



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Ciências Aplicadas

GASPAR ANDRADE

**Propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas do sistema
 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CrMnFeNi}$ para $0 \leq x \leq 1$**

LIMEIRA

2023

GASPAR ANDRADE

Propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas do sistema
 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CrMnFeNi}$ para $0 \leq x \leq 1$

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E DE MANUFATURA, na área de MANUFATURA DE MATERIAIS AVANÇADOS.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Floriano

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO GASPAR
ANDRADE E ORIENTADA PELO PROF. DR.
RICARDO FLORIANO.

LIMEIRA

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas
Ana Luiza Clemente de Abreu Valério - CRB 8/10669

An24p Andrade, Gaspar, 1992-
Propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas do sistema
(TixZr1-x)CrMnFeNi para $0 < x < 1$ / Gaspar Andrade. – Limeira, SP : [s.n.],
2023.

Orientador: Ricardo Floriano.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Ciências Aplicadas.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Hidrogênio - Armazenamento. I. Floriano, Ricardo,
1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências
Aplicadas. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Hydrogen storage properties of alloys of the system
(TixZr1-x)CrMnFeNi to $0 < x < 1$

Palavras-chave em inglês:

Alloys

Hydrogen - Storage

Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados

Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura

Banca examinadora:

Ricardo Floriano [Orientador]

Alessandra Cremasco

Guilherme Zepon

Data de defesa: 01-02-2023

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2962-0150>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6723625974992753>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO
E DE MANUFATURA

Propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas do sistema
 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CrMnFeNi}$ para $0 \leq x \leq 1$

Autor: Gaspar Andrade

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Floriano

Membros da Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Floriano – Presidente
FCA/Unicamp

Prof. Dr. Guilherme Zepon
DEMa/UFSCar

Prof.^a Dr.^a Alessandra Cremasco
FCA/Unicamp

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro na forma de bolsa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos os professores que foram parte fundamental de minha formação acadêmica, nos quais me espelho como exemplos de paixão pela docência e dos quais me orgulho de ter sido aluno.

Ao Prof. Ricardo Floriano, muito mais que meu orientador, meu amigo, pois assim sinceramente o considero, pelos valiosos ensinamentos e pelo seu incansável apoio e interesse em meu crescimento profissional.

Ao LabMat, nas pessoas dos professores Alessandra Cremasco e Rodrigo Contieri e do Sr. Luís, pela amizade e apoio e que, em contrapartida, espero ter dado minha contribuição no aprimoramento do laboratório.

Ao LHM, nas pessoas do Prof. Guilherme Zepon e do doutorando Bruno Hessel, pela parceria e apoio nas discussões e na realização dos experimentos.

À minha família, razão de toda essa jornada que resultou em alguém melhor como pessoa e como profissional.

A quem possa se servir deste singelo trabalho, que espero, sinceramente, ser um instrumento de contribuição para a construção de novas tecnologias fundamentais para a humanidade.

RESUMO

Ligas multicomponentes ou MPEAs – Multi-Principal-Element-Alloys – têm sido exploradas como sistemas armazenadores de hidrogênio, e resultados muito promissores estão sendo reportados, tais como, boas capacidades de absorção de hidrogênio em temperatura ambiente e cinéticas rápidas sem necessidade de processos complexos de ativação. Entretanto, tendo em vista a vasta gama de composições possíveis, há muito ainda a ser objeto de pesquisa em termos de novas ligas e de sua seleção com propriedades de interesse. Nesse sentido, este trabalho explorou as propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas oriundas do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$, no intervalo $0 \leq x \leq 1$, tendo como referência a liga TiZrCrMnFeNi ($x = 0.5$), já reportada na literatura, através da síntese de composições com diferentes frações atômicas de zircônio e titânio, elementos com alta afinidade química com o hidrogênio. Para tanto, buscou-se correlacionar as propriedades de armazenamento das ligas com diferentes teores dos elementos zircônio e titânio, relacionando o papel desses elementos ao desempenho da respectiva liga, tendo em vista fatores termodinâmicos, microestruturais, cinéticos e composicionais. As ligas com diferentes teores desses elementos foram selecionadas por meio de cálculos termodinâmicos de previsão de equilíbrio termodinâmico pelo método CALPHAD, com uso do software Thermocalc, e sintetizadas em forno de fusão a arco em atmosfera de argônio. As amostras foram caracterizadas quanto à sua microestrutura por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Foram obtidos os parâmetros estruturais das fases presentes nas ligas por meio de refinamento de Rietveld, no estado como fundido e após a hidrogenação. As propriedades de armazenamento de hidrogênio foram analisadas por meio de experimentos cinéticos e de PCT – Pressão x Composição x Temperatura em aparato volumétrico tipo Sieverts. Os resultados obtidos indicam que a substituição do titânio pelo zircônio resultou em uma liga com uma capacidade de armazenamento reversível, à temperatura ambiente, 7% superior ao reportado na literatura para a liga de referência TiZrCrMnFeNi , e com cinética rápida e após simples processo de ativação. Por outro lado, as ligas ricas em titânio não absorveram hidrogênio nas condições de ativação adotadas, indicando a necessidade de processos de ativação adicionais. As ligas ricas em zircônio apresentaram pressão de platô entre 10^{-1} e 10^{-2} MPa, indicando a capacidade do zircônio em abaixar a pressão de equilíbrio em ligas do sistema em estudo.

Palavras-chave: Ligas Multicomponentes, Armazenagem de Hidrogênio, CALPHAD.

ABSTRACT

Multi-Principal-Element-Alloys (MPEAs) have been explored as hydrogen storage systems, and promising results are being reported, such as good hydrogen absorption capacities at room temperature and fast kinetics, without complex activation processes. However, given the wide range of possible compositions, much research remains to be done in terms of new alloys and the selection of them with properties of interest. In this sense, this work explored the properties of hydrogen storage in alloys of the system $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$, in the range of $0 \leq x \leq 1$, having as reference the alloy TiZrCrMnFeNi ($x = 0.5$), already reported in the literature, through the synthesis of compositions with different atomic fractions of zirconium and titanium, elements with high chemical affinity for hydrogen. For this purpose, it was sought to correlate the storage properties of alloys with different contents of zirconium and titanium elements, relating the role of these elements to the performance of the respective alloy, considering thermodynamic, microstructural, kinetic and compositional factors. The alloys with different contents of these elements were selected by thermodynamic calculations of thermodynamic equilibrium prediction by the CALPHAD method, using Thermocalc software, and synthesized in an arc fusion furnace in argon atmosphere. The samples were characterized as to their microstructure by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Structural data of the phases present in the alloys were obtained by means of Rietveld refinement, in the as-cast state and after hydrogenation. The hydrogen storage properties were analyzed by means of kinetic and PCT experiments - Pressure x Composition x Temperature in Sieverts type volumetric apparatus. The results obtained indicate that the replacement of titanium by zirconium resulted in an alloy with a reversible storage capacity, at room temperature, 7% higher than that reported in the literature for the reference alloy TiZrCrMnFeNi , and with fast kinetics after a simple activation process. On the other hand, the titanium-rich alloys did not absorb hydrogen under the adopted activation conditions, indicating the need for additional activation processes. Zirconium-rich alloys showed plateau pressure between 10^{-1} and 10^{-2} MPa, indicating the ability of zirconium to lower the equilibrium pressure in alloys of the system under study.

Keywords: Multi-component alloys, Hydrogen Storage, CALPHAD.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Termodinâmica dos hidretos metálicos	15
3.2 Modelos cinéticos de absorção e dessorção de hidrogênio	24
3.3 Medida do armazenamento de hidrogênio em materiais	29
3.3.1 Isotermas de PCT e curvas cinéticas pelo método volumétrico	30
3.4 Aspectos cristalográficos dos hidretos metálicos	32
3.5 Ligas Multicomponentes	37
3.6 Fases cristalinas em ligas multicomponentes	40
3.6.1 Previsão de fases pelo método CALPHAD	50
3.7 Armazenamento de hidrogênio em ligas multicomponentes	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Cálculos termodinâmicos e caracterização microestrutural	63
5.2 Medidas de absorção e dessorção de hidrogênio	77
5.3 Correlação entre as propriedades de armazenamento de hidrogênio e os parâmetros estruturais e termodinâmicos	84
6. CONCLUSÃO	91
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	93
8. REFERÊNCIAS	94

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional e a crescente demanda por energia tornaram urgente a busca por fontes de energia mais sustentáveis. A redução da dependência de combustíveis fósseis é a chave para a emissão de menores quantidades de gases causadores do efeito estufa. É esperado que o hidrogênio desempenhe um importante papel em uma economia futura baseada em fontes ambientalmente limpas. Isso se justifica pelo fato de o hidrogênio ter característica de baixo peso molecular, conter uma alta densidade de energia e sua combustão não produzir subprodutos nocivos. Além disso, o hidrogênio é considerado como uma fonte de energia limpa, pois pode ser gerado a partir de recursos renováveis e não poluentes (TITUS *et al.*, 2012).

Entretanto, existem desafios significativos que limitam a ampla aplicação do hidrogênio como fonte energética, dentre os quais os mais importantes são a falta de segurança e grande dificuldade em relação aos processos convencionais de armazenamento de hidrogênio. O método de armazenamento por compressão, apesar de possível à temperatura ambiente e possibilitar um fluxo simples de entrada e saída de gás, apresenta a mais baixa densidade volumétrica de armazenamento. Já o armazenamento no estado líquido, há a possibilidade de armazenar grandes quantidades do gás, com uma alta densidade de armazenamento, porém com a necessidade de se manter temperaturas inferiores à temperatura de ebulição do gás, de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que demanda um gasto de grande quantidade de energia para liquefazer o hidrogênio, da ordem de 25% a 45% da energia armazenada no gás (TITUS *et al.*, 2012).

O armazenamento de hidrogênio no estado sólido, é um terceiro método possível que, como grande vantagem, não apresenta as limitações existentes nas modalidades de armazenamento gasoso e líquido. Em uma das modalidades de armazenamento no estado sólido, os átomos de hidrogênio difundem-se pelo material, estando em solução sólida e formando um composto chamado hidreto, quando a concentração de hidrogênio no material atinge um dado limite (TITUS *et al.*, 2012). A Figura 1 estabelece um comparativo entre os diferentes métodos de armazenagem quanto às densidades volumétrica e gravimétrica de hidrogênio e também entre diversos hidretos conhecidos.

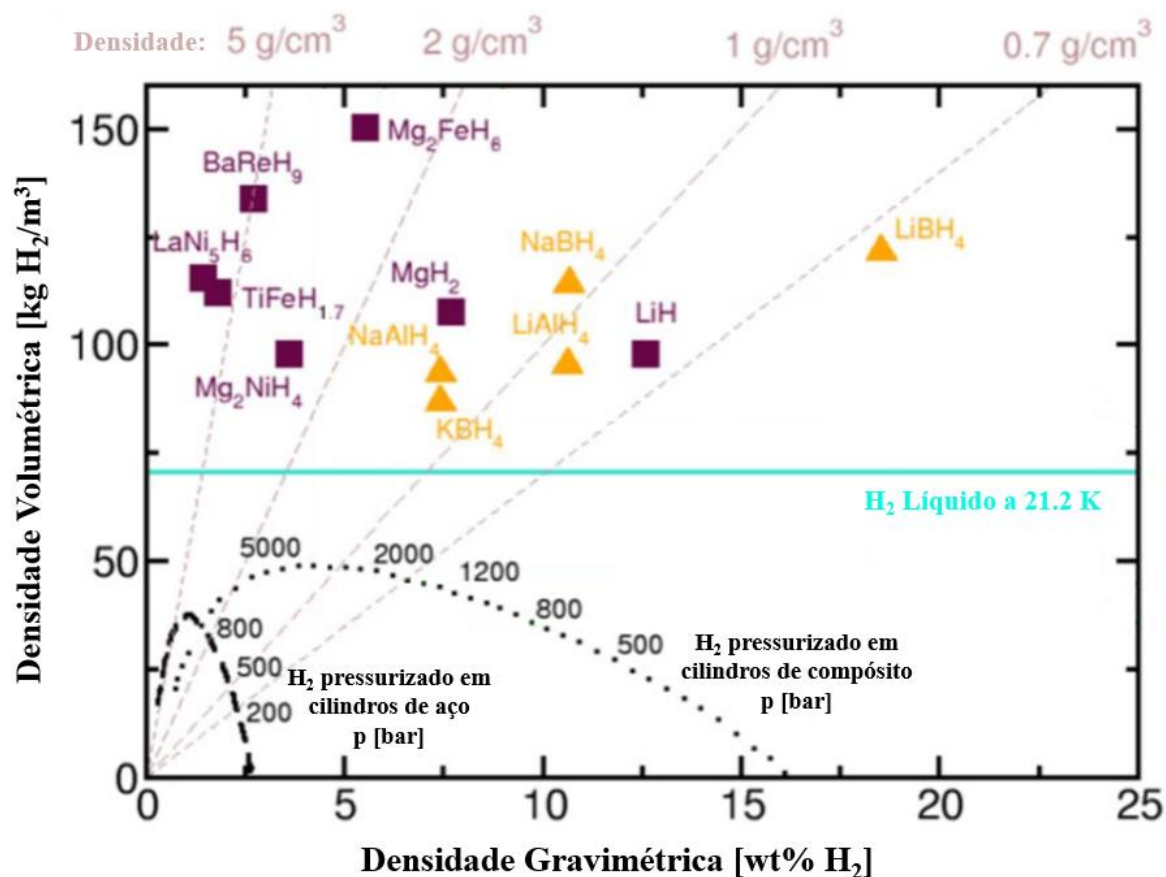


Figura 1 - Comparativo entre modalidades de armazenamento de hidrogênio nos estados sólido, líquido e gasoso. [Adaptado de Titus *et al.*, 2012]

A Figura 1 evidencia que os hidretos metálicos, representados pelos quadrados, e os hidretos complexos, representados pelos triângulos, apresentam as maiores capacidades de armazenamento de hidrogênio em termos de densidade volumétrica e, ao mesmo tempo, capacidades comparáveis ao armazenamento no estado líquido, levando-se em conta a densidade gravimétrica, ou seja, a porcentagem em massa armazenada. Dentre esses materiais, o BaReH₉ possui a maior razão hidrogênio-metal conhecida, com 4.5, ao passo que Mg₂FeH₆ detém a maior densidade volumétrica e o LiBH₄ a maior densidade gravimétrica, sendo este último, o mais leve, com densidade da ordem de 0.7 g/cm³ (TITUS *et al.*, 2012).

Em décadas recentes, vários tipos de materiais capazes de armazenar hidrogênio no estado sólido foram estudados e desenvolvidos, os quais incluem ligas metálicas capazes de absorver e armazenar hidrogênio, nitretos, compostos orgânicos de grupo funcional imida, hidretos de boro (boranos), materiais porosos como zeólitos, nanotubos de carbono, grafeno e compostos metal-

orgânico (KRISHNA *et al.*, 2012). Porém, as tecnologias mais atuais são ainda incipientes, e a maior limitação com relação ao armazenamento no estado sólido é o peso do material absorvente que, enquanto em um tanque convencional o peso é de cerca de 80 kg, esse valor é de 600 kg para um tanque de armazenamento no estado sólido. Dadas essas limitações quanto ao armazenamento, a energia proveniente do hidrogênio ainda não é uma tecnologia competitiva em comparação com as fontes tradicionais de combustíveis derivadas de hidrocarbonetos, o que inviabiliza, por ora, sua aplicação em larga escala (TITUS *et al.*, 2012).

Entretanto, os hidretos metálicos têm permanecido por um longo tempo em evidência como uma das modalidades mais promissoras em termos da tecnologia de armazenamento de hidrogênio no estado sólido e de tecnologias correlatas. Esses materiais possuem a habilidade de reagir reversivelmente com o hidrogênio, possibilitando também sua dessorção em temperaturas e pressões próximas à ambiente. Desse modo, estão atrelados à economia do hidrogênio, e se enquadram dentro de um contexto que se caracteriza pelo aumento crescente da importância de fontes renováveis de energia (NOWAK; JURCZYK, 2018).

O hidrogênio atômico é capaz de combinar-se com muitos elementos químicos para formar hidreto, o qual é o produto de tais reações. Os hidretos podem ser de diferentes tipos, a saber, hidretos metálicos, neste caso, resultantes da reação do hidrogênio com metais de transição; hidretos iônicos, derivados dos elementos químicos das famílias IA e IIA; e hidretos covalentes, mais conhecidos por englobarem a classe dos compostos orgânicos simples, resultantes da reação do hidrogênio com elementos químicos das famílias IB a VIIA (NOWAK; JURCZYK, 2018).

A despeito desta promissora forma de armazenamento na forma de hidretos metálicos, existem algumas limitações que dificultam seu emprego ou até mesmo os proíbem como possíveis materiais para aplicações de armazenamento de hidrogênio no estado sólido. Alguns exemplos dessas limitações são a redução da capacidade de armazenamento devido à decomposição dos hidretos complexos, pressões de hidrogênio exigidas extremamente altas (10000 bar), alta temperatura de trabalho (400°C), taxa de reação baixa e, conseqüentemente, alta energia de ativação (KRISHNA *et al.*, 2012).

Visando superar tais limitações, nas últimas duas décadas novos materiais têm sido estudados quanto à habilidade de se combinar com o hidrogênio de forma reversível. Nesse sentido, as ligas multicomponentes configuram uma nova classe de materiais com propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores às ligas metálicas convencionais (CANTOR *et al.*, 2004).

Essas novas ligas, dentre as quais estão as ligas de alta entropia (High Entropy Alloys – HEAs), consistem na mistura de 5 ou mais elementos principais com proporções atômicas entre 5% e 35%, o que leva à formação de estrutura monofásica, em geral, cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC), sendo, esta última, a estrutura da fase conhecida como Laves C14 (SENKOV; MIRACLE, 2016). Dada a enormidade de combinações possíveis, a seleção e design das ligas multicomponentes têm sido abordados pela metodologia CALPHAD, o que permite o cálculo das suas propriedades termodinâmicas por meio da avaliação entre o equilíbrio de fases (CHEN; MAO; CHEN, 2018).

As ligas multicomponentes foram amplamente pesquisadas quanto às suas propriedades de absorção de hidrogênio na forma de hidreto, de modo que elevadas capacidades de armazenamento de hidrogênio (razão H/M), tanto em temperatura elevada quanto em temperatura ambiente, foram observadas. São exemplos as ligas $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTi}$, $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$, TiZrNbMoV , LaNiFeVMn , ZrHfTiCuNi , TiZrNbTa , MgTiVCrFe , e $\text{MgZrTiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ (GUO; LIU, 2011). Essas ligas são, essencialmente, monofásicas, apresentando estrutura cristalina CCC ou de Laves. Neste estudo, a presença de fase única estabilizada é explicada pela concorrência entre a entalpia e entropia de mistura, bem como da energia livre das demais fases, possibilitando a composição majoritária de estruturas CCC e Laves. Em última análise, as ligas multicomponentes monofásicas podem armazenar hidrogênio de modo reversível, sem demandar processos complexos de ativação necessários em hidretos metálicos convencionais.

Algumas dessas composições foram processadas por sinterização a laser, fusão a arco e moagem reativa, apresentando a formação de soluções sólidas com estruturas do tipo CCC e tetragonal de corpo centrado (TCC), podendo, ainda, conter somente fases de Laves e ortorrômbica, em alguns casos, com capacidades de absorção de hidrogênio variando de 1.7 a 2.7 % em peso, em temperaturas próximas à temperatura ambiente até temperaturas elevadas ($\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$). A razão de átomos de hidrogênio por átomo de metal (H/M) variou entre 1.15 e 2.5, sendo que esse limite superior é muito maior que alguns hidretos de metais de transição. Em especial, a liga TiZrCrMnFeNi apresentou total reversibilidade em temperatura ambiente, excelente absorção (1.7% em massa de hidrogênio), com cinética rápida, sem precisar de processo de ativação e baixa pressão de equilíbrio ($P_{\text{platô}} = 1\text{atm}$) (EDALATI *et al.*, 2019).

Com o intuito de promover uma melhor compreensão das propriedades de armazenamento de hidrogênio de ligas derivadas do sistema TiZrCrMnFeNi , já reportado na literatura e, em última

análise, dos principais fatores microestruturais, termodinâmicos, composicionais e cinéticos que influenciam no armazenamento de hidrogênio em ligas componentes com fase majoritária C14, a presente dissertação de mestrado envolve o estudo do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$ para $0 \leq x \leq 1$, onde Ti e Zr são os elementos químicos com maior afinidade com o hidrogênio. Para tanto, serão produzidas por forno a arco em atmosfera controlada ligas com diferentes frações molares dos elementos Ti e Zr, a fim de analisar o impacto de cada um desses elementos quanto ao desempenho de armazenamento de hidrogênio, tendo como referência a liga equiatômica. Pretende-se usar o potencial da simulação termodinâmica (método CALPHAD com o auxílio do software Thermocalc) para estudar a variação das fases resultantes da mudança de composição de cada elemento na liga, selecionando composições monofásicas do tipo C14 de interesse, que possam apresentar as propriedades de armazenamento de hidrogênio de um hidreto metálico de alta capacidade reversível.

2. OBJETIVOS

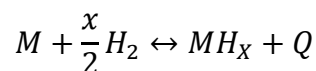
O principal objetivo do trabalho é explorar as propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas oriundas do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$, no intervalo $0 \leq x \leq 1$, tendo como referência a liga TiZrCrMnFeNi ($x = 0.5$), já reportada na literatura, através da síntese de composições com diferentes frações atômicas de Zr e Ti, elementos com alta afinidade química com o hidrogênio. São objetivos específicos deste trabalho:

- O design de novas ligas do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$, com configurações monofásicas que resultem na presença da fase C14 de forma majoritária em seu estado de equilíbrio de fases, tendo em vista diferentes frações atômicas de Zr e Ti no intervalo $0 \leq x \leq 1$, por meio de cálculos termodinâmicos, com o emprego do método CALPHAD.
- A síntese das ligas selecionadas na simulação termodinâmica e a sua caracterização microestrutural, a fim de validar as previsões de fases estáveis e, assim, garantir que as ligas obtidas apresentem fase majoritária C14, apresentado potencial em armazenar hidrogênio de modo reversível à temperatura ambiente e com cinética rápida.
- O levantamento das curvas isotermas de *pressão x composição x temperatura* e cinéticas de absorção, e a consequente avaliação do desempenho de armazenamento de hidrogênio das ligas selecionadas, com o intuito de comparar seu desempenho com a liga equiatômica TiZrCrMnFeNi e verificar se as composições selecionadas configuram uma possível melhoria em armazenamento de hidrogênio.
- Identificar as possíveis alterações nas propriedades de armazenamento das ligas em função de diferentes teores dos elementos Zr e Ti, relacionando o papel de cada um desses elementos ao desempenho da respectiva liga, tendo em vista fatores termodinâmicos, microestruturais, cinéticos e composicionais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Termodinâmica dos hidretos metálicos

Diversos metais puros e ligas metálicas reagem de modo reversível com o hidrogênio, formando hidretos metálicos. Um dado elemento M reage com o hidrogênio de acordo com a seguinte reação:



O reagente M pode ser um metal ou um intermetálico e MH_x é o hidreto correspondente, sendo “x” a razão entre átomos de hidrogênio e do reagente e Q o calor da reação. Dado que a entalpia relativa ao hidreto é inferior às do metal e do hidrogênio gasoso, em temperatura ambiente a reação de formação do hidreto é exotérmica, e a reação contrária é endotérmica (DORNHEIM, 2011).

Algumas etapas estão envolvidas na reação descrita, cada qual tendo uma energia de ativação necessária para sua ocorrência. Numa primeira etapa, moléculas de hidrogênio são atraídas para a interface metal-gás por forças de Van der Waals, configurando um estado fisissorvido, em que a energia potencial da molécula apresenta um valor mínimo a aproximadamente 1 raio molecular de distância da superfície. A partir deste estado, para que a molécula interaja com o metal, deverá superar uma barreira de ativação que compreende a dissociação da molécula e a formação da ligação metal-hidrogênio. Tal processo é chamado dissociação e quimissorção. A energia de ativação envolvida na quimissorção é da ordem de $20 - 150 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ e é significativamente maior que a energia de ativação envolvida na fisissorção, da ordem de $4 - 6 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ (DORNHEIM, 2011). Na Figura 2 é possível observar as curvas de energia potencial em função da distância desde a superfície metálica para uma molécula de H_2 e dois átomos de hidrogênio dissociados.

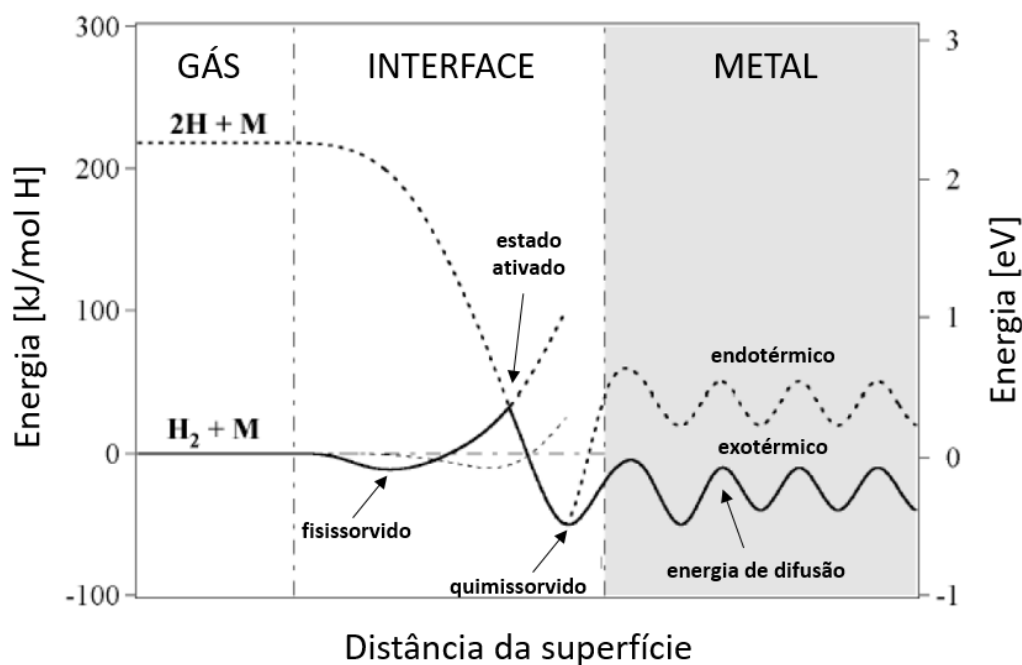


Figura 2 – Energia potencial em função da distância da superfície nos estados fisissorvido e quimissorvido do átomo de hidrogênio na interface metal-gás. [Adaptado de Dornheim, 2011]

Conforme verificado na Figura 2, dependendo da energia cinética associada à molécula de gás, e da energia de ativação (estado ativado), cuja intensidade depende da natureza dos elementos químicos envolvidos, o hidrogênio pode sofrer fisissorção, quimissorção ou nenhum desses. Caso sua energia cinética seja suficiente, poderá sofrer quimissorção sem passar pelo estado ativado, como se vê na curva $2H+M$, atingindo um estado de menor energia. Caso contrário, a molécula fisissorvida, para que seja dissociada e ligada ao metal, terá de alcançar uma energia maior que zero, representada pelo pico na curva H_2+M (estado ativado) (DORNHEIM, 2011).

Após a dissociação da molécula na superfície do metal, os átomos de hidrogênio quimissorvidos terão de mover-se da região imediatamente abaixo da superfície do metal para seu interior, vindo a ocupar os interstícios tetraédricos e/ou octaédricos, formando assim uma solução sólida chamada de fase α . Essa movimentação ocorre por difusão dos átomos de hidrogênio através do metal, e está associada a uma energia de difusão. Na dessorção, ou seja, liberação do gás a partir do hidreto, a energia requerida para sua ocorrência será a soma da energia associada à quimissorção com a energia do estado ativado, representada pelo pico na curva H_2+M . À medida que a concentração de hidrogênio em solução sólida aumenta, atingindo um limite de solubilidade, uma segunda fase irá nuclear, chamada fase β ou hidreto. Por fim, para altas concentrações restará

apenas a presença da fase β (DORNHEIM, 2011). Usualmente, essas transformações são representadas em um diagrama PCT (Pressão-Composição-Temperatura), como pode ser observado na Figura 3.

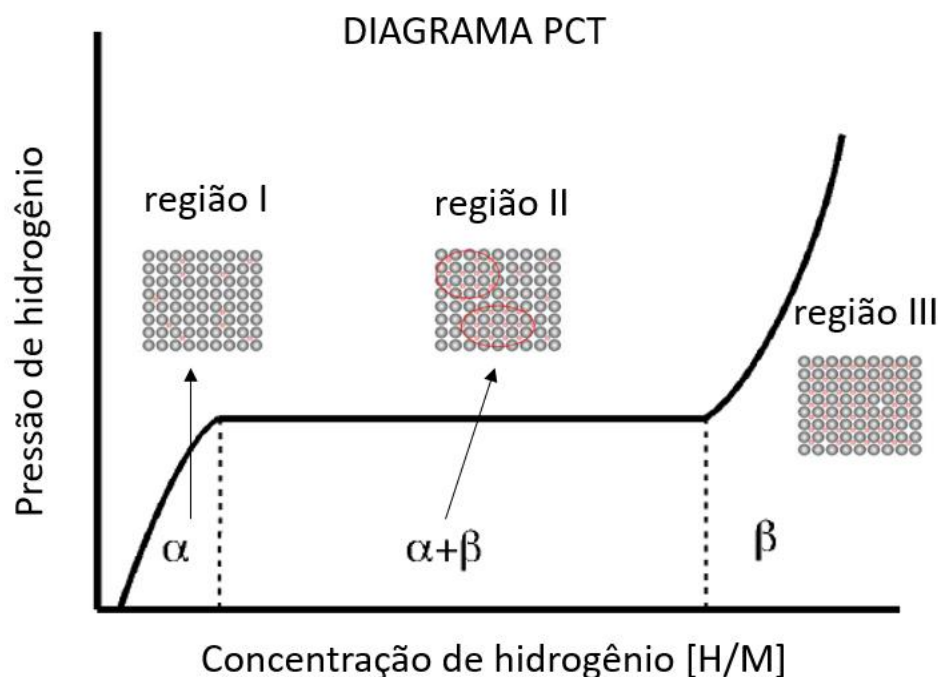


Figura 3 – Diagrama PCT (Pressão-Composição-Temperatura) indicando três regiões da curva relacionadas às fases em solução sólida (α), fase hidreto (β) e região de equilíbrio ($\alpha + \beta$). [Adaptado de Dornheim, 2011]

Verifica-se a existência de um patamar na região II do gráfico da Figura 3, no qual a pressão de hidrogênio torna-se invariante com a mudança da concentração atômica, ao atingir um estado de equilíbrio. Do ponto de vista empírico, dificilmente são observados patamares nas curvas reais, visto que gradientes de temperatura, defeitos localizados e heterogeneidades superficiais estão presentes para a maioria dos hidretos. Além disso, efeitos de histerese se fazem presentes nas curvas reais. Em termos de medidas da capacidade reversível de absorção de hidrogênio, o comprimento desse patamar é proporcional à quantidade absorvida e desorvida, considerando também a curva de desorção. Essa medida pode ser expressa tanto em termos de razão atômica H/M (H – número de átomos de hidrogênio e M – número de átomos do metal) ou porcentagem mássica (% p.). (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009) A capacidade de absorção de hidrogênio em massa (H_c) é dada pela equação 3.1.

$$H_C = \frac{m_H}{m_M + m_H} \quad (3.1)$$

Onde m_H é a massa de hidrogênio e m_M é a massa do metal.

Em baixas pressões ($P < 100$ atm), pode-se considerar o gás hidrogênio como ideal (HUOT, 2009). Quando também em baixas concentrações, o hidrogênio atômico ocupa uma pequena parte dos sítios intersticiais do metal. Nessa situação, condizente com a parte da curva PCT localizada na região I, é possível relacionar os potenciais químicos de uma molécula de gás hidrogênio com o átomo de hidrogênio dissociado e em solução sólida, em uma situação de equilíbrio. Assim sendo, os potenciais químicos da molécula e do átomo intersticial são dados, respectivamente, pelas seguintes equações 3.2 e 3.3.

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}TS_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

$$\mu_S = H_S - TS_S^{id} + RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right) \quad (3.3)$$

onde,

- μ_{H_2} é o potencial químico da molécula de H_2
- $H_{H_2}^0, S_{H_2}^0$ são, respectivamente, a entalpia e a entropia padrão de formação da molécula de H_2
- μ_S é o potencial químico do átomo de hidrogênio em solução no metal
- H_S, S_S^{id} são, respectivamente, a entalpia do átomo de hidrogênio em solução sólida e a entropia não conformacional (vibracional) do átomo de hidrogênio dissolvido no metal.
- $RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right)$ é o termo que exprime a entropia conformacional, relacionada aos possíveis estados de ocupação dos sítios intersticiais pelo hidrogênio no metal, em função dos parâmetros “b”, correspondente ao número total de sítios e “c”, número de sítios ocupados por átomos de hidrogênio.
- T é a temperatura absoluta
- p_{H_2} é a pressão de equilíbrio do gás hidrogênio
- R é a constante universal dos gases

Na situação de equilíbrio termodinâmico, os potenciais químicos da molécula de gás e do átomo dissociado e em solução sólida são iguais. Daí, tem-se que:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_S \quad (3.4)$$

Segue que:

$$\frac{1}{2}H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}TS_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} = H_S - TS_S^{id} + RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right) \quad (3.5)$$

Agrupando os termos relativos à entalpia e à entropia padrão e aquelas do átomo em solução, temos:

$$\left(H_S - \frac{1}{2}H_{H_2}^0 \right) - T \left(S_S^{id} - \frac{1}{2}S_{H_2}^0 \right) = -RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right) + RT \ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Sabendo-se que:

$$\Delta H_S = H_S - \frac{1}{2}H_{H_2}^0 \text{ e } \Delta S_S = S_S^{id} - \frac{1}{2}S_{H_2}^0$$

Aplicando-se a notação anterior e invertendo a fração no termo relativo à entropia conformacional, então:

$$\Delta H_S - T\Delta S_S = RT \ln \left(\frac{b-c}{c} \right) + RT \ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Entretanto, é mais conveniente que se expresse a pressão de hidrogênio no estado de equilíbrio em função dos demais parâmetros. Em baixas concentrações de hidrogênio, considera-se $c \ll b$, pois poucos interstícios estão ocupados por átomos de hidrogênio. Utilizando essa simplificação, e isolando p_{H_2} :

$$\ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{RT} [\Delta H_S - T\Delta S_S] - \ln b \quad (3.8)$$

$$\therefore p_{H_2}^{\frac{1}{2}} = e^{\left\{ \frac{1}{RT} [\Delta H_S - T\Delta S_S] - \ln b \right\}} = K \quad (3.9)$$

O termo exponencial da equação 3.9 é uma constante K para uma dada temperatura. Desta equação, é possível relacionar a concentração de hidrogênio com a pressão associada, através da constante de proporcionalidade K. A equação que relaciona essas grandezas é conhecida como Lei de Sievert, na qual a concentração de hidrogênio em solução sólida é proporcional à raiz quadrada da pressão do gás:

$$C_H = \frac{1}{K} \sqrt{p_{H_2}} \quad (3.10)$$

onde C_H é a concentração de hidrogênio no material.

A equação 3.10 descreve o comportamento da curva da região I do gráfico PCT, visto na Figura 3, região na qual o hidrogênio encontra-se em solução sólida no metal, constituindo a fase α . À medida que a pressão do gás aumenta, a curva muda seu comportamento e adentra a região II do gráfico PCT, caracterizada pela existência de um patamar em que a pressão se mantém praticamente constante, enquanto que a concentração de hidrogênio intersticial aumenta.

No que se refere à região II do gráfico PCT, à medida que a concentração de hidrogênio aumenta, as interações locais entre átomos de hidrogênio em solução sólida tornam-se cada vez mais significativas (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009). Tais interações promovem o surgimento de uma nova fase, na qual o hidrogênio está quimicamente ligado aos elementos metálicos, denominada fase β , composta pelo hidreto metálico correspondente. A regra de fases de Gibbs, dada pela equação 3.11, prevê apenas 1 grau de liberdade para a composição correspondente à região II da curva em questão, já que estão presentes 2 componentes (metal e gás) e 3 fases (α , β e hidrogênio gasoso).

$$f = C - P + 2 \quad (3.11)$$

onde,

f é o número de graus de liberdade

C é o número de componentes

P é o número de fases

$$\therefore f = 2 - 3 + 2 = 1$$

Da aplicação da regra de fases de Gibbs, verifica-se que há 1 grau de liberdade na região $\alpha+\beta$ do diagrama PCT. Nessa situação, a pressão é o invariante, enquanto que a concentração em massa de hidrogênio varia. Tem-se, portanto, um patamar no diagrama. O comprimento desse patamar está diretamente relacionado à capacidade de absorção e dessorção em massa de hidrogênio, relativamente ao componente metálico. A pressão característica de um platô pode ser relacionada às temperaturas de diferentes isothermas no diagrama PCT e é capaz de fornecer dados úteis do ponto de vista de aplicações de engenharia em células de hidrogênio, como, por exemplo, a entalpia ΔH , a qual é uma medida da estabilidade da ligação metal-hidrogênio e é um dos mais importantes fatores que determinam as características dos hidretos. Uma vez que cada isoterma, no gráfico PCT, corresponde a uma temperatura fixa e a uma pressão de platô, a equação de Van't Hoff relaciona essas grandezas (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009). Desejando-se, ainda, obter uma relação da pressão e temperatura com a entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), a equação 3.12 exprime a variação dos potenciais químicos (ΔG) entre dois estados.

$$\Delta G = RT \ln P(T) - RT \ln P_0 = RT(\ln(P(T)) - \ln P_0) = RT \ln \left(\frac{P(T)}{P_0} \right) \quad (3.12)$$

A energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.13)$$

Igualando-se as equações 3.12 e 3.13, tem-se:

$$\ln \left(\frac{P(T)}{P_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3.14)$$

A equação 3.14 (equação de Van't Hoff) pode ser representada em uma curva $\ln P \times \frac{1}{T}$ por uma reta, tendo como coeficiente angular $-\frac{\Delta H}{R}$ e coeficiente linear $\frac{\Delta S}{R}$. Desse modo, a entalpia de formação do hidreto metálico pode ser estimada. A Figura 4 esquematiza a curva representativa da equação de Van't Hoff e a relaciona com diferentes temperaturas de isothermas (T_1 , T_2 e T_3), que variam até uma temperatura crítica T_c na qual a fase α é continuamente convertida em fase β (hidreto), sem que possam ter tempo de coexistir.

CURVA DE VAN'T HOFF

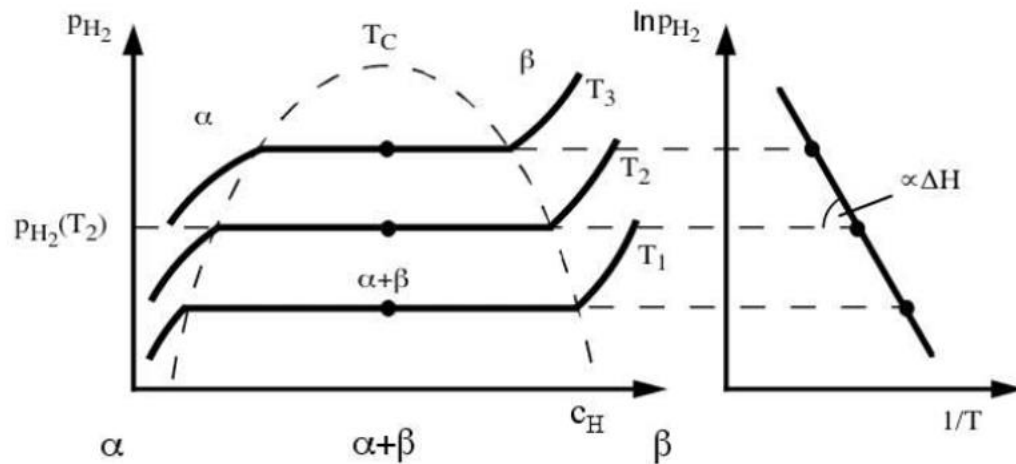


Figura 4 – Relação entre diversas curvas isotermas e a curva pressão de equilíbrio x temperatura, ou curva de Van't Hoff. [Adaptado de Varin, Czujko, Wronski, 2009]

Fixando $P=1\text{atm}$ (pressão média de operação de uma célula combustível), e substituindo na equação 3.14, obtém-se a relação $\Delta H = \Delta S \cdot T$, onde T é a temperatura absoluta de platô. A Figura 5 relaciona as entalpias de formação de diversos hidretos metálicos em função de sua temperatura de platô. O coeficiente angular da curva da Figura 5 é a entropia do hidrogênio à temperatura ambiente, sendo aproximadamente constante para diferentes sistemas e aproximadamente igual a $-130 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009).

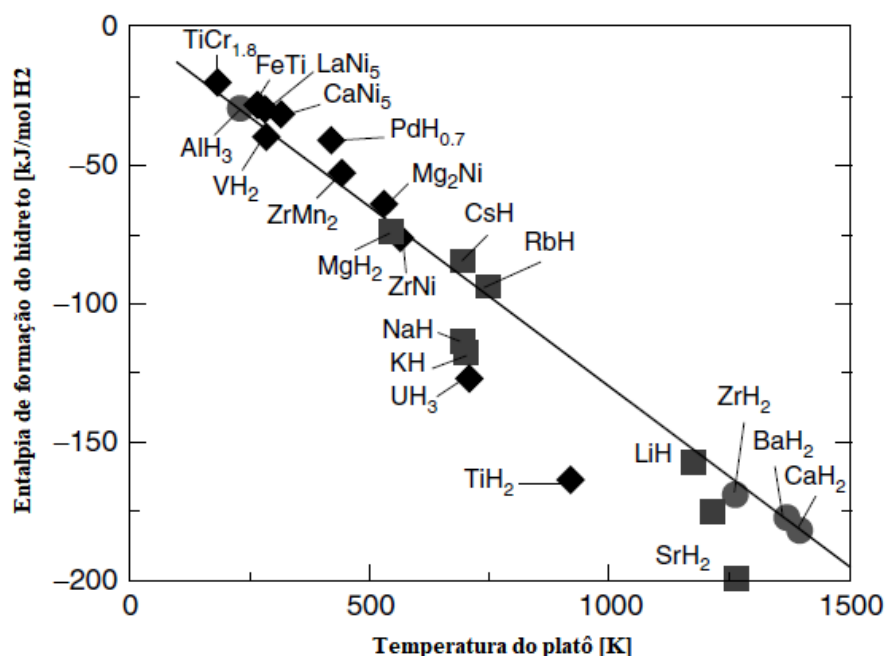
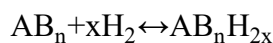


Figura 5 – Relação entre diversas curvas isotermas e a curva pressão de equilíbrio x temperatura, ou curva de Van't Hoff. [Adaptado de Varin, Czujko, Wronski, 2009]

A Figura 5 também evidencia que em condições de baixas temperaturas de dessorção, tipicamente próximas à temperatura ambiente, e a 1 atm de pressão, a entalpia de decomposição, ou seja, a energia necessária para que a ligação metal-hidrogênio seja desfeita, não deve ultrapassar o valor de $+50 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Hidretos derivados dos intermetálicos TiFe e LaNi₅ são exemplos de sistemas que podem dessorver nessas condições, com entalpias de, respectivamente, $+33 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $+30 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo, portanto, considerados promissores quando se trata da seleção de materiais para aplicações de armazenamento de hidrogênio no estado sólido. Metais com alta tendência de formação de hidreto necessitam, no entanto, de temperaturas de operação da ordem de 1000 K a 1500 K, o que é, na maioria das vezes, inviável em aplicações de engenharia para fins produção de energia (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009).

Ainda com relação às medidas de entalpia de formação, Miedema e seus colaboradores desenvolveram um método semiempírico capaz de fornecer resultados de calor de formação condizentes com aqueles observados experimentalmente. Considerando uma liga binária AB_n, onde o elemento A é o formador de hidreto e o B é o elemento não formador de hidreto, então:



No modelo proposto por Miedema e seus colaboradores, assume-se que as células unitárias do intermetálico são similares às dos metais puros A e B (regra de Hume-Rothery). Sob hidrogenação, os átomos de hidrogênio se ligarão aos átomos do metal A e do metal B com uma superfície de contato aproximadamente igual, o que equivale a dizer que o hidreto ternário formado AB_nH_{2x} é energeticamente equivalente a uma mistura mecânica de AH_x e B_nH_x (HUOT, 2009). Dessa consideração, uma relação semi-empírica para a entalpia de formação do hidreto pode ser estabelecida:

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n)$$

A relação descrita, conhecida como regra da estabilidade reversa, estabelece que a entalpia de formação de um hidreto ternário é a diferença entre a soma da entalpia de formação dos hidretos elementares e da entalpia de formação do intermetálico AB_n . Dado que o átomo A tem a maior afinidade com o hidrogênio, o primeiro termo do lado direito da igualdade é negativo e de grande valor absoluto, enquanto que o segundo termo, referente ao átomo pouco reativo com o hidrogênio, tem valor absoluto de entalpia menor, podendo ser desprezado. Em razão do sinal negativo associado ao terceiro termo, quanto mais negativa for a entalpia de formação da liga, sendo, portanto, mais estável, a entalpia do hidreto ternário é mais positiva, sendo menor sua estabilidade. Assim, as ligas intermetálicas menos estáveis formarão os hidretos mais estáveis (HUOT, 2009).

3.2 Modelos cinéticos de absorção e dessorção de hidrogênio

A termodinâmica trata, por exemplo, da espontaneidade e do balanço energético envolvidos em uma dada reação, contudo, não é capaz de fornecer informações sobre a velocidade com que ocorrem as reações, sendo este o campo da cinética (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009). O conhecimento da cinética do processo de hidrogenação e desidrogenação assume importância vital em aplicações de engenharia voltadas para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido, dada a necessidade de manutenção de uma temperatura constante durante o processo. A título de

exemplificação, a cinética mais rápida é alcançada na moagem por moinho de bolas do hidreto MgH_2 , capaz de absorver 5% em massa em 30 segundos, a uma temperatura de 250 °C. Isso significa que 60 kJ mol⁻¹ de H_2 liberados na absorção devem ser retirados do sistema, nesse intervalo de tempo, para que seja mantida temperatura constante (HUOT, 2009).

A cinética é limitada pela etapa mais lenta do processo. No caso das reações de absorção e dessorção, existem três mecanismos distintos, cada um capaz de controlar a cinética das reações: Controle por contorno de fase, controle por difusão e controle por nucleação e crescimento. Existem diversos modelos cinéticos que relacionam a fração transformada α com o tempo de reação, e cada um desses adota um dos três mecanismos de controle da cinética. O modelo mais comum, e utilizado para situações de nucleação e crescimento de fase, descrito pela equação 3.15, é o modelo JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov), válido quando aplicáveis as seguintes condições (FANFONI; TOMELLINI, 1998):

- i) A transformação de fase ocorre por nucleação e crescimento a uma taxa constante;
- ii) Núcleos distribuídos randomicamente pelo volume (independe de coordenada e gradiente de temperatura);
- iii) Raio crítico de núcleo igual a zero;
- iv) As mudanças de fase ocorrem isotermicamente.

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^\eta} \quad (3.15)$$

Onde t é o tempo de reação, α é a fração transformada, k é a constante de velocidade [s⁻¹] e η é o expoente de Avrami, parâmetro dimensional, isto é, crescimento em uma, duas ou em três dimensões. Para interpolação dos coeficientes η e k graficamente, lineariza-se a equação 3.15 aplicando duplo logaritmo, de modo que η é o coeficiente angular da reta, e $\eta \ln(k)$ é o seu coeficiente linear.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = (\eta \ln k) + \eta \ln t \quad (3.16)$$

Uma vez que o modelo se aplica a transformações de fase isotérmicas, podem ser plotadas as curvas experimentais, conforme expressa a equação 3.16, para diferentes temperaturas, obtendo-

se valores de k e η para a respectiva temperatura. No gráfico da Figura 6 foram plotados resultados experimentais da fração transformada em função do tempo de reação para o MgH_2 moído e catalisado com 5% de níquel, de onde é possível perceber que o expoente η está relacionado a diferentes mecanismos que controlam a taxa de absorção/dessorção em várias faixas de temperatura (VARIN; CZUJKO; WRONSKI, 2009).

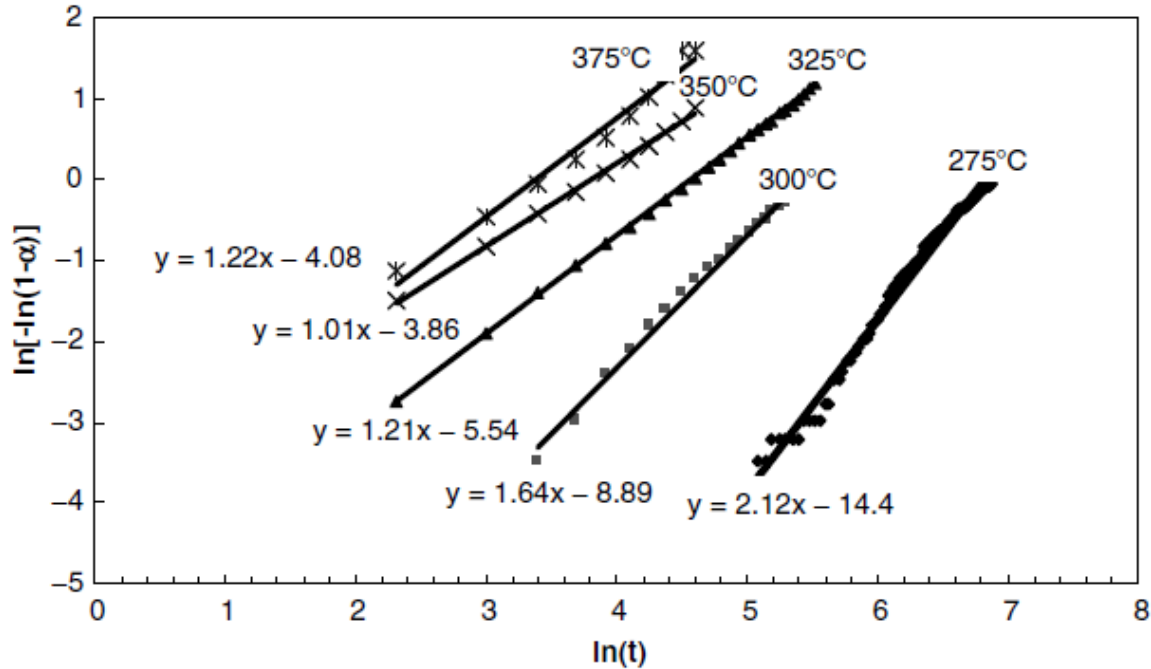


Figura 6 – Curvas de taxas de crescimento em função do tempo para diferentes temperaturas. [Varin, Czujko, Wronski, 2009]

Por fim, a energia de ativação para o estado ativado de um átomo (Figura 2), o qual pode eventualmente ser alcançado considerando-se que um conjunto de átomos pertencentes a um estado possui níveis de energia que obedecem a uma distribuição aleatória, e a mesma pode ser obtida pela equação de Arrhenius, a qual relaciona o comportamento da constante de velocidade de uma reação em função da temperatura.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (3.17)$$

Onde, k é a constante de velocidade [s^{-1}], E_A é a energia de ativação [$J\ mol^{-1}$], R é a constante dos gases [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$] e T é a temperatura absoluta [K].

Aplicando logaritmo na equação 3.17, e plotando-se os valores de $\ln k$, relativos à sua respectiva temperatura, obtidos da interpolação realizada nas curvas representadas na Figura 6, em função de $1/RT$, o coeficiente angular dessa curva, é igual à energia de ativação necessária para que um átomo do metal atinja o estado ativado e, subsequentemente, se dissocie e seja quimissorvido no interior do metal, conforme se verifica na curva da Figura 7.

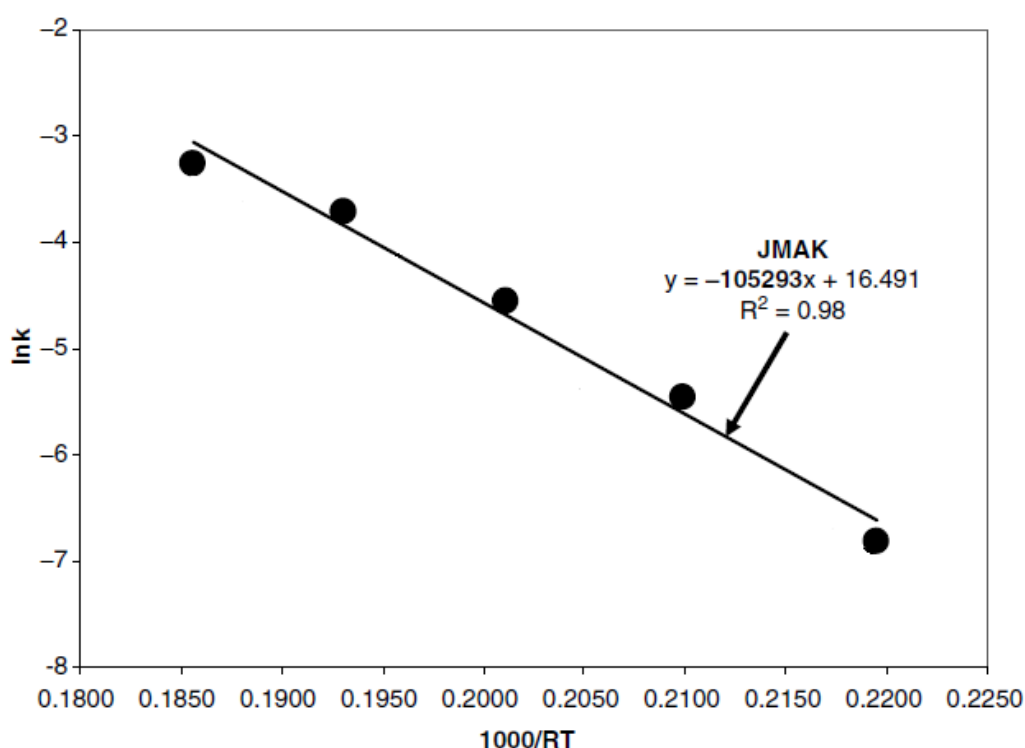


Figura 7 – Curvas resultante da interpolação das constantes de velocidade de reação em função do inverso da temperatura. [Varin, Czujko, Wronski, 2009]

A energia de ativação também pode ser determinada a partir de uma curva DSC, pelo experimento de calorimetria diferencial exploratória, no qual diferentes taxas de aquecimento (β) são aplicadas ao material, com o intuito de avaliar os processos de formação e decomposição e a relação destes picos endotérmicos e exotérmicos ($T_{m\acute{a}x}$) e a taxa de aquecimento. A Figura 8 representa o gráfico obtido de um experimento DSC, realizado para análise da desidrogenação do hidreto complexo $LiAlH_4$, em diferentes taxas de aquecimento.

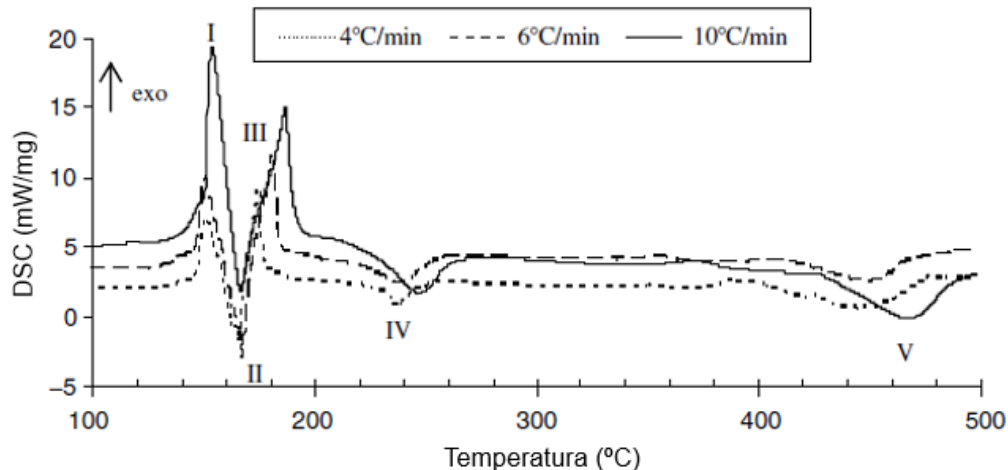


Figura 8 – Resultado de um experimento de DSC do hidreto complexo LiAlH_4 com diferentes taxas de aquecimento. [Adaptado de Varin, Czujko, Wronski, 2009]

Os valores de temperatura dos picos de I a V para cada taxa de aquecimento, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, $6^\circ\text{C}/\text{min}$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ foram organizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Temperatura de ocorrência dos eventos (picos). [Adaptado de Varin, Czujko, Wronski, 2009]

Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)				
	I	II	III	IV	V
4	150.76	166.04	174.83	237.35	447.09
6	150.32	167.33	180.90	238.30	449.26
10	153.69	166.66	186.67	246.98	466.59

A energia de ativação (E_A) pode ser obtida pela equação 3.18, a qual relaciona as derivadas das razões entre a taxa de aquecimento (β) e o quadrado da temperatura máxima dos picos ($T_{\max}$) e o inverso desta temperatura $T_{\max}$. O valor obtido desta razão é proporcional à energia de ativação da reação.

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{\max}} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad (3.18)$$

Plotando os valores de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right)$ versus $\frac{1000}{T_{max}}$, para cada taxa de aquecimento, obtém-se o gráfico de uma reta, como demonstrado na Figura 9. Multiplicando-se o coeficiente angular obtido pela constante universal dos gases R, finalmente obtém-se a energia de ativação E_A para a reação de desidrogenação do hidreto complexo LiAlH_4 .

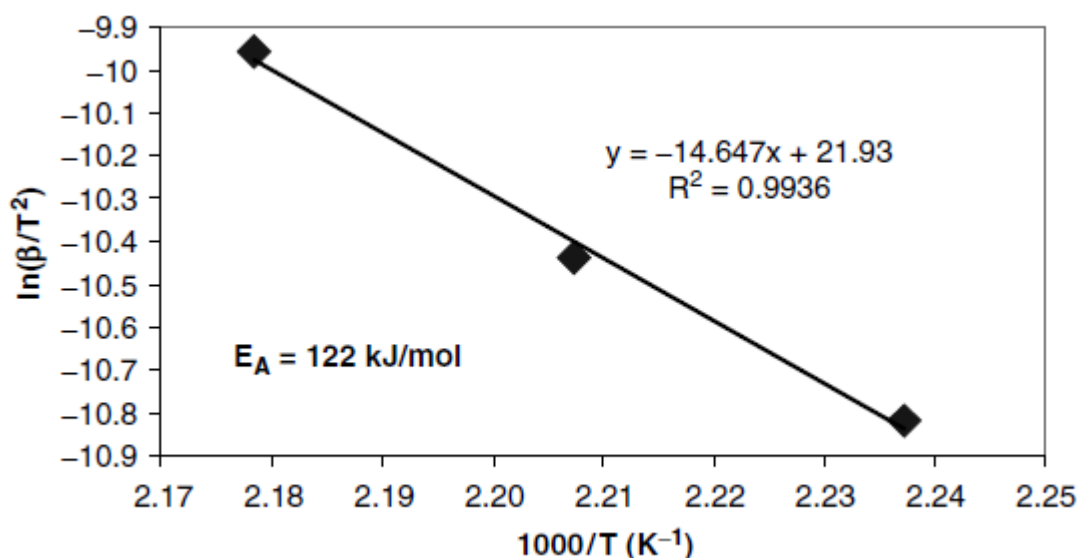


Figura 9 – Curva evidenciando o coeficiente angular, o qual é proporcional à energia de ativação da reação de desidrogenação do hidreto complexo LiAlH_4 . [Varin, Czujko, Wronski, 2009]

3.3 Medida do armazenamento de hidrogênio em materiais

A determinação precisa das propriedades de absorção de hidrogênio é um fator crítico não apenas na avaliação do uso de materiais em um amplo espectro de aplicações, mas também é requisito para estudos fundamentais sobre o tema. Diferentes aplicações requerem diferentes propriedades de absorção. Por exemplo, para o armazenamento de hidrogênio, uma quantidade significativa de hidrogênio absorvido deve apresentar reversibilidade em pressões ligeiramente acima da pressão ambiente. Já para eletrodos de bateria, os materiais devem absorver hidrogênio de modo reversível em pressões subambientais, por razões de operação das células eletroquímicas.

A temperatura também é uma variável importante e, portanto, devem ser levadas em consideração as particularidades operacionais das aplicações (WEBB; BROOM, 2017).

Independentemente do tipo de aplicação, o ponto inicial na determinação dessas propriedades é quase sempre o levantamento das isotermas de absorção, que consistem na plotagem da quantidade de hidrogênio absorvida *versus* a pressão a uma temperatura fixa. Uma isoterma provê informações básicas, como a máxima capacidade de um material e sua reversibilidade entre a máxima e a mínima pressão de operação. Além disso, o levantamento de diversas isotermas, uma para cada temperatura, fornece informações sobre a termodinâmica da interação do gás hidrogênio com o material. Isso permite o cálculo da mudança de entalpia e entropia na formação e decomposição dos hidretos. Essas informações termodinâmicas são de interesse tanto para fins de aplicação prática quanto para estudos mais fundamentais (WEBB; BROOM, 2017).

3.3.1 Isotermas de PCT e curvas cinéticas pelo método volumétrico

As isotermas de PCT (Pressão – Composição – Temperatura) de absorção e dessorção podem ser obtidas por técnicas classificadas em três modalidades: Gravimétrica, volumétrica e espectroscopia de dessorção térmica (EDT). Os métodos gravimétrico e volumétrico são técnicas utilizadas para medir isotermas, as quais consistem em curvas de concentração de hidrogênio *versus* pressão do gás, ou vice-versa, determinando a quantidade de hidrogênio dessorvido de uma amostra como função da temperatura. Essas três técnicas também podem ser utilizadas para determinar a cinética dos processos de absorção e dessorção, dependendo do arranjo experimental empregado e da natureza do material estudado (BROOM, 2011).

Dentre esses métodos, o método volumétrico é o mais comumente empregado. Consiste em um sistema composto por volumes conhecidos nos quais a temperatura e pressão podem ser medidos com precisão. Tal sistema é conhecido como aparato do tipo Sievert, conforme ilustrado na Figura 10.

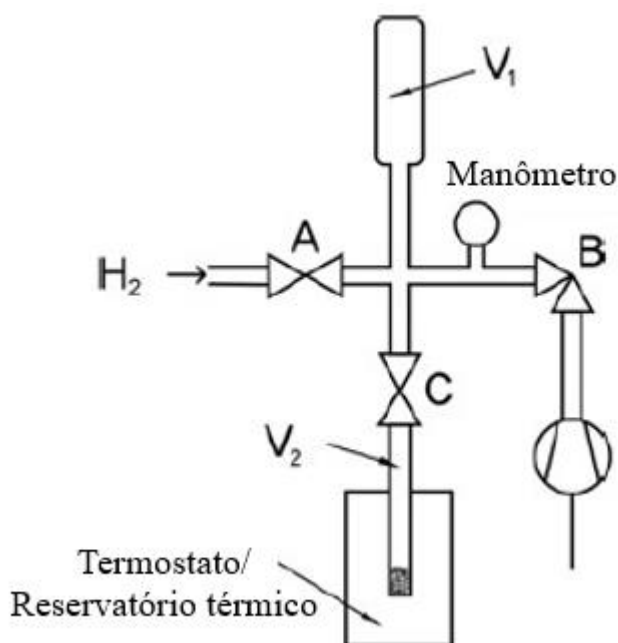


Figura 10 – Representação esquemática do aparato Sievert utilizado para levantamento das curvas isotermas pelo método volumétrico. [Adaptado de Broom, 2011]

Na Figura 10, V_1 e V_2 são volumes conhecidos e as válvulas A e B controlam, respectivamente, a entrada de hidrogênio e a saída para o vácuo, permitindo o controle da pressão de hidrogênio no volume V_1 , medida pelo manômetro. Já a válvula C permite a entrada e a saída de gás no volume V_2 , no qual a amostra é inserida. O aparato conta com um reservatório térmico onde a amostra pode ser aquecida ou resfriada, sendo a temperatura controlada por sensores preferencialmente espalhados por todo o sistema. Antes do experimento, V_1 é preenchido com hidrogênio a uma pressão inicial P_i . Então, a válvula A é fechada e a válvula C é aberta de modo a preencher o volume V_2 , onde se encontra a amostra, passando para uma pressão P_f . Qualquer redução na pressão além daquela devido ao aumento do volume (V_1+V_2) é atribuída à absorção de hidrogênio pela amostra (BROOM, 2011). Considerando o gás como ideal e que o experimento é realizado à temperatura T constante, o número de mols absorvido (Δn) é dado pela equação 3.19.

$$\Delta n = \frac{P_i V_1}{RT} - \frac{P_f (V_1 + V_2)}{RT} \quad (3.19)$$

É possível generalizar a equação 3.19 considerando diversas medidas subsequentes de absorção, constituindo uma isoterma completa após “m” absorções, de forma que o total de hidrogênio absorvido após “m” ciclos realizados no aparato é dado pela equação 3.20.

$$n_m = \sum_{j=1}^m \left[\frac{P_{f,j-1,T}V_2}{RT} + \frac{P_{i,j,T}V_1}{RT} - \frac{P_{f,j,T}(V_1+V_2)}{RT} \right] \quad (3.20)$$

Para $j=1$, o primeiro termo da equação 3.20, relacionado à quantidade de hidrogênio residual, é nulo, e a equação 3.20 se reduz à equação 3.19. Dessa forma, é possível mensurar a massa de hidrogênio absorvido após “m” ciclos completos.

3.4 Aspectos cristalográficos dos hidretos metálicos

Os estudos relativos à interação metal-hidrogênio cresceram rapidamente a partir da década de 1970. Como resultado, muitas ligas capazes de formar hidretos foram desenvolvidas, tais como TiNi, TiFe e a liga LaNi₅, tendo esta última sido extensivamente estudada. Tais ligas podem ser classificadas conforme sua estequiometria, de acordo com o sistema A_xB_y, sendo A os elementos químicos formadores de hidretos estáveis e B aqueles relacionados à capacidade de desidrogenação. A estequiometria tem influência tanto na cinética deste processo de interação quanto nas pressões de equilíbrio envolvidas no processo hidrogenação-desidrogenação. Tomando-se como exemplo a liga LaNi₅, esta liga pertence ao tipo AB₅, apresenta uma estrutura hexagonal contendo 3 sítios octaédricos e 3 tetraédricos por célula unitária, e forma dois tipos de hidreto, uma fase α -LaNi₅H₃, e uma fase β -LaNi₅H_{5.5}, havendo uma diferença de 25% entre os volumes das células unitárias (NOWAK; JURCZYK, 2018).

No fim da década de 1980 e começo da década de 1990, sistemas do tipo AB₂, como Ti/Zr-V-Ni e AB₅ baseado em terras-raras, como Ln-Ni-Co-Mn-Al, foram investigados, e demonstrou-se que o sistema Ti-Zr apresentava uma capacidade superior em absorção de hidrogênio. Tais sistemas não estequiométricos foram aprimorados em sua performance, alcançando maiores capacidades e ciclos de vida mais longos. Alguns exemplos de compostos alcançados são LaNi₅H₆

e Mg_2NiH_4 , com densidades mássicas de hidrogênio da ordem de 1 – 3.5% (NOWAK; JURCZYK, 2018).

Quanto aos sistemas com estequiometria AB_2 , tipicamente, são sistemas multifásicos, e seu comportamento quanto à absorção de hidrogênio é fortemente influenciado pela microestrutura final do material e pela presença de impurezas. A substituição de elementos A por Zr favorece a formação de fase C15 de Laves, o que aumenta a pressão de equilíbrio de platô de hidrogênio. A quantidade de fase C15 diminui com o aumento de “x” no sistema $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_{1.1}\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$. Em $x = 0.5$, há fase C14 de Laves monofásica, e em $x = 0.75$ ocorre 13% de fase cúbica, com 87% de fase C14. Observa-se uma maior capacidade de absorção da fase cúbica em comparação com a fase C14. Esse resultado também pode ser alcançado pela substituição de elementos B por outros que favoreçam a formação de fase de Laves C14 (NOWAK; JURCZYK, 2018).

São 3 as estruturas cristalinas observadas em associação a estequiometrias AB_2 : Similares a MgCu_2 , do tipo cúbica, e duas hexagonais similares a MgZn_2 e MgNi_2 . Essas três estruturas podem ser descritas por diferentes sequências de empilhamento dos planos atômicos envolvendo os átomos do tipo A e do tipo B em suas respectivas classes de estruturas cristalinas compactas (CHAO; KLEBANOFF, 2013). Tais estruturas podem ser observadas no esquema representativo da Figura 11. Em referência aos hidretos derivados de metais de transição, os átomos tipo A (zircônio ou titânio) estão representados pelas esferas vermelhas, enquanto que os átomos tipo B (vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, alumínio, etc.) estão representados pelas esferas azuis e verdes na Figura 11.

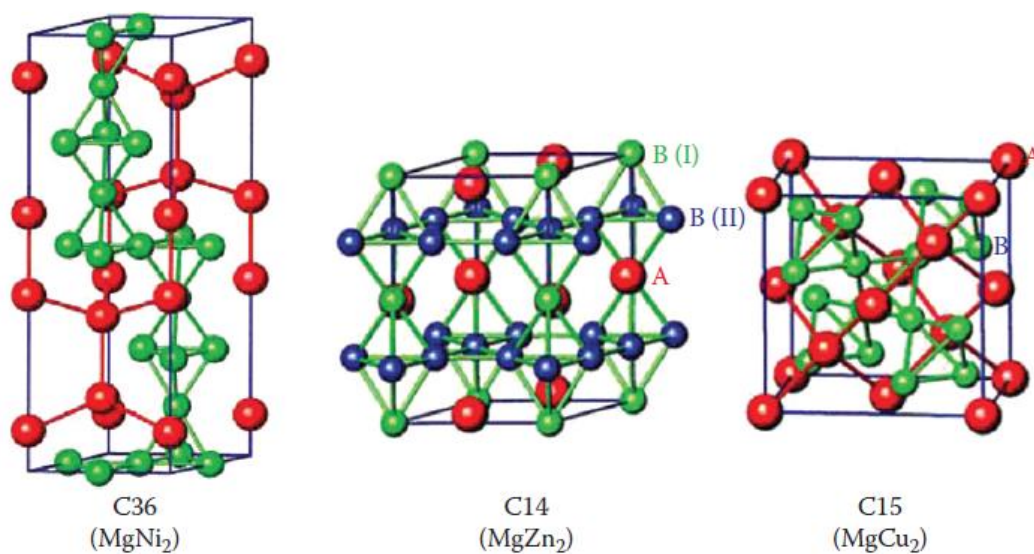


Figura 11 – Representação esquemática da estrutura cristalina de fases de Laves tipicamente observadas em estequiometrias AB₂. [Chao, Klebanoff, 2013]

A estrutura cúbica de face centrada similar ao MgCu₂ (grupo espacial *Fd3m* na notação de Hermann-Mauguin) é também chamada C15, com uma sequência de empilhamento a-b-c-a-b-c e parâmetro de rede $a_0 = 0.703$ nm. Estruturas do tipo MgZn₂ e MgNi₂ são ambas hexagonais (grupo de espaço *P63/mmc*) e são chamadas, respectivamente, de C14 e C36. A primeira apresenta uma sequência de empacotamento a-b-a-b, e a última uma sequência a-b-a-c-a-b-a-c (CHAO; KLEBANOFF, 2013).

Nas estruturas C14 e C15, cada átomo A está coordenado com 12 átomos B. No caso da estrutura cúbica C15, apenas os átomos B, representados em verde na Figura 11, formam sítios tetraédricos B₄ e estão ligados entre si pelos seus vértices, formando uma rede tridimensional. Já para a estrutura C14, os sítios tetraédricos são formados, além dos átomos A, por átomos tipo B que se subdividem em dois grupos, B(I) e B(II), conforme representado na Figura 11, respectivamente, pelas esferas verde e azul, sendo conectados por vértices de átomos B(I) e pela respectiva face formada pelo triângulo B(II)-B(II)-B(II). Nesse caso, a razão de sítios B(I) e B(II) é 1:3. Análises por difração de nêutrons sugerem que, na estrutura C14, zircônio e titânio ocupam aleatoriamente os sítios A, enquanto o níquel ocupa, preferencialmente, sítios B(I), e o vanádio, cromo e manganês estão distribuídos em sítios B(II). Para a estrutura C15, zircônio e titânio

também ocupam randomicamente sítios A, e todos os sítios B são ocupados pelos demais elementos com a mesma probabilidade (CHAO; KLEBANOFF, 2013).

Tanto a estrutura C14 quanto a C15 de Laves contêm um total de 17 sítios tetraédricos por fórmula unitária e, portanto, 68 sítios por célula unitária. Na estrutura C14, há 3 tipos distintos de interstícios tetraédricos disponíveis para o hidrogênio, sendo 12 formados por átomos com estequiometria A_2B_2 , 4 com estequiometria AB_3 e 1 com B_4 . Dado que essa ordem de distribuição também corresponde à ordem de dimensão do maior para o menor interstício, aqueles com proporção A_2B_2 , ou seja, formados por 2 átomos A e 2 átomos B, são os primeiros a serem ocupados pelo hidrogênio. Na Figura 12 podem ser observados dois desses interstícios A_2B_2 indicados pelas posições de Wyckoff 12k e 24l. Considerando as limitações espaciais, 12 dos 17 interstícios estão efetivamente disponíveis para a ocupação do hidrogênio. Para os sistemas AB_2 , 2 átomos de hidrogênio por átomo de metal (hidreto AB_2H_6) é a capacidade máxima teórica de absorção de hidrogênio desse sistema, correspondendo a 3.8% em massa nos compostos intermetálicos do tipo AB_2 . Uma capacidade reversível de 2.4% tem sido reportada para ligas AB_2 multicomponentes e multifásicas baseadas em metais de transição (Zr, Ti) (V, Cr, Mn, Fe, Al)₂ (CHAO; KLEBANOFF, 2013).

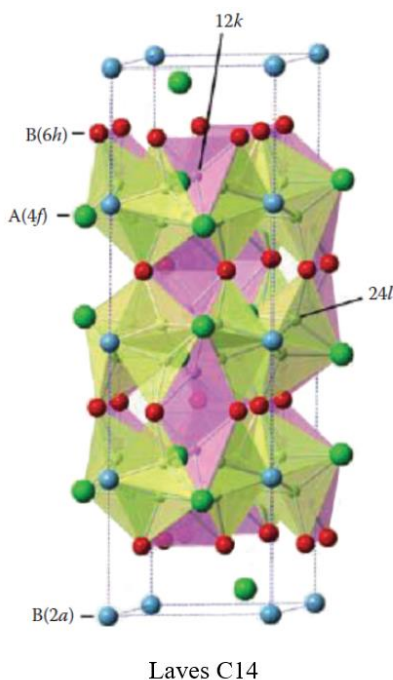


Figura 12 – Representação esquemática da célula unitária C14, com indicação dos interstícios tetraédricos e octaédricos. [Chao, Klebanoff, 2013]

Ligas baseadas em metais de transição do sistema AB_2 produzidas por técnicas convencionais de indução e fusão a arco normalmente consistem em uma mistura de fases C14 e C15 de Laves, de fases secundárias Zr_7Ni_{10} e Zr_9Ni_{11} , e fases B2 tipo $TiNi$ ou $ZrNi$. Essa mistura é constatada pela sobreposição dos picos de difração associados a cada uma das fases de Laves. No difratograma da Figura 13, relativo à liga $Zr_{27}Ti_9V_5Cr_5Mn_{16}Ni_{36}$, observa-se que os picos (220), (311) e (222) da fase C15 são totalmente sobrepostos pelos picos (110), (112) e (004) da estrutura C14. Resultados de refinamento cristalográfico de Rietveld aplicados a essa situação indicam uma proporção de 63% de C14 e 37% de C15 (CHAO; KLEBANOFF, 2013).

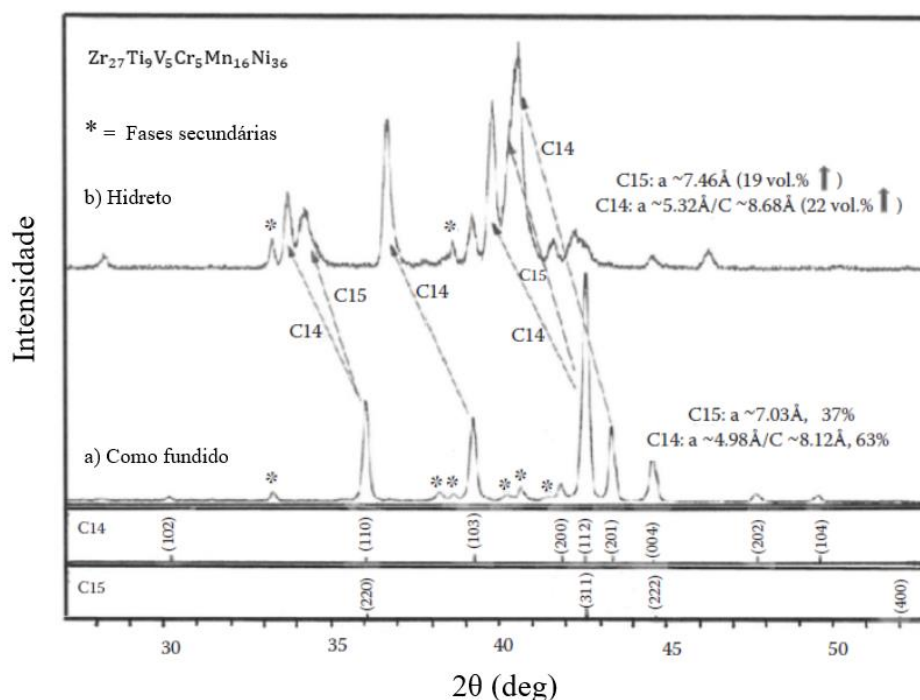


Figura 13 – Difratograma relativo à liga $Zr_{27}Ti_9V_5Cr_5Mn_{16}Ni_{36}$ (a) Como fundido e (b) Após a hidrogenação, indicando o deslocamento angular dos picos das fases para menores ângulos [Adaptado de Chao, Klebanoff, 2013]

Conforme se observa no difratograma da Figura 13, a mistura das fases C14 e C15 torna-se muito mais evidente na liga no estado de hidreto. Com a hidrogenação, ocorre um deslocamento dos picos de difração para ângulos menores, o que está associado à ocupação dos interstícios pelo

hidrogênio e consequente expansão da célula unitária, que, em comparação ao estado como fundido, é da ordem de 22% para a fase C14 e de 19% para a C15 (CHAO; KLEBANOFF, 2013).

Por fim, as ligas constituídas por hidretos metálicos apresentam características favoráveis quanto ao armazenamento de hidrogênio, as quais estão associadas, dentre outros fatores, à sua flexibilidade quanto às pressões de equilíbrio envolvidas no processo de hidrogenação-desidrogenação, ocasionada pela possibilidade de variação de sua composição. Dentre essas ligas, as pertencentes ao sistema AB_2 são as mais flexíveis, podendo ter o volume da célula unitária aumentado pela adição de maior fração de elementos A ou substituição por elementos de maior raio atômico, o que reduz a pressão de equilíbrio de platô, caso essa seja a necessidade de uma dada aplicação (CHAO; KLEBANOFF, 2013). Porém, a absorção e dessorção de hidrogênio nas ligas dependem também da pressão e temperatura externa do gás. Isso significa que a quantidade armazenada é essencialmente determinada pela termodinâmica do sistema hidrogênio-metal. Além disso, fatores cinéticos estão envolvidos na explicação de desvios do comportamento previsto pela termodinâmica, assim como em relação a possíveis deteriorações das propriedades de armazenamento (TANAKA; YOSHINARI, 2001).

3.5 Ligas Multicomponentes

Tradicionalmente, a utilização dos metais e ligas pela humanidade foi quase que completamente baseada em um elemento principal, com a adição de pequenas quantidades de uma série de outros elementos, podendo ser impurezas ou mesmo adicionados de modo intencional para a melhoria de uma dada propriedade, seja ela mecânica, química, térmica, magnética ou elétrica. Portanto, muitas das ligas de utilidade prática são ligas multicomponentes. Na tentativa de desenvolver novas ligas com propriedades superiores às convencionais, metalurgistas realizaram a mistura de diversos elementos, cada um deles em grande proporção. Todavia, tal tentativa resultou em insucesso, pois muitos desses metais apresentam alta temperatura de fusão e, frequentemente, tornavam a liga obtida frágil e com elevada dureza. Mesmo em tempos mais modernos, a pesquisa e desenvolvimento de ligas multicomponentes baseadas em mais de um componente principal não se desenvolveu. Isso ocorreu pelo fato de que os diagramas binários e ternários aplicados às ligas multicomponentes mostravam a presença de compostos intermetálicos ou fases intermediárias nessas ligas, o que prejudicava significativamente suas propriedades mecânicas (YEH *et al.*, 2015).

Em 2004, Jien-Wei Yeh, em Taiwan, e Brian Cantor no Reino Unido, assim como publicações independentes de S. Ranganathan de 2003, deram início à pesquisa de ligas multicomponentes, onde o conceito de ligas de alta entropia foi introduzido. A partir desse momento, houve um grande incremento no número de publicações a respeito do tema, saltando de 6 publicações em 2004 para 371 publicações em 2015. Em seu trabalho, Cantor demonstrou que ligas com 16 a 20 componentes, com frações atômicas de 5% a 6.25%, são multifásicas, cristalinas e frágeis. Surpreendentemente, ligas ricas em metais de transição, em especial Cr, Mn, Fe, Co e Ni, na liga equiatômica CoCrFeMnNi formavam fase simples CFC com estrutura dendrítica típica na condição fundida. Posteriormente, com base nessa descoberta, uma gama de ligas de 6 a 9 componentes foi examinada, com a adição de Cu, Ti, Nb, V, W, Mo, Ta e Ge. Todas essas ligas exibiram dendritas primárias de estrutura CFC ricas em Nb, Ti e V. Em oposição, elementos mais eletronegativos como Cu e Ge eram rejeitados das regiões dendríticas para as regiões interdendríticas. Ele concluiu que o número total de fases era sempre menor que o máximo previsto pela regra de fase de Gibbs e o máximo permitido sob condições de solidificação fora do equilíbrio (YEH *et al.*, 2015).

Propôs-se que uma alta entropia poderia melhorar a mistura de componentes e reduzir o número de fases (YEH *et al.*, 2015). Da termodinâmica estatística, a entropia configuracional é dada pela equação 3.21.

$$\Delta S_{conf} = -K_B \ln W \quad (3.21)$$

Onde, K_B é a constante de Boltzmann e W é o número de combinações possíveis em que a energia disponível pode ser misturada ou compartilhada entre as partículas do sistema. Reescrevendo-se a equação 3.21 em termos das frações molares de um sistema de n -componentes em solução sólida, com o i -ésimo componente tendo uma fração molar X_i , a entropia configuracional em termos das frações molares é dada pela equação 3.22.

$$\Delta S_{conf} = -NK_B \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (3.22)$$

Onde, N é o total de átomos da liga e X_i é a fração molar o i -ésimo componente. Portanto, a entropia configuracional não depende da natureza dos elementos envolvidos, mas apenas do total de partículas no sistema e da fração molar de cada um dos componentes. Assim, na Tabela 2 se

encontram os valores de entropia configuracional dividida pela constante dos gases R , em função do número de constituintes de ligas equiatômicas multicomponentes (N).

Tabela 2 – Valores de entropia configuracional em função no número de elementos principais constituintes. [Autoria própria, 2021]

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.57

Para efeito de simplificação de cálculos, e sendo a entropia configuracional a de maior contribuição na diferença entre todas as entropias, considera-se a entropia configuracional como sendo igual à entropia de mistura. Se o efeito da energia de deformação, relativa à diferença de tamanho atômico dos elementos constituintes, não for considerado, a entalpia de mistura, derivada das ligações químicas, e a entropia de mistura são os dois principais fatores que influenciam no estado de equilíbrio. Uma entalpia de mistura negativa favorece a formação do composto, enquanto que, se positiva, tende a favorecer a formação de um estado segregado, ao passo que a entropia de mistura é a força motriz para a formação de uma solução sólida aleatória, na qual a probabilidade de um átomo estar em solução sólida intersticial ou substitucional é a mesma para qualquer um dos elementos constituintes (YEH *et al.*, 2015).

Uma vez conhecidos os principais parâmetros que influenciam no estado de equilíbrio, é importante que sejam estabelecidos critérios quantitativos que definam para quais valores de entropia de mistura uma dada liga possa ser considerada como sendo de alta entropia. Esse valor limítrofe de entropia de mistura pode ser estimado considerando intermetálicos com forte tendência de combinação, como NiAl e TiAl, cujas entalpias de formação divididas pelas temperaturas de fusão são, respectivamente, $1.38R$ e $2.06R$. Tendo esses valores como referência para intermetálicos com alta tendência de formação, e analisando a situação oposta, a entalpia de formação do Cr-Cu e do Fe-Cu, considerando a temperatura de fusão do binário, são, respectivamente, $1.06R$ e $1.15R$, tendo baixa tendência a se combinarem. Assim sendo, é de se imaginar que um valor de entropia de mistura de $1.5R$ por mol seja razoável para competir com a entalpia de mistura, com uma maior probabilidade em formar solução sólida, o que, de acordo com a Tabela 2, corresponde a uma liga de pelo menos 5 componentes (YEH *et al.*, 2015).

3.6 Fases cristalinas em ligas multicomponentes

Embora seja amplamente difundida a noção de que as ligas de alta entropia são definidas como aquelas cuja entropia configuracional seja de pelo menos $1.5R$ e, ainda, com a fração atômica de seus constituintes variando de 5% a 35%, é fato que essa definição tem sido contestada em tempos recentes. Essa definição tradicional parte da premissa que a estrutura das ligas de alta entropia é formada por uma fase única desordenada e em solução sólida (SS). Uma outra situação possível é a formação de duas fases em solução sólida sem a presença de intermetálicos, o que é comumente observado em ligas multicomponentes. Levando-se em conta a definição tradicional, essas ligas não se classificariam como sendo de alta entropia. Portanto, fatores mais amplos, como a complexidade microestrutural das ligas multicomponentes devem ser levados em consideração, e não apenas limites quantitativos estabelecidos (SENKOV; MIRACLE, 2016).

Nesse contexto, é preciso se ater ao fato de que diferentes fases podem ocorrer simultaneamente em ligas de alta entropia, incluindo soluções sólidas, intermetálicos, ou, até mesmo, fases amorfas, dependendo da composição da liga e, às vezes, da taxa de resfriamento, caso preparadas pela rota de solidificação. Desse modo, torna-se fundamental prever a ocorrência das fases e sua correlação com parâmetros termodinâmicos e físico-químicos, dentre os quais incluem-se diferença de tamanho atômico, entalpia de mistura, entropia de mistura e pontos de fusão. Esses parâmetros podem ser usados para prever com razoabilidade a formação dessas diferentes fases de uma dada composição, embora a previsão da ocorrência de intermetálicos seja dificultosa. Um outro importante fator que deve ser levado em consideração é com relação ao tipo de solução sólida que se formará, pois, as propriedades das ligas dependerão disso. Nesse ponto, a seleção entre fases CCC e CFC estará diretamente relacionada à concentração de elétrons de valência da liga de alta entropia (SENKOV; MIRACLE, 2016).

Do ponto de vista termodinâmico, e partindo-se do pressuposto da ausência de fatores cinéticos envolvidos, a formação de fases é controlada pela energia livre de Gibbs, a qual está relacionada com a entalpia e com a entropia, de acordo com a equação 3.23.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.23)$$

A equação 3.23 pode ser adaptada para relacionar a entalpia e entropia características das fases em solução sólida, conforme se verifica na equação 3.24.

$$G^{SS} = H^{SS} - T(S^{SS}) \quad (3.24)$$

A entalpia das fases em solução sólida, H^{SS} , teve seu cálculo possibilitado, para ligas multicomponentes, através de bases de dados que estimam a entalpia de ligas metálicas binárias pelo modelo de aproximação de Miedema. Dessa forma, a entalpia de uma liga N-componente, $H^{SS, N}$, é dada pela equação 3.25.

$$H^{SS, N} = \sum_{i=1, \neq j}^N c_i c_j (4 \sum_{k=0}^3 \Omega_k) \quad (3.25)$$

Onde, $c_i c_j$ são as frações molares dos componentes i e j da liga binária e Ω_k é o seu parâmetro de interação, que pode ser encontrado em bases de dados na literatura. Com relação à entropia S^{SS} , para fases em solução sólida, pode ser calculada pela equação 3.22, para casos em que a entropia configuracional da solução possa ser aproximada à entropia de uma solução ideal, na qual os átomos estão espalhados de modo perfeitamente aleatório. Porém, para as soluções regulares (reais) e sub-regulares, que compreendem 96% dos casos, isso não é garantido, de modo que o cálculo da entropia se torna mais complexo, pois outras contribuições para a entropia, como vibracional, eletrônica e magnética, podem passar a ser significativas (SENKOV; MIRACLE, 2016).

Em soluções ideais, $H^{SS}=0$ e a entropia $S^{SS, ideal}$ corresponde à contribuição configuracional da entropia total. Já para as soluções regulares, ou reais, a entalpia não é nula, apresentando um desvio do comportamento ideal ($H^{SS} > 0$ ou $H^{SS} < 0$), pois os átomos não estão distribuídos de modo perfeitamente aleatório. Desde que esse desvio seja pequeno, H^{SS} e S^{SS} serão simétricos com respeito à composição equimolar. Esse desvio se acentua para soluções sub-regulares, que correspondem à grande maioria das soluções, pois o efeito da não aleatoriedade da distribuição atômica é ainda maior, de modo que H^{SS} e S^{SS} são assimétricos na composição equimolar. Essa distribuição não randômica tende à separação de fases quando $H^{SS} > 0$ ou ordem a curto alcance quando $H^{SS} < 0$. Ambos os casos diminuem a entropia configuracional com relação ao estimado para a solução ideal (SENKOV; MIRACLE, 2016). A Figura 14 demonstra o efeito de simetria e assimetria das curvas de entropia e entalpia para soluções regulares e sub-regulares.

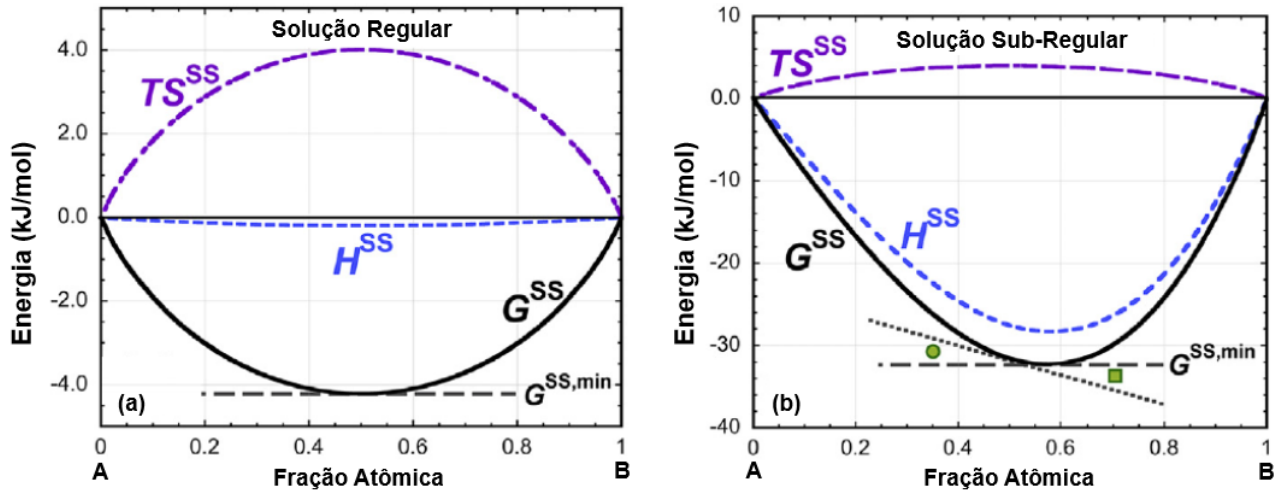


Figura 14 – Curvas de energia de Gibbs, entalpia e entropia de solução sólida para solução regular e sub-regular. [Adaptado de Senkov, Miracle, 2016]

A Figura 14 demonstra que, para as ligas multicomponentes, a solução mais estável pode nem sempre ocorrer para composições equimolares. Enquanto que a composição mais estável para a solução regular é para $X_B=0.5$, para a solução sub-regular esse valor é de 0.55. De fato, para a grande maioria dos casos, é esperado que a mínima energia livre de Gibbs, $G^{SS, \min}$, ocorra no intervalo $X_B= 0.50 \pm 0.10$. Essa assimetria nas curvas G^{SS} tem grande influência na estabilidade de fases intermetálicas que competem com as fases em solução sólida. Na Figura 14 – Solução Regular – a tangente da curva G^{SS} , que denota o ponto de menor energia, é horizontal, e, então, para que um intermetálico seja estável e possa coexistir com SS, deve satisfazer à condição $G^{IM} < G^{SS, \min}$. Já na Figura 14 – Solução Sub-Regular – a reta tangente da liga equimolar não é mais horizontal, o que gera duas situações possíveis: Um intermetálico com G^{IM} será instável perante $G^{SS, \min}$ para SS em $X_B < 0.55$, mas estável se comparado com G^{SS} da liga equimolar, enquanto que, em $X_B > 0.55$, será estável perante $G^{SS, \min}$ e instável se comparado com G^{SS} da liga equimolar (SENKOV; MIRACLE, 2016).

Do ponto de vista da entalpia, as energias de ligação características das fases intermetálicas e de solução sólida, bem como a quantidade de ligações de cada uma dessas fases, são essencialmente as mesmas, considerando composições químicas idênticas, indicando a existência de uma relação entre as entalpias da fase intermetálica (H^{IM}) e da fase em solução sólida (H^{SS}).

Uma vez que compostos ordenados apresentam ligações mais estáveis, é de se esperar que $H^{IM} < H^{SS}$. Uma análise da entalpia de 1176 ligas binárias e 1055 intermetálicos confirmou o postulado de que fases intermetálicas apenas formam em sistemas com desvio negativo do comportamento de solução ideal (ou seja, entalpia negativa). Como H^{SS} pode ser negativa ou positiva, H^{IM} pode ser melhor comparada com valores negativos de entalpia de solução sólida. A mediana dos valores negativos de entalpia de SS foi de -29 kJ/mol e a média foi de -30 kJ/mol. Esses valores são menos negativos em relação ao intermetálico, com mediana de -36 kJ/mol e média de -42 kJ/mol. Portanto, o design de uma liga deve levar em conta tanto a entalpia do sistema multicomponente quanto dos possíveis intermetálicos, pois valores mais negativos de entalpia, dentre outros fatores, favorecerão a nucleação de fases intermetálicas (SENKOV; MIRACLE, 2016).

O início do desenvolvimento das ligas de alta entropia partiu do pressuposto de que a formação de fases simples em solução sólida seria favorecida pela alta entropia de mistura, característica desses materiais. Porém, estudos posteriores demonstraram que esse não era o principal fator que influenciava a formação de fases. Abordagens empíricas foram desenvolvidas por autores na tentativa de estabelecer outros parâmetros, que não apenas os termodinâmicos, na tentativa de explicar a formação de fases em ligas multicomponentes. As regras de Hume-Rothery são possivelmente o primeiro modelo de previsão para a formação de solução sólida em ligas. Essas regras preveem que elementos com átomos de tamanhos próximos, estrutura cristalina, eletronegatividade e valências similares tendem a formar solução sólida. Esses conceitos foram expandidos e adaptados para as ligas de alta entropia, levando-se em consideração a contribuição das frações atômicas de cada elemento no cômputo desses parâmetros (SENKOV; MIRACLE, 2016).

A previsão de uma solução sólida de alta entropia estabilizada em ligas multicomponentes pode ser obtida pelo cálculo de um parâmetro Ω , o qual é definido como a entropia de mistura multiplicada pela temperatura média de fusão sobre a entalpia de mistura, e de um parâmetro geométrico δ , que é definido pelo desvio médio do tamanho atômico dos elementos (KUNCE; POLANSKI; BYSTRZYCKI, 2013). Esses dois parâmetros, introduzidos na literatura das ligas multicomponentes por Zhang e Yang, são dados pelas equações 3.26 e 3.27.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S^{SS}}{|\Delta H^{SS}|} \quad ; \quad T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (3.26)$$

Onde, T_m é a temperatura de fusão média da liga com respeito às frações molares c_i do i -ésimo componente. ΔS^{SS} e ΔH^{SS} são, respectivamente, entropia de mistura e entalpia de mistura da liga.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3.27)$$

Onde, $\bar{r}$ é o raio atômico médio dos componentes e r_i é o raio atômico do i -ésimo componente.

Da análise da formação de fases utilizando os parâmetros Ω e δ de várias ligas multicomponentes reportadas, novos critérios foram sugeridos para a formação de fase em solução sólida em ligas de alta entropia. Zhang *et al.* (2011) propuseram que apenas fases em solução sólida se fariam presentes se $\Omega \geq 1.1$, $\delta \leq 6.6\%$, $-20 \leq H^{SS} \leq 5$ kJ/mol e $12 \leq S^{SS} \leq 17.5$ J/mol.K. Em contraste, compostos intermetálicos apresentam valores maiores de δ e valores menores de Ω , pois, neste caso, grandes diferenças de raio atômico entre os elementos constituintes diminuem o excesso de entropia configuracional, uma vez que a probabilidade de um dado átomo ocupar um interstício ou uma posição de rede não será a mesma independente da espécie química (YEH *et al.*, 2015). A Figura 15 demonstra a relação entre entalpia de mistura e parâmetro geométrico quanto à formação de fases em solução sólida, intermetálicos e outras fases possíveis para diversas ligas multicomponentes estudadas.

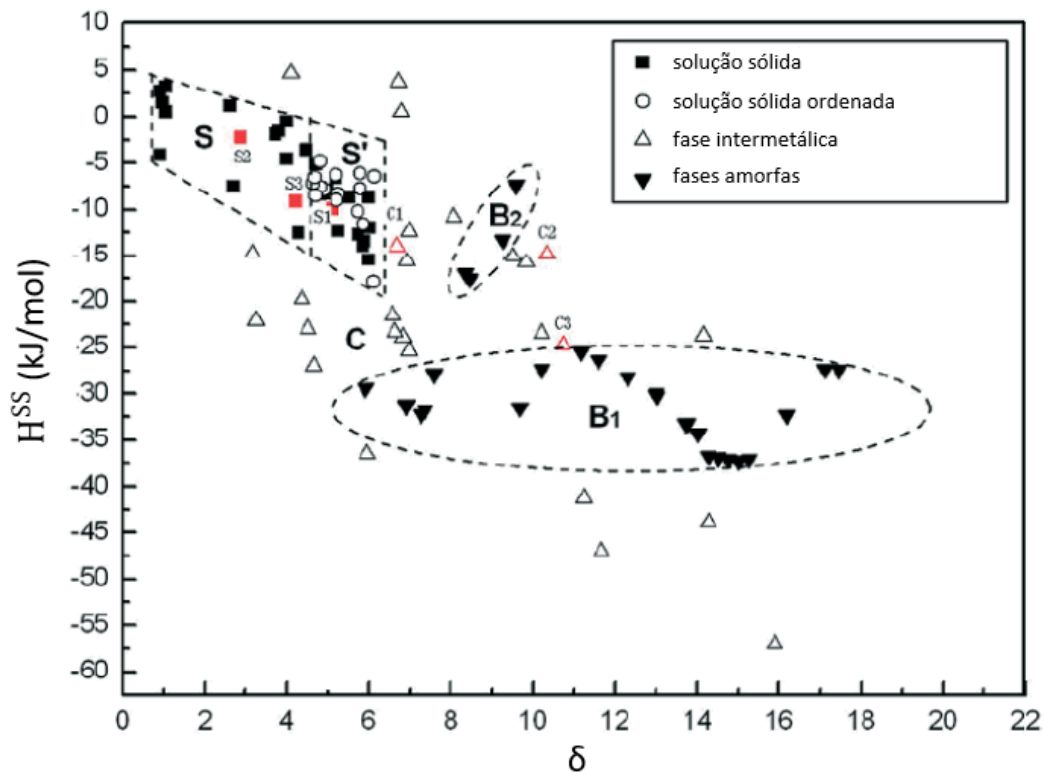


Figura 15 – Intervalos de formação de tipos de fases em SS, ordenada, intermetálica e amorfa em função da entalpia (H^{SS}) e do desvio médio de raio atômico (δ). [Adaptado de Yeh *et al.*, 2015]

Na Figura 15, na região marcada em **S**, apenas solução sólida desordenada se formará. Nessa região, uma vez que a diferença de tamanho atômico dos componentes é relativamente pequena (baixos valores de δ), esses facilmente substituem-se entre si e têm a mesma probabilidade de ocupar os sítios das células unitárias. Ao mesmo tempo, H^{SS} não é negativa o suficiente para que as ligas formem compostos ordenados. Já na região **S'**, as ligas ainda têm solução sólida como fase principal, mas uma pequena quantidade de precipitados ordenados se faz presente. Comparada à região **S**, o incremento de δ aprofunda a extensão de ordenamento nas ligas de alta entropia, ao passo que H^{SS} se torna mais negativa para promover a precipitação de fases intermetálicas ordenadas na região **S'**. Para valores mais negativos de entalpia e maior a diferença de tamanho atômico, fases amorfas, características das ligas multicomponentes vítreas, baseadas em Mg, Cu e Zr, estão presentes nas regiões **B1** e **B2** (YEH *et al.*, 2015).

Com relação ao parâmetro Ω , sendo diretamente proporcional à entropia de mistura, conforme se observa da equação 3.26, valores crescentes desse parâmetro contribuem para a estabilização de fases em solução sólida. Porém, é sabido que a alta entropia de mistura não é fator

que por si só garante a presença de apenas uma fase em solução sólida. Esse efeito pode ser visto claramente na Figura 16, a qual relaciona o parâmetro Ω com o número de componentes N da liga.

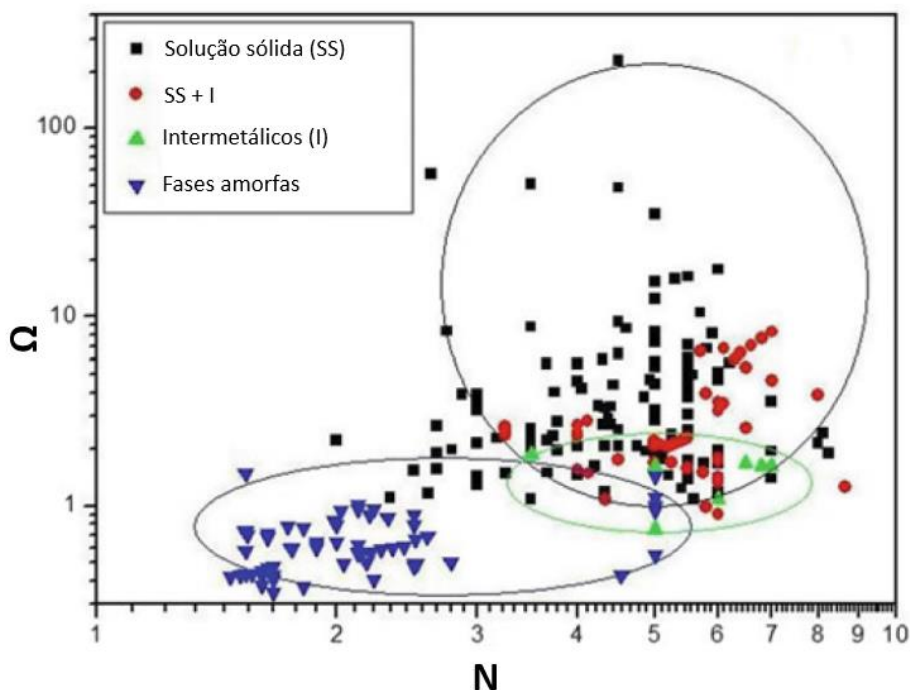


Figura 16 – Intervalos de formação de tipos de fases em SS, intermetálica e amorfa em função do parâmetro termodinâmico (Ω) e do número de componentes (N). [Adaptado de Yeh *et al.*, 2015]

Conforme se observa na Tabela 2, a entropia configuracional é função no número de constituintes da liga, sendo tanto maior quanto maior for o número de constituintes N . Em princípio, maiores valores de N favorecem a estabilização de fases em solução sólida, pois estão relacionados à maior entropia configuracional. Porém, como se observa da Figura 16, fases intermetálicas em coexistência com fases em solução sólida e, até mesmo, fases intermetálicas puras ocorrem em ligas com alta entropia de mistura, com 6 ou mais elementos constituintes. Esse resultado demonstra que os fatores termodinâmicos e físico-químicos estão envolvidos na formação e estabilização de fases em ligas multicomponentes, e, frequentemente, esses fatores exercem influência de modo concomitante e mesmo concorrente (YEH *et al.*, 2015).

A formação de solução sólida em ligas de alta entropia pode ser prevista com razoabilidade utilizando uma abordagem paramétrica baseada em propriedades físico-químicas dos elementos constituintes da liga. Entretanto, essa abordagem não fornece muitas informações sobre a estrutura

cristalina da fase em solução sólida alcançada. Dado que o tipo de estrutura cristalina é fator determinante sobre as propriedades das ligas, prever quais tipos de estrutura se formarão é de fundamental importância. Os tipos de solução sólida normalmente observadas em ligas de alta entropia são CFC, CCC, HC ou uma mistura dessas. A estrutura CFC provê boa ductilidade, porém baixa resistência mecânica. Já a estrutura CCC apresenta resistência muito superior, no entanto, ao custo de baixa ductilidade. O parâmetro δ pode ser utilizado para estimar o tipo de estrutura cristalina que se formará, de modo que para baixos valores de δ se forma CFC e, para altos, ocorre CCC. Porém, as faixas de ocorrência em termos de δ se sobrepõem, o que equivale a dizer que esse parâmetro é insuficiente para previsão do tipo de estrutura cristalina a ser formada (YEH *et al.*, 2015).

Diante disso, novos critérios e novos parâmetros são necessários para estabelecer com maior confiabilidade quais estruturas se formarão. Para a resolução dessa questão, é fato conhecido que, nas ligas convencionais, existe uma relação entre a adição de certos elementos de liga e a estabilização de fases CCC e CFC. Já se encontra experimentalmente confirmado que elementos como Al e Cr são estabilizantes de fases CCC, ao passo que Ni e Co são estabilizantes de fases CFC. Naturalmente, o efeito da adição de elementos de liga na estabilização de uma estrutura particular das ligas convencionais remete ao efeito da concentração de elétrons – VEC na estrutura cristalina dessas ligas. Trata-se de um efeito conhecido como tendo um papel crítico no controle da estabilidade e, até mesmo, nas propriedades físicas das ligas. Em resumo, o VEC é um parâmetro calculado pela integração da densidade de estados (DOS) da banda de valência para uma dada energia, no caso, energia de Fermi (YEH *et al.*, 2015). No caso dos metais de transição, soma-se os elétrons do último subnível “d” e do primeiro subnível “s”. Assim, tomando-se como exemplo o Cu, cuja distribuição eletrônica é [Ar] 3d¹⁰4s¹, esse elemento tem um VEC = 11.

Para uma dada liga multicomponente, calcula-se o VEC dessa liga levando-se em consideração o VEC de cada elemento constituinte e sua fração molar, em uma média ponderada desses dois fatores. Assim, o VEC de uma composição é dado pela equação 3.28.

$$VEC = \sum_{i=1}^N \{c_i(VEC)_i\} \quad (3.28)$$

Onde c_i e VEC_i são, respectivamente, a fração molar e o VEC do i-ésimo elemento constituinte da liga.

Para avaliar o efeito da concentração de elétrons de valência na formação de fases CCC e CFC em ligas multicomponentes, foram propostos métodos experimentais em que, variando-se o VEC da liga pela adição de quantidades crescentes de um dado elemento, observava-se uma mudança do tipo de estrutura cristalina. Guo *et al.* (2011) estudaram a influência da adição de Al no sistema $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ para ($0.2 \leq x \leq 1.2$), cujas ligas foram preparadas por fusão a arco de uma mistura de componentes com pureza de 99.9%. Também foram analisados os efeitos da adição de Al em outros dois sistemas já presentes na literatura, $\text{Al}_x\text{CoCrCuFe}$ e $\text{Al}_x\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$. A constituição das fases formadas para cada composição foi avaliada por difratometria de raios-X, cujo padrão pode ser observado na Figura 17.

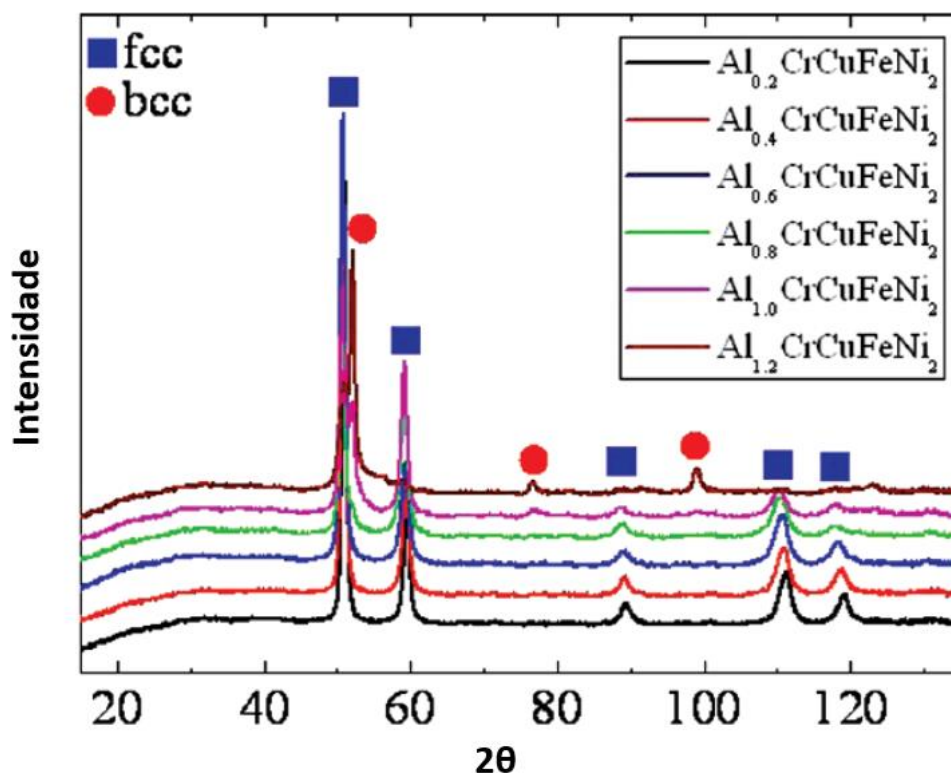


Figura 17 – Efeito do VEC na transição da fase CFC para CCC no sistema $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$. [Adaptado de Guo *et al.*, 2011]

Na Figura 17, tendo o Al um VEC igual a 3, à medida que se aumenta a fração molar de Al, e de acordo com a equação 3.28, o VEC calculado para a liga é sucessivamente menor, pois é o

elemento com menor VEC dentre os elementos constituintes do sistema analisado. Observa-se no difratograma que, da liga $Al_{0.2}CrCuFeNi_2$ para a liga $Al_{1.2}CrCuFeNi_2$, os picos referentes à posição 2θ de 90° , 110° e 120° , os quais caracterizam a estrutura CFC, desaparecem, ao passo que surgem picos a 75° e 100° característicos da estrutura CCC. Estabelecida a relação entre o VEC e a estabilidade de certas estruturas cristalinas, resta ainda determinar para quais intervalos essas estruturas se farão presentes, como forma de orientar o design das ligas multicomponentes. Para os resultados alcançados, fica claro que valores de VEC de 6.87 e 8.0 são valores limites razoáveis, conforme demonstrado nos resultados organizados no diagrama da Figura 18, onde as formas sem preenchimento representam a estrutura CCC, totalmente preenchidas indica fase CFC e as preenchidas até a metade indicam a coexistência das estruturas CCC e CFC (GUO *et al.*, 2011).

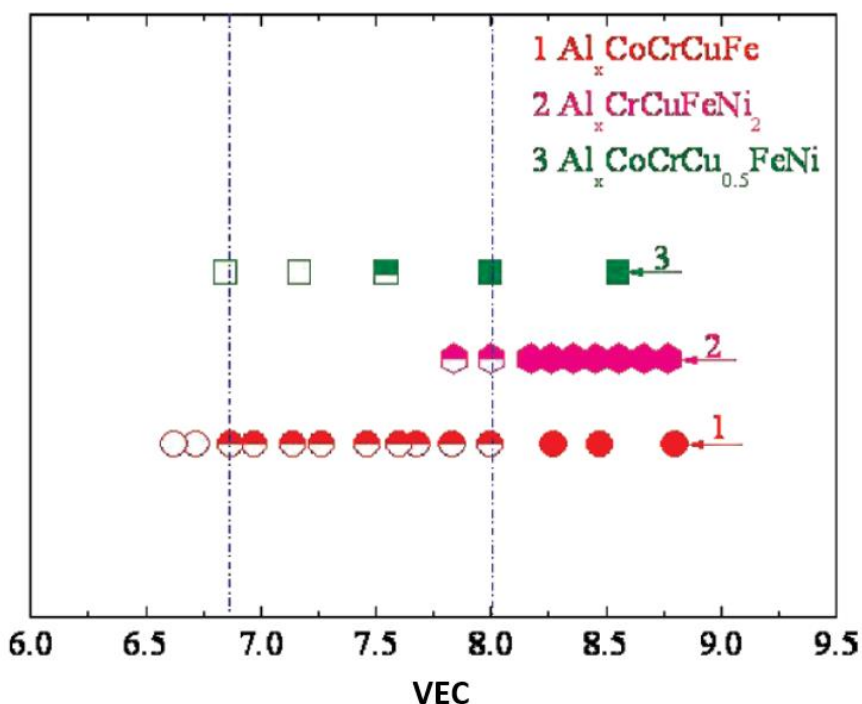


Figura 18 – Efeito do VEC na transição da fase CFC para CCC no sistema $Al_xCrCuFeNi_2$. [Adaptado de Guo *et al.*, 2011]

Nos sistemas analisados, os resultados estatísticos indicam que valores de $VEC > 8$ favorecem a formação de estrutura CFC, enquanto que, para a estrutura CCC, esse valor é

estabelecido para $VEC < 6.87$. Para o intervalo $6.87 \leq VEC \leq 8$, ambas as estruturas estão presentes e coexistem. Observa-se, na Figura 18, que o Ni é um elemento estabilizante de fases CFC, pois, conforme observado no sistema $Al_xCrCuFeNi_2$, e dado que o Ni possui um $VEC = 10$, o sistema apresenta praticamente apenas fase CFC pura ou, no máximo, mistura de fases CFC e CCC, independente da fração molar de Al (GUO *et al.*, 2011).

A regra da concentração de elétrons de valência – VEC é um método conveniente no sentido de auxiliar o design de ligas de alta entropia com estrutura CCC ou CFC contendo majoritariamente metais de transição, sendo que sua validação tem sido verificada abertamente por diversos métodos experimentais divulgados na literatura. Entretanto, é necessário que sua aplicação seja feita com cautela, primeiro porque a regra foi desenvolvida baseada em resultados experimentais de ligas fundidas, sendo que sua validade perante outras rotas de processamento ainda não foi avaliada. Segundo, porque tal regra parte do princípio que fases intermetálicas ou amorfas não são formadas nas ligas. E, por último, os limites de 6.87 e 8.0 são apenas referências, podendo variar para diferentes sistemas de ligas e, até mesmo, para uma mesma composição, pois diferentes taxas de resfriamento ou tratamento térmico subsequente em diversas temperaturas podem ter sido aplicados. Mesmo assim, ainda não surgiram exceções quanto à tendência de que altos VEC favorecem fases CFC, enquanto que baixos favorecem fases CCC em ligas de alta entropia baseadas em fases em solução sólida e valores intermediários de VEC associam-se à estabilidade de fase C14 (GUO *et al.*, 2011).

3.6.1 Previsão de fases pelo método CALPHAD

A elaboração dos diagramas de fase de ligas multicomponentes a partir de dados experimentais é inviável do ponto de vista prático, devido à grande quantidade de trabalho envolvida nessa tarefa. Porém, em anos recentes, o desenvolvimento da abordagem CALPHAD em integração com dados experimentais possibilitou o desenvolvimento de diagramas de fase de ligas multicomponentes. O método CALPHAD baseia-se em funções termodinâmicas que se ajustam a dados experimentais de diagramas binários e ternários, de forma que previsões de ligas mais complexas é possível pela combinação e extrapolação de dados binários e ternários. Embora esse método introduza erros que impactam na assertividade das previsões, devido à extrapolação

dos dados conhecidos, o método fornece uma boa capacidade de previsão. Como exemplo, a base de dados termodinâmica do sistema Al-Co-Cr-Fe-Ni foi desenvolvida pela extrapolação de sistemas binários e ternários, e os diagramas de fase previstos estão em concordância com resultados experimentais (SENKOV; MIRACLE, 2016).

É possível verificar a precisão do método CALPHAD em previsões termodinâmicas, levando em conta que cada base de dados é construída utilizando uma quantidade de diagramas de fase binários e ternários, e cada liga é modelada de acordo com uma combinação dessas bases de dados. Considerando uma base de dados para elementos hipotéticos A – H, o que inclui diagramas binários A – B, A – C, A – D, B – C e B – D, e diagramas ternários A – B – C e A – B – D, uma liga hipotética ABCD teria 6 sistemas binários e 4 sistemas ternários possíveis, porém, a base de dados hipotética fornece apenas 5 diagramas binários dos 6 possíveis para a liga, e 2 dos 4 ternários possíveis. Assim, a fração de sistemas binários avaliados (f_{ab}) é 5/6 e a fração de sistemas ternários avaliados (f_{at}) é 2/4. Diferentes ligas podem ter diferentes valores de f_{ab} e f_{at} quando modelados por diferentes bases de dados. A premissa básica dessa abordagem é que a confiabilidade do método CALPHAD é relacionada a esses dois valores. Quanto maiores, maior o nível de confiabilidade do método. Um bom nível de precisão é alcançado quando $f_{ab}=1$, porém para um $f_{ab}=0.6$ resultados razoavelmente confiáveis ainda podem ser obtidos (SENKOV; MIRACLE, 2016).

As fases mais comumente previstas pelo método CALPHAD são CCC, CFC, B2 e Laves C15 para os cálculos mais confiáveis. Assim, fases HC são menos comumente previstas para os cálculos de maior confiabilidade (SENKOV; MIRACLE, 2016). Na Figura 19 estão representadas as frequências de ocorrência das fases previstas pelo método CALPHAD, para diferentes níveis de confiabilidade, comparadas com a frequência de fases observadas por métodos experimentais.

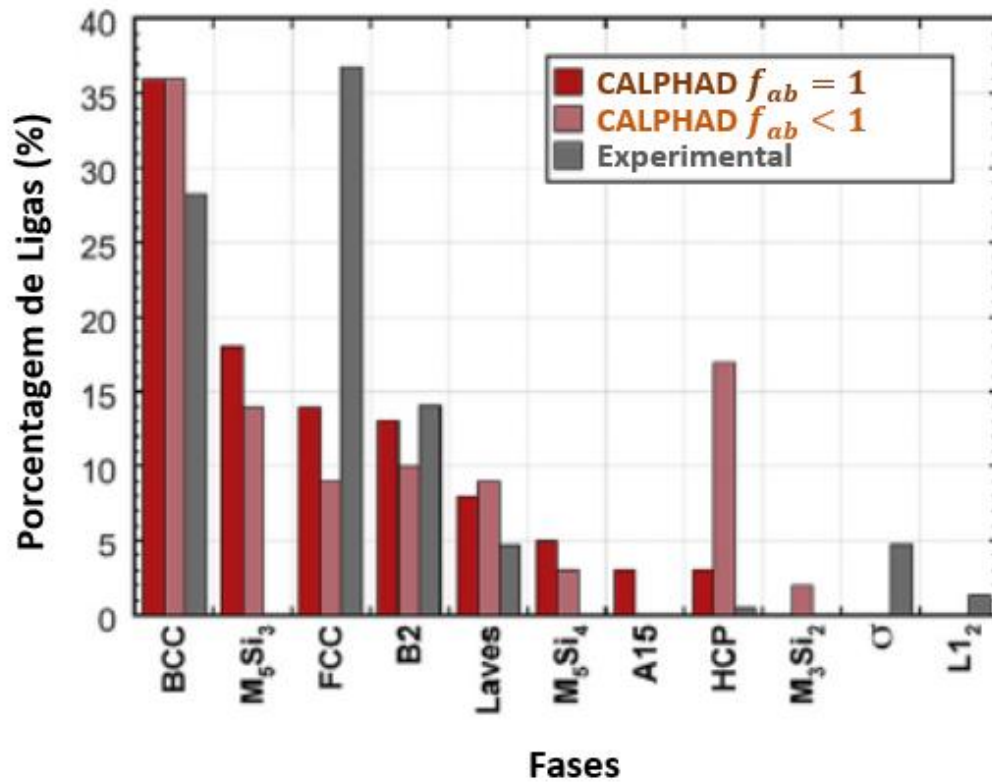


Figura 19 – Comparativo entre a frequência de fases previstas pela simulação termodinâmica e a efetivamente observada experimentalmente. [Adaptado de Senkov, Miracle, 2016]

Embora apresente, em geral, boa concordância com os resultados experimentais, incertezas na previsão de fases, relacionadas à composição química, frações volumétricas e temperaturas de reação, incluindo temperatura de fusão, podem ser significativas e ainda não estão adequadamente reportadas na literatura, não havendo abordagens disponíveis para estimar erros associados aos cálculos do método CALPHAD (SENKOV; MIRACLE, 2016). Deve-se também levar em consideração que ligas no estado fundido não representam o estado de equilíbrio, e pós-processamento pode ser necessário para atingir resultados mais confiáveis. Esse fator, dentre muitos outros, deve ser levado em consideração ao comparar resultados de simulação termodinâmica com os efetivamente observados em ligas de alta entropia.

3.7 Armazenamento de hidrogênio em ligas multicomponentes

Dentro da classe dos metais convencionais e das ligas para armazenamento de hidrogênio, aquelas de estrutura CCC baseadas nos metais de transição mais leves (Ti, V, Cr, e etc.) representam os tipos mais promissores devido à sua elevada capacidade de armazenamento, de razão H/M igual a 2. Entretanto, nenhuma dessas ligas atendem aos requisitos para um armazenamento competitivo do ponto de vista prático por apresentarem importantes limitações, como a baixa resistência à contaminação e processos de ativação complexos. Consequentemente, o desenvolvimento de novos materiais é necessário para proporcionar uma maior eficiência de armazenamento de hidrogênio (ZLOTEA *et al.*, 2018).

Recentemente, uma estratégia promissora baseada no conceito de ligas multicomponentes (*multi-principal-element alloy* – MPEAs) tem sido explorada, onde 4 ou mais elementos principais são combinados em iguais concentrações. Dentre essas, aquelas com pelo menos 5 elementos com concentrações entre 5% e 35% são ligas de alta entropia (HEAs). A mistura pode levar à formação de fases CCC, CFC ou Laves. A formação e estabilidade dessas fases parecem estar baseadas em diversos parâmetros, tais como entropia configuracional, entalpia de mistura, diferença de tamanho atômico e concentração de elétrons de valência (ZLOTEA *et al.*, 2018).

Devido ao seu caráter multicomponente, essa nova classe de ligas metálicas combina propriedades de grande interesse, como alta resistência mecânica e alta tenacidade (em ligas do sistema Cr-Co-Ni), razoável ductilidade, boa resistência ao desgaste e corrosão, além de alta estabilidade térmica. Dentre essas propriedades, o efeito de grande distorção da rede cristalina devido à combinação de vários componentes principais com diferenças de tamanho atômico já foi, particularmente, uma característica conveniente para armazenamento de hidrogênio (ZLOTEA *et al.*, 2018). Chen *et al.* (2010) foram os primeiros a reportarem o armazenamento de hidrogênio em uma liga de alta entropia, onde a liga CoFeMnTiVZr foi descrita como tendo estrutura C14 e capacidade de armazenamento de hidrogênio inferior a 2% em massa à temperatura ambiente. Este estudo trouxe à tona a importância do papel desempenhado pelo tamanho dos sítios intersticiais nas propriedades cinéticas e termodinâmicas. Posteriormente, foram exploradas as propriedades de armazenamento da liga TiZrVCrFeNi, onde se observou segregação de fases induzida pela hidrogenação, com impactos negativos na reversibilidade (KUNCE; POLANSKI; BYSTRZYCKI, 2013).

A liga TiVZrNbHf com estrutura CCC foi proposta por Sahlberg em 2016 e estudada por Zlotea *et al.* (2019) como um material promissor, apresentando uma etapa simples de hidrogenação e capacidade de absorção de 2.7% em massa (2.5 H/M), o que é superior aos hidretos convencionais derivados de metais de transição. Esses mesmos autores propuseram a substituição do V por Ta, e procederam à análise por difração de raios-X *in situ*, com o objetivo de avaliar o efeito de distorção da rede cristalina (δ) devido a essa substituição e seu impacto nas propriedades de absorção. Na Figura 20, a curva PCT do material foi relacionada ao difratograma, indicando que a hidrogenação, ao contrário da liga com V, não ocorre em uma etapa simples.

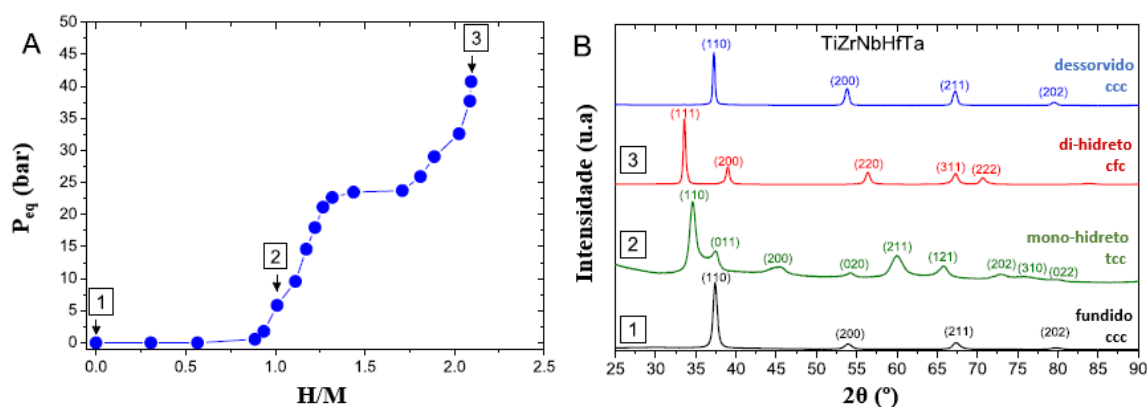


Figura 20 – Curva PCT (A) indicando as distintas etapas de hidrogenação e respectivos padrões de difração de raios-X (B) dos hidretos formados. [Adaptado de Zlotea *et al.*, 2019]

Observa-se no diagrama PCT da Figura 20 – (A) a existência de 2 platôs em baixa e alta pressão, o que é típico da hidrogenação de ligas CCC. A amostra absorve hidrogênio rapidamente em baixas pressões formando uma fase mono-hidreto (TiZrNbHfTa)H, e em um segundo platô, que corresponde à formação da fase di-hidreto (TiZrNbHfTa)H₂, a uma pressão de 23 bar. A fase mono-hidreto corresponde a uma transformação de estrutura CCC, da liga no estado fundido, para TCC, ocorrendo um incremento de 18% no parâmetro de rede *c*. Esse valor é quase o dobro do observado na liga TiVZrNbHf, de 10%. A total hidrogenação envolve uma segunda transformação de fase de TCC para CFC, e, após a dessorção, a estrutura cristalina volta a ser CCC (ZLOTEA *et al.*, 2018). Essas transformações de fase durante a absorção e dessorção de hidrogênio na liga TiZrNbHfTa são bem ilustradas nos padrões de difração de raios-X da Figura 20 – (B).

O comportamento observado nas etapas de transformação de fase durante o processo de hidrogenação da liga TiZrNbHfTa, em específico na etapa TCC, é explicado pela ocupação

preferencial dos interstícios octaédricos orientados no eixo z, o que justifica a quebra da simetria cúbica, ocasionada pelo incremento do valor do parâmetro de rede c , significativamente superior àquele encontrado na liga TiVZrNbHf, sendo que, nesta última liga, o hidrogênio ocupa preferencialmente os interstícios tetraédricos. Por outro lado, a disponibilidade de ocupação de interstícios tetraédricos e octaédricos está relacionada com o parâmetro geométrico δ (Eq. 3.27). Para a liga TiZrNbHfTa, $\delta=4.6\%$, enquanto que para a liga TiVZrNbHf, $\delta=5.8\%$. Assim, maiores valores de δ favorecem o processo de hidrogenação em uma única etapa, com o hidrogênio ocupando, preferencialmente, sítios tetraédricos, enquanto que valores menores de δ favorecem a hidrogenação em duas etapas, passando por transformações de fases intermediárias (ZLOTEA *et al.*, 2018).

A liga multicomponente $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.10}$ foi desenvolvida por Montero *et al.* (2020) pela adição de 10% at. de tântalo à liga $\text{Ti}_{0.325}\text{V}_{0.275}\text{Zr}_{0.125}\text{Nb}_{0.275}$, preparada por fusão a arco, e suas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio foram avaliadas. A análise por difração de raios-X indicou que a liga no estado como fundida possui estrutura CCC, e o estudo *in situ* da hidrogenação por difração de nêutrons indicou que esse processo ocorre em uma etapa simples $\text{CCC} \rightarrow \text{TCC/CFC}$. Considerando que essa liga possui um parâmetro de distorção de rede $\delta=5.5\%$, esse resultado está de acordo com aquele encontrado por Zlotea *et al.* (2018), no qual valores superiores de δ favorecem uma etapa única de hidrogenação.

Com relação à capacidade de armazenamento de hidrogênio da liga $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.10}$, a absorção de hidrogênio foi muito rápida, sob uma reação de etapa única, atingindo 98% da capacidade máxima em 2 minutos. No segundo ciclo, a liga apresentou uma capacidade máxima de 1.73 H/M, o que corresponde a 2.2% em massa de hidrogênio absorvido. No entanto, houve uma redução na capacidade de absorção até o 8º ciclo da ordem de 14%, com posterior estabilização após o 8º ciclo, não sendo observada segregação de fase após 20 ciclos completos. Além disso, a liga absorve à temperatura ambiente no intervalo 298 – 373 K, e dessorve somente em temperaturas superiores a 670 K. Apesar disso, a liga apresentou cinética favorável e boa capacidade de absorção, associados à uma relativa estabilidade após 8 ciclos, sendo um material promissor em aplicações de armazenamento de hidrogênio (MONTERO *et al.*, 2020).

Outro estudo sugeriu que ligas com fase majoritária C14 estavam associadas a boas capacidades de absorção de hidrogênio e excelente reversibilidade, sem a necessidade de processos de ativação e sendo capazes de operar em temperatura ambiente (FLORIANO *et al.*, 2020).

Floriano *et al.* (2020) estudaram as ligas nas composições equiatômica TiZrNbFeNi e não equiatômica Ti₂₀Zr₂₀Nb₅Fe₄₀Ni₁₅, desenvolvidas por simulação termodinâmica, posteriormente processadas por fusão a arco e caracterizadas por difração de raios-X, tendo como fase majoritária a fase de Laves C14. Neste trabalho, as ligas com estequiometria, respectivamente, A₃B₂ e AB, apresentaram diferentes desempenhos, sendo que a primeira foi capaz de absorver mais no 1º ciclo de hidrogenação (1.64 % contra 1.38 %), enquanto que, a partir do 2º ciclo, a liga não-equiatômica foi capaz de absorver e dessorver mais hidrogênio (1.14 % contra 0.72 % da liga equiatômica), conforme observado na Figura 21, o que foi atribuído, essencialmente, às diferenças na constituição química das ligas, ou seja, presença de maior quantidade de elementos B na liga não-equiatômica favorecendo a desestabilização do hidreto.

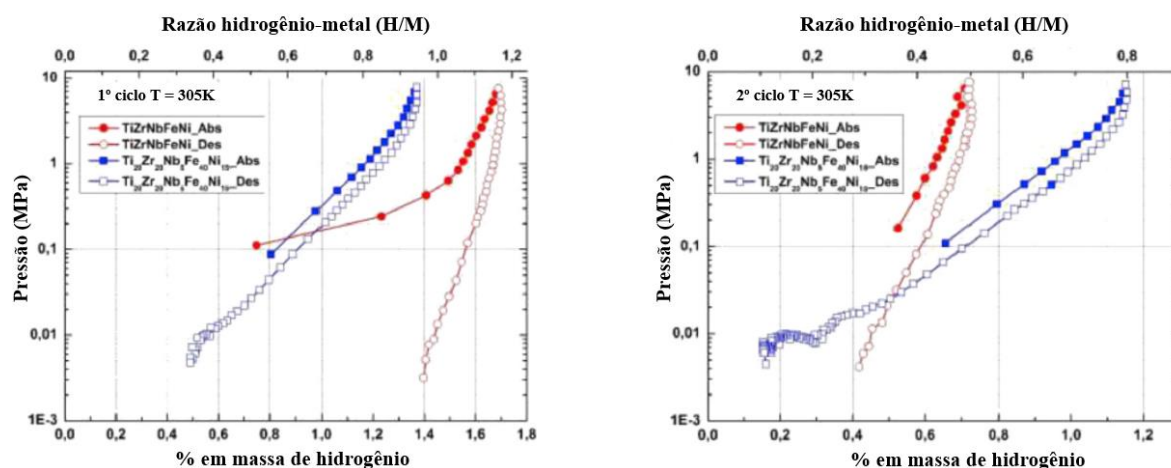


Figura 21 – Curvas PCT relativas à liga TiZrNbFeNi e Ti₂₀Zr₂₀Nb₅Fe₄₀Ni₁₅ para o 1º ciclo e 2º ciclo de hidrogenação a 305 K. [Adaptado de Floriano *et al.*, 2020]

A liga TiZrCrMnFeNi reportada por EDALATI *et al.* (2019), desenvolvida por simulação termodinâmica e teoricamente composta majoritariamente por C14, alcançou, na análise por difração de raios-X, a presença de 95% de fase C14. Para a seleção dessa liga, foram propostos três novos critérios: i) VEC igual a 6.4 ii) estequiometria AB₂ iii) fase única e estável C14. Essa liga foi capaz de dessorver de forma muito rápida e absorver 1.7 % em massa de hidrogênio, sem a necessidade de processos de ativação e com reversibilidade praticamente de 100%. Para o aprimoramento da capacidade de hidrogenação em ligas do sistema TiFe, a adição de zircônio em substituição ao ferro foi avaliada, indicando que o zircônio promoveu uma mudança do caráter de

ligação das fases TiFe, passando a ser mais covalente e menos iônica, o que afetou o desempenho em serviço, melhorando a capacidade de hidrogenação (HAN *et al.*, 2020).

Em recente trabalho desenvolvido por Mohammadi *et al.* (2022), explorou-se o sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{2-x})(\text{CrMnFeNi})$ com $x = 0.4 - 1.6$ variando as frações molares de zircônio e titânio com fase única C14. Neste estudo, foram combinados métodos experimentais e matemáticos (Teoria do Funcional de Densidade – DFT) a fim de calcular as energias de ligação de hidrogênio e determinar seu efeito nas propriedades de armazenamento de hidrogênio. O cálculo das energias de ligação com o hidrogênio indica que crescentes frações molares de titânio aumentam a energia de ligação com o hidrogênio, deixando-a menos negativa. O oposto ocorre com adições de zircônio, abaixando a energia de ligação e deixando-a mais negativa. Esse resultado explica a redução da pressão de hidrogênio pela adição de zircônio. As propriedades de armazenamento de hidrogênio em função de diferentes teores desses dois elementos foram avaliadas, conforme Figura 22.

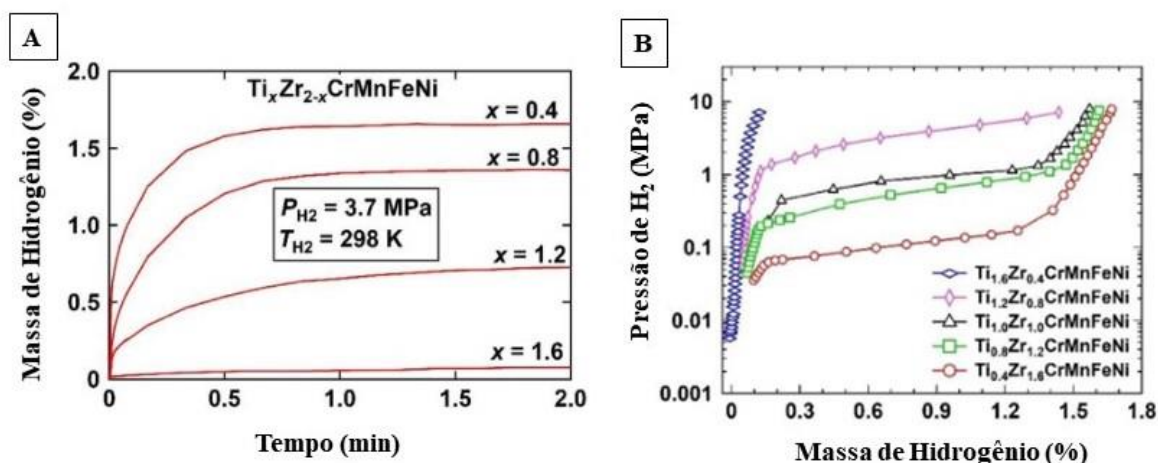


Figura 22 – Curvas cinéticas de absorção (A) e PCT (B) para diferentes frações atômicas de zircônio e titânio. [Adaptado de Mohammadi *et al.*, 2022]

As ligas apresentaram uma cinética rápida de absorção, em torno de 30 segundos (Figura 22-A), embora a quantidade de hidrogênio absorvida tenha diminuído com o aumento do teor de titânio, o que está relacionado ao aumento da pressão de equilíbrio. Isso é corroborado pelos gráficos da Figura 22-B, onde está claro que a pressão de platô aumenta substancialmente com a adição de titânio. Esse aumento da pressão de platô é explicado pela influência do titânio na energia de ligação com o hidrogênio. Por exemplo, para $x = 1.6$ a energia de ligação de hidrogênio é igual

a -0.07 eV, enquanto que para $x = 0.4$ esse valor é de -0.13 eV. Em síntese, o design de ligas utilizando o conceito de energia de ligação de hidrogênio combinado com métodos experimentais na previsão das propriedades de armazenamento de hidrogênio mostrou-se em concordância com os resultados obtidos, uma vez que as ligas absorvem 1.7% em peso de modo reversível à temperatura ambiente, com uma cinética rápida e sem a necessidade de processos de ativação.

Kunce *et al.* (2013) exploraram a síntese da liga ZrTiVCrFeNi utilizando *Laser Engineered Net Shaping* (LENS) juntamente com tratamento térmico de recozimento a 1000°C por 24 horas. A liga apresentou uma estrutura de duas fases, sendo uma fase C14 dominante constituindo a matriz e uma fase minoritária de α -Ti em solução sólida, após a síntese e o recozimento. Embora a liga tenha apresentado uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos, é ainda necessária uma otimização dos parâmetros de processamento a fim de melhorar a homogeneidade química, tendo em vista a presença de precipitados de vanádio e cromo e regiões ricas em titânio e cromo. Quanto ao desempenho de armazenamento de hidrogênio, amostras recozidas e não recozidas e hidrogenadas a 100 bar e 50 °C e ativadas a 500 °C por 2 horas absorveram no máximo 1.81% em peso e 1.56% em peso, respectivamente. Esse resultado é explicado pelo fato do tratamento térmico, apesar de melhorar a homogeneidade composicional da liga, relaxa a rede cristalina, resultando em uma menor deformação dos interstícios contendo átomos de hidrogênio.

Chen *et al.* (2022) sintetizaram a liga TiZrFeMnCrV com estrutura predominante C14 preparada por fusão a arco e submetida a moagem com velocidade de 300 rpm por 2 horas e poder de moagem de 20:1. Embora a moagem tenha melhorado a homogeneidade química da liga, a cristalinidade foi prejudicada devido à distorção severa da rede cristalina. Os experimentos cinéticos demonstraram que a liga absorve 1.77% em peso de hidrogênio a 30 °C e 7 MPa após um tempo de 65 segundos. A absorção e dessorção de hidrogênio foram avaliadas por experimento PCT, obtendo-se uma absorção máxima de 1.80% em peso. Entretanto, a liga não foi capaz de dessorver a mesma quantidade de hidrogênio absorvida. Após 50 ciclos de absorção e dessorção, a quantidade absorvida foi de 1.76% em peso, indicando a boa estabilidade da liga. Porém, houve um acréscimo substancial do tempo de absorção a 90% da capacidade máxima ($t_{0.9}$), passando de 30 segundos para 60 segundos no último ciclo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo principal do presente trabalho consiste no estudo e desenvolvimento de novas ligas multicomponentes para armazenamento de hidrogênio oriundas da simulação termodinâmica do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$ dentro do intervalo $0 \leq x \leq 1$, explorando suas propriedades de armazenamento de hidrogênio. O método de seleção de ligas para este estudo se resume pela alteração das proporções molares dos elementos químicos de maior afinidade com o hidrogênio: zircônio e titânio. Dentro do intervalo de $x = 0$ até $x = 1$, um total de 11 ligas foram computacionalmente simuladas através do método CALPHAD, com intervalos de variação molar da composição de titânio e zircônio de 0.1. Desta forma, os diagramas de equilíbrio de fases pertinentes a cada uma das 11 ligas, bem como as composições químicas esperadas de cada fase prevista e sua respectiva fração molar foram investigadas. Para tanto, foram utilizadas as bases de dados TCHEA 3 e TCHEA 5 do software Thermocalc. Ao se avaliar os dados extraídos do Thermocalc para as 11 ligas, decidiu-se selecionar para o estudo as seguintes composições: $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$ e $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, que se referem aos dois extremos desta variação, sendo uma liga rica em zircônio e a outra liga rica em titânio. O interesse no estudo destas composições está na possibilidade de avaliar a influência da presença do zircônio e do titânio na liga em suas proporções máximas, além da forte tendência de formação de fase C14 observada nessas composições.

Outras duas ligas inéditas foram selecionadas a partir das composições previstas para a fase C14 da liga rica em titânio ($\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$) e da liga rica em zircônio ($\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$), previamente selecionadas. As novas composições selecionadas para este estudo são: $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$ oriunda da liga rica em titânio e a sua recíproca $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$, advinda da liga rica em zircônio. A escolha dessas novas ligas se justifica, pois, dada a baixa fração molar de níquel, há uma menor interação deste elemento com outros que compõem a liga, principalmente zircônio, diminuindo a possibilidade de formação de fases intermetálicas, previstas em condições próximas ao equilíbrio termodinâmico no cálculo computacional para as demais ligas investigadas neste estudo. Portanto, incluindo a liga de referência TiZrCrMnFeNi , outras 4 ligas foram produzidas, sendo elas, $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$ e $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$.

Após a seleção das ligas de interesse neste estudo, realizou-se a separação, pesagem e decapagem química dos materiais, os quais constituíam-se de pedaços metálicos de alta pureza (99.9%). Os materiais foram decapados com uma solução ácida composta de proporções equívolumétricas de água destilada, ácido nítrico e ácido fluorídrico, e pesados de modo que cada amostra da respectiva liga tivesse exatamente 12 gramas. Após a pesagem, os materiais foram estocados em uma glovebox MBRAUM Unilab em atmosfera de argônio, até posterior processamento.

Os lingotes foram obtidos por meio de fusão a arco em atmosfera de argônio, utilizando-se um forno elétrico com eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado, com temperatura máxima de operação de 2900 °C. Cada lingote foi refundido 10 vezes, a fim de garantir a homogeneidade das ligas. Além disso, a fim de evitar possíveis contaminações e oxidação, antes da fusão o cadinho foi previamente higienizado, tendo sido realizados, ainda, 3 vácuos de 10 minutos cada na câmara de fusão, com gás de purga entre cada vácuo. As amostras foram pesadas antes e após a fusão, a fim de verificar a perda de massa no processo.

Para a caracterização metalográfica, as amostras foram cortadas em secções transversais, embutidas a frio, lixadas até a lixa #1500 e polidas com suspensão de alumina de 0.3 μm e 0.05 μm . Pedacos das amostras foram macerados com pistilo cerâmico, obtendo-se um pó fino utilizado em posterior ensaio de difração de raios-X (método do pó). O ensaio de difração de raios-X consistiu no uso de um difratômetro marca PANalytical em geometria de Bragg-Brentano e radiação Cu-K α de comprimento de onda igual a 1.542 Å, operando em tensão e corrente de 45 kV e 40 mA, respectivamente, ângulo inicial de 20°, fendas de 1" e 2" e passo angular de 0.069630 °/s. As medidas de difração de raios-X foram seguidas pelo refinamento de Rietveld para a determinação da proporção relativa, volume das fases e cálculo dos parâmetros de rede, sendo usado software GSAS-II para este fim. Os dados cristalográficos das fases, necessários para a realização do refinamento de Rietveld, foram obtidos a partir de modelos estruturais, por meio do software Vesta. Os parâmetros do refinamento de Rietveld utilizados foram: *Background function* Chebyshev-1 com 5 coeficientes, *goniometer radius* 240 mm, *source type* CuK α , *diffractometer type* Bragg-Brentano. Os valores de wR (resíduo) obtidos foram aproximadamente 10 e GOF - *Goodness of Fit* - inferior a 3.

Em relação à análise microestrutural, foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Philips XL-30 FEG e o sinal de elétrons secundários

(SE) e retroespalhados (BSE), com ampliações de 500 a 2000 vezes e sob tensões de 20 kV a 25 kV. Realizou-se também espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para determinar a composição química elementar das fases observadas, assim como o mapeamento concernente à distribuição dos elementos químicos pela microestrutura.

As medidas relativas à cinética de absorção e PCT foram realizadas em um equipamento volumétrico de marca Setaram e modelo PCT Pro. As amostras de massas variando de 200 mg a 300 mg foram inseridas no porta-amostra do aparelho dentro de uma glovebox com pressão positiva de argônio e com controle de teores de umidade e oxigênio. As amostras foram previamente ativadas a 450°C por 3 horas sob vácuo e submetidas à cinética em temperatura ambiente (25°C) e 25 bar de pressão de hidrogênio. Após esses experimentos, os materiais foram novamente caracterizados por difração de raios-X, seguido por refinamento de Rietveld. Novas amostras foram preparadas e ativadas a 450 °C por 3 horas em vácuo dinâmico para o experimento PCT. Foram adotados intervalos em torno de 10 minutos para o registro de cada ponto da curva pressão *versus* composição, tanto na absorção quanto na dessorção, sendo realizados os experimentos em temperatura ambiente (25°). A seguir, para melhor compreensão, apresenta-se na Figura 23 o fluxograma dos procedimentos realizados.

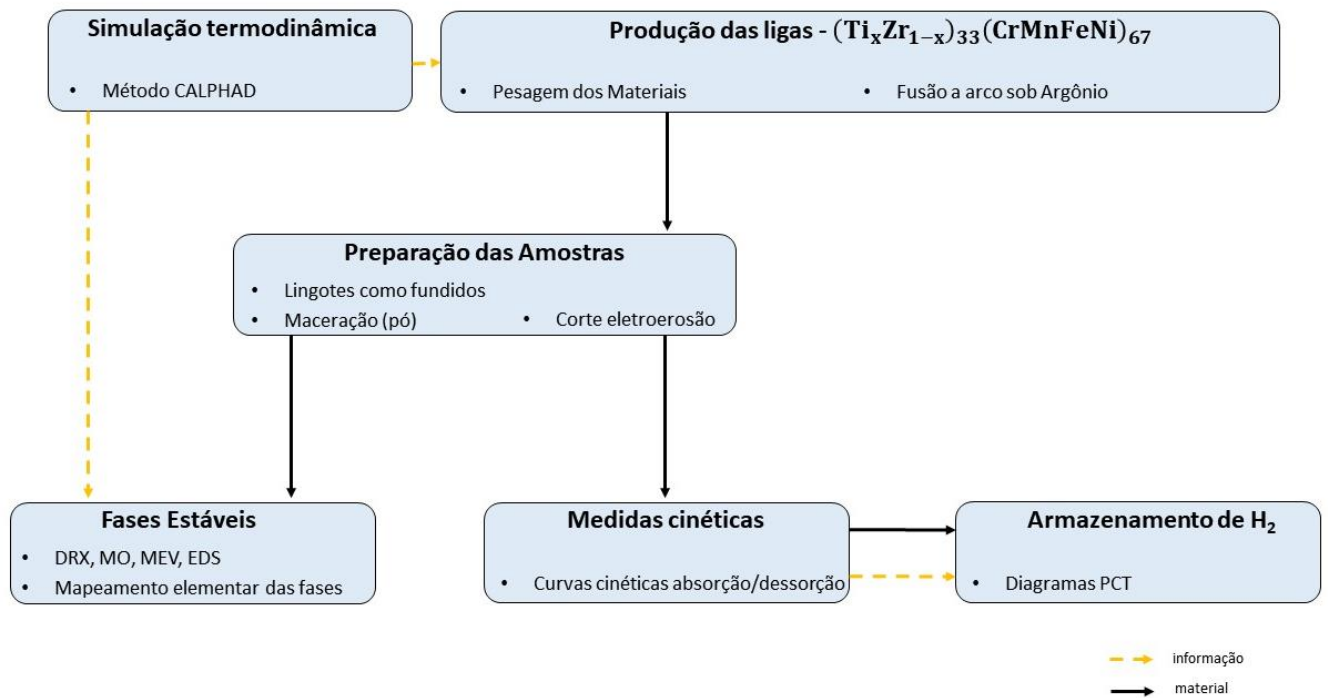


Figura 23 – Fluxograma relativo aos procedimentos experimentais realizados no trabalho para ligas com $x = 0$, $x = 0.5$ e $x = 1$. [Autoria própria, 2023]

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cálculos termodinâmicos e caracterização microestrutural

Foram determinados os valores das grandezas termodinâmicas de cada liga (entropia e entalpia de mistura, respectivamente, ΔS_{mix} e ΔH_{mix}), incluindo a liga equiatômica reportada na literatura, por meio das equações 3.22 e 3.25. Adicionalmente, foram calculados os parâmetros geométricos Ω pela equação 3.26 e δ pela equação 3.27, bem como a temperatura média de fusão das ligas, cujos valores se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros termodinâmicos e geométricos das ligas para aplicação dos modelos empíricos.

LIGA	δ	ΔS_{mix} (J/mol.K)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	T_m (K)	Ω
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	7.4%	12.9	-15.2	1853	1.58
TiZrCrFeMnNi	9.9%	14.9	-22.0	1884	1.27
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	11.9%	12.9	-28.8	1915	0.86
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$	7.5%	12.3	-11.2	1887	2.06
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$	12%	12.3	-22.2	1948	1.08

Tendo em vista os modelos termodinâmicos empíricos de Zhang *et al.*, (2011), os quais propuseram intervalos de parâmetros geométricos e termodinâmicos nos quais se esperaria a formação de fases em solução sólida, sendo esses intervalos $\Omega \geq 1.1$, $\delta \leq 6.6\%$, $-20 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ kJ/mol e $12 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 17.5$ J/mol.K. Para valores de $\Omega < 1.1$ e de $\delta > 6.6\%$, é possível ter uma boa estimativa da formação de fases intermetálicas ordenadas, como a fase C14. Analisando os dados da Tabela 3, verifica-se que o parâmetro geométrico δ das ligas é muito superior ao valor estabelecido no modelo, favorecendo o ordenamento.

Os modelos empíricos baseados nos parâmetros termodinâmicos e geométricos, embora não apontem com exatidão a natureza das possíveis fases a serem formadas no resfriamento, em razão de fatores cinéticos que não são considerados nesses modelos, são capazes de estimar os tipos de fases em equilíbrio. Da Tabela 3, observa-se que os valores do parâmetro Ω variam entre 1 e 2,

o que, considerando a inexatidão do modelo, é condizente com a formação de fases intermetálicas ordenadas. Graficamente, isso pode ser observado na Figura 16, onde, considerando $N = 5$ e $N = 6$ elementos e os valores de Ω apontados, tem-se exatamente que as ligas selecionadas para este estudo se enquadram no campo de fases ordenadas. O mesmo se conclui para o parâmetro geométrico δ , tendo as ligas valores superiores a 6.6%, enquadrando-se no campo de fases ordenadas presente na Figura 15.

Além dos parâmetros geométrico e termodinâmico, o aspecto eletrônico, ou seja, a distribuição dos elétrons disponíveis nos orbitais “d” e “s”, particularmente para os metais de transição, é um fator preponderante na formação do tipo de estrutura cristalina. No caso dos metais de transição, somando-se os elétrons do último subnível “d” e do primeiro subnível “s”, define-se o parâmetro VEC. Outro parâmetro a ser considerado é a razão entre os raios atômicos dos elementos que ocupam as sub-redes “A” e os que ocupam as sub-redes “B” na célula unitária (r_A/r_B). Quando esta razão é maior que 1.116, uma estrutura similar a um poliedro de Frank-Kasper com 16 átomos coordenados (4 átomos maiores e 12 átomos menores) é gerada. Para metais de transição, não há uma estrutura com número de coordenação maior que 16, e, por isso, é possível usar este critério na formação de fases de Laves (XIAN *et al.*, 2016). Para a análise desses fatores, foram calculados os valores dos parâmetros VEC e r_A/r_B das ligas em estudo, que se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado do cálculo de VEC e da razão entre raios atômicos dos elementos das ligas.

LIGA	VEC	r_A/r_B
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	6.5	1.15
TiZrCrFeMnNi	6.4	1.20
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	6.5	1.26
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$	6.2	1.15
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$	6.2	1.26

Com relação ao VEC, os valores calculados não diferem substancialmente do VEC da liga equiatômica, já descrita na literatura. Tendo em vista que este foi um dos três critérios utilizados

no design da liga equiatômica reportada por Edalati *et al.*, (2019), é possível deduzir que as ligas derivadas desta, possivelmente, apresentariam estrutura cristalina similar, considerando estarem na mesma faixa de VEC. Complementarmente, para todas as ligas, o critério $r_{A/Fe} > 1.116$ é satisfeito.

A fim de identificar a natureza das fases cristalinas, utilizou-se da modelagem termodinâmica computacional por meio do método CALPHAD, utilizando o software Thermocalc. Foram obtidos os diagramas de fases das ligas em estudo, conforme observado na Figura 24.

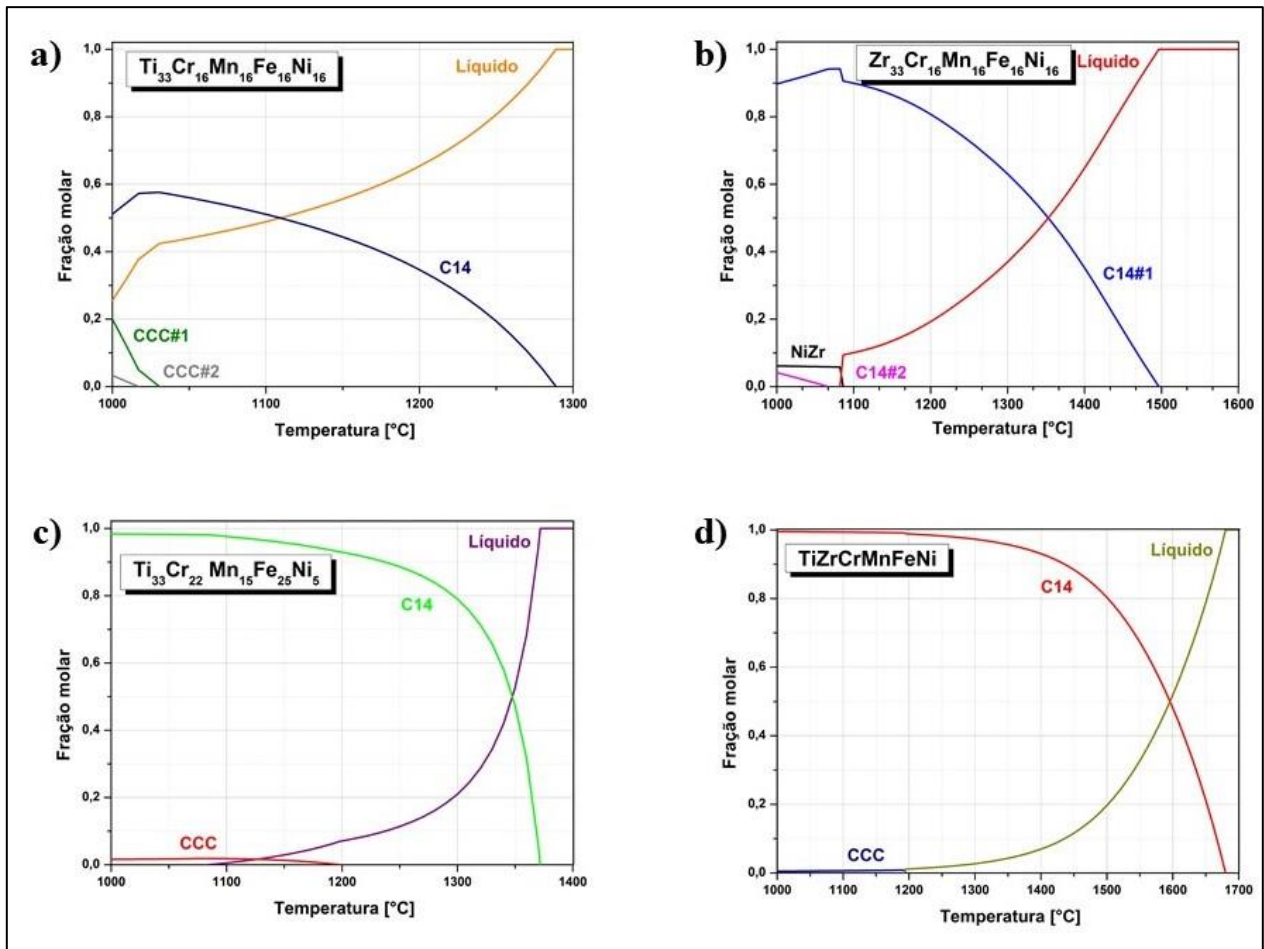


Figura 24 – Diagrama de fases obtidos pelo software Thermocalc.

Como se observa na Figura 24 (a) – (d), a simulação termodinâmica previu que as ligas em estudo são compostas majoritariamente de fase C14, sendo esse um quesito essencial para a finalidade de armazenamento de hidrogênio no presente estudo. Necessário ressaltar que, quanto à liga Zr₃₃Cr₂₂Mn₁₅Fe₂₅Ni₅, seu diagrama de fases foi suprimido pelo diagrama da Figura 24 (b).

Comparativamente, a liga equiatômica TiZrCrMnFeNi, da qual as ligas em estudo derivam, reportada por Edalati *et al.*, (2019), apresenta na simulação 99% de fase C14 e 1% de fase CCC. Como visto na Figura 24, todas as ligas apresentam frações molares que variam de 1% a 20% de fases minoritárias (fases cúbicas e intermetálicas), estando essa previsão de acordo com o reportado em ligas desta natureza, no trabalho de Akiba e Iba, (1997), onde reportaram a coexistência de fases CCC com fases de Laves C14, com estequiometria AB₂, com o zircônio e titânio ocupando o sítio “A” e o sítio “B” sendo ocupado, alternadamente, pelos metais de transição situados nas famílias 5A, 6A e 7A.

Após a simulação termodinâmica das ligas em estudo, as mesmas foram preparadas por fusão a arco e caracterizadas estruturalmente e microestruturalmente por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinado com análises de EDS, respectivamente. Para iniciar a indexação das fases presentes nas ligas por difração de raios-X, seguida pelo método de refinamento de Rietveld, foram computacionalmente construídas as células unitárias a partir dos valores calculados de fator de ocupação atômico derivados da simulação computacional pelo método CALPHAD. A Figura 25 demonstra os refinamentos de Rietveld das ligas realizados a partir dos padrões de difração de raios-X de cada liga e dos dados estruturais das respectivas fases previstas.

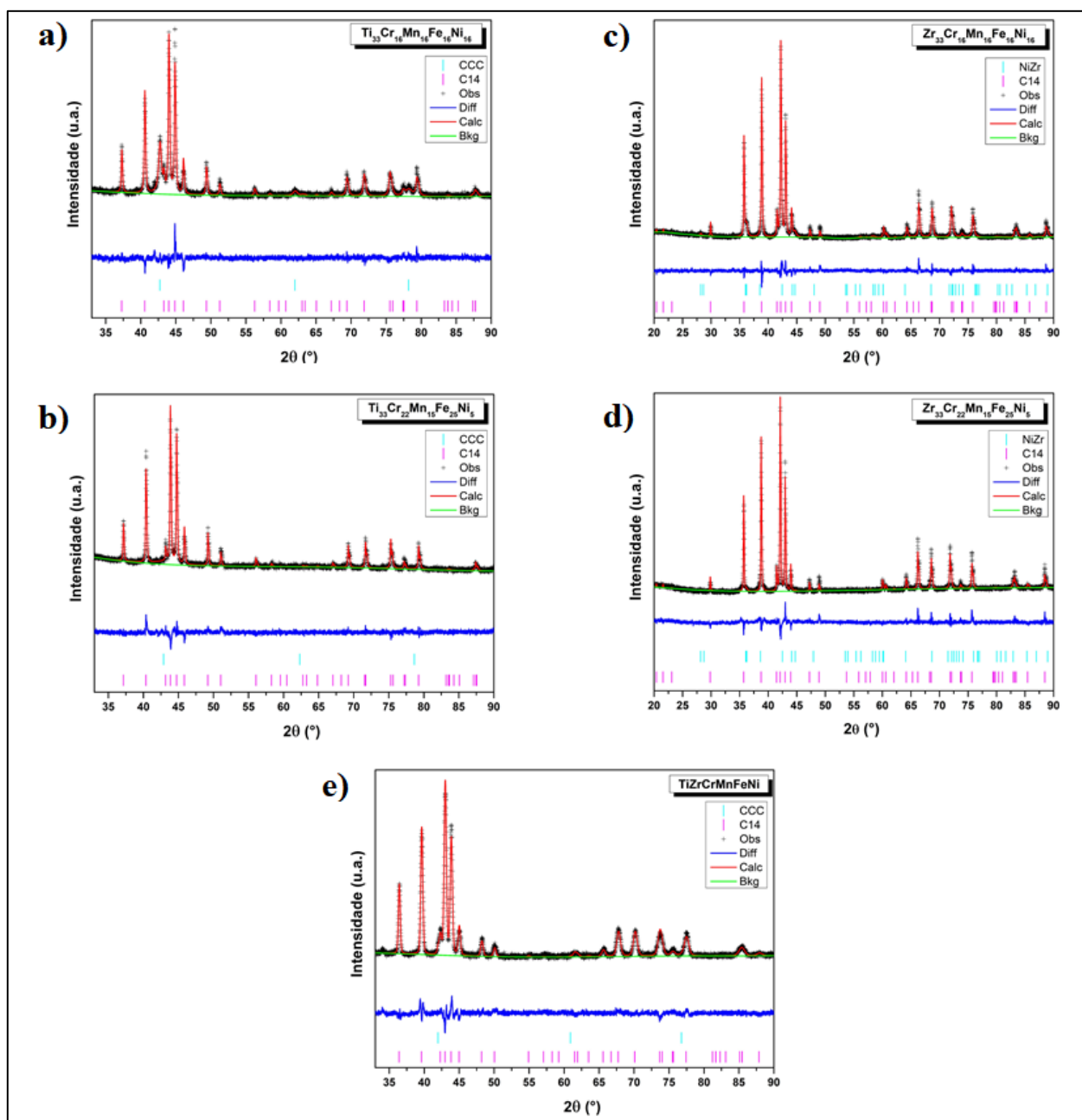


Figura 25 – Refinamentos de Rietveld das ligas obtidos a partir dos padrões de difração de raios-X no estado como fundido.

Cada figura apresenta o difratograma de raios-X observado/experimental (linha preta), difratograma de raios-X calculado (linha vermelha), background (linha verde) e a diferença entre o experimental e calculado (linha azul). Os traços verticais indicam a indexação das fases presentes em cada liga, neste caso, as fases C14, CCC e NiZr ortorrômbica. Observa-se que, com relação aos refinamentos da Figura 25 (a) – (e), as curvas calculadas pelo software ajustam-se adequadamente

aos dados experimentais, o que pode ser verificado pelas linhas de resíduo, em azul. A fração percentual em massa de cada fase, bem como os parâmetros de rede da fase majoritária C14, em angstrom, no estado como fundido, podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros estruturais e fração em massa das fases presentes nas ligas como fundidas.

LIGA	C14		CCC		NiZr	
	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	$a = 4.825$ $c = 7.878$ Vol = 158.8 Å ³	86.2 %	$a = 2.993$ Vol = 26.8 Å ³	13.8 %	-----	
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_{15}$	$a = 4.828$ $c = 7.898$ Vol = 159.4 Å ³	91.0 %	$a = 2.975$ Vol = 26.3 Å ³	9.0 %	-----	
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	$a = 5.011$ $c = 8.203$ Vol = 178.4 Å ³	91.2 %	-----		$a = 3.274$ $b = 9.953$ $c = 4.086$ Vol = 133.2 Å ³	8.8 %
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_{15}$	$a = 5.021$ $c = 8.231$ Vol = 179.7 Å ³	98.4 %	-----		$a = 3.268$ $b = 9.937$ $c = 4.101$ Vol = 133.2 Å ³	1.6 %
TiZrCrFeMnNi	$a = 4.923$ $c = 8.043$ Vol = 168.8 Å ³	98.6 %	$a = 3.037$ Vol = 28.0 Å ³	1.4 %	-----	

Nas ligas $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$, $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ e TiZrCrMnFeNi o padrão de difração de raios-X apresentado na Figura 25 (a), (b) e (e) permite identificar fases CCC pelos picos indexados nas posições angulares 2θ , respectivamente, iguais a 42.7° , 61.9° e 78.2° ; 42.8° , 62.3° e 78.6° ; 41.9° , 60.9° e 76.7° , não havendo sobreposição desses picos com os indexados para a fase C14, indicando que a fase cúbica está presente em ambas as ligas. Conforme mostrado na Tabela 5, o percentual em peso relativo às fases cúbicas é da ordem de 10%, sendo, portanto, fases minoritárias, o que está em concordância com o previsto pelos cálculos termodinâmicos e nos diagramas de fase (a) e (c) da Figura 24.

Nas ligas $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$ e $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$, embora ocorra sobreposição de algumas posições angulares relativas às fases indexadas na Figura 25 (c) e (d), considerando os três picos mais intensos da fase intermetálica, relacionados aos planos (0,4,0), (0,0,2) e (2,0,0), estes não são planos difratados coincidentes com a fase C14, indicando a presença do intermetálico NiZr de estrutura ortorrômbica em ambas as ligas. Entretanto, há uma significativa diferença na fração em massa desta fase minoritária em cada liga, sendo aproximadamente cinco vezes menor na liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ possivelmente em razão do menor teor de níquel. O percentual de fase C14 é maior nas ligas ricas em zircônio em relação às de titânio, em razão do maior percentual de fase cúbica secundária nessas últimas, atuando como uma fase competitiva com relação à fase C14 na solidificação das ligas. Nota-se também que o volume da célula unitária é muito maior nas ligas de zircônio relativamente às de titânio, o que pode ser explicado pelo maior raio atômico do zircônio em relação ao titânio.

A fim de avaliar a composição química das fases, sua morfologia e distribuição na microestrutura dos materiais e confrontar esses resultados com aqueles obtidos na difração de raios-X, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura juntamente com o mapeamento elementar por EDS das ligas como fundidas, cujos resultados podem ser visualizados nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30. Cada composição a seguir apresenta um conjunto de imagens extraídas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e o respectivo mapeamento individual dos elementos presentes na liga por meio da imagem no modo de elétrons secundários (SE) e, por fim, uma imagem com a sobreposição do mapeamento de todos os elementos.

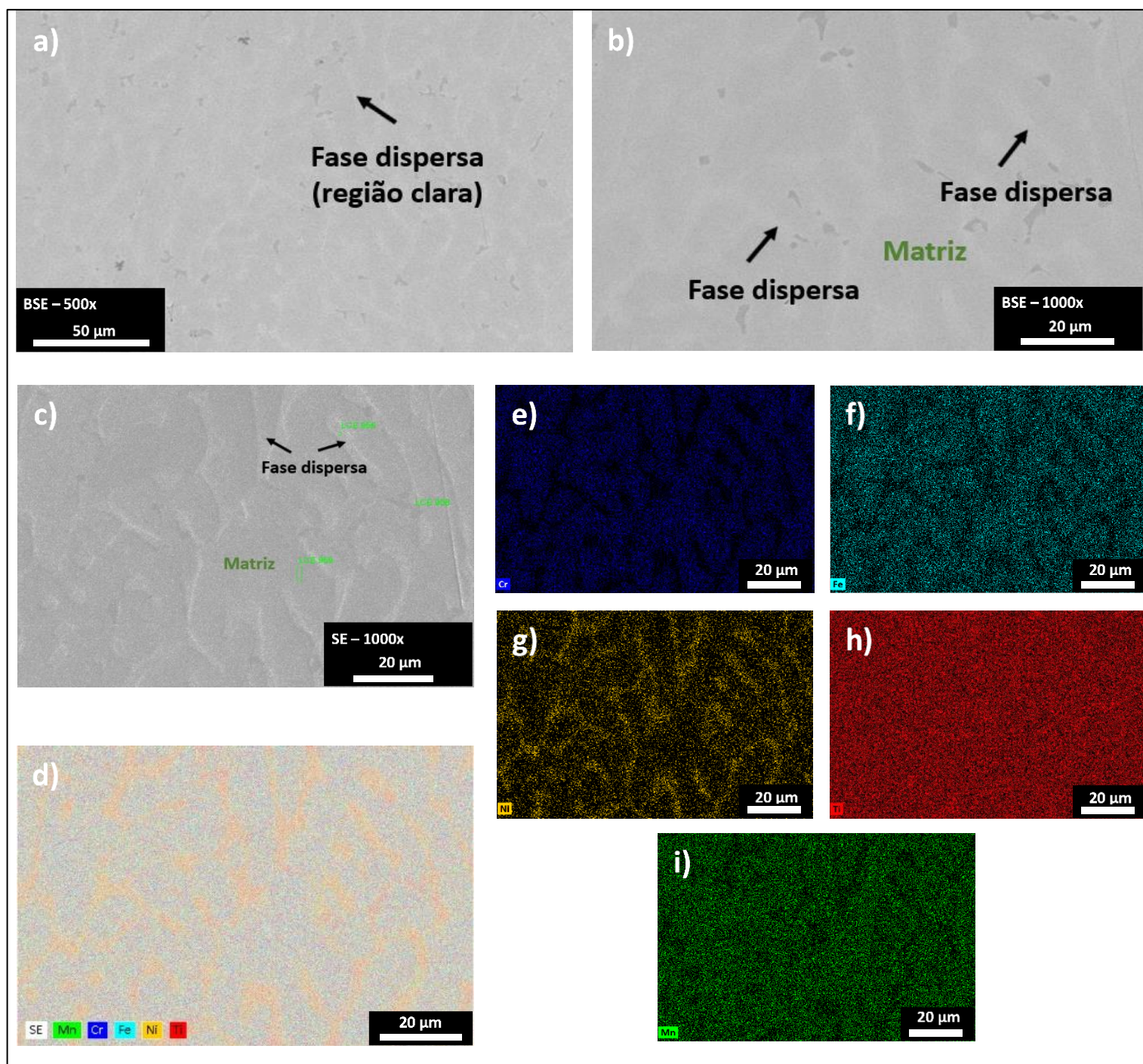
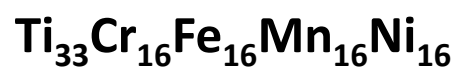


Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica: (a) e (b) no modo BSE, (c) no modo SE, (d) – (i) mapeamento por EDS.

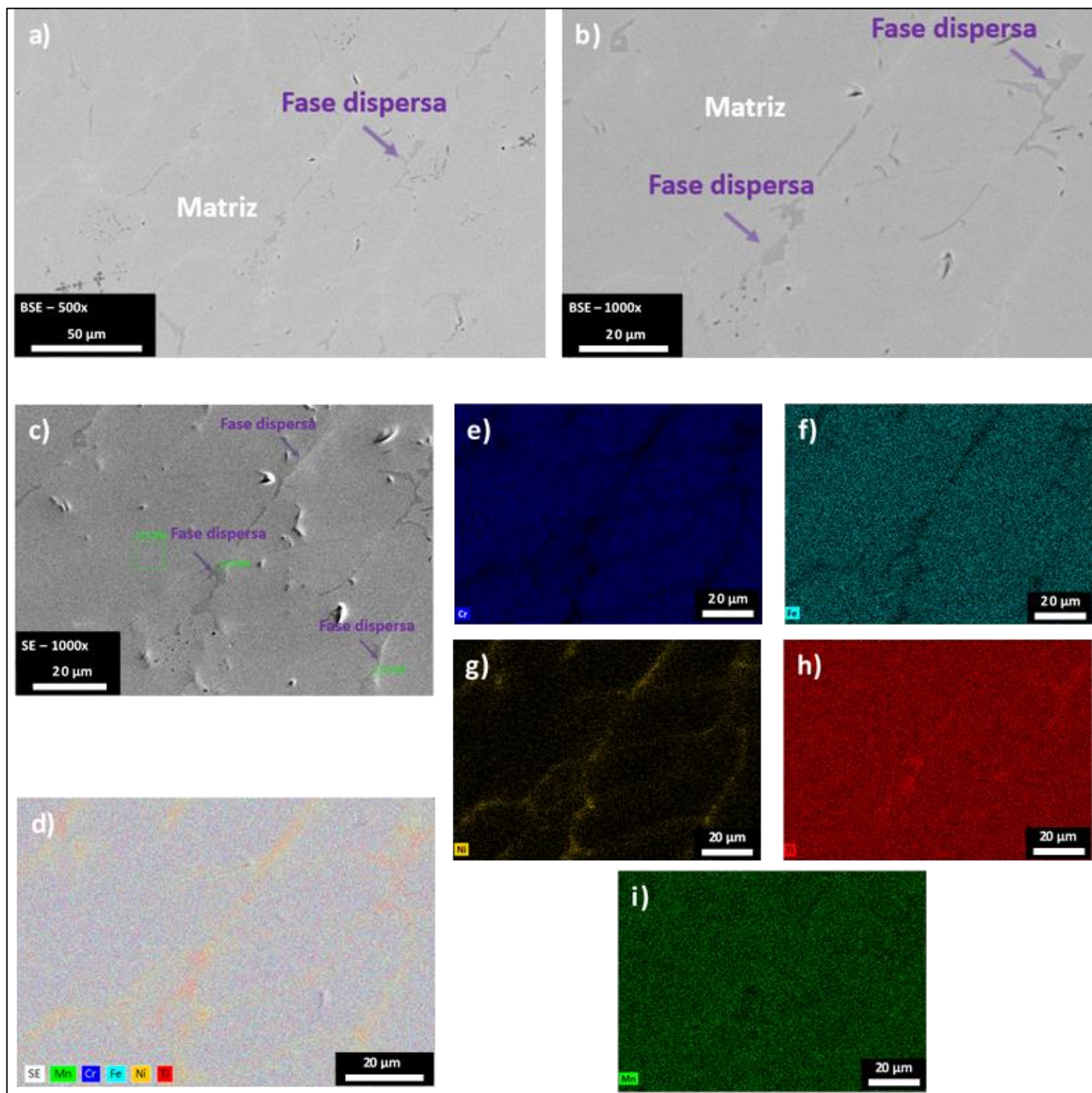
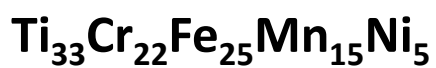


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica: (a) e (b) no modo BSE, (c) no modo SE, (d) – (i) mapeamento por EDS.

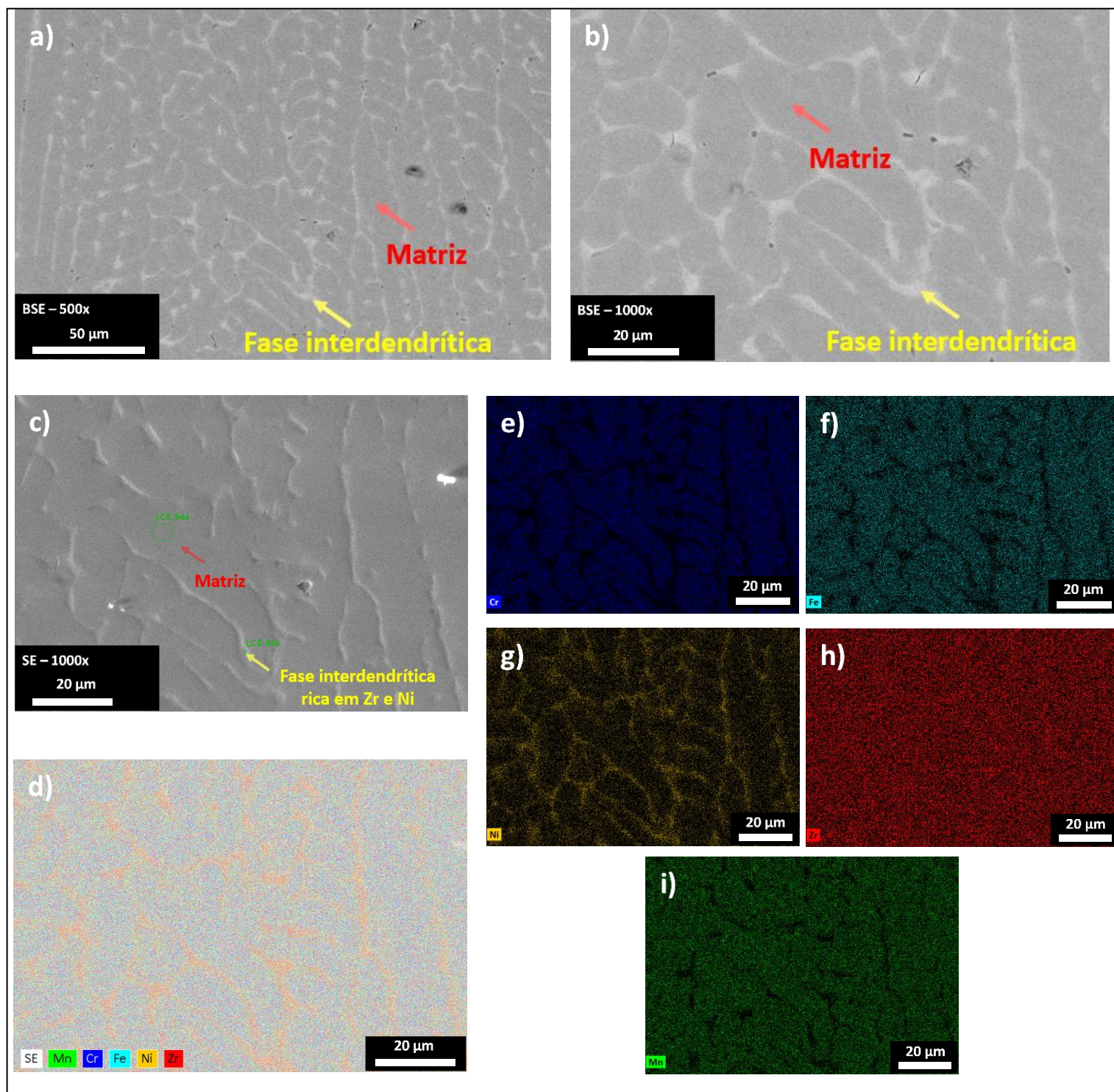
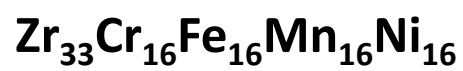


Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica: (a) e (b) no modo BSE, (c) no modo SE, (d) – (i) mapeamento por EDS.

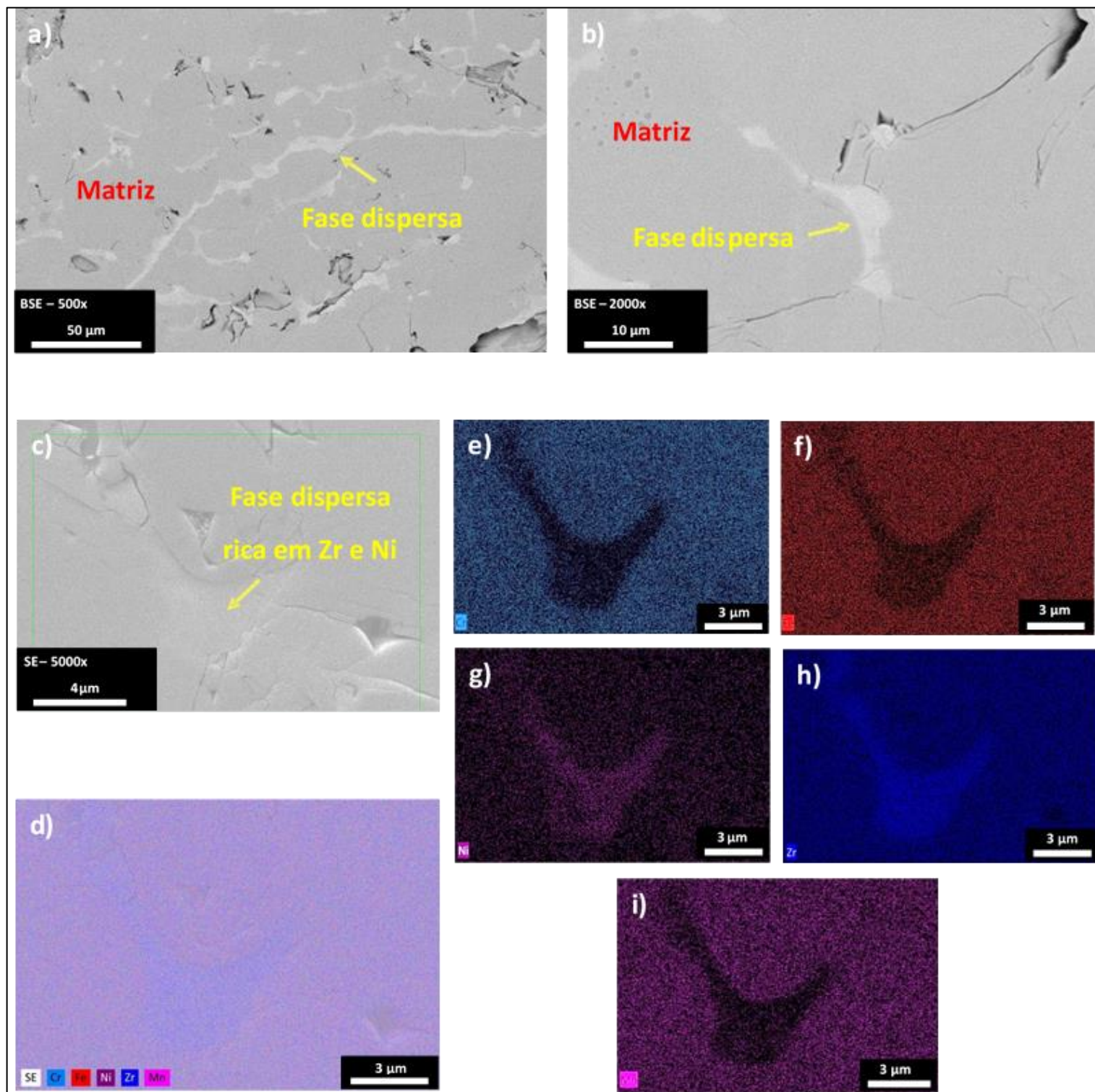
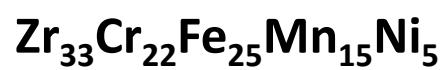


Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica: (a) e (b) no modo BSE, (c) no modo SE, (d) – (i) mapeamento por EDS.

TiZrCrFeMnNi

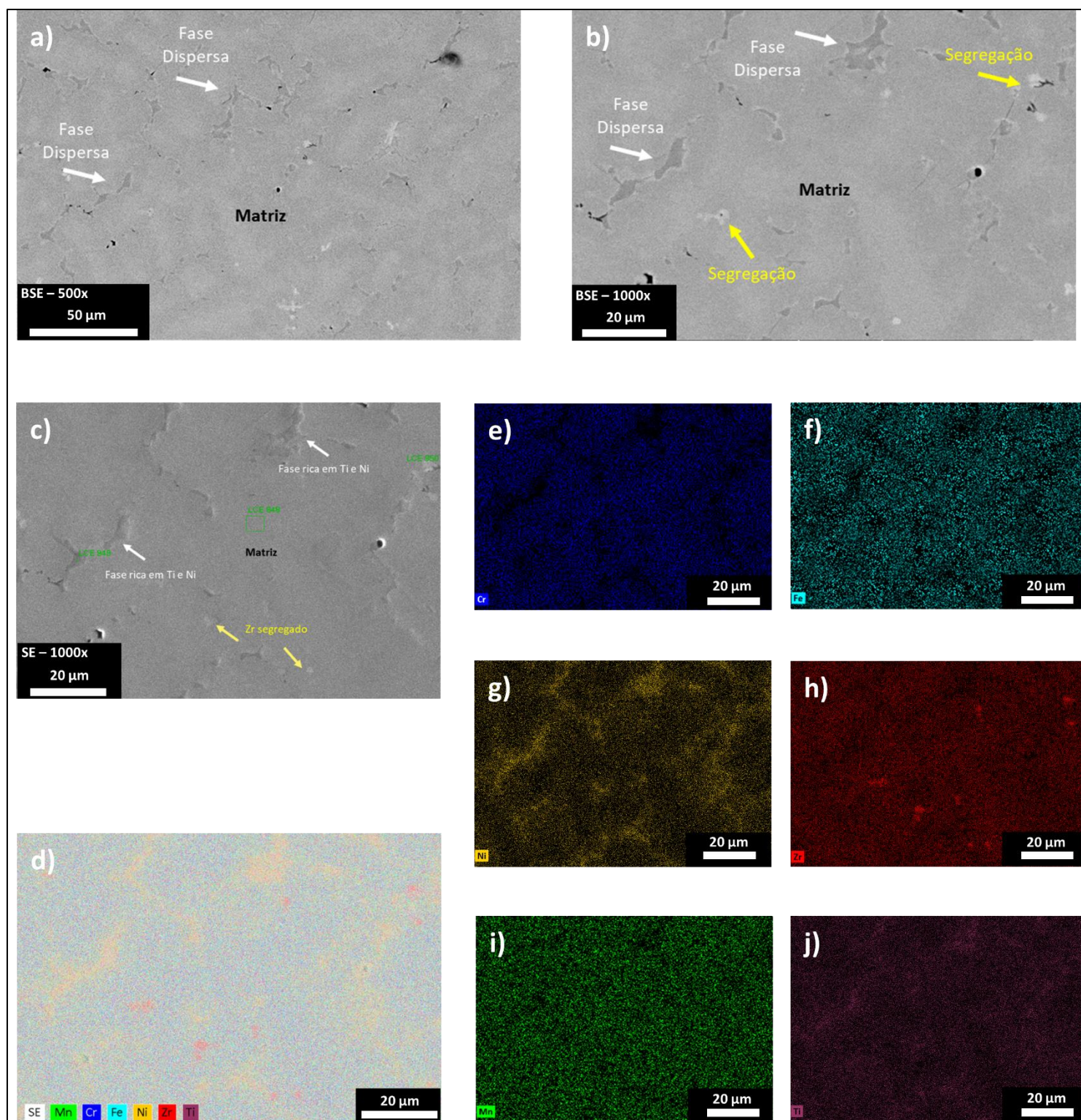


Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica: (a) e (b) no modo BSE, (c) no modo SE, (d) – (j) mapeamento por EDS.

Na Figura 26 (a) e (b), relativa à liga $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, as imagens em BSE indicam duas regiões em contraste químico, sendo a de menor proporção em área disposta em filamentos claros sobre uma matriz mais escura. Nota-se também manchas escuras sobre a região filamentar, o que pode indicar a segregação de um elemento mais leve. No mapeamento elementar, Figura 26 (e) – (i), tornam-se evidentes a estrutura dendrítica característica do estado bruto de fusão e a distribuição homogênea do titânio por toda a microestrutura, abrangendo igualmente ambas as fases. A Figura 26 (d) mostra o mapeamento elementar geral da microestrutura, indicando que a fase dispersa é composta principalmente por titânio e níquel, com áreas mais ricas em titânio sobre esta fase, o que explica as regiões mais escuras descritas nas imagens em BSE como sendo titânio segregado.

A análise da Figura 27 (a) e (b) permite obter conclusões similares quanto à microestrutura da liga $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$. Nota-se a mesma disposição da fase dispersa sobre a matriz, com regiões compatíveis com a segregação de titânio, o que pode ser comprovado pelo mapeamento elementar na Figura 27 (d) – (i). Apesar da fase dispersa ser também composta principalmente por titânio e níquel, para uma mesma magnificação, há uma fração menor desta fase comparativamente à liga $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$. Esse resultado é condizente com o demonstrado na Tabela 5, onde a fração em massa da fase cúbica desta liga, calculada pelo refinamento de Rietveld, é superior àquela. Quanto à composição, fica claro que a fase cúbica presente é composta majoritariamente por titânio e níquel, conforme previsto pela composição de fases pelo Thermocalc e identificada nos padrões de difração de raios-x para as ambas as ligas.

Nas Figuras 28 (a) – (i) e 29 (a) – (i) são observadas, respectivamente, as microestruturas relativas às ligas $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$ e $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$. A Figura 28 (a) e (b) em BSE evidencia uma microestrutura tipicamente bruta de fusão, contendo uma matriz dendrítica escura permeada por regiões claras no espaço interdendrítico. As imagens de EDS na Figura 28 (d) – (i) indicam que o espaço interdendrítico é ocupado por uma segunda fase intermetálica composta por níquel e zircônio, enquanto que os elementos cromo, ferro e manganês compõem exclusivamente a matriz. A formação da fase intermetálica no espaço interdendrítico pode ser explicada pelo amplo intervalo de solidificação da liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, causando o enriquecimento de zircônio na fase líquida por segregação. De acordo com o diagrama de fases da Figura 24 (b), quando a matriz correspondente à fase C14 está solidificada, ou seja, quando sua fração molar não varia com a

temperatura, ainda há líquido disponível na região interdendrítica, de forma que a fase intermetálica nucleia em meio ao líquido rico em zircônio.

Por outro lado, a Figura 29 (a) e (b) indica que a fase intermetálica na liga $Zr_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$ está distribuída isoladamente pela matriz e com uma fração aparente muito inferior à liga $Zr_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$, quando comparadas as Figuras 29 (a) e 28 (a), para uma mesma magnificação. Essa diferença microestrutural pode ser atribuída à menor fração atômica de níquel disponível (5% ante 16%) e, conseqüentemente, menor fração de intermetálico. Tal constatação é corroborada pelos resultados de refinamento de Rietveld observados na Tabela 5.

Na Figura 30 (a) – (c) é possível visualizar a microestrutura da liga equiatômica de referência, $TiZrCrMnFeNi$. Nota-se uma microestrutura muito similar às duas ligas ricas em titânio, com uma fase dispersa composta, majoritariamente, de titânio e níquel, conforme mapeamento elemental da Figura 30 (d), (g) e (j), compatível com a fase minoritária CCC e regiões de zircônio segregado. Os demais elementos distribuem-se homogeneamente pela matriz, indicando se tratar da fase majoritária C14.

As composições e frações atômicas dos elementos constituintes da matriz das respectivas ligas, obtidas por EDS, foram comparadas com suas composições atômicas nominais, conforme observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Frações atômicas nominais (em preto) e frações atômicas medidas (em vermelho) por EDS.

LIGA	Ti (at. %)	Zr (at. %)	Cr (at. %)	Mn (at. %)	Fe (at. %)	Ni (at. %)
$Ti_{33}Cr_{16}Fe_{16}Mn_{16}Ni_{16}$	33.33 37.06	----- -----	16.67 17.44	16.67 16.58	16.67 19.82	16.67 9
$Zr_{33}Cr_{16}Fe_{16}Mn_{16}Ni_{16}$	----- -----	33.33 36.63	16.67 17.50	16.67 14.61	16.67 17.21	16.67 14.06
$Ti_{33}Cr_{22}Fe_{25}Mn_{15}Ni_5$	33 36.72	----- -----	22 23.47	15 12.27	25 25.31	5 2.24
$Zr_{33}Cr_{22}Fe_{25}Mn_{15}Ni_5$	----- -----	33 38.74	22 20.08	15 12.34	25 22.80	5 6.04
$TiZrCrFeMnNi$	16.67 18.84	16.67 17.62	16.67 16.44	16.67 15.22	16.67 16.26	16.67 15.63

Estando demonstrado que a matriz observada nas microestruturas das ligas constitui-se da fase C14, sua composição química é um parâmetro que influencia nas propriedades de absorção de hidrogênio, sendo desejável que esteja o mais próximo possível da composição nominal da liga, o

que indicaria que a fase C14 é a fase majoritária. Na Tabela 6 verifica-se que a maioria dos elementos constituintes estão dentro da faixa composicional esperada, considerando o erro experimental relativo da ordem de 1 desvio padrão, ou de 2% a 3%. Entretanto, frações atômicas que se encontram fora dessa tolerância podem ser explicadas pelas heterogeneidades próprias do estado bruto de fusão, pela existência em maior ou menor grau de segundas fases e pelo fato de apenas uma medida de uma região específica por amostra ter sido realizada.

5.2 Medidas de absorção e dessorção de hidrogênio

As curvas cinéticas de absorção das ligas em estudo foram obtidas em temperatura ambiente sob 25 bar de pressão de hidrogênio, conforme observado no gráfico da Figura 31. Inicialmente, as ligas foram hydrogenadas sem nenhum processo de ativação prévio, o que resultou na ausência de qualquer absorção de hidrogênio. Em seguida, as ligas foram ativadas a 350 °C em vácuo por 3 horas e resfriadas até a temperatura ambiente. Após a ativação, observou-se uma absorção máxima de aproximadamente $H/M = 1$ para as ligas $Zr_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$ e $Zr_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$, e de $H/M = 0.6$ para a liga de referência $TiZrCrMnFeNi$. As demais ligas absorveram uma quantidade muito pequena, em torno de $H/M = 0.1$ e com uma cinética lenta.

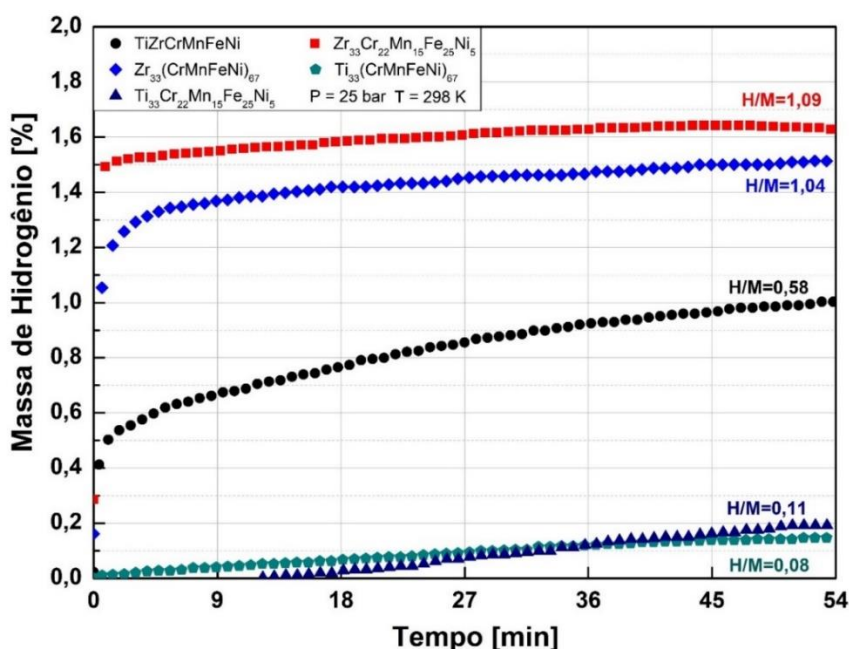


Figura 31 – Curvas cinéticas de absorção relativas às ligas em estudo e à liga equiatômica de referência em temperatura ambiente, sob 25 bar de pressão de hidrogênio.

Em contrapartida, as ligas ricas em zircônio $Zr_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$ e $Zr_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$ apresentaram, além de boa capacidade de absorção de hidrogênio, uma cinética rápida nas condições de pressão e temperatura do experimento, com tempos de absorção de 90% da máxima capacidade ($t_{0.9}$), respectivamente, iguais a 165 e 54 segundos. A liga de referência $TiZrCrMnFeNi$ apresentou um comportamento intermediário, tanto em capacidade quanto em cinética, porém ainda com uma curva cinética comparável ao reportado na literatura por Edalati *et al.*, (2019), envolvendo essa mesma liga, contudo, sendo necessária uma etapa prévia de ativação, não reportada no referido estudo.

Em termos de capacidade e cinética de absorção, observa-se que as ligas ricas em zircônio apresentaram um desempenho superior quando comparadas às ligas ricas em titânio, $Ti_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$ e $Ti_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$, ressaltando-se que a liga de referência apresentou um desempenho intermediário. À exceção da liga de referência, que possui aproximadamente 98% de fase C14, a fração volumétrica desta fase é relativamente maior nas amostras ricas em zircônio em relação às ligas ricas em titânio (vide Tabela 5), além da quantidade de fase intermetálica ser inferior à fase cúbica nas respectivas ligas. Outro fator interessante diz respeito ao parâmetro VEC, no qual as ligas de estudo possuem valores muito próximos entre si (6.2 e 6.5) e da liga intermediária (6.4), sendo assim, essa não é uma variável a partir da qual é possível explicar as diferenças observadas em termos de capacidade e cinética da Figura 31.

A cinética é limitada pela etapa mais lenta do processo e envolve as etapas de difusão do gás pela superfície, a quimissorção, a difusão na fase em solução sólida, a nucleação e o crescimento da fase hidreto (ZÜTTEL, 2009). Conforme tratado na seção 3.1, a ocorrência de quimissorção após a difusão do gás pela superfície (fisissorção) depende de um estado ativado, ou energia de ativação. Por sua vez, a energia de ativação está relacionada com a constante de velocidade da reação pela equação de Arrhenius (Equação 3.17) e cuja intensidade depende das espécies químicas envolvidas e, em última análise, da energia de ligação desses elementos.

Considerando que a etapa lenta da reação de absorção de hidrogênio, e que, portanto, controla a cinética do processo, seja a quimissorção, uma vez que todas as ligas estiveram sob as mesmas condições experimentais, ou seja, mesma pressão e concentração de hidrogênio e mesma temperatura experimental, é possível que diferenças no comportamento cinético de ligas multicomponentes reagindo com o hidrogênio possam ser explicadas pelos diferentes valores de energia de ativação característicos da natureza e energia de ligação dos elementos constituintes.

Entretanto, como o zircônio e o titânio pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica (família 4B), é pouco provável que tais diferenças possam explicar o comportamento cinético discrepante observado no gráfico da Figura 31.

Uma explicação mais provável está na complexidade dos processos de ativação necessários em ligas para absorção de hidrogênio, e bastante recorrente em ligas do sistema TiFe. Nesse sentido, ligas ricas em titânio teriam uma maior dificuldade para serem ativadas. Desse modo, dado que os processos de ativação empregados no presente estudo foram relativamente simples, por consistirem apenas de aquecimento sob vácuo dinâmico, é possível que, embora tenham sido suficientes para ativar as ligas de zircônio, o mesmo não se estendeu às ligas $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{16}$, $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{5}$ e, em menor grau, à liga TiZrCrMnFeNi .

É necessário considerar também a possibilidade de contaminação das ligas por oxigênio durante o processamento, levando à formação de filmes óxidos que dificultam a interação hidrogênio-metal. Pelo diagrama de *Ellingham*, quanto mais negativa a variação da energia livre padrão (ΔG°) da reação de oxidação a uma dada temperatura, maior é o potencial do metal em abaixar a pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) e mais estável é o óxido resultante. Tanto o zircônio como o titânio são capazes de formar filmes óxidos estáveis, sendo que o ZrO_2 (-1030 kJ/mol O_2) é mais estável que o TiO_2 (-825 kJ/mol O_2) a 500 K. Embora menos estável, a possível formação de um filme de TiO_2 mais resistente explicaria a diferença observada na cinética de absorção.

A fim de determinar os dados estruturais das fases após hidrogenação (primeira absorção após a ativação), foram obtidos os padrões de difração de raios-X e feitos os respectivos refinamentos de Rietveld, conforme mostra a Figura 32.

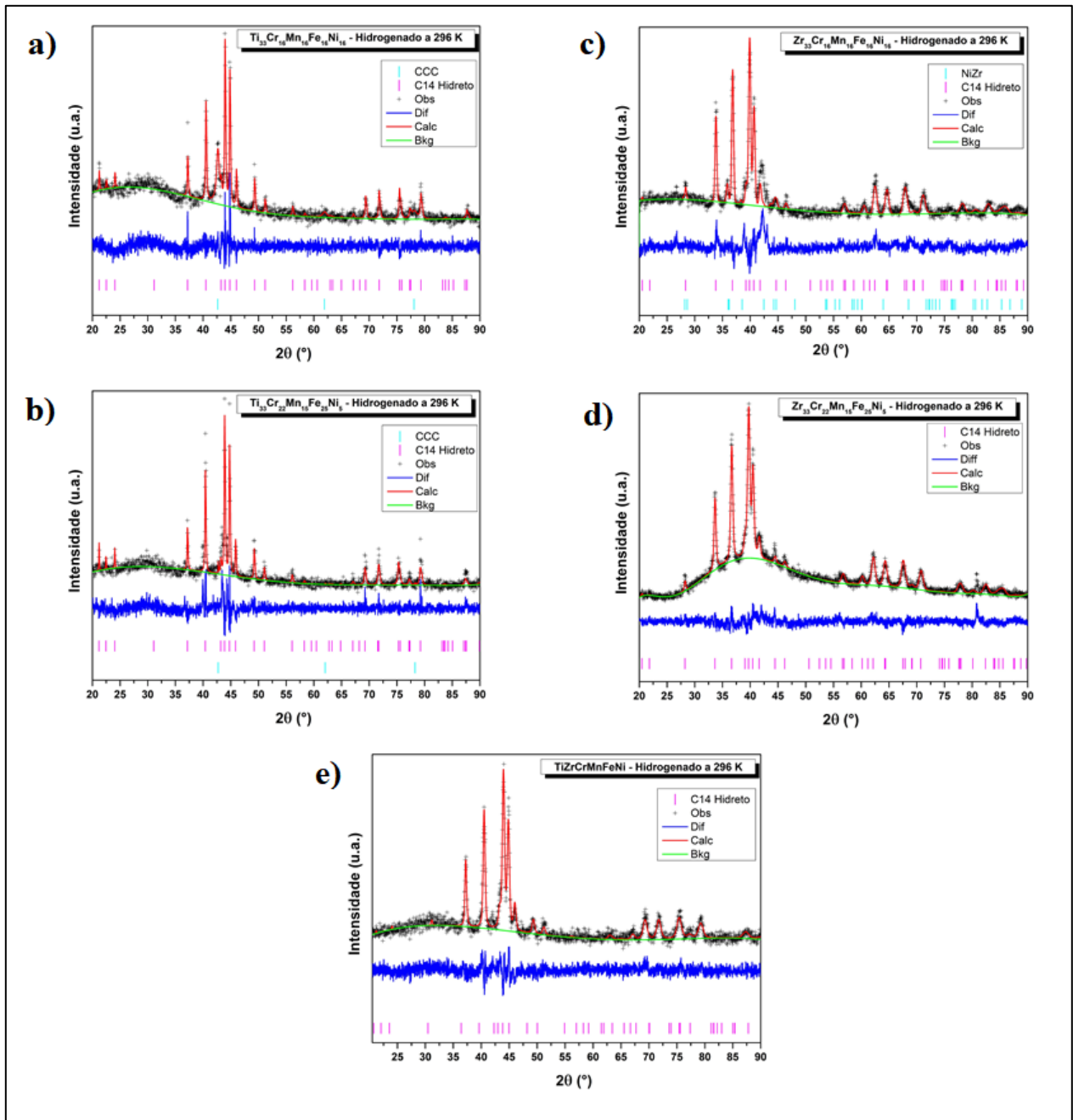


Figura 32 – Padrões de difração de raios - X com refinamento de Rietveld após hidrogenação.

Na Tabela 7 encontram-se os valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária e fração em massa das fases presentes após hidrogenação e obtidas pelo refinamento de Rietveld para cada uma das ligas em estudo.

Tabela 7 – Parâmetros estruturais e fração em massa das fases presentes nas ligas após hidrogenação.

LIGA	C14		CCC		NiZr	
	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)	Parâmetro de rede (Å)	Fração em massa (%)
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	$a = 4.826$ $c = 7.881$ Vol = 159.0 Å ³	78.2 %	$a = 2.995$ Vol = 26.8 Å ³	21.8 %	-----	
$\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_{15}$	$a = 4.831$ $c = 7.904$ Vol = 159.7 Å ³	99.3 %	$a = 2.988$ Vol = 26.7 Å ³	0.7 %	-----	
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$	$a = 5.298$ $c = 8.638$ Vol = 210.0 Å ³	91.0 %	-----		$a = 3.315$ $b = 9.967$ $c = 4.138$ Vol = 136.7 Å ³	9.0 %
$\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_{15}$	$a = 5.323$ $c = 8.675$ Vol = 212.8 Å ³	99.9 %	-----		$a = 3.138$ $b = 10.794$ $c = 3.874$ Vol = 131.1 Å ³	0.1 %
TiZrCrFeMnNi	$a = 4.929$ $c = 8.054$ Vol = 169.4 Å ³	100 %	-----		-----	

A análise conjunta da Figura 32 e da Tabela 7 permite constatar que, ou as ligas $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_{15}$ e $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$ não absorveram praticamente nenhum hidrogênio em sua estrutura, tendo em vista que os parâmetros de rede da fase C14 não se alteraram, ou que o hidreto, caso tenha sido formado, é instável à pressão atmosférica e foi dessorvido. Contudo, a confrontação desses resultados com os experimentos cinéticos, aponta para a quase ausência de

absorção de hidrogênio nas ligas $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ e $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$, e uma pequena absorção na liga TiZrCrMnFeNi , haja vista o singelo aumento dos parâmetros de rede da fase C14 e a ausência da fase cúbica após a hidrogenação, em relação ao estado como fundido. Embora não haja evidência de absorção de hidrogênio substancial nessas ligas, observa-se, em todas elas, uma considerável mudança na fração de fase cúbica, o que pode ser atribuído ao processo de ativação ou à hidrogenação das ligas.

Outro fator interessante nas ligas $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ e $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$ diz respeito à própria permanência da fase CCC após a hidrogenação. Em trabalhos recentes de Floriano *et al.* (2021) e Huot *et al.* (2021) em ligas de composição TiZrNbCrFe e $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$, com presença majoritária da fase C14 e tendo a fase CCC como fase secundária em baixa proporção, a fase CCC no estado fundido foi convertida para a CFC após a hidrogenação, no caso da liga TiZrNbCrFe . Já para a liga $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$, esta ainda possui uma fase Ti_2Fe que desapareceu após a hidrogenação, tendo as fases C14 e CCC sido convertidas em seus respectivos hidretos. Isto demonstra que, para as ligas ricas em titânio em estudo, as condições empregadas na ativação e posterior cinética podem não ter sido suficientes para ativar sequer a fase CCC.

O deslocamento dos picos de difração para posições de baixo ângulo, visto na Figura 32 (c) e (d), indica um aumento dos parâmetros de rede das fases C14 das ligas $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$ e $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ quando comparados aos difratogramas da Figura 25 para as ligas no estado como fundido. Essa expansão dos volumes de célula unitária foi da ordem de 18% em relação ao estado não hidrogenado, indicando a formação de hidreto estável à pressão atmosférica nessas ligas.

Uma vez que os resultados de refinamento de Rietveld após a cinética de absorção indicam que as frações relativas das fases presentes nas ligas de zircônio não se alteraram de maneira substancial, conforme Tabela 7, bem como a aparente inércia da fase intermetálica NiZr na absorção de hidrogênio, fica claro que a capacidade de armazenamento de hidrogênio é função da quantidade convertida de C14 em C14-hidreto. Em outras palavras, a quantidade de NiZr presente nas ligas relatadas e destacada na Tabela 5 poderia explicar as diferenças no comportamento cinético e na capacidade máxima de hidrogênio nas ligas de zircônio. Considerando o intermetálico como uma fase competitiva com a C14 disponível, quanto menor a quantidade da fase intermetálica, maior a de C14 disponível e, conseqüentemente, melhores as propriedades de armazenamento de hidrogênio, o que explica a ligeira diferença nas curvas cinéticas das ligas de

zircônio na Figura 31, e o comportamento superior da liga $Zr_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$, possivelmente associado à baixa proporção do intermetálico.

Após os experimentos cinéticos, novas amostras foram preparadas, as quais foram ativadas por aquecimento a 450 °C por 3 horas em vácuo, sendo obtidos as isotermas PCT – Pressão, Composição e Temperatura. As isotermas PCT foram obtidas nas ligas que efetivamente absorveram hidrogênio nos experimentos cinéticos, no caso, somente as ligas $Zr_{33}Cr_{16}Fe_{16}Mn_{16}Ni_{16}$ e $Zr_{33}Cr_{22}Fe_{25}Mn_{15}Ni_5$, conforme mostra a Figura 33. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e somente um ciclo completo de absorção e dessorção.

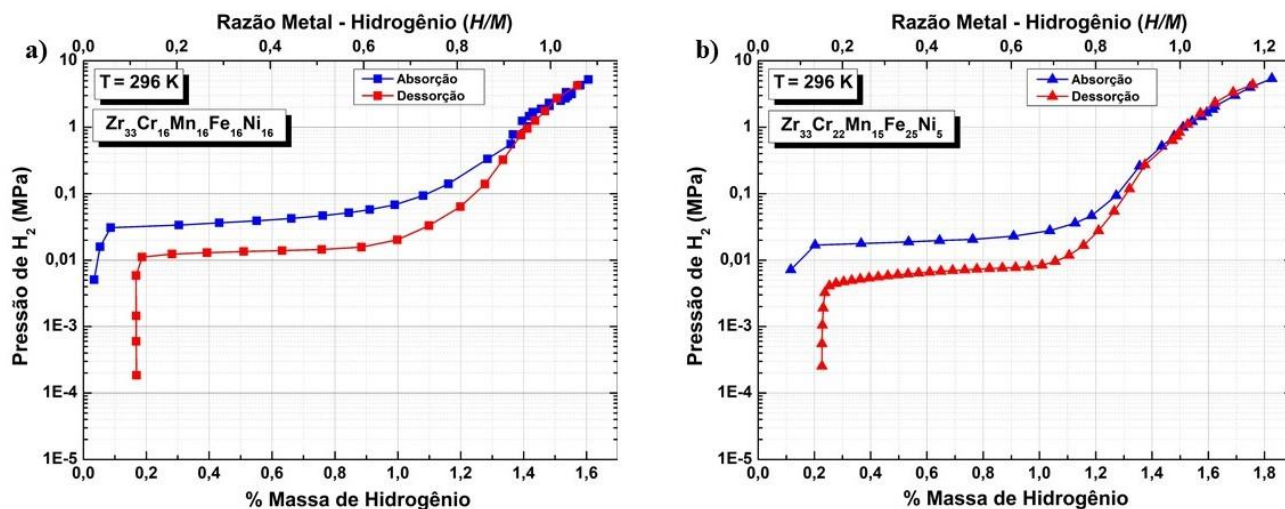


Figura 33 – Isotermas de PCT das ligas (a) $Zr_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$ e (b) $Zr_{33}Cr_{22}Mn_{15}Fe_{25}Ni_5$ obtidas à temperatura ambiente.

Observando as isotermas de absorção e dessorção da Figura 33 (a) e (b), é evidente a presença de um platô de pressão bem definido. Essa característica é uma indicação de que o mecanismo de absorção de hidrogênio ocorreu provavelmente por solução sólida (fase α) e nucleação de hidreto (fase β), havendo uma região de coexistência ($\alpha + \beta$) que constitui o platô de equilíbrio. Entretanto, mesmo entre ligas que apresentam majoritariamente a fase C14, nem sempre um platô bem definido está presente, indicando diferentes mecanismos de absorção de hidrogênio, a exemplo do comportamento observado na Figura 21, para as ligas $TiZrNbFeNi$ e $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}Ni_{15}$, reportadas por Floriano *et al.* (2020). Além disso, ambas as ligas absorveram hidrogênio a uma pressão muito baixa. Consequentemente, a pressão de equilíbrio é bastante baixa,

entre 10^{-2} e 10^{-1} MPa. Isso indica que o zircônio é um elemento capaz de abaixar a pressão de equilíbrio, corroborando com os resultados reportados por Mohammadi *et al.* (2022).

A liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{16}$ absorve um máximo de 1.6% em peso de hidrogênio ($\text{H/M} = 1.08$) e desorve 1.43% em peso de hidrogênio ($\text{H/M} = 0.96$) no primeiro ciclo. Na dessorção, quando a pressão atinge 10^{-2} MPa a 10^{-4} MPa, pode-se observar um comportamento assintótico da curva isoterma, indicando a presença de hidrogênio retido na fase C14 ou o alcance do limite de detecção de variação volumétrica do equipamento. Mesmo havendo hidrogênio retido após a dessorção, esta quantidade é muito pequena, da ordem de 10% do total absorvido, de modo que, pode-se afirmar que a liga absorveu de maneira reversível.

A liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ apresentou um desempenho ainda melhor em termos de capacidade na pressão máxima de hidrogênio (5 MPa para ambas as ligas). A liga foi capaz de absorver reversivelmente 1.82% em peso de hidrogênio com uma relação máxima de 1.22 H/M, e desorver 1.6% em peso, correspondendo a 1.08 H/M. A pressão de equilíbrio foi metade da primeira liga, Figura 33 (a), o que pode ser atribuído às diferenças na concentração dos elementos cromo, ferro e níquel, já que as ligas possuem a mesma proporção atômica de zircônio.

5.3 Correlação entre as propriedades de armazenamento de hidrogênio e os parâmetros estruturais e termodinâmicos

A capacidade do zircônio em reduzir a pressão de platô, comparativamente à liga equiatômica de referência TiZrCrMnFeNi ($P_{\text{platô}} \sim 1$ MPa), está em concordância com os resultados alcançados em outras ligas com altas concentrações de zircônio. A boa reversibilidade dessas ligas pode ser atribuída, dentre outros fatores, ao intervalo de VEC utilizado na seleção da liga equiatômica e proposto por Edalati *et al.*, (2019), da qual essas ligas derivam, tendo em vista os valores de VEC da Tabela 4. Portanto, o critério do VEC é um importante parâmetro no design de ligas com fase majoritária C14 reversíveis para aplicações em armazenamento de hidrogênio.

Do presente estudo, está claro que a constituição microestrutural de ligas multicomponentes é um fator fundamental no design para aplicações em hidrogênio. A fase de Laves C14 apresenta, em ligas com estequiometria AB_2 características que possibilitam a boa reversibilidade, desnecessidade de processos complexos de ativação, ou, até mesmo, a sua supressão, e boas capacidades de absorção em temperatura ambiente, o que por si só já é uma grande vantagem em

termos de aplicações práticas. Porém, o correto balanço da concentração de elétrons nos orbitais “d” e “s” (VEC), além de influenciar na cristalização de determinada estrutura (hexagonal, cúbica, etc.), influencia na energia de ligação metal-metal e na ligação metal-hidrogênio. Desse modo, na seleção de ligas multicomponente com fase C14, deve-se levar em conta também o correto balanço do VEC, a fim de garantir boas propriedades de armazenamento de hidrogênio.

Com relação à capacidade de absorção, a liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ teve um desempenho 7% superior, considerando a capacidade máxima de absorção, em comparação com o reportado na literatura para a liga equiatômica de referência, TiZrCrMnFeNi , além de absorver com uma cinética consideravelmente mais rápida. Para fins de comparação mais ampla com a literatura, na Tabela 8, localizada ao final desta seção, encontram-se dados relativos às propriedades de armazenamento e dados estruturais de ligas com fase C14. É possível inferir desta comparação que a liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$ apresenta uma das maiores capacidades de armazenamento, associada a uma cinética das mais rápidas.

Ambas as ligas, a TiZrCrMnFeNi e $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Ni}_5$, apresentam as maiores frações de fase C14 dentre as ligas estudadas, conforme Tabela 5, indicando que alterações nas composições químicas das ligas, isto é, a substituição de titânio por zircônio (elementos com maior afinidade com o hidrogênio), podem melhorar seu desempenho em termos de capacidade, tornar a cinética mais rápida e tornar desnecessários processos de ativação mais complexos, mantendo a mesma constituição de fase majoritária. A pressão de platô, comprovadamente mais baixa para ligas ricas em zircônio, também pode ser aumentada pela adição de elementos com menor afinidade com o hidrogênio, mantendo as características microestruturais mencionadas.

A presença de fases secundárias em ligas com fase majoritária C14 também deve ser considerada no design de ligas multicomponentes para armazenamento de hidrogênio e vista como possíveis fontes de interface com a fase matriz. Nas ligas em estudo, observou-se uma relação entre as grandezas termodinâmicas calculadas e a presença, em maior ou menor grau, de fases secundárias. Fases ordenadas, como o intermetálico presente nas ligas ricas em zircônio, estão relacionados a valores de Ω próximos ou inferiores a 1, enquanto que fases em solução sólida, como CCC, associam-se a valores de Ω superiores a 1, conforme Tabela 3, sendo esse também um parâmetro útil na seleção de ligas multicomponentes para essa finalidade.

A aparente inércia da fase intermetálica na hidrogenação das ligas ricas em zircônio não pôde ser confirmada no presente estudo. Não se pode descartar que a fase intermetálica composta

por níquel e zircônio desempenhe um papel catalítico na reação da liga com o hidrogênio. Observando os parâmetros estruturais da fase intermetálica, esta possui uma estrutura ortorrômbica com volume de célula unitária semelhante ao da fase C14, sendo possível a existência de sítios intersticiais aptos a abrigar o hidrogênio atômico. Se a fase intermetálica for capaz de absorver hidrogênio, é possível que o processo de ativação adotado não tenha sido suficiente para ativá-la, principalmente em relação à liga $Zr_{33}Cr_{16}Mn_{16}Fe_{16}Ni_{16}$, com 9% em massa de fase intermetálica e cuja percentual se manteve inalterado após a hidrogenação, relativamente ao estado não hidrogenado.

Tabela 8 – Características estruturais e propriedades de armazenamento de ligas com fase C14.

Liga		Fases secundárias	Mecanismo de absorção	Pressão [MPa]	Temperatura PCT [K]	Fração massa [%]	t _{0.9} [s]
CoFeMnTi _x VyZrz	Ti _{0.5}	-----	Solução Sólida	11	298	0.6	2000
	Ti _{1.0}	-----	Solução Sólida	11	298	1.43	125
	Ti _{1.5}	-----	Solução Sólida	11	298	1.78	120
	Ti _{2.0}	-----	Solução Sólida	11	298	1.80	120
	Ti _{2.5}	-----	Solução Sólida	11	298	1.20	120
	V _{0.4}	-----	Solução Sólida	12	298	1.48	100
	V _{0.7}	-----	Solução Sólida	12	298	1.52	100
	V _{1.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.43	100
	V _{1.3}	-----	Solução Sólida	12	298	1.55	100
	V _{1.7}	-----	Solução Sólida	12	298	1.54	100
	V _{2.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.55	100
	V _{2.3}	-----	Solução Sólida	12	298	1.58	100
	V _{2.6}	-----	Solução Sólida	12	298	1.64	100

	V _{3.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.62	100
	Zr _{0.4}	-----	Solução Sólida	11	298	0.03	-----
	Zr _{0.7}	-----	Solução Sólida	12	298	0.49	-----
	Zr _{1.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.43	100
	Zr _{1.3}	-----	Solução Sólida	12	298	1.63	80
	Zr _{1.6}	-----	Solução Sólida	12	298	1.71	60
	Zr _{2.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.73	60
	Zr _{2.3}	-----	Solução Sólida	12	298	1.79	60
	Zr _{2.6}	-----	Solução Sólida	12	298	1.73	60
	Zr _{3.0}	-----	Solução Sólida	12	298	1.56	60
(VFe) ₆₀ (TiCrCo) _{40-x} Zr _x	X = 0	CCC	Nucleação Hidreto	0.3 (platô)	298	2.10	3000
	X = 0.5	CCC	Nucleação Hidreto	0.3 (platô)	298	2.00	1500
	X = 1	CCC/ Zr-CFC	Nucleação Hidreto	0.3 (platô)	298	1.91	1500
	X = 2	CCC/Zr-CFC	Nucleação Hidreto	0.3 (platô)	298	1.88	1500
	Cr ₀	-----	Solução Sólida	11	298	1.88	23
	Cr _{0.5}	-----	Solução Sólida	11	298	1.71	33
	Cr _{0.75}	-----	Solução Sólida	11	298	1.60	37
	Cr _{1.0}	-----	Solução Sólida	11	298	1.50	40
	Cr _{1.25}	-----	Solução Sólida	11	298	1.47	43
	Cr _{1.5}	-----	Solução Sólida	11	298	1.47	45
	Cr _{2.0}	-----	Solução Sólida	11	298	1.23	49

$\text{Cr}_u\text{Fe}_v\text{Mn}_w\text{Ti}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$	Fe_0	Ti- α	Solução Sólida	11	298	1.92	23
	$\text{Fe}_{0.5}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.93	27
	$\text{Fe}_{1.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.72	50
	$\text{Fe}_{1.5}$	CCC	Solução Sólida	11	298	1.43	57
	$\text{Fe}_{2.0}$	CCC	Solução Sólida	11	298	1.18	84
	Mn_0	-----	Solução Sólida	11	298	1.78	23
	$\text{Mn}_{0.5}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.71	35
	$\text{Mn}_{0.75}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.61	37
	$\text{Mn}_{1.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.5	40
	$\text{Mn}_{1.25}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.47	42
	$\text{Mn}_{1.75}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.27	47
	$\text{Mn}_{2.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.20	48
	Ti_0	CCC	Solução Sólida	11	298	1.19	19
	$\text{Ti}_{0.5}$	CCC	Solução Sólida	11	298	1.25	36
	$\text{Ti}_{1.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.72	50
	$\text{Ti}_{1.5}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.70	28
	$\text{Ti}_{2.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.85	25
	V_0	HCP	Solução Sólida	11	298	1.54	23
	$\text{V}_{0.5}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.74	36
	$\text{V}_{1.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.72	50
	$\text{V}_{1.5}$	CCC	Solução Sólida	11	298	1.68	43
	$\text{V}_{2.0}$	CCC	Solução Sólida	11	298	1.85	33

$Zr_{0.5}$	CCC	Solução Sólida	11	298	0.83	52
$Zr_{1.0}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.72	50
$Zr_{1.5}$	-----	Solução Sólida	11	298	1.80	30
$Zr_{2.0}$	HCP	Solução Sólida	11	298	1.82	18
TiZrNbFeNi	CCC/B2	Solução Sólida	10	305	1.64	-----
Ti₂₀Zr₂₀Nb₅Fe₄₀Ni₁₅	CCC	Solução Sólida	10	305	1.38	-----
TiZrCrMnFeNi	CCC	Nucleação Hidreto	1 (platô)	305	1.70	60
ZrTiVCrFeNi	Ti- α	Solução Sólida	8	323	1.81	-----
Ti_{0.3}V_{0.3}Mn_{0.2}Fe_{0.1}Ni_{0.1}	CCC/Ti ₂ Fe	-----	-----	-----	1.60	1000
Ti_{1.0}Mn_{1.2}V_{0.8}	-----	Solução Sólida	5	373	0.8	-----
Ti_{0.9}Mn_{1.0}V_{1.1}	CCC	Solução Sólida	5	373	1.0	-----
Ti_{1.0}Mn_{1.0}V_{1.0}	CCC	Solução Sólida	5	373	1.0	-----
Ti₂₅Cr₃₅V₄₀	-----	Nucleação Hidreto	0.5	313	1.7	-----
Ti₂₆Cr₃₄V₄₀	-----	Nucleação Hidreto	0.4	313	1.7	-----
Ti_{27.5}Cr_{32.5}V₄₀	-----	Nucleação Hidreto	0.2	313	1.7	-----
Ti₃₀Cr₃₀V₄₀	-----	Nucleação Hidreto	0.1	313	1.7	-----
TiZrFeMnCrV	-----	Solução Sólida	9	303	1.75	30
TiZrNbCrFe	CCC	Solução Sólida	10	303	1.9	-----
Ti_{1.6}Zr_{0.4}CrMnFeNi	-----	Nucleação Hidreto	10	298	0.25	120
Ti_{1.2}Zr_{0.8}CrMnFeNi	-----	Nucleação Hidreto	5 (platô)	298	1.3	60
Ti_{1.0}Zr_{1.0}CrMnFeNi	-----	Nucleação Hidreto	1 (platô)	298	1.6	-----
Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFeNi	-----	Nucleação Hidreto	0.3 (platô)	298	1.6	42

Ti_{0.4}Zr_{1.6}CrMnFeNi	-----	Nucleação Hidreto	10 (platô)	298	1.7	30
---	-------	----------------------	---------------	-----	-----	----

6. CONCLUSÃO

A presente dissertação de mestrado envolveu a síntese e caracterização de novas ligas do sistema $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{CrMnFeNi})$ no intervalo $0 \leq x \leq 1$, tendo como referência a liga TiZrCrMnFeNi ($x = 0.5$), já reportada na literatura, em composições com diferentes frações atômicas de zircônio e titânio, a fim de avaliar possíveis diferenças nas propriedades de armazenamento de hidrogênio, em função de diferentes teores desses elementos, relacionando o papel de cada um deles com o desempenho da respectiva liga, tendo em vista fatores microestruturais, composicionais, termodinâmicos e cinéticos. Do estudo, foi possível concluir que:

I) As simulações termodinâmicas pelo método CALPHAD previram com exatidão as possíveis fases presentes nas ligas, bem como o método empírico utilizado apontou corretamente para a existência de fases intermetálicas estáveis, como a fase de Laves C14 e a fase NiZr , de modo que ambos os métodos podem ser combinados na previsão de fases em ligas multicomponentes.

II) As amostras das ligas apresentam no estado bruto de solidificação fase majoritária C14 com frações percentuais em massa de fases secundárias da ordem de 1% a 10%, indicando uma boa concordância com os cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD.

III) Os experimentos cinéticos apontaram uma diferença de 1 ordem de grandeza entre as ligas compostas de zircônio e titânio com relação à fração em massa de hidrogênio absorvido, para um tempo de 54 minutos, tendo as ligas de zircônio apresentado uma cinética de absorção muito mais rápida que as ligas de titânio. Esse resultado indica que os procedimentos de ativação possivelmente foram insuficientes para promover a absorção nas ligas de titânio, não tendo sido possível explicar as causas desta insuficiência com as técnicas experimentais adotadas.

IV) Não está clara a influência das fases minoritárias no processo de absorção de hidrogênio nas ligas estudadas. A invariabilidade dos parâmetros de rede dessas fases antes e após a hidrogenação não é suficiente para atestar sua inércia no processo de hidrogenação, sendo necessárias técnicas de caracterização *in situ* a fim de elucidar sua possível participação na hidrogenação.

V) As ligas compostas de zircônio apresentaram uma pressão de platô inferior à da liga equiatômica reportada na literatura, demonstrando que o zircônio é capaz de abaixar a pressão de

equilíbrio, o que está de acordo com os resultados reportados para ligas similares com alta fração atômica deste elemento.

VI) A liga $\text{Zr}_{33}\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_5$ apresentou um desempenho 7 % superior em relação à liga equiatômica de referência, absorvendo de maneira reversível 1.82 % em peso de hidrogênio ($\text{H/M} = 1.22$) para uma mesma pressão máxima de 5 MPa.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Tendo em vista os resultados cinéticos das ligas ricas em titânio, desenvolver novos processos de ativação e avaliar o possível efeito da oxidação no comportamento cinético das ligas. Exemplo de processos de ativação: Ativação mecânica e ativação térmica em diferentes temperaturas, tempos e doses de hidrogênio.
- Explorar um campo composicional mais restrito, relativamente às ligas ricas em zircônio, a fim de verificar a influência de elementos com menor afinidade com o hidrogênio na pressão de platô.
- Aplicar técnicas de caracterização *in-situ* para compreender o papel das fases secundárias na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, especialmente nas ligas ricas em zircônio.
- Desenvolver novas rotas de síntese em ligas multicomponentes com estequiometria AB_2 e fase C14 melhorando sua capacidade de absorção, porém, mantendo suas propriedades de armazenamento de hidrogênio.

8. REFERÊNCIAS

- AKIBA, E; IBA, H. (1997) ‘Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution’, *Intermetallics*, pp. 461–470.
- BROOM, P. D. (2011) *Hydrogen Storage Materials: The characterisation of their storage properties*.
- CANTOR, B; CHANG, I.T.H; KNIGHT, P; VINCENT, A. J. . (2004) ‘Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys’, *Materials Science Engineering*, pp. 375–377.
- CHAO, B; KLEBANOFF, L. (2013) ‘Hydrogen Storage in Interstitial Metal Hydrides’, in *Hydrogen Storage Technology*, pp. 109–128.
- CHEN, H-L.; MAO, H; CHEN, Q. (2018) ‘Database development and CALPHAD calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies and tips’, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 279–290.
- CHEN, J; LI, Z; HUANG, H; LV, Y; LIU, B; LI, Y; WU, Y; YUAN, J; WANG, Y. (2022) ‘Superior cycle life of TiZrFeMnCrV high entropy alloy for hydrogen storage’, *Scripta Materialia*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114548>.
- DORNHEIM, M. (2011) *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reactions of Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*.
- EDALATI, P; FLORIANO, R; MOHAMMADI, A; LI, Y; ZEPON, G; LI, H-W; EDALATI, K. (2019) ‘Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi’, *Scripta Materialia*.
- FANFONI, M; TOMELLINI, M. (2019) ‘The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model : A brief review (*) A brief review (*)’, (May).
- FLORIANO, R; ZEPON, G; EDALATI, K; FONTANA, G; MOHAMMADI, A; MA, Z; LI, H-W; CONTIERI, R. (2020) ‘Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations’, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- FLORIANO, R; ZEPON, G; EDALATI, K; FONTANA, G; MOHAMMADI, A; MA, Z; LI, H-W; CONTIERI, R. (2021) ‘Hydrogen storage properties of new A3B2-type TiZrNbCrFe high-entropy alloy’, *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.181>.

- GUO, S; NG, C; LU, J; LIU, C. . (2011) ‘Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys’, *Applied Physics*.
- GUO, S. L. C.-T. (2011) ‘Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase’, *Progress in natural science: Materials International*, pp. 433–446.
- HAN, H; KIM, H-J; KIM, H; SOHN, S-D; SHIM, J-K; SUH, J-Y; SHIN, H.-J. (2020) ‘Determining the effect of added zirconium on the bond character in TiFe alloys using scanning Kelvin probe force microscopy’, *Applied Surface Science*.
- HUOT, J; MOUSSA, M; SLEIMAN, S. (2021) ‘Microstructure and Hydrogen Storage Properties of the Multiphase Ti_{0.3}V_{0.3}Mn_{0.2}Fe_{0.1}Ni_{0.1} Alloy’, *Reactions*. doi: <https://doi.org/10.3390/reactions2030018>.
- HUOT, J. (2009) ‘Handbook of Hydrogen Storage’, in.
- KRISHNA, R; TITUS, E; SALIMIAN, M; OKHAY, O; RAJENDRAN, S; RAJKUMAR, A. (2012) ‘Hydrogen Storage for Energy Application’, in *Hydrogen Storage*, p. Chapter 10.
- KUNCE, I; POLANSKI, M; BYSTRZYCKI, J. (2013) ‘Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)’, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- MOHAMMADI, A; IKEDA, Y; EDALATI, P; MITO, M; GRABOWSKI, B; Li, H-W; EDALATI, K. (2022) ‘High-Entropy Hydrides for Fast and Reversible Hydrogen Storage at Room Temperature: Binding-Energy Engineering via First-Principles Calculations and Experiments’, *Acta Materialia*.
- MONTERO, J; EK, G; LAVERSENNE, L; NASSIF, V; ZEPON, G; SAHLBERG, M; ZLOTEA, C. (2020) ‘Hydrogen storage properties of the refractory Ti-V-Zr-Nb-Ta multiprincipal element alloy’, *Journal of Alloys and Compounds*.
- NOWAK, M; JURCZYK, M. (2018) Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage.
- SENKOV; MIRACLE (2016) ‘A critical review of high entropy alloys and related concepts’, *Acta Materialia*.
- TANAKA, K; YOSHINARI, O. (2001) ‘Hydrogen–Metal Systems: Basic Properties’, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 3905–3913.
- TITUS, E; KRISHNA, R; SALIMIAN, M; OKHAY, O ; RAJENDRAN, S. R. A. (2012) ‘Hydrogen Storage for Energy Application’, in *Hydrogen Storage*, pp. 253–276.
- VARIN, R; CZUJKO T; WRONSKI, Z. (2009) Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage.

- WEBB, C.J; BROOM, D. . (2017) ‘Pitfalls in the characterisation of the hydrogen sorption properties of materials’, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- XIAN, Y; ZHENG, H; ZHAI, Q; LUO, Z. (2016) ‘A two-dimensional structure map for prediction of transition-metal Laves phases’, *Computational Materials Science*. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.023>.
- YEH, J-W; GAO, MICHAEL C.; LIAW, P K.; ZHANG, Y. (2015) *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*.
- ZLOTEA, C; SOW, M.A; EK, G; COUZINIÉ, J-P; PERRIERE, L; GUILLOT, I; BOURGON, J; MOLLER, K.T; JENSEN, T.R; AKIBA, E; SAHLBERG, M. (2018) ‘Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy’, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 667–674.
- ZUTTEL, A. (2009) 'Materials Sciences and Technology, pp. 440–458.