulações para três valores diferentes de volume morto, onde podemos concluir que uma boa correção à cauda implica na utilização de um valor de volume máximo de aproximadamente 25,50 cm³. A isotérmica deve mostrar uma saturação da amostra acima de $H/M = 6$ mol/mol com uma inclinação muito elevada para as altas concentrações. A discrepância entre o valor de 25,50 cm³, necessário à correção da isotérmica, e os 24,58 cm³ obtidos aquando a realização da medida do volume morto da câmara é justificada pelo intervalo de tempo entre estes dois ensaios (aproximadamente 30 dias).

A realização da isotérmica foi feita após repetitivos testes de alta pressão e de longa duração à câmara de raios-X, o que provocou uma deformação do polímero e com isso, um aumento do volume morto da câmara.

O facto do teste de calibração ao volume ter sido feito aproximadamente 1 mês depois, tempo durante o qual a câmara permaneceu sob pressões baixas, fez com

que ocorresse uma diminuição da sua deformação e, conseqüentemente a deformação do polímero não fosse tão evidente.

Podemos observar pela figura 6.15 que a isotérmica obtida apresenta um comportamento análogo ao obtido em sistemas Sieverts bem calibrados [40], o que nos permite obter uma validação do sistema volumétrico construído. A formação das três fases do hidreto é bem visível, com a formação do patamar (fase $\alpha + \beta$) em aproximadamente 2,5 bar e com uma saturação da concentração (fase β) um pouco a cima dos 6,5 mol/mol.

É no entanto ainda necessário resolver completamente o problema de medida adequada do volume da câmara, o que implica num estudo da elasticidade da janela.

CAPÍTULO 7

Conclusão e Trabalho futuro

Como conclusão global deste trabalho podemos afirmar que a construção do protótipo da câmara para difracção de raios-X *in-situ* em atmosfera de pressão controlada foi bem sucedida e que os objectivos desta dissertação foram cumpridos.

O desenvolvimento e a geometria adoptadas mostraram-se adequadas às funcionalidades propostas para a câmara, enquanto que o ajuste da mesma à mesa *XYZ* do difractómetro mostrou-se robusto nos alinhamentos de feixe. A posição horizontal das amostras em pó revela uma qualidade superior no alinhamento comparada com a câmara construída anteriormente, em que a amostra se encontrava posicionada verticalmente.

Os difractogramas obtidos com amostras de Corundum, de Silício e de $LaNi_5$ mostraram-se ser de boa qualidade. Também os difractogramas obtidos com a janela de Kapton® montada apresentaram bons resultados, validando a funcionalidade experimental da câmara.

Fica nesta teste provada a fiabilidade e segurança do uso de janelas de Kapton®. Reconhecemos com muita clareza que as deformações do polímero constituem um problema, que foi minimizado com a adopção de uma geometria para a janela em *Sandwich* e com isso a possibilidade de uma fácil substituição do Kapton®. A difusão dos átomos de hidrogénio por ele não constitui perigo ambiental em salas ventiladas ao mesmo tempo que não perturba as medidas de concentração de H_2 .

7. Conclusão e Trabalho futuro

O sistema Sieverts acoplado à câmara foi validado com medidas de uma isotérmica de carga e descarga de hidrogénio à temperatura ambiente na liga metálica padrão $LaNi_5$, sendo assim possível conhecer a concentração de hidrogénio em qualquer altura.

A pequena janela temporal disponível para a utilização do difractómetro D8 ADVANCE permitiu-nos a montagem de todo o sistema na plataforma TAIL. Todas as ligações (eléctricas e de gás) foram conectadas e testadas e um teste de vácuo e pressão foi realizado com sucesso - figura 7.1.

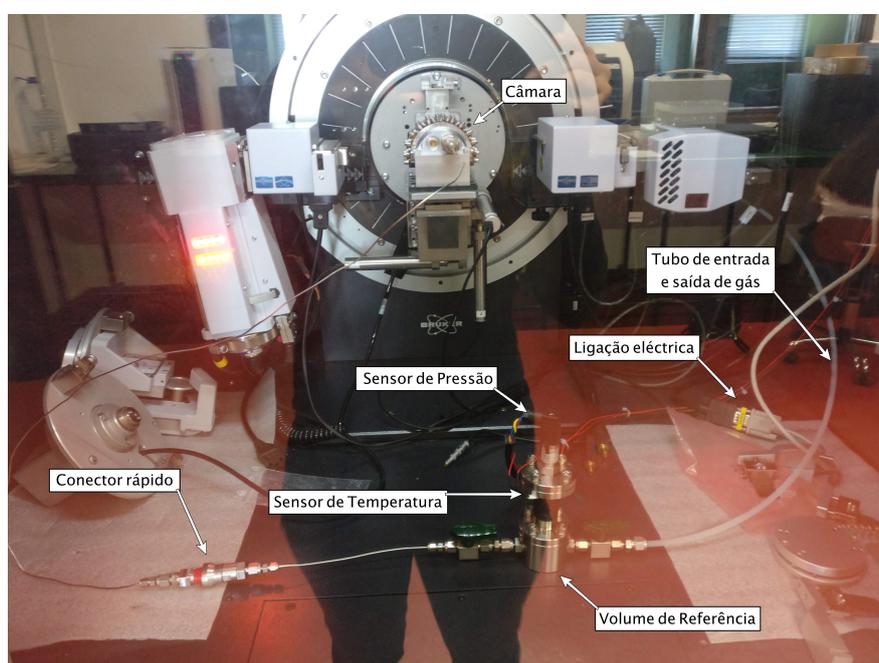


Figura 7.1: Fotografia tirada ao difractómetro D8 ADVANCE depois de montado o sistema no seu interior.

Os resultados obtidos no decorrer e no final da montagem do sistema, permitem-nos aferir que o extenso trabalho foi realizado com sucesso e que a câmara se encontra em condições de poder adquirir dados de difractometria para as variações dos parâmetros de rede em função da variação da concentração do hidreto metálico.

Num futuro próximo podemos apontar a caracterização da equação que define a variação do volume morto da câmara como a primeira prioridade de trabalho. A quantificação desta curva deverá ver a sua reprodutibilidade validada de forma a ter-

mos dados confiáveis na realização de isotérmicas. A utilização do polímero como janela transparente aos raios-X apresenta um tempo de vida curto devido aos extensos diferenciais de pressão e de deformação a que fica sujeito. A sua substituição deve ser periódica após alguns testes de pressão sendo que a utilização de uma folha de polímero com uma maior espessura poderá ajudar a diminuir a variação de volume morto da câmara.

Também num futuro próximo serão necessários ajustes mais precisos do sistema eléctrico, uma vez que a resistência interna dos cabos eléctricos faz com que os valores de saída para os sensores tenham um erro associado. O facto do transdutor de pressão retornar valores de saída negativos para pressões abaixo da pressão atmosférica, terá de ser manipulada para que o arduino faça uma boa leitura do *output* do transdutor.

Podemos concluir que a lâmina é um acessório importante, ajudando significativamente na redução do fundo da radiação e em situações com existências de picos de difracção pouco intensos. Uma lâmina de aço inoxidável ISO 316 deverá ser maquinada para a sua futura utilização na câmara de raios-X.

Futuramente, podemos apontar um novo sistema de fecho para a câmara como trabalho de melhoria do protótipo. Um dos problemas que foi alvo de atraso durante a execução deste projecto foi a rosca da câmara. O facto do sistema de fecho da câmara de difracção de raios-X ser feito a partir de duas peças (pescoço e rosca) ambas em aço inoxidável ISO 316 acarreta problemas consigo, devido à elevada fricção existente entre o mesmo material aquando o enroscar da rosca.

Este facto levou a que ambas as peças no acto do fecho da câmara fundissem, impossibilitando o abrir da câmara e invalidando ambas as peças para uma nova utilização. Uma das soluções oferecidas no momento pela oficina do LIP foi a maquinação da rosca de fecho num material diferente do pescoço da câmara - latão.

Uma solução que foi estudada para um novo fecho para a câmara foi a criação de um clamp próprio, que fugisse às dimensões *standard* dos que se encontram no mercado. Um primeiro esboço seria feito com a integração do clamp no pescoço da amostra como peça única, o que facilitaria a manuseamento do retirar e colocar da amostra

e traria consigo uma maior segurança no fecho da câmara.

Em suma, há que destacar que o trabalho até aqui realizado fez parte da concepção por inteiro de um protótipo e que como protótipo o seu perfil necessita de melhorias que nos foram impossibilitadas de realizar devido ao pequeno tempo para a realização de um projecto desta envergadura.

Fecho esta dissertação com a certeza que os conhecimentos que adquiri nas mais variadas áreas da Engenharia Física, durante este último ano, enriqueceram-me como estudante e despoletaram em mim, como futura Engenheira, um enorme interesse no sector do armazenamento de hidrogénio e nas suas aplicabilidades na indústria actual.

Bibliografia

- [1] FEDER e pela Vice-Presidência do Governo Regional da Madeira Projecto co-financiado pela UE – INTERREG IIIB AMC. *HYMAC (03/MAC/4.3/C4)*. Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira, 2016.
- [2] <https://goo.gl/BmJFbr>. Consultado a 22/08/2018.
- [3] V. A. M. Longo. *Produção Biológica de Hidrogénio*. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos - UFSC, 2008.
- [4] <http://alkimia.tripod.com/curiosidades/hidrogenio.htm>. Consultado a 05/02/2018.
- [5] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, and Louis Schlapbach. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Wiley-VCH, 2008.
- [6] Takeichi N., Senoh H., and Yokota T. Hybrid hydrogen storage vessel a novel high pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003.
- [7] Andreas Züttel. *Materials for hydrogen storage*. Elsevier Ltd, 2004.
- [8] Felderhoff M., Weidenthaler C., Von Helmolt R., and Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technical challenges. *Chem. Phys.* 9, 2007.
- [9] Fernando Miguel Mamede dos Santos. *O combustível: Hidrogénio*. Millenium - Journal of Education, Technologies ans Health, 2016.

- [10] <https://wiki.uiowa.edu/display/greenergy/Hydrogen+Storage>. Consultado 06/02/2018.
- [11] G. Walker. *Solid-state Hydrogen Storage Materials and Chemistry*. Woodhead Publishing Ltd City, 2008.
- [12] M.V. Lototsky, V.A. Yartys, B.G. Pollet, and R.C. Bowman Jr. Metal hydride hydrogen compressors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 5818–5851, 2014.
- [13] W. B. Leung, N. H. March, and H. Motz. Primitive phase diagram for hydrogen. *Phys. Lett.*, 56A, 1976.
- [14] Horia Metiu. *Thermodynamics*. University of California Santa Barbara, Chemistry and Biochemistry Department, 2008.
- [15] Gordon J. Van Wylen and Richard E. Sonntag. *Fundamentals of Classic Thermodynamics*. Wiley New York edition 3, 1986.
- [16] Valdemar Domingos. *Tese de Mestrado - Caracterização de ligas metálicas para armazenamento de hidrogénio*. Universidade de Coimbra, 2008.
- [17] H.M.M. Afroz and A. Miyara. *Binary mixtures of carbon dioxide and dimethyl ether as alternative refrigerants and their vapor-liquid equilibrium data prediction*. International Journal of Engineering, Science and Technology, 2011.
- [18] C. San Marchi, B. P. Somerday, and S. L. Robinson. Permeability solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 32, 2007.
- [19] Ping Chen and Min Zhu. *Recent progress in hydrogen storage*. Materials today Vol. 11 Number 12, 2008.
- [20] Robert A. Varin, Tomasz Czujko, and Zbigniew S. Wronski. *Nanomaterials For Solid State Hydrogen Storage*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer US, 1 edition, 2009.

-
- [21] Z. Paal and P.G. Menon. Hydrogen effects in catalysis. *New York*, 1988.
- [22] Y. Fukai. From metal hydrides to the metal-hydrogen system. *Journal of the Less Common Metals*, 1989.
- [23] S.W. Lambert. *Investigation of hydriding properties of $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, $LaNi_{4.27}Sn_{0.24}$ and $La_{0.9}Gd_{0.1}Ni_5$ after thermal cycling and aging.* Journal of Alloy and Compounds, 1992.
- [24] N. Cui, J.L. Luo, and K.T. Chuang. *Study of hydrogen diffusion in α and β phase hydrides of Mg_2Ni alloy by microelectrode technique.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001.
- [25] Buerger M.J. *X-ray crystallography.* J. Chem. Educ., 1942.
- [26] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction Examples and Solved Problems.* Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GMBH Co. KG, 2011.
- [27] <https://goo.gl/jTGu8P>. Consultado a 10/11/2017.
- [28] Nora Daz Mora and Juliana Fenner R. Lucas Maycon A. Maram. *Materiais Eléctricos, Capítulo 5.* UNIOESTE - UEOP -Centro de Engenharias e Ciências exactas (LAMAT), 2010.
- [29] Ph. Mauron, M. Biemann, A. Remhof, and A. Züttel. High-pressure and high-temperature x-ray diffraction cell for combined pressure composition and temperature measurements of hydrides. *American Institute of Physics*, 2011.
- [30] Karl J. Gross, Steve Guthria, Satoshi Takara, and George Thomas. In-situ x-ray diffraction study of the decomposition of $NaAlH_4$ karl j. grossa. *Journal of Alloys and Compounds* 297 270–281, 2000.
- [31] P.H.L. Notten, J.L.C. Daams, A.E.M. De Veirman, and A.A. Staals. In-situ x-ray diffraction: a useful tool to investigate hydride formation reactions. *Journal of Alloys and Compounds* 209 85-91, 1994.

- [32] B. A. Talaganis, F. J. Castro, A. Baruj, and G. Meyer. Novel device for simultaneous volumetric and x-ray diffraction measurements on metal-hydrogen systems. *American Institute of Physics.*, 2009.
- [33] Anton Paar. *Non-ambient X-ray Diffraction and Nanostructure Analysis*. Anton Paar, 2018.
- [34] Christian Resch. *In-situ X-ray Diffraction Instruments and Applications*. Anton Paar GmbH, Graz, 2017.
- [35] Anton Paar. *HPC 900 High-Pressure Chamber*. Anton Paar, 2013.
- [36] Anton Paar. *Instruction Manual: XRK 900 Reactor Chamber*. Anton Paar, 2013.
- [37] <https://publish.illinois.edu/x-raycrystallography/2014/12/18/introduction/>. Consultado a 11/11/2017.
- [38] B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 3th edition, 2014.
- [39] Bruker. *D8 X-ray Diffractometer Vol. I*. Bruker AXS, 2009.
- [40] Edivagner S. Ribeiro. *Tese de Doutorado - Método e instrumentação de caracterização de materiais sólidos aplicáveis no armazenamento de hidrogénio*. Universidade de Coimbra, 2015.
- [41] Van Vucht H. N., Kuijpers F. A., and Bruning. *H.C.A.M. Philips Research Reports*. Philips, 1970.
- [42] Andreas Züttel. *Hydrogen storage methods*. Nature, 91, 2004.
- [43] Tokujiro Yamamoto, Haruyuki Inui, and Masaharu Yamaguchi. Effects of lattice defects on hydrogen absorption and desorption pressures in $LaNi_5$. 2002.
- [44] M. Mizuno, K. Sakaki, H. Araki, and Y. Shirai. *Theoretical calculation of positron lifetimes for $LaNi_5$ system*. Journal of Alloys and Compounds, 2003.

- [45] J.M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, and Bernd Schmitt. *Hydrogenation of $LaNi_5$ studied by in-situ synchrotron powder diffraction*. Acta Materialia 54, 713–719, 2006.
- [46] Etsuo Akiba, Kei Nomura, and Shuichiro Ono. *A new hydride phase of $LaNi_5H_3$* . Journal of the Less-Common Metals, 129, 1987.
- [47] S. Ono, K. Nomura, E. Akiba, and H. Uruno. *Phase Transformations of the $LaNi_5 - H_2$ system*. Journal of the Less-Common metals, 113 - 117, 1985.
- [48] Matsumoto T. and Matsushita A. *A new intermediate hydride in the $LaNi_5 - H_2$ system studied by in-situ X-ray diffractometry*. Journal of the Less-Common metals, 123 - 135, 1986.
- [49] E. MacA Gray, E. H. Kisi, and R.I. Smith. *Observation of a continuous phase transformation in $LaNi_5 - D$* . Journal of Alloys Compounds, 293, 1999.
- [50] *Spec Sheet XRD 34, New sample stages for the D8 ADVANCE*. Bruker AXS, 2009.
- [51] Marystela Ferreira, Fábio Leite, Osvaldo Novais, and Alessandra Róz. *Técnicas de nanocaracterização, Volume III*. Elsevier Editora Ltda., 2014.
- [52] Lin Zhang, Mao Wen, Masaaki Imade, Seiji Fukuyama, and Kiyoshi Yokogawa. *Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures*. Elsevier, Acta Materialia 56, 2008.
- [53] J. A. K. Perdiz. *Tese de Mestrado: Câmara para análise por difração de Raios-X de Hidretos metálicos ativados. Aplicação ao $LaNi_5$* . Universidade de Coimbra, 2013.
- [54] Laurence Lurio, Norbert Mulders, Mark Paetkau, Pete R. Jemian, Suresh Narayanane, and Alec Sandy. *Windows for small-angle X-ray scattering cryostats*. Journal of Synchrotron Radiation, 2007.
- [55] <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/>

- DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf. Datasheet DUPONT: Kapton Summary of Properties. Consultado a 12/2017.
- [56] <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-HN-datasheet.pdf>. Datasheet DUPONT: Kapton HN, Polyamide Film. Consultado a 12/2017.
- [57] Trelleborg SEALING SOLUTIONS. *O-Rings and Back-up Rings*. December, 2016.
- [58] <https://docs-emea.rs-online.com/webdocs/0ff4/0900766b80ff4ee6.pdf>. Datasheet RS: Comparative Product Advantages: Polyamide vs. Polyurethane Tubing Pipe Fittings. Consultado a 12/2017.
- [59] *D8 User Manual Installation and Configuration of the Motorized UMC Sample Stage*. Bruker AXS, 2009.
- [60] <https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/en/ms-01-140.pdf>. Catálogo Swagelok: Gaugeable Tube Fittings and Adapter Fittings. Consultado entre 11/2017 e 02/2018.
- [61] <https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/en/MS-01-59.pdf>. Catálogo Swagelok: Plug Valves - P4T and P6T Series. Consultado entre 11/2017 e 02/2018.
- [62] <https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/en/MS-01-138.pdf>. Catálogo Swagelok: Quick-Connects: QC, QF, QM, and QTM Series. Consultado entre 11/2017 e 02/2018.
- [63] <https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/en/MS-01-147.pdf>. Catálogo Swagelok: Pipe Fittings. Consultado entre 11/2017 e 02/2018.
- [64] J. Gil Valdemar Domingos, E. Ribeiro. *Volumetric Sieverts-type apparatus for the study of gas adsorption*. Publicacao em póster - ANM International Conference on Hydrogen Energy, 2007.

- [65] Valdemar Domingos. *Manual do GS, versão 2.0b*. Projecto "Adsorção de gases- Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 2017.
- [66] Keller. *Manual: Piezoresistive Pressure Transmitters for industrial applications*. <http://www.keller-druck.com/picts/pdf/engl/21ye.pdf>, 2018.
- [67] C. Lartige, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, and F. Tassett. *Thermodynamic and Structural Properties of $LaNi_{5-x}M_{n_x}$, Compounds and their related hydrides*. Rare Earth in Modern Science and Technology, Rare Earths Research Conference, 2, 585-591, 1980.
- [68] T.P. Blach and E. MacA. Gray. *Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts*. Journal of Alloys and Compounds 446–447, 2007.

APÊNDICE A

Manual de instruções

A.1 Montagem da janela

A.1.1 Folha de Kapton®

Um corte integral da janela completa deve ser feita numa folha de Kapton®. As medidas para o corte não devem ser inferiores às especificadas na figura A.1. Para simplificação, um corte rectangular pode ser feito com dimensões mínimas de 146,10 x 34 mm.

Recomenda-se que os furos na folha de Kapton® para a entrada dos respectivos parafusos sejam feitos antes da sua colocação na *Sandwich*, com o auxílio de uma ferramenta dedicada. É de evitar lascas de polímero (Kapton®) em cada um dos furos realizados - os furos apresentam 3 mm de diâmetro.

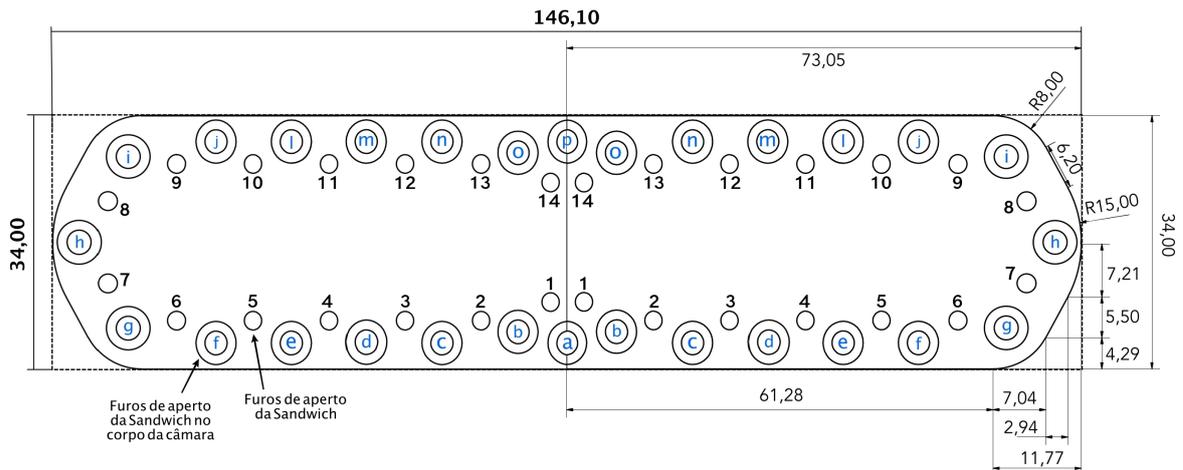


Figura A.1: Planificação para o recorte de uma folha de Kapton® e legenda dos respectivos furos. A imagem não se encontra à escala.

A.1.2 Montagem da *Sandwich*

1. Depois de pronta, a folha de Kapton® deve ser limpa com álcool. A sua superfície deve ficar integralmente lisa.
2. Fazer a limpeza das peças da *Sandwich* e do corpo da câmara com álcool ou acetona;
3. Inserir todos os anéis de vedação nas respectivas caixas de o-rings. Um anel 32,93 x 3,00 mm deve ser inserido no corpo da câmara. Na peça 2 devem ser inseridos para a caixa de dentro um anel de vedação de 38,00 x 1,50 mm e para a caixa de fora um anel de 44,00 x 1,50 mm. Na peça 1 deve ser inserido um anel de vedação de 40,00 x 2,00 mm.
4. Inserir a peça 1 no corpo da câmara;
5. Inserir a folha de Kapton® sobre a peça 1 com o auxílio de fita-cola;
6. Fazer um aperto parcial dos parafusos M3x10 - 10N na seguinte sequência:
 $m \rightarrow d \rightarrow n \rightarrow e \rightarrow l \rightarrow c \rightarrow o \rightarrow f \rightarrow j \rightarrow b \rightarrow i \rightarrow g \rightarrow h \rightarrow p \rightarrow a$;
 Esta sequencia deve ser repetida aos poucos até a peça 1 estar encostada ao corpo da câmara.

7. Verificar se a peça 1 se encontra uniformemente encostada ao corpo da câmara (não deve haver espaçamento entre elas na realização do aperto das peças da *Sandwich*);
8. Desapertar e retirar os parafusos d, c, b;
9. Encaixar a peça 2 sobre o Kapton®[®], em ambos os lados;
10. Enroscar os parafusos M3x8 - 8N na *Sandwich* em ambos os lados até ao fim das respectivas roscas. Este primeiro aperto deve ser realizado na sequência:
11 → 4 → 12 → 5 → 10 → 3 → 13 → 6 → 9 → 2 → 8 → 1 → 14 → 7;
11. O aperto sequencial dos parafusos deve ser repetido aos poucos até os parafusos se encontrarem devidamente apertados;
12. Verificar se ambas as peças se encontram uniformemente encostadas;
13. Concluir o aperto da *Sandwich* no corpo da câmara, na sequência de aperto apresentada em 6).

Nota: *Um agente vedante como por exemplo Molykote 111 Compound pode ser usado nas faces exterior da peça 2 e face interior da peça 1 para ajudar na vedação. Evitar o seu uso perto dos anéis de vedação.*

A.2 Colocação da amostra em pó

1. Colocar a rosca no suporte da câmara. Este suporte encontra-se representado na figura B.7 do Apêndice B;
2. Inserir o porta-amostras no suporte sempre tendo em atenção que a amostra em pó se encontra bem posicionada. Verificar se o porta-amostras se encontra correctamente encaixado.
3. Inserir a câmara de difracção de raios-X no suporte;
4. Realizar manualmente o aperto da rosca na câmara;
5. Inserir uma chave de boca de 23 mm no pescoço da câmara;

6. Realizar o aperto final na rosca através de uma chave de boca de 46 mm;

O retirar do porta-amostras da câmara de difracção de raios-X deverá acontecer, estando a câmara com uma pressão igual ou aproximadamente igual à pressão atmosférica e em atmosfera de um gás inerte.

A.3 Montagem no difractómetro D8 ADVANCE

A.3.1 Interior do difractómetro

1. Começar por colocar os componentes do sistema Sieverts na área de trabalho do difractómetro.
2. Fazer a montagem da ponta de tubo flexível que se encontra no difractómetro na extremidade da válvula V2. ^{1 2}
3. Conectar a ponta do cabo II (cabo DB15 que se encontra dentro do difractómetro à ponta do cabo I (cabo DB15 conectado ao sistema Sieverts);
4. Na montagem da câmara no difractómetro a conexão de tubo de aço deve ficar na parte frontal do difractómetro;
5. Devem ser colocados dois batentes e os respectivos parafusos de aperto na parte direita da câmara de difracção de raios-X. Esta montagem deve ser feita *à priori* da colocação da câmara no difractómetro;
6. O trilho da câmara de difracção de raios-X deve encaixar na mesa XYZ horizontalmente. O encaixe deve ser feito pelo lado direito do difractómetro (lado do detector de raios-X);

¹Para ver a legenda de cada válvula do sistema Sieverts consultar a figura 5.7 do Capítulo 5.

²Segundo as instruções do fabricante um marcador deve ser usado para marcar as "seis horas" do connector. O aperto de uma volta e um quarto deve ser realizado através de duas chaves de boca de 15 mm. A marca no conector deve marcar no final as "nove horas".

<https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/EN/MS-13-151.PDF>

7. Um cuidado extra deve ser tido em consideração no manuseamento da câmara. Qualquer rotação ou movimentos bruscos devem ser evitados de forma a prevenir o deslocamento da amostra em pó para fora do porta-amostras.
8. Uma vez colocada a câmara na mesa *XYZ* o aperto dos restantes batentes deve ser feito;
9. Verificar se a câmara se encontra correctamente encaixada na mesa *XYZ* sem que ocorram oscilações;
10. Fazer a ligação do conector rápido entre a câmara e o volume de referência.

A.3.2 Exterior do difractómetro

1. Fazer a ligação da ponta de tubo flexível que se encontra no exterior do difractómetro na extremidade da conector em tê. Usar duas chaves de boca de 15 mm. O aperto deve ser realizado tal como descrito em 2) na subsecção A.3.1 "Interior do difractómetro";
2. Conectar a ponta do cabo II (extremidade que se encontra no exterior do difractómetro) ao cabo III (cabo que faz a ligação à placa de aquisição de dados);
3. Conectar o cabo USB ao PC;
4. O PC deve conter a instalação do programa LabVIEW de forma a poder aceder à plataforma de controlo de dados criada.
5. A extremidade da ponta de tubo flexível ligada à válvula V3 deve ser conectada à garrafa de hidrogénio;
6. Por razões de segurança a pressão regulada no manorredutor não deve ser superior a 15 bar (pressão máxima testada com a janela de Kapton®).
7. Ligar a bomba de vácuo;
8. Abrir as válvulas V2, V3 e V4 de forma a limpar os tubos flexíveis que estiveram expostos à atmosfera;

9. A conexão do tubo flexível à garrafa de hidrogénio não é apropriada para vácuo pelo que o valor para o vazio não será o melhor (aproximadamente 4×10^{-2} bar). Esperar algum tempo com as válvulas V2, V3 e V4 abertas e/ou realizar algumas purgas com o gás de hidrogénio.
10. Em seguida fechar V3, a pressão deve atingir os $2,0 \times 10^{-2}$ bar. Após estabilizar fechar V2 e V4.
11. Testar as ligações do tubo flexível realizadas no ponto 2 em A.3.1 e no ponto 1 em A.3.2. Este teste deve ser realizado colocando aproximadamente 2 bar de hidrogénio até ao volume de referência (abrir V3 e V2 para a entrada de gás). Testar as ligações com o sensor de hidrogénio, que deve indicar aproximadamente 0,700 V.
12. Voltar a fazer vácuo até ao volume de referência (fechar V3 e abrir V4);
13. Após a realização do teste descrito em 11) o sensor de hidrogénio deve ser colocado a uma altura superior à da câmara de difração de raios-X, para que se possa identificar uma possível fuga de hidrogénio;
14. O sistema encontra-se pronto para a realização das medidas necessárias.

A.4 Combinação de cores dos contactos eléctricos

A combinação de cores para os cabos DB15 I e III encontram-se representados na figura A.2 e figura A.3.

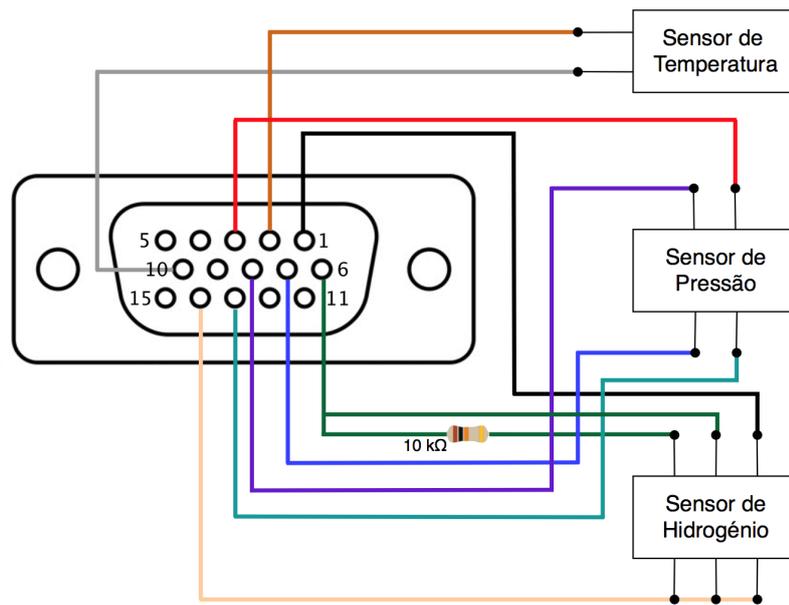


Figura A.2: Esquema de cores para as respectivas ligações dos pinos do cabo III para os três sensores. Pino 1 - preto; pino 2 - castanho claro; pino 3 - vermelho; pino 6 - verde; pino 7 - azul escuro; pino 8 - roxo; pino 10 - cinzento; pino 13 - turquesa; pino 14 - beje.

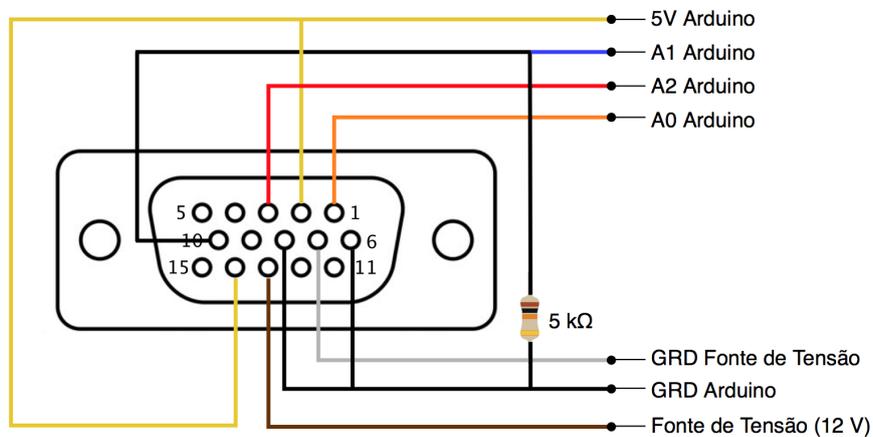


Figura A.3: Esquema de cores para as respectivas ligações dos pinos do cabo I para o arduino e fonte de tensão. Pino 1 - laranja; pino 2 - amarelo; pino 3 - vermelho, pino 6 - preto; pino 7 - cinzento; pino 8 - preto; pino 10 - preto; pino 13 - castanho escuro; pino 14 - amarelo.

Os cabos intrínsecos ao sensor de pressão PA-21Y têm as seguinte cores:

A. Manual de instruções

1. Vermelho: Ligação output - (multímetro, ground ou DAQ);
2. Amarelo: Ligação output + (multímetro ou DAQ);
3. Azul: Alimentação;
4. Verde: Ground.

APÊNDICE B

Esquemas técnicos das peças produzidas

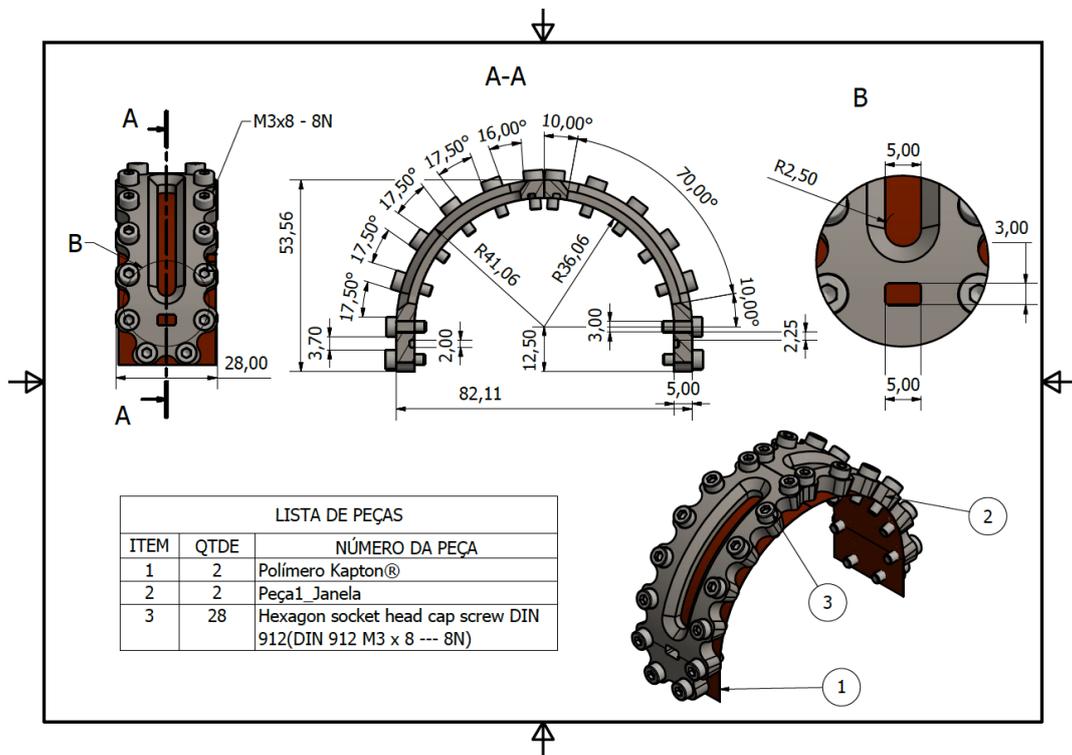


Figura B.1: Desenho técnico da peça 1 da Sandwich e respectivas dimensões.

B. Esquemas técnicos das peças produzidas

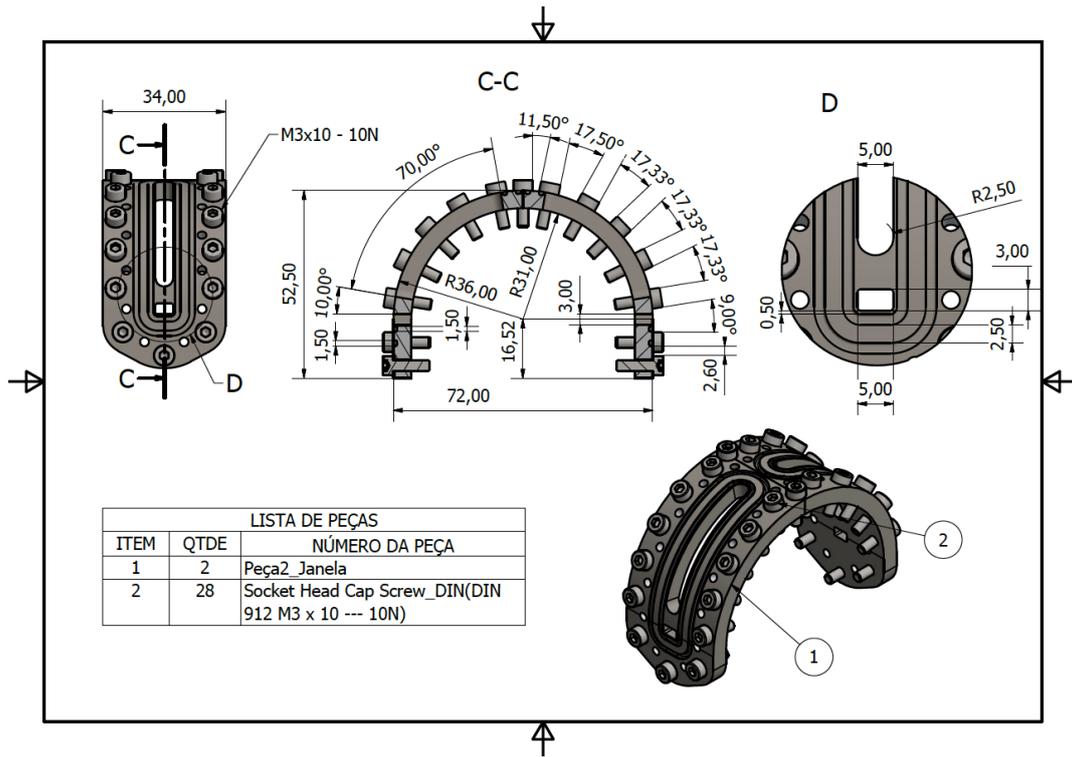


Figura B.2: Desenho técnico da peça 2 da Sandwich e respectivas dimensões.

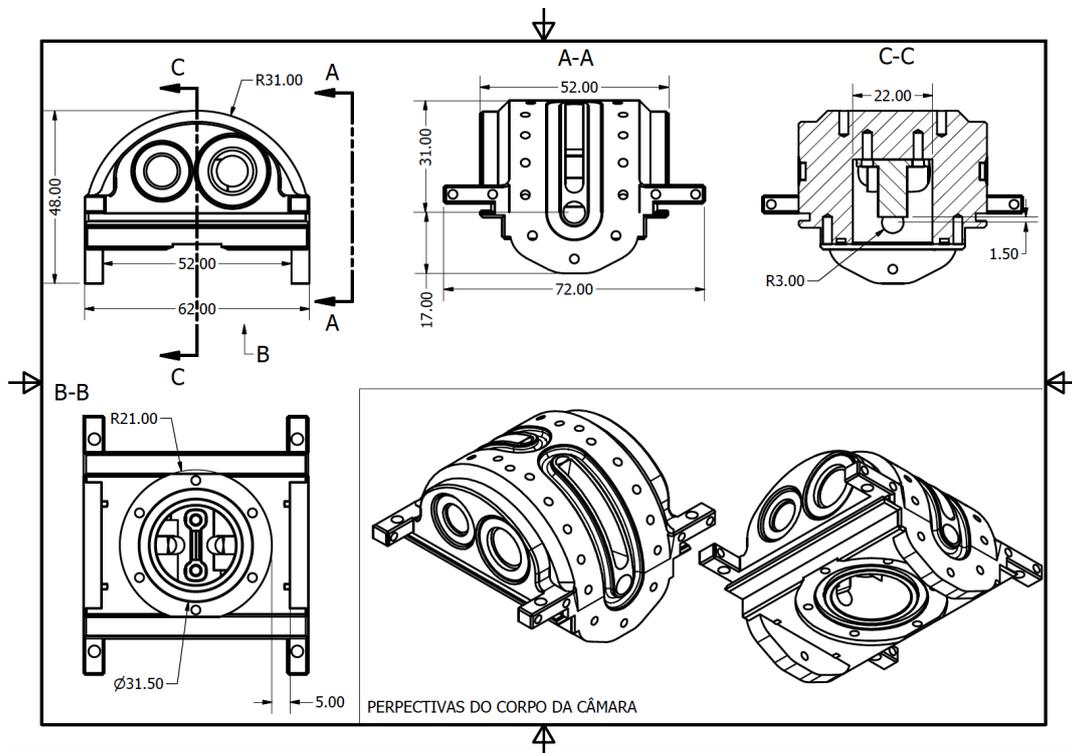


Figura B.3: Desenho técnico do corpo base da câmara e algumas dimensões gerais.

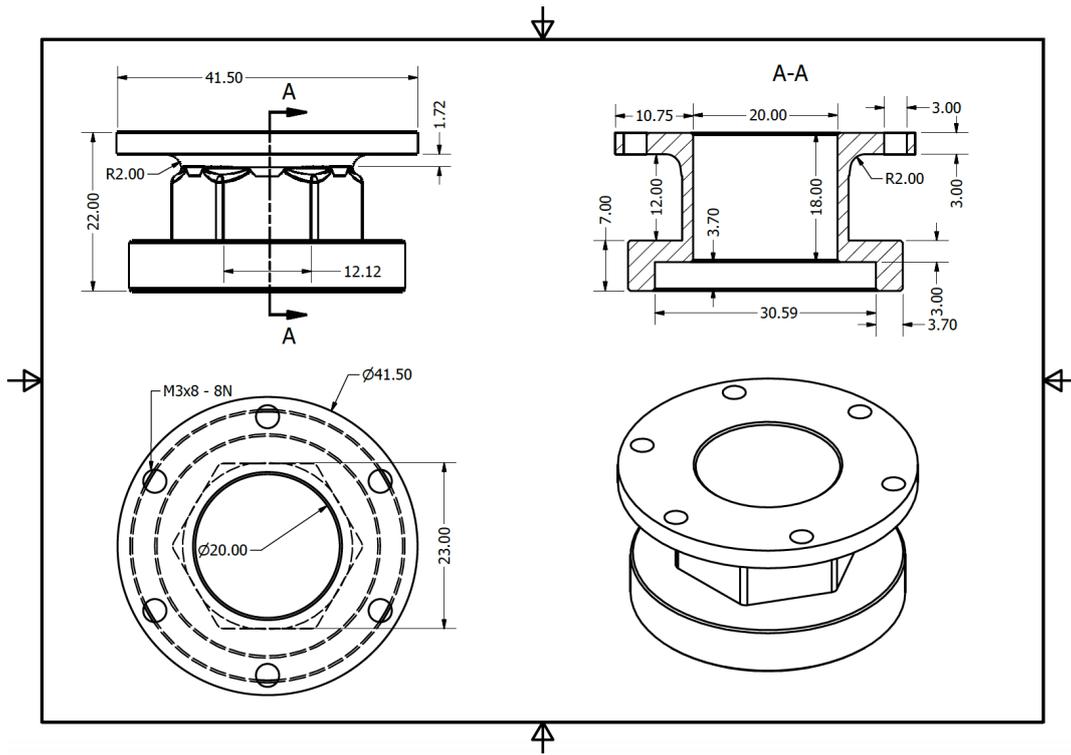


Figura B.4: Desenho técnico da pescoço da câmara e respectivas dimensões.

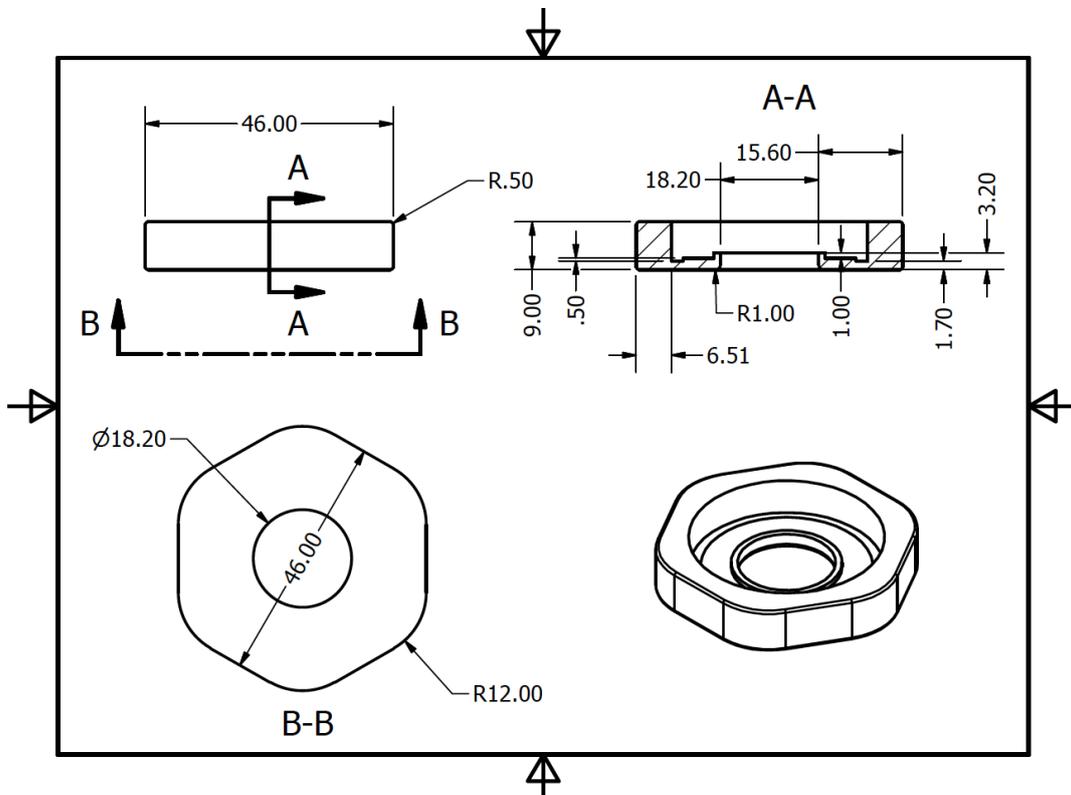


Figura B.5: Desenho técnico da rosca de aperto e respectivas dimensões.

B. Esquemas técnicos das peças produzidas

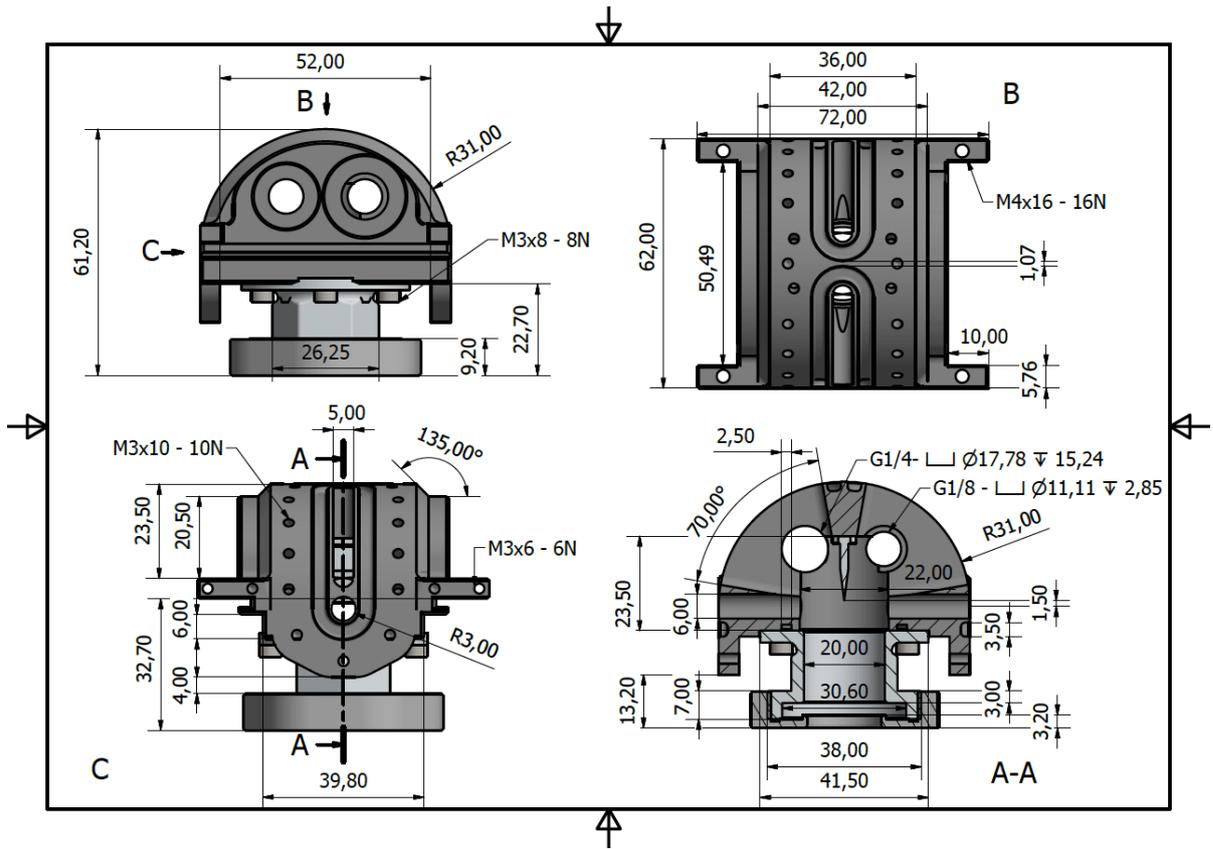


Figura B.6: Desenho técnico e respectivas dimensões do corpo base da câmara, com a lâmina montada, pescoço e respectiva rosca de aperto.

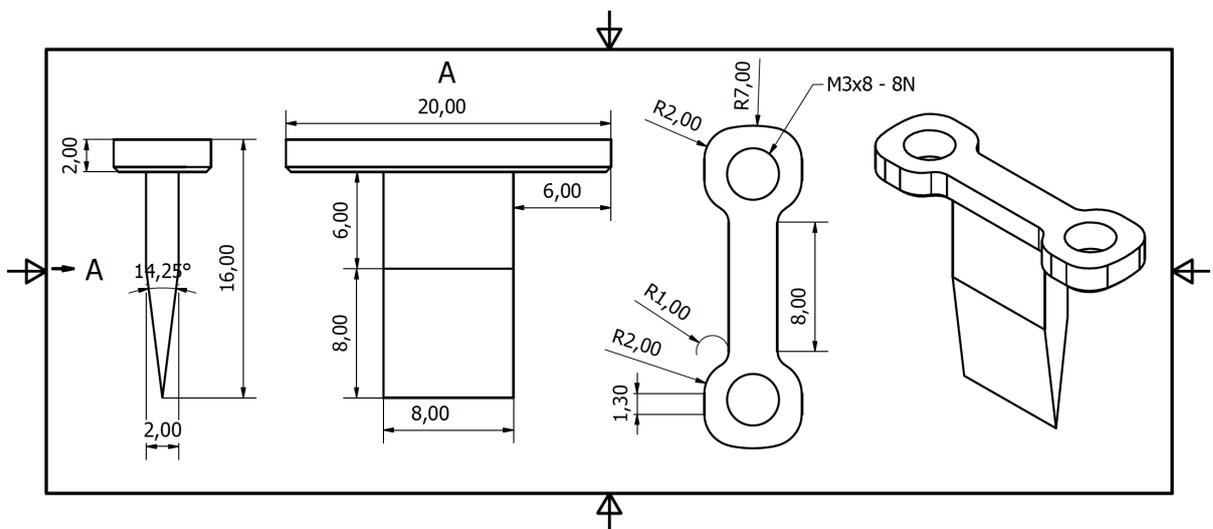


Figura B.7: Desenho técnico da lâmina e respectivas dimensões.

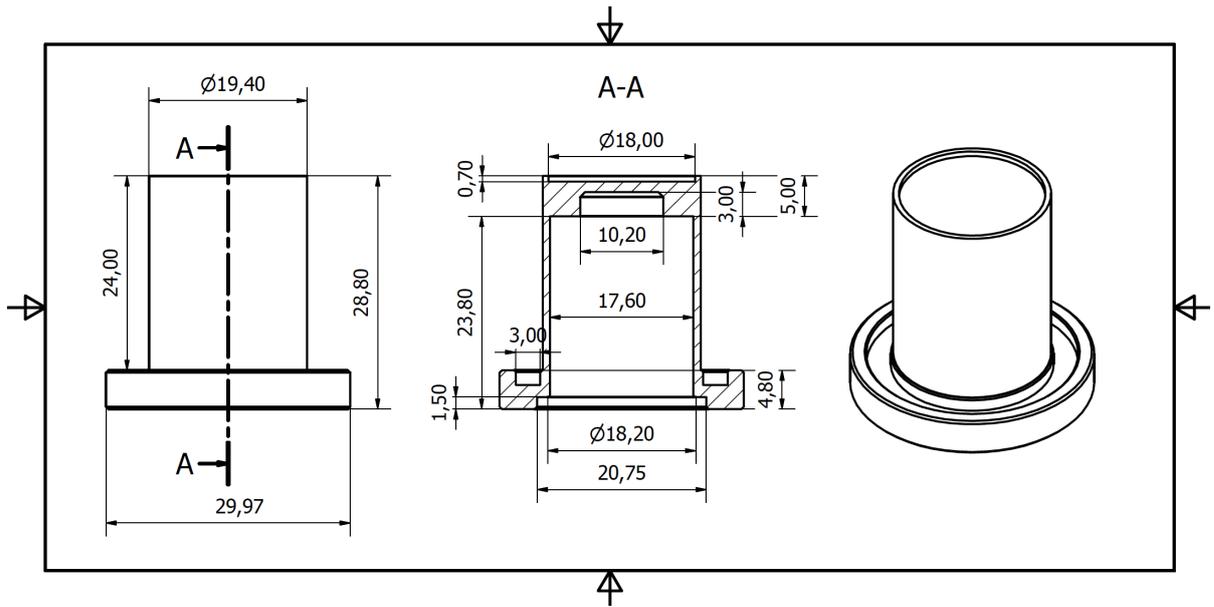


Figura B.8: Desenho técnico do porta-amostras e respectivas dimensões.

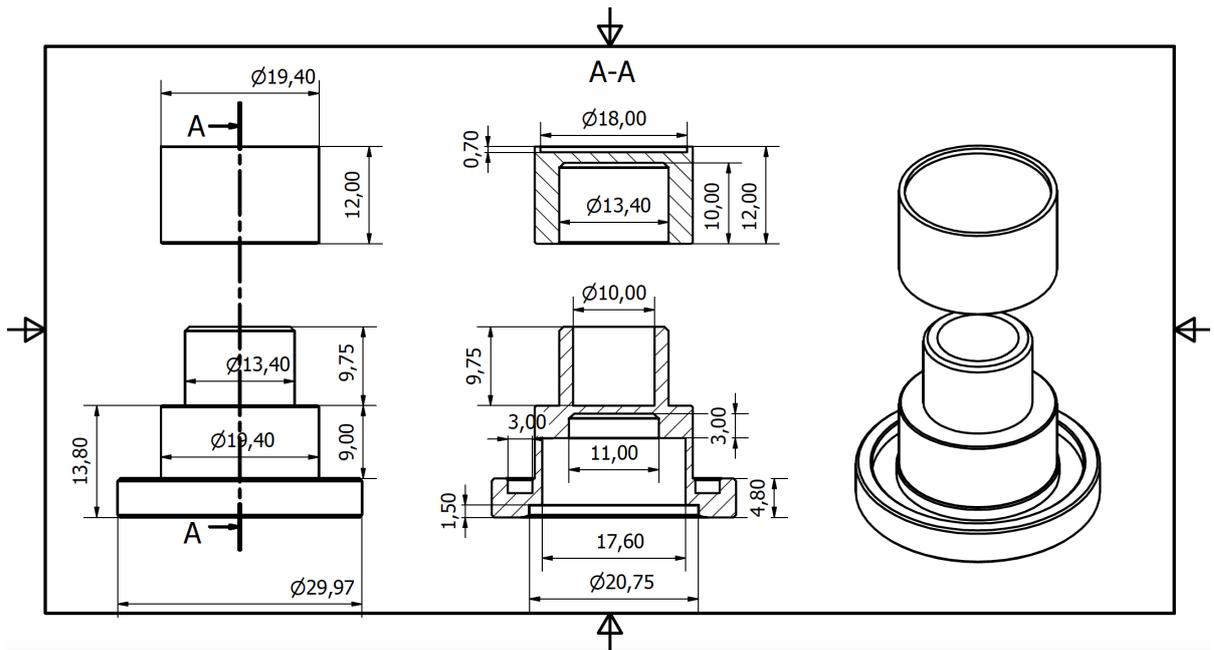


Figura B.9: Desenho técnico do porta-amostras regulável e respectivas dimensões.

B. Esquemas técnicos das peças produzidas

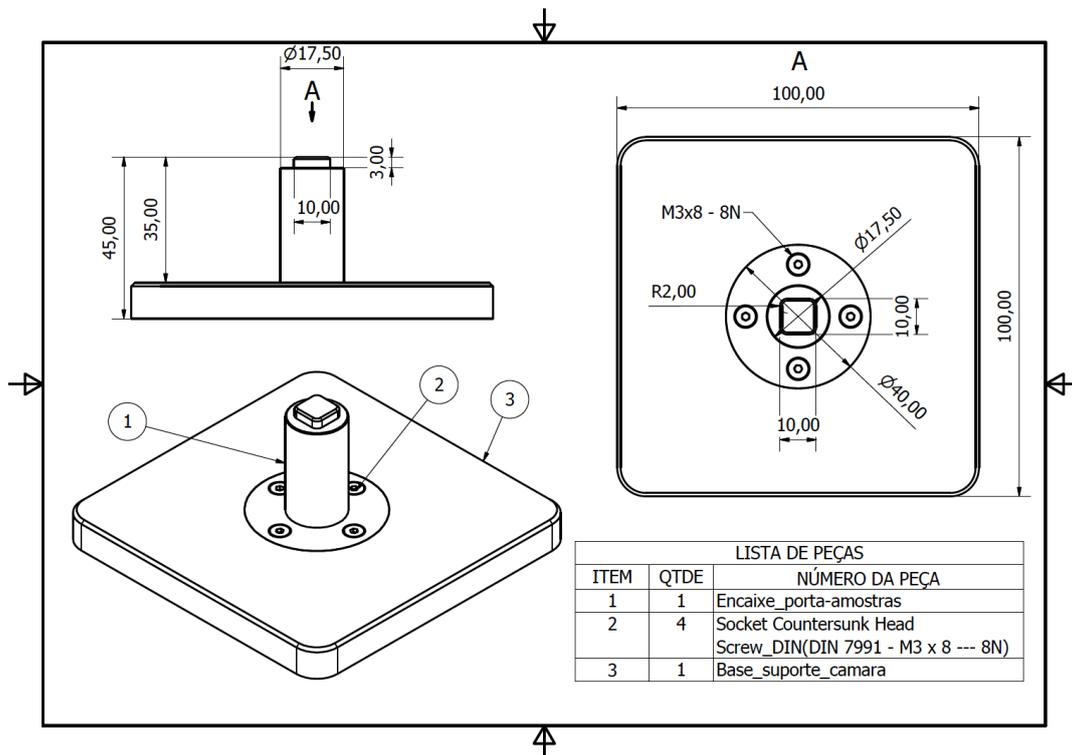


Figura B.10: Desenho técnico do suporte para a câmara e respectivas dimensões.

B. Esquemas técnicos das peças produzidas

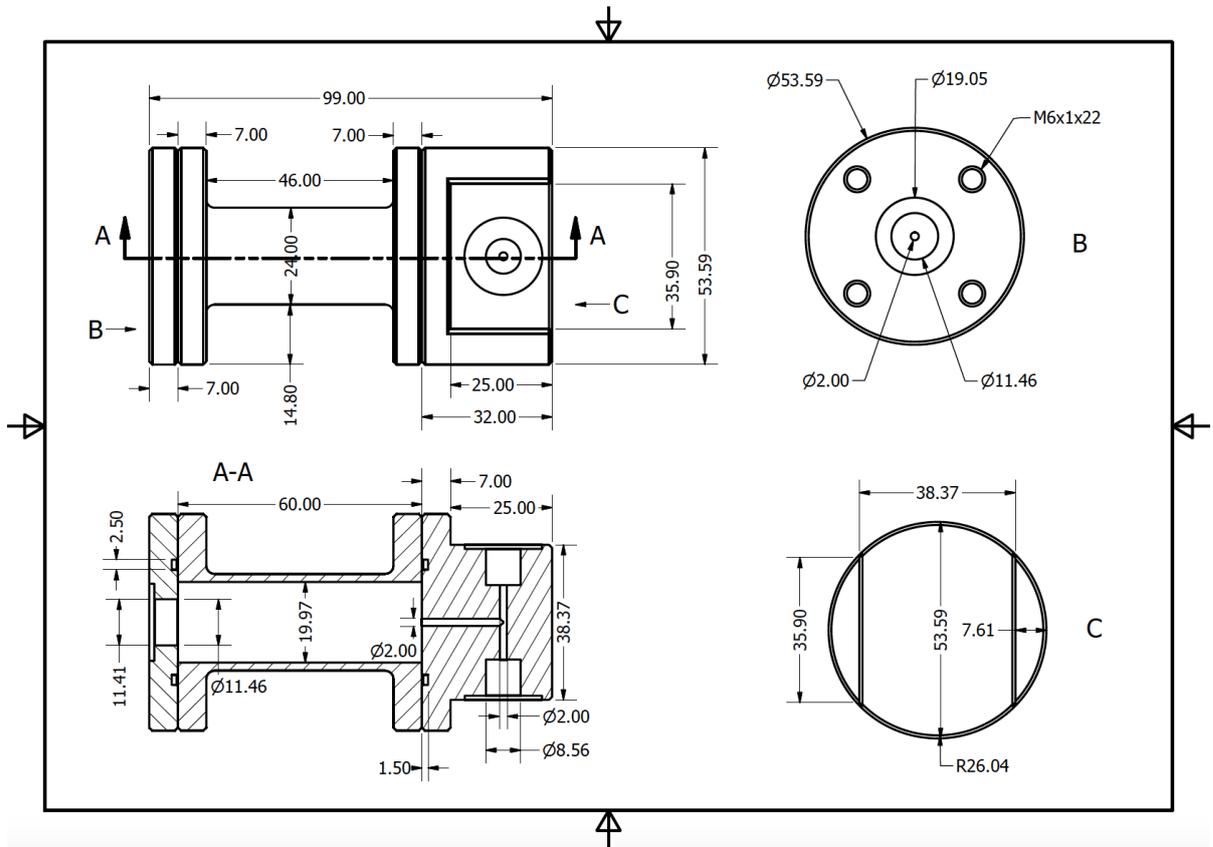


Figura B.11: Desenho técnico do volume de referência e respectivas dimensões.

APÊNDICE C

Materiais e Custos de produção

C.1 Material interno já existente em laboratório

- Sensor de temperatura NTC 5K;
- Bomba de vácuo *Agilent DS 102*;
- Garrafa de Hidrogénio;
- Sensor de Pressão PA-21Y da *Keller*;
- Pirani *Edwards DO24 -28-J00*;
- Tubo de aço 316 - 1/16”;
- Folha de Kapton® de 50 μm .

C.2 Custos do material comprado

Tabela C.1: *Componente encomendado pela Kurt J. Lesker Company Ltd.*

Código	Fabricante	Descrição	Unidades	Preço c/ IVA (€)
QF25X2SWG	Swagelok	Adaptador vácuo 25KF×1/8" O.D.	1	70,00
-	-	Portes de envio	1	40,79
Total				110,79

Tabela C.2: *Componente encomendado pela RS - Amidata S.A.*

Código	Fabricante	Descrição	Unidades	Preço c/ IVA (€)
1025P06-00	Legris-Parker	Tubo flexível transparente 25m, Nylon-6x4 MM	1	25,72
Total				25,72

Tabela C.3: *Componente encomendado pela Electronic Shop II - UNIPESSOAL, LDA*

Código	Fabricante	Descrição	Unidades	Preço c/ IVA (€)
MQ-8	Winsen	Sensor de gás - H ₂	1	9,00
Preço total				9,00

Tabela C.4: *Componente encomendado pela Mixtrónica, LDA*

Código	Fabricante	Descrição	Unidades	Preço c/ IVA (€)
A000066	Arduino	Arduino UNO	1	29,52
ADL4012	Adler Power	Fonte de tensão 12V	1	9,74
Total				39,26

Tabela C.5: Componentes encomendados directamente ao fabricante Swagelok.

Código	Descrição	Unidades	Preço p/ unidade (€)	Preço total (€)	Preço total (€) c/ IVA (€)
SS-4-A-4RS	Adaptador macho/fêmea 1/4" NPTF × 1/4" ISO-PM	1	12,24	12,24	15,0552
SS-200-3	União Tê 1/8" O.D. × 1/8" O.D. × 1/8" O.D.	1	25,71	25,71	31,6233
SS-2-TA-1-2RS	Adaptador macho 1/8" tubo × 1/8" ISO-PM	2	9,35	18,7	23,001
SS-200-R-2	Redutor 1/8" O.D. × tubo 1/8"	2	13,58	27,16	33,4068
SS-QC4-D-200	Stem Conector rápido 1/4" – 1/8"	1	39,51	39,51	48,5973
SS-QC4-B-200	Body Conector rápido 1/4" – 1/8"	1	53,76	53,76	66,1248
SS-100-1-4	Conector macho 1/16" O.D. × 1/4" NPTM	1	16,92	16,92	20,8116
SS-100-R-2	Redutor 1/16" O.D. × tubo 1/8"	3	14,14	42,42	52,1766
SS-2P4T	Válvula 1/8" SWG	4	69,01	276,04	339,5292
SS-6M0-R-2	Redutor 6MM O.D. × tubo 1/8"	3	13,47	40,41	49,7043
SS-201-PC	Port Connector 1/8" O.D.	3	8,01	24,03	29,5569
CU-2-RP-2	Anel de cobre 1/8"	2	1,34	2,68	3,2964
CU-4-RP-2	Anel de cobre 1/4"	1	1,89	1,89	2,3247
-	Portes de Envio	1	20,00	20,00	24,6
Total					739,8081

C.3 Mão de obra: orçamento de produção da oficina do LIP

O orçamento inicial foi realizado com 200 horas de trabalho, com um custo associado de 15 €/hora. O que corresponde a um custo total de maquinação de 3000 €.

Descrição	Preço unitário (€)	Desconto (%)	Preço final (€)
Construção da câmara	4500,00	33,00	3000
Reparação de peças danificadas	416,25	33,00	277,50
Total			3277,50

C.4 Custo final

Tabela C.6: *Custo total associado à construção do sistema.*

Fabricante	Custo (€)
Swagelok	739,81
Kurt J. Lesker Company Ltd.	110,79
RS - Amidata S.A.	25,72
Electronic Shop II - Unipessoal, LDA	9,00
Mixtrónica, LDA	39,26
Outros	50,00
Oficina LIP	3277,50
Custo Total	4252,08

APÊNDICE D

Fotografias



Figura D.1: *Câmara e sistema Sieverts no difractor. Desmontagem dos painéis do difractor para passagem do sistema eléctrico e de entrada de gás.*



Figura D.2: *Fotografias do corpo da câmara e das peças da Sandwich. Na última fotografia podemos ver o volume de referência e o suporte da câmara.*



Figura D.3: *Montagem do Kapton® na Sandwich da câmara.*

Fim

"Nisi credideritis, non intelligetis"