

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESIGN, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES  
CONTENDO Mg PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Mariana de Brito Ferraz

São Carlos-SP  
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESIGN, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES  
CONTENDO Mg PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Mariana de Brito Ferraz

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientador: Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: Instituto Serrapilheira

São Carlos-SP

2022



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, primeiramente, ao meu Deus, que é o autor e consumidor da minha fé e à minha mãe, que é meu porto seguro aqui na terra.

## VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2019).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Mariana de Brito Ferraz, realizada em 14/02/2022.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Floriano (UNICAMP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu Deus, pois Ele sonhou este sonho para mim e hoje me faz realizá-lo. Sem Ele, nada disso seria possível, eu nada seria ou poderia fazer.

Agradeço imensamente à minha mãe, Nara Ana, que foi e é meu braço direito nesta e em outras trajetórias. Agradeço por seu incansável amor e dedicação a mim.

Toda minha gratidão ao meu orientador prof. Dr. Guilherme Zepon, pela incansável dedicação, profissionalismo, capacidade, disponibilidade e companheirismo. Obrigada por ter feito toda a diferença na realização deste trabalho e por toda confiança a mim concedida. Agradeço, também, ao meu coorientador, prof. Dr. Walter José Botta, por todo suporte a nós oferecido e por ter contribuído de maneira tão valiosa para este trabalho.

Obrigada a toda minha família que, de alguma forma, me deram suporte para eu chegar a esta etapa da vida, principalmente a minha avó, meus irmãos e cunhados, Evandina Ana, Marcela Ferraz, Rodrigo Ferraz, Dayanne Queiroz e Ronis Venâncio e, aos meus sobrinhos, Anna Clara Ferraz, Alícia Ferraz, Bernardo Ferraz, Lara Ferraz e Helena Ferraz (in memória), por serem meu combustível diário e minha maior motivação.

Obrigada aos meus amigos, Talita Breia e Gustavo Nogueira, por terem sido um suporte incomparável nessa e em outras jornadas. Vocês são maravilhosos e insubstituíveis para mim, apesar de toda e qualquer distância física.

A todo o laboratório LH<sub>2</sub>M e ao LCE e, especialmente, ao Renato Strozi e Eric Oliveira, que foram fundamentais para que este trabalho pudesse ter sido realizado, sempre muito disponíveis e empenhados, meu muito obrigada.

Ao Instituto Serrapilheira (Serra-1709-17362) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O uso do hidrogênio como combustível alternativo tem sido investigado devido ao seu grande potencial para ser usado como vetor de energia. Um dos desafios para sua ampla aplicação é conseguir armazená-lo de forma segura e eficaz. Logo, hidretos metálicos vêm sendo estudados como alternativa promissora para armazenagem de hidrogênio no estado sólido. Além disso, ligas multicomponentes (MCs) estão ganhando muita atenção atualmente, pois podem aumentar a possibilidade de se conseguir materiais para esta função, devido ao seu grande campo composicional. Recentemente, foi reportado na literatura que algumas ligas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) apresentaram elevada capacidade de armazenagem. Existem muitos trabalhos dedicados ao estudo de ligas MCs compostas apenas por metais de transição, o que acaba por limitar a capacidade gravimétrica, devido à densidade. Por isso, propõe-se o uso do elemento Mg na composição dessas ligas, uma vez que possui baixa densidade e boa afinidade com o hidrogênio. O presente trabalho fez uso dos parâmetros  $\phi$ ,  $\Omega$ ,  $\delta$  (%) e VEC, como método de seleção da composição, que resultou na liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ . Esta liga foi sintetizada por elaboração mecânica de liga (EML) e moagem reativa (MR), caracterizada estruturalmente e suas propriedades de armazenagem de hidrogênio foram analisadas. A liga produzida pela EML foi composta por uma fase CCC, com uma quantidade de Mg remanescente, tendo absorvido cerca de 2,5 %p. de  $H_2$  a 375°C e 4 MPa. Já a liga produzida por MR foi composta por uma mistura de um hidreto cúbico de face centrado (CFC) e  $MgH_2$ , tendo capacidade de dessorção de 2,75 %p.  $H_2$ . Além disso, o comportamento de dessorção foi analisado, sendo observado que o  $MgH_2$  é o primeiro a dessorver e a sequência de dessorção é completa após a decomposição das fases CFC e tetragonal de corpo centrado (TCC), levando à formação da fase CCC.

**Palavras-chave:** Armazenagem de hidrogênio; Ligas multicomponentes; Ligas de Mg; Moagem de alta energia



## ABSTRACT

### DESIGN OF MG-CONTAINING LIGHTWEIGHT MULTICOMPONENT ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE

The use of hydrogen as an alternative fuel has been investigated due to its great potential to be used as an energy vector. One of the challenges for its wide application is to store it safely and efficiently. Therefore, metallic hydrides have been studied as a promising alternative for hydrogen storage in solid state. Moreover, multicomponent (MC) alloys are currently gaining attention because they can increase the possibility of obtaining materials for this application, due to their large compositional field. Recently, it was reported in the literature that some alloys with body centered cubic (BCC) structure present high storage capacity. There are many works dedicated to the study of MCs alloys composed only by transition metals, which ends up limiting the gravimetric capacity, due to the density. Therefore, the use of the element Mg in the composition of these alloys is proposed, since it has low density and good affinity with hydrogen. The present work made use of the parameters  $\phi$ ,  $\Omega$ ,  $\delta$  (%) and VEC, as a method of composition selection, which resulted in the alloy  $\text{Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ti}_{25}\text{V}_{10}\text{Zn}_{15}$ . This alloy was synthesized by mechanical alloy (MA) and reactive milling (RM), structurally characterized and its hydrogen storage properties were analyzed. The alloy produced by MA was composed of a BCC phase, with an amount of unmixed Mg, absorbing about 2.5 %p. of  $\text{H}_2$  at 375°C and 4 MPa. The alloy produced by RM was composed of a mixture of a face centered cubic (FCC) hydride and  $\text{MgH}_2$ , having a desorption capacity of 2.75 %p.  $\text{H}_2$ . Furthermore, the desorption behavior was analyzed, and it was observed that  $\text{MgH}_2$  is the first to desorb and the desorption sequence is complete after the decomposition of the FCC and body centered tetragonal (BCT) phases, leading to the formation of the BCC phase.

**Keywords:** Hydrogen storage; Multicomponent alloys; Mg alloys; High energy ball milling



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Armazenagem de hidrogênio.....	5
2.1.2 Hidretos metálicos.....	7
2.2 Ligas Multicomponentes .....	9
2.3 Ligas multicomponentes ccc para armazenagem de hidrogênio.....	10
2.4 Ligas multicomponentes ccc contendo Mg para armazenagem de hidrogênio .....	14
2.5 Design de ligas multicomponentes.....	17
3 OBJETIVOS.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1 Metodologia de design.....	29
4.2 Síntese da liga.....	31
4.3 Caracterização estrutural.....	32
4.3.1 Difração de raios X.....	32
4.3.2 Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV) .....	32
4.3.3 Microscopia Eletrônico de Transmissão (MET) .....	32
4.4 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
5.1 Design de ligas.....	35
5.2 Síntese e caracterização estrutural da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ .....	44
5.3 Propriedades de armazenagem de hidrogênio.....	49

6	CONCLUSÃO.....	59
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
	ANEXO A.....	69
	APÊNDICE A.....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Ligas multicomponentes ccc e suas capacidades máximas de absorção de hidrogênio.....	13
Tabela 2.2 - Parâmetros calculados para cada uma das ligas estudadas nas literaturas aqui citadas.....	24
Tabela 5.3 - Relação da $\Delta H_{mix}$ de elementos candidatos para compor a liga com o Mg.....	35
Tabela 5.4 - Parâmetros, valores e suas respectivas referências.....	36
Tabela 5.5 - Valores encontrados para cada parâmetro e suas respectivas fases.....	36
Tabela 5.6 - Possibilidade de organização dos sistemas possíveis candidatos.....	37
Tabela 5.7 - Sistemas possíveis candidatos.....	40
Tabela 5.8 - Sistemas possíveis candidatos.....	43
Tabela 5.9 - Liga selecionada para ser produzida.....	43
Tabela 5.10: Análise MEV-EDS da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ produzida por EML e por MR.....	45
Tabela 5.11 - Análise METV-EDS da liga produzida por EML e MR.....	49



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Consumo de eletricidade normalizada per capita e a produção humana média de 300 W em função da latitude. Um valor de 1, um país está consumindo a energia que pode ser produzida por um único homem ou mulher.....	6
Figura 2.2 - Curva Pressão-Composição-Temperatura (PCT) para absorção de hidrogênio num composto intermetálico. A solução sólida (fase $\alpha$ ), a fase hidreto (fase $\beta$ ) e a região que as duas fases coexistem são mostradas.....	8
Figura 2.3 - Relação entre o número total de composições equiatômicas e o número de elementos principais.....	10
Figura 2.4 - Relação entre os parâmetros $\Omega$ e $\delta$ para ligas MCs indicando a região com maior tendência de formar soluções sólidas.....	19
Figura 2.5 - Relação dos valores de $S_C$ versus $\phi$ para as ligas MCs monofásicas e multifásicas.....	21
Figura 2.6 - DRX da liga MC $Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$ produzida por EML.....	23
Figura 2.7 - Relação das ligas apresentadas na literatura no que se refere aos parâmetros $\Omega \times \phi$ .....	25
Figura 4.8 – Passo a passo para escolha da liga a ser sintetizada.....	29
Figura 4.9 - Relação do parâmetro $\phi$ com as composições do sistema Mg-ZnTi-AlV, em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro ao longo das diferentes composições. Os vértices com dois elementos (ZnTi e AlV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnTi, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Ti.....	31
Figura 5.10 - Relação do parâmetro $\phi$ com as composições do sistema Mg-ZnAl-TiV, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e TiV) representam estes	

elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnAl, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Al.....38

Figura 5.11 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema Mg-ZnV-TiAl, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (AlTi e ZnV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de AlTi, representa 10 %at. Al e 10 %at. Ti.....38

Figura 5.12 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema Mg-ZnTi-AlV, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnTi e AlV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnTi, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Ti.....39

Figura 5.13 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema  $Mg_{35}Ti_{25}Al_xV_yZn_z$ , em que as diferentes representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,4. Por exemplo, a composição com 100 %at. Al no diagrama representa a liga  $Mg_{35}Ti_{25}Al_{40}$ .....40

Figura 5.14 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Nb_{25}Al_xZn_yZr_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,45. Por exemplo, a composição com 100 %at. Al no diagrama representa a liga  $Mg_{30}Ti_{25}Al_{45}$ .....41

Figura 5.15 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Nb_{20}Ti_xZn_yZr_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,5. Por exemplo, a composição com 100 %at. Ti no diagrama representa a liga  $Mg_{30}Nb_{20}Ti_{50}$ .....41

Figura 5.16 - Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Ti_{20}Nb_xZr_yZn_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de

valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,5. Por exemplo, a composição com 100 %at. Zr no diagrama representa a liga $Mg_{30}Ti_{20}Zr_{50}$ .....	42
Figura 5.17 - Padrões de DRX da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ produzida por EML (curva preta) e MR (curva vermelha).....	44
Figura 5.18: Imagens obtidas por MEV da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ , em (a) liga produzida por EML e em (b) liga produzida por MR.....	45
Figura 5.19 - Imagens de MET e correspondentes padrões de difração de elétrons de área selecionadas das ligas $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ obtidas por EML e MR. (a) Imagem em campo claro, (b) imagem em campo escuro e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra EML. (d) Imagem em campo claro, (e) imagem em campo escuro e (f) padrão de difração de elétrons para a amostra MR.....	47
Figure 5.20 - Imagem de METV em campo claro da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ produzida por EML, em que o quadrado vermelho indica a área de aquisição do mapa de EDS.....	48
Figura 5.21 - Imagem de METV em campo claro da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ produzida por MR, em que o quadrado vermelho indica a área de aquisição do mapa de EDS.....	49
Figura 5.22 - Rampa de aquecimento utilizada como base para definir a pressão e temperatura a ser utilizada na obtenção da curva de cinética de absorção de hidrogênio, em que foi observado uma queda de pressão próxima a pressão e temperatura escolhidas – 375°C e 32,5 bar (3,25 MPa).....	51
Figura 5.23 - Cinética de absorção da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$ produzida por EML, em que a liga apresenta uma capacidade de absorção de hidrogênio de, aproximadamente, 2,5%p. $H_2$ .....	51
Figura 5.24 - Curvas ATG (linha preta), DSC (linha laranja) e QMS (linha azul) para a amostra (a) EML e curvas ATG (linha preta), DSC (linha laranja) e QMS (linha azul) para a amostra (b) MR.....	52

Figura 5.25 - a) Curvas de DSC e b) padrões de DRX da amostra produzida por EML submetida ao DSC, partindo da temperatura ambiente e indo até temperaturas mais elevadas, indicadas na figura.....56

Figura 5.26 - a) Curvas de DSC e b) padrões de DRX da amostra produzida por MR submetida ao DSC, partindo da temperatura ambiente e indo até temperaturas mais elevadas, indicadas na figura.....57

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>BCC</b>	Body centered cubic
<b>BSE</b>	Detector de elétrons de retroespalhamento
<b>CCC</b>	Cúbica de corpo centrado
<b>CFC</b>	Cúbica de corpo centrado
<b>DRX</b>	Difração de raio-X
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura
<b>EDS</b>	Espectro dispersivo de raio-X
<b>EM</b>	Espectroscopia em massa
<b>HEA</b>	High entropy alloy
<b>HPT</b>	Torção de alta pressão
<b>MC</b>	Multicomponente
<b>EML</b>	Elaboração mecânica de liga
<b>MAE</b>	Moagem de alta energia
<b>MEV</b>	Microscópio eletrônico de varredura
<b>MM</b>	Massa molar
<b>MR</b>	Moagem reativa
<b>SE</b>	Elétron secundário
<b>TAG</b>	Análises termogravimétricas
<b>TCC</b>	Tetragonal de corpo centrado
<b>VEC</b>	Concentração de elétrons de valência
$\overline{\Delta H_{\infty}}$	Entalpia média de solução de hidrogênio em diluição infinita
$\overline{\Delta H_f}$	Entalpia média de formação de hidreto
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta G_{mix}$	Energia livre de mistura
$\Delta H_{mix}$	Entalpia de mistura
$\Delta S_{mix}$	Entropia de mistura
$T_m$	Temperatura de fusão
$\Omega$	Parâmetro que relaciona $\Delta H_{mix}$ e $\Delta S_{mix}$
$\delta$	Parâmetro que abrange o efeito dos diferentes tamanhos atômicos
$S_c$	Entropia configuracional de mistura

$S_E$	Entropia de excesso de mistura
$H_a$	Entalpia
$\emptyset$	Parâmetro termodinâmico adimensional para design de LEA
$S_H$	Entropia complementar

## 1 INTRODUÇÃO

Há grande potencial no uso do hidrogênio como vetor de energia. Porém, sua armazenagem de forma segura e eficaz, até os dias atuais, é um grande desafio, visto que os métodos convencionais de armazenamento, como os cilindros de alta pressão, oferecem riscos consideráveis e possuem um volume significativo. Desta forma, conseguir armazenar o hidrogênio da forma mais compacta possível, aumentando, assim, sua densidade volumétrica, é um dos principais objetivos para alavancar o uso de hidrogênio como um vetor energético [1].

É sabido que ligas com estrutura do tipo CCC, dependendo da composição química, têm grande capacidade de armazenar hidrogênio através da formação de hidretos metálicos [2]. A armazenagem de hidrogênio em ligas metálicas é capaz de fornecer  $H_2$  com elevada pureza, quando comparado com a armazenagem em tanque de gás comprimido, alta capacidade de armazenamento de hidrogênio por unidade de volume e, dependendo do hidreto, em baixas pressões, aumentando a segurança do processo de armazenagem e transporte deste gás [3].

As ligas multicomponentes (MCs) exibem propriedades e microestruturas únicas e, por isso, atraíram muita atenção nos últimos tempos. Estas têm, pelo menos, 5 elementos metálicos principais e, em geral, tendem a formar fases simples, como solução sólida cúbica de face centrada (CFC) e/ou cúbica de corpo centrado (CCC). Logo, por apresentar tendência de formar fases mais simples e um grande campo composicional, o que aumenta as possibilidades de se conseguir ligas promissoras para a armazenagem de hidrogênio, ligas MCs se tornaram atraentes para o estudo de armazenamento de hidrogênio [4].

Trabalhos recentes apresentam ligas MCs compostas somente por metais de transição, tais como, por exemplo, TiVZrNbHf [5] e TiZrNbHfTa [6], o que acaba por limitar a capacidade gravimétrica destas ligas devido à sua densidade. Desta forma, propõe-se o uso do elemento Mg, que possui baixa densidade e boa afinidade com hidrogênio, para compor a liga. Além disso, nosso grupo de pesquisa já estudou ligas multicomponentes contendo Mg e estas se mostraram promissoras na armazenagem de hidrogênio. Porém, foram encontradas algumas

características, indicadas a seguir, que ainda não puderam ser totalmente explicadas, o que tem motivado a continuidade dos estudos.

No trabalho desenvolvido por Zepon et al. [7], a liga  $\text{MgZrTiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  foi sintetizada por moagem de alta energia (MAE) sob atmosfera de Ar (elaboração mecânica de liga – EML) e sob pressão de  $\text{H}_2$  (por moagem reativa - MR). Analisou-se seu comportamento de armazenagem de hidrogênio fazendo uso de análises térmicas e difração de raios-X (DRX). A liga sintetizada sob atmosfera de Ar cristalizou-se com estrutura CCC e, ao absorver hidrogênio, sofreu alteração para CFC. Na ocorrência da dessorção, a estrutura inicial é retomada, dessorvendo uma capacidade de 1,2 %p.  $\text{H}_2$ . Quando sintetizada sob atmosfera de hidrogênio, pôde-se observar a hidrogenação completa da liga, apresentando estrutura CFC, ou seja, houve absorção de hidrogênio na síntese.

Marques et al. [8] inicialmente estudaram a liga multicomponente  $\text{MgTiNbCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  e, após análises, notaram que os elementos Cr e Mn têm baixa solubilidade na liga em questão e, conseqüentemente, não contribuíam para o comportamento de armazenagem de hidrogênio. Desta forma, foi proposto um novo sistema  $\text{MgTiNbNi}$ , resultando na liga  $\text{Mg}_{0.68}\text{TiNbNi}_{0.55}$ . Ambas as ligas foram produzidas por MR e EML, tendo sido observado que as diferentes composições apresentaram estrutura CCC, quando sintetizadas por EML e, quando sintetizadas por MR, apresentaram estrutura CFC. A liga  $\text{MgTiNbCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ , sintetizada por MR, apresentou um total de hidrogênio dessorvido de 1,6%p.  $\text{H}_2$  (medido por análises térmicas), com transição da fase de CFC para CCC. Para a liga  $\text{Mg}_{0.68}\text{TiNbNi}_{0.55}$ , quando sintetizada por EML, também absorveu cerca de 1,6%p.  $\text{H}_2$  ( $\text{H}/\text{M}=0,8$ ), porém, não foi observada a transição inversa de CFC para CCC e, após análises das propriedades de armazenagem de hidrogênio e da caracterização estrutural, foi reportado que esta apresenta menos complexidade em sua microestrutura, quando comparada à outra liga estudada.

Assim como no trabalho de Marques et al. [8], a síntese das ligas estudadas no trabalho desenvolvido por Strozi et al. [9], foi realizada por MAE com atmosfera de Ar e sob pressão de  $\text{H}_2$  – EML e MR, respectivamente. Foi reportada a liga

composta por cinco elementos MgVAICrNi. Apesar da liga sintetizada sob atmosfera de Ar ter apresentado solução sólida monofásica com estrutura CCC, sua capacidade de armazenagem de hidrogênio ficou próximo de 0,3%p. H<sub>2</sub> e, quando produzida por atmosfera de hidrogênio, não houve absorção de hidrogênio. Desta forma, os autores propuseram novos sistemas para serem estudados e sintetizaram as ligas Mg<sub>28</sub>V<sub>28</sub>Al<sub>19</sub>Cr<sub>19</sub>Ni<sub>6</sub> e Mg<sub>26</sub>V<sub>31</sub>Al<sub>31</sub>Cr<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub> por MR. Estas apresentaram estrutura cristalina CCC e fases secundárias e, assim como a primeira liga, baixa capacidade de armazenagem de hidrogênio. Os autores, ao consultar a literatura, notaram que as ligas multicomponentes com estrutura CCC que absorveram quantidades consideráveis de hidrogênio apresentavam entalpia média de solução de hidrogênio ( $\overline{\Delta H_{\infty}}$ ) negativa e entalpia média de formação de hidreto ( $\overline{\Delta H_f}$ ) muito negativa. Por isso, concluíram que a baixa afinidade das ligas sintetizadas com o hidrogênio é devido à  $\overline{\Delta H_{\infty}}$ , que é positiva para a maioria dos elementos que compõe o sistema, sendo apenas negativo para V, o que resultou em uma  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  positiva para as ligas. E ainda, concluíram que  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f}$  são importantes parâmetros a serem levados em consideração na análise de ligas MCs contendo Mg, para aplicações de armazenagem de hidrogênio, o que levou a uma atenção maior para esses parâmetros no presente trabalho.

Em outro trabalho, Strozi et al. [10] apresentam um novo método para o projeto de ligas MCs contendo Mg com propriedades atraentes de armazenamento de hidrogênio, baseado nos seguintes parâmetros calculados: (i) Parâmetro termodinâmico adimensional ( $\emptyset$ ) para previsão de ligas monofásicas; (ii) Concentração de elétrons de valência (VEC) para previsão de estruturas; (iii)  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f}$  para a previsão da afinidade da liga com o hidrogênio. O método foi testado no sistema Mg-Al-Ti-Mn-Nb e a liga Mg<sub>12</sub>Al<sub>11</sub>Ti<sub>33</sub>Mn<sub>11</sub>Nb<sub>33</sub> foi selecionada e produzida por EML. Através da caracterização estrutural foi possível observar que a liga é monofásica, com estrutura CCC e apresenta uma capacidade de absorção de, aproximadamente, 1,7%p. H<sub>2</sub>. Uma observação interessante neste trabalho é que, apesar da liga produzida ter apresentado uma capacidade, em termos de razão de átomos de hidrogênio por átomos de metais, de H/M = 1, a sua capacidade

gravimétrica é comparável à uma liga refratária CCC com  $H/M = 2$ . Os autores indicam que o método de design proposto pode ser utilizado para diferentes sistemas de ligas MCs, a fim de filtrar o seu campo composicional infinito e sugerem ainda que a definição do critério de design para ligas MCs contendo Mg com maior capacidade de armazenamento de hidrogênio pode ser alcançado com  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f} > -40$  kJ/mol H.

Além disso, o trabalho desenvolvido por Montero et al. [11] estudou a adição de 10 %at. de Mg no sistema Ti-V-Zr-Nb, que era composta apenas por elementos refratários. Os autores notaram que a liga, agora contendo um elemento leve (Mg), apresentou melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, em que a liga  $Ti_{0.325}V_{0.275}Zr_{0.125}Nb_{0.275}$  apresentou capacidade de absorção de, aproximadamente, 2%p. H, enquanto a liga contendo Mg ( $Mg_{0.10}Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25}$ ), teve uma capacidade de absorção de 2,5%p. H. Por se mostrar um caminho promissor, novos estudos relacionados às propriedades de armazenagem de hidrogênio em ligas multicomponentes contendo Mg se fazem necessárias. Desta forma, o presente trabalho teve o foco em conseguir uma liga MC leve contendo Mg, com estrutura monofásica CCC. Para isso, fez-se uso de um método de seleção de composição das ligas MCs, que resultou na liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ , sendo esta sintetizada, caracterizada estruturalmente e analisadas suas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Armazenagem de hidrogênio**

É sabido que a energia tem um lugar importantíssimo nas atividades econômicas e na vida de nós, seres humanos. Por variadas razões, uma das questões mais importantes no mundo de hoje é a energia e há previsão de que o consumo de energia duplique, a fim de acompanhar o crescimento dos países em desenvolvimento. Portanto, é fundamental conseguir acessar grandes quantidades de energia [12].

Na Figura 2.1, está mostrado a desigualdade no consumo de energia, sendo esta consumida apenas por uma fração pequena da população mundial. Para ser alcançada igualdade no consumo, fontes renováveis são necessárias, estando disponíveis em todo o planeta. O uso de fontes renováveis acarreta uma baixa na emissão de gases, que reflete na diminuição do efeito estufa, tendo reflexo socioeconômico positivo, além de possibilitar a criação de empregos, que por ser um novo seguimento, certamente, necessitará de mãos de obra. Estes benefícios podem ser alcançados através do uso de hidrogênio como transportador de energia alternativa, sendo uma opção viável [13].

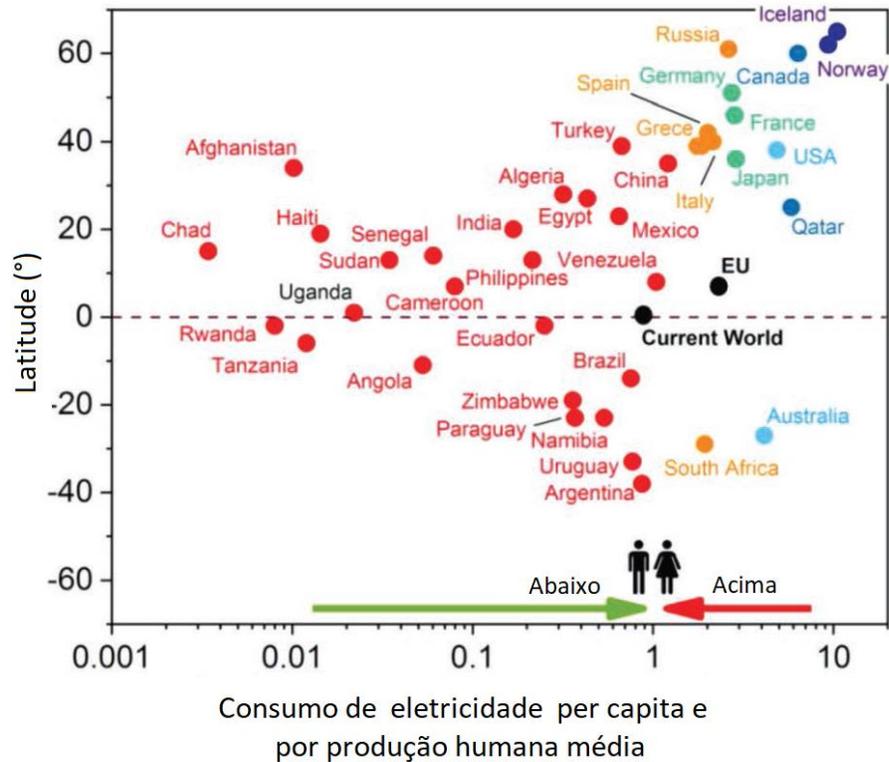


Figura 2.1 – Consumo de eletricidade normalizada per capita e a produção humana média de 300 W em função da latitude. Um valor de 1, um país está consumindo a energia que pode ser produzida por um único homem ou mulher. (Adaptada de [14]).

Esta alternativa mostra-se viável, pois, o hidrogênio encontra-se abundante na forma de água, que pode ser obtido por técnicas de eletrólises já disponíveis atualmente. Através de células à combustível, o hidrogênio pode ser usado para gerar energia elétrica, ou através de motores à combustão para gerar energia térmica. Porém, um problema encontrado é quanto à armazenagem do  $H_2$  [14]. Segundo Züttel [1], 1 kg de gás, a temperatura ambiente, ocupa  $11 m^3$  de volume e o objetivo é conseguir alcançar uma maior densidade volumétrica, ou seja, ser capaz de armazenar o hidrogênio da forma mais compacta possível, o que resultaria em redução deste volume de gás.

De maneira geral, existem seis métodos de armazenagem reversível, com altos valores de densidade volumétrica e gravimétrica, são eles: Cilindros de gás de alta pressão; Hidrogênio líquido em tanques criogênicos; Hidrogênio adsorvido em materiais com elevada área superficial; Armazenamento por meio de reações químicas; hidretos complexos; e hidretos metálicos [1]. Sendo os hidretos metálicos o escopo deste trabalho.

### **2.1.1 Hidretos metálicos**

Neste método de armazenagem, o hidrogênio interage com ligas metálicas, podendo formar hidretos, tendo estruturas cristalinas com os átomos de hidrogênio ocupando sítios intersticiais. Nessas estruturas, os átomos de hidrogênio podem se encaixar nos sítios octaédricos, tetraédricos ou uma combinação dos dois. Utiliza-se o controle da pressão e temperatura para absorver e liberar hidrogênio destes materiais. Desta forma, ao se aplicar uma pressão de hidrogênio acima da pressão de equilíbrio, pressão na qual a fase solução sólida (com baixo teor de hidrogênio) e a fase hidreto (com elevado teor de hidrogênio) coexistem em equilíbrio termodinâmico, os metais são carregados de hidrogênio (vide Figura 2.2). Para cada temperatura, há uma determinada pressão de equilíbrio e, de forma análoga, ao submeter o material a uma pressão abaixo da pressão de equilíbrio, hidrogênio é liberado. Na absorção de hidrogênio, há liberação de calor, sendo uma reação exotérmica. Por esse motivo, a pressão de equilíbrio da fase hidreto dificilmente permanece em um valor constante [14].

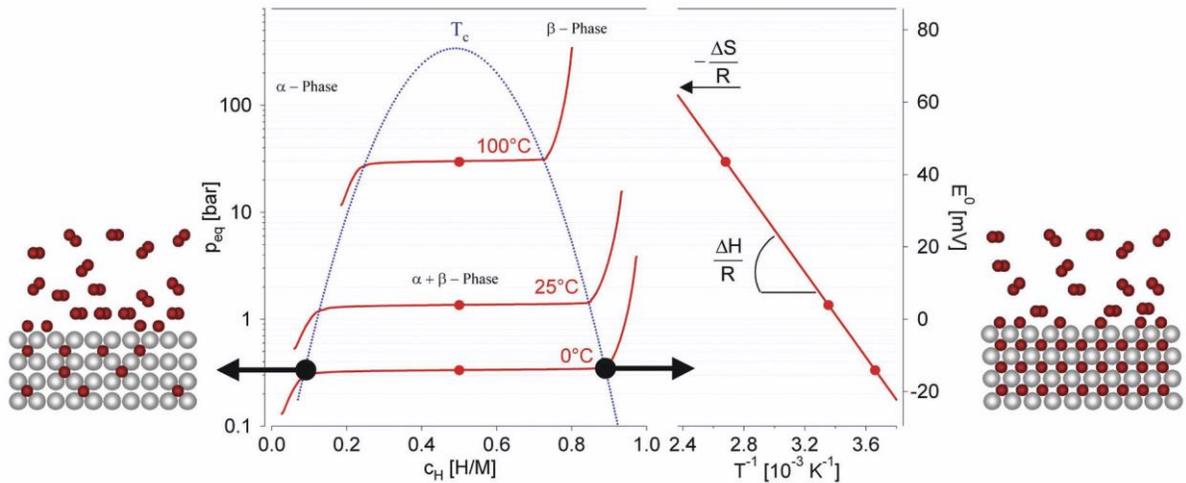


Figura 2.2 – Curva Pressão-Composição-Temperatura (PCT) para absorção de hidrogênio num composto intermetálico. A solução sólida (fase  $\alpha$ ), a fase hidreto (fase  $\beta$ ) e a região que as duas fases coexistem são mostradas [1].

A fim de conseguir solucionar a variação da pressão de equilíbrio, pode-se aquecer o hidreto para que a pressão de equilíbrio seja aumentada ou fornecer uma pressão bem menor que a pressão de equilíbrio, para se conseguir manter o fluxo de hidrogênio constante e compensar o calor consumido na liberação de hidrogênio do hidreto. E, na absorção do hidrogênio, calor deve ser removido do material, para ser possível que ocorra uma rápida absorção de hidrogênio, compensando o calor gerado pela reação exotérmica. Essas alternativas são relativamente simples, quando se trata de pequenas amostras, mas toma outra proporção ao se tratar de sistemas de grande escala, sendo o gerenciamento de calor uma tarefa difícil. Pode até ser necessário adicionar um novo sistema acoplado ao tanque de armazenagem do hidreto, o que influencia no design e, até mesmo, na capacidade de armazenamento de hidrogênio. Porém, apesar dos desafios, o controle da pressão e temperatura para absorver e adsorver hidrogênio, é dominante [14].

### 2.1.2 Ligas Multicomponentes

Ligas convencionais são baseadas em um elemento principal, de maneira geral, como por exemplo, ligas a base de Al, a base de Ti, a base de Fe, etc. Adicionam-se outros variados elementos, em pequenas quantidades, ao principal para, assim, melhorar suas propriedades, dando origem a uma família de ligas com base neste elemento principal. Há uma limitação quanto ao número de elementos disponíveis na tabela periódica, o que faz com que sejam limitadas as famílias que podem ser desenvolvidas. Nos últimos anos, ligas contendo vários elementos principais começaram a ser amplamente pesquisadas e foram nomeadas, inicialmente, de ligas de alta entropia (LAE) e agora são mais comumente chamadas ligas multicomponentes (MCs) [15,16]. Estas ligas MCs são definidas como tendo os principais elementos que a compõe com concentração variando de 5 a 35%at [17].

O grande interesse em ligas MCs, se deve ao grande campo composicional existente e inexplorado para esta classe de ligas, permitindo o design ou descoberta de novas composições de ligas com propriedades superiores a ligas convencionais. A Figura 2.3 mostra o aumento exponencial de ligas possíveis quando se aumenta o número de componentes principais, considerando apenas ligas equiatômicas. Se considerarmos ligas não-equiatômicas, este número rapidamente tende ao infinito com o aumento do número de elementos principais. No caso de ligas para armazenagem de hidrogênio, ligas multicomponentes abrem caminho para o projeto de ligas com propriedades otimizadas para cada aplicação específica.

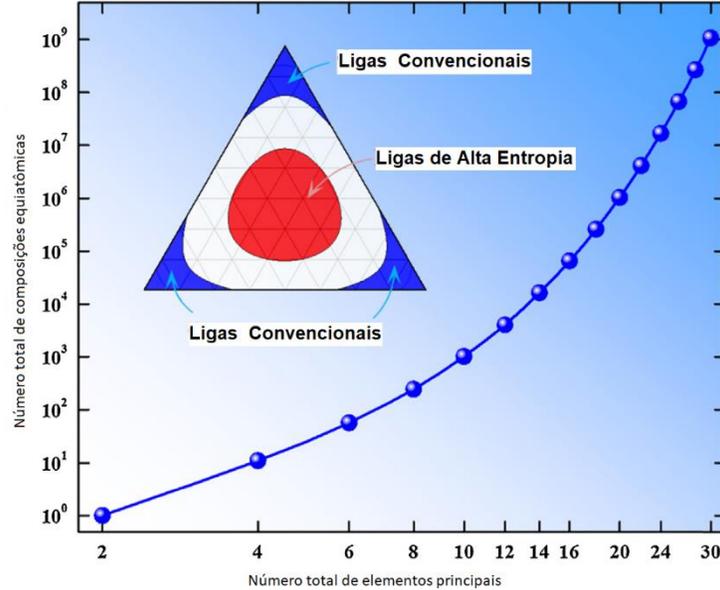


Figura 2.3 – Relação entre o número total de composições equiatômicas e o número de elementos principais (Adaptado de [18]).

### 2.3 Ligas multicomponentes CCC para armazenagem de hidrogênio

O trabalho que tem por título “Superior hydrogen storage in high entropy alloys” estudou a liga TiVZrNbHf, em relação a sua capacidade de absorção de hidrogênio. A liga equiatômica foi sintetizada por fusão a arco, sendo fundida por cinco vezes, para uma melhor homogeneização química da liga. A composição química e a estrutura foram avaliadas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), equipado com um detector de elétron secundário (SE), um detector de elétrons de retroespalhamento (BSE) e um espectrômetro de raios X dispersivo de energia (EDS). O hidreto foi formado submetendo a liga em pó a 20 bar de H<sub>2</sub>, com uma temperatura de 400°C e com duração de 48h. Por meio da difração de raios X (DRX) foi possível identificar que TiVZrNbHf cristaliza com uma estrutura simples do tipo CCC e, nas medições gravimétricas, identificou-se que a amostra absorve hidrogênio facilmente a 200°C. Além disso, constatou-se que a razão H/M é de 2,5, através de medições gravimétricas antes e depois da absorção de hidrogênio. As medidas de DRX das amostras após a dessorção, mostraram que a absorção/dessorção de hidrogênio é reversível e, ainda, que a estrutura CCC da

amostra sintetizada foi recuperada quando aquecida em vácuo, sendo utilizada uma rampa de aquecimento constante de 5 °C/min. Por fim, sugeriu-se que a elevada capacidade da liga de armazenar hidrogênio é devido à tensão de rede da liga, que favorece a absorção em sítios octaédricos e tetraédricos [5]. Porém, um trabalho posterior [18] conclui que a deformação da rede não tem influência na capacidade da liga de absorver hidrogênio.

Foram investigadas diversas ligas multicomponentes que contém Ti, V, Zr, Nb e Ta, no trabalho desenvolvido por Nygard et al. [19]. As ligas  $TiVZr_zNbTa_{1-z}$  com  $z = \{0; 0:15; 0:50; 0:74\}$  e  $TiVZr_{1+z}Nb$  com  $z = \{0; 0:20; 0:50; 0:75; 1:0\}$  foram analisadas por meio do DRX, microscópio eletrônico de varredura (MEV), análises termogravimétricas (ATG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medições no aparato Sieverts. As ligas, sintetizadas por fusão a arco, formaram estrutura monofásica CCC e, ao serem hidrogenadas, absorveram hidrogênio, com estrutura CFC e H/M próximo de 2. Os autores relataram não haver relação da capacidade de armazenagem com a com a distorção da rede cristalina causada pelos diferentes átomos.

Karlsson et al. [6] estudou a mesma liga que Sahlberg et al. [5] a fim de analisar os mecanismos e cinética da formação de hidreto. A liga multicomponente  $TiVZrNbHf$  foi sintetizada por meio de forno a arco, formando uma estrutura monofásica CCC e, ao ser hidrogenada, sofreu transformação para tetragonal de corpo centrado (TCC) com H/M = 1,9, no qual, segundo os autores, o hidrogênio ocupa sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos na rede cristalina.

A liga  $TiZrNbHfTa$  foi estudada no trabalho de Zlotea et al. [20], sendo sintetizada através da fusão a arco e por EML. Foi realizada uma modificação na composição equimolar desta liga, em relação à trabalhos anteriores, sendo substituído o V por Ta e, com isso, analisou-se o efeito desta mudança na estrutura cristalina, na distorção da rede medida através do parâmetro  $\delta$  e nas propriedades de armazenagem de hidrogênio. A liga multicomponente cristaliza com estrutura monofásica CCC e, ao absorver hidrogênio, exibe uma única transição de CCC para um monohidreto (H/M = 1) com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Em

pressões mais elevadas, a estrutura TCC transforma-se em um dihidreto ( $H/M = 2$ ) com estrutura CFC.

O trabalho de Montero et al. [21] reportou o estudo de ligas multicomponentes em relação à otimização da síntese, aspecto físico-químico e propriedades de absorção de hidrogênio. A liga  $Ti_{0.325}V_{0.275}Zr_{0.125}Nb_{0.275}$  foi preparada por dois métodos: fusão a arco e moagem de alta energia sob atmosfera de Ar e sob atmosfera de  $H_2$ , apresentando uma estrutura CCC. Quando analisadas e comparadas, a liga produzida por moagem reativa apresentou melhores propriedades de absorção de hidrogênio, com capacidade de absorção em torno de 2%p.  $H_2$ . Com isso, foi possível ter uma certificação de que ligas multicomponentes podem ser sintetizadas por moagem reativa, sendo já originados hidretos. Em outro trabalho, Montero et al. [22] sintetizaram por meio da técnica fusão a arco a liga  $Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25}Ta_{0.10}$ , a fim de se estudar suas propriedades físico-químicas, além de suas propriedades de absorção de hidrogênio. Esta liga multicomponente cristalizou-se com uma estrutura monofásica CCC e, ainda, apresentou uma absorção/dessorção reversível com capacidade de absorção de 2,5%p.  $H_2$  ( $H/M = 2$ ), com estrutura TCC/CFC, com o hidrogênio ocupando sítios intersticiais tetraédricos. Relatou-se que a absorção pode acontecer em temperatura ambiente e, após os 10 primeiros ciclos, a capacidade cai para cerca de 2,2%p., mantendo-se assim pelos próximos 10 ciclos. Os autores realizaram uma comparação entre este e outro artigo de autoria de Montero et al. [21], em que a liga era composta apenas por quatro elementos, Ti-V-Zr-Nb, e concluiu-se que a adição de 10 %at. de Ta levou ao aumento da capacidade de absorção/dessorção de hidrogênio e a uma melhora na estabilidade cíclica de absorção/dessorção.

Dewangan et al. [23] sintetizou a liga AlCrFeMnNiW por meio da técnica de moagem de alta energia, sendo utilizado o MEV para analisar sua estrutura com e sem hidrogênio e, para hidrogenação, fez-se uso do Aparato do tipo Sievert. A liga MC apresentou, quando submetida à pressão atmosférica e temperatura ambiente, capacidade de absorção de, aproximadamente, 0,616%p.  $H_2$ . Ao analisar o DRX da liga, os autores observaram que havia a presença de uma fase principal, com

estrutura CCC e, uma menor quantidade de uma fase secundária, cuja estrutura é CFC.

Hu et al. [24] desenvolveram um estudo utilizando o método *ab initio* de Teoria do Funcional Densidade (do inglês, DFT) para investigar o comportamento de absorção de hidrogênio da liga MC TiZrHfMoNb. É relatado que, quando há pequena quantidade de hidrogênio, os átomos de hidrogênio ocupam preferencialmente os sítios intersticiais octaédricos da fase CCC. As simulações de DFT preveem que ocorre uma transformação da fase CCC para CFC quando a liga MC absorve 1,08%p. H<sub>2</sub> e os sítios intersticiais tetraédricos se tornam mais favoráveis para serem ocupados pelo hidrogênio.

A liga MC Al<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.30</sub>V<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.10</sub>Nb<sub>0.25</sub> foi estudada por Montero et al. [25], no qual avaliou-se o efeito da adição de 10% de alumínio nas propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga quaternária reportada anteriormente pelos mesmos autores [21]. Após a síntese, a liga apresentou uma solução sólida CCC e, ao ser hidrogenada, sofreu transformação para a estrutura TCC. A liga MC mostrou uma rápida cinética de absorção à temperatura ambiente, tendo atingido sua máxima capacidade de 2,6%p. H<sub>2</sub> (H/M = 1,6), em apenas 10 minutos. Quando comparadas, notou-se que as principais diferenças entre a liga quaternária e a quinária foram referentes às propriedades de dessorção e propriedades de ciclagem do material. Em relação à temperatura de dessorção, houve redução de 100 °C para a liga quinária, além desta liga se mostrar mais estável ciclicamente e com maior capacidade reversível de hidrogênio. Segue, abaixo, a Tabela 2.1, que mostra a relação das ligas citadas acima e suas respectivas capacidades máximas de absorção de hidrogênio. Como pôde ser notado na Tabela 2.1, embora as ligas MCs tenham apresentado capacidade de absorver hidrogênio, muitas vezes até com H/M = 2, devido aos elementos que as compõe serem pesados, as capacidades gravimétricas são relativamente baixas. Por isso, o estudo de ligas multicomponentes contendo elementos leves, como o Mg, é interessante e será apresentado na próxima seção.

Tabela 2.1 – Ligas multicomponentes ccc e suas capacidades máximas de absorção de hidrogênio.

Ligas MCs	Cap. Máx. Absorção (H/M)	Cap. Máx. Absorção (%p. H)	Referência
TiVZrNbHf	2,5	2,7	[5]
TiZrNbHfTa	2,0	1,7	[20]
Ti <sub>0.325</sub> V <sub>0.275</sub> Zr <sub>0.125</sub> Nb <sub>0.275</sub>	-	2,0	[21]
Ti <sub>0.30</sub> V <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.10</sub> Nb <sub>0.25</sub> Ta <sub>0.10</sub>	2,0	2,5	[22]
AlCrFeMnNiW	-	0,6	[23]
TiZrHfMoNb	2,0	1,9	[24]
Al <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.30</sub> V <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.10</sub> Nb <sub>0.25</sub>	1,6	2,6	[25]

#### 2.4 Ligas multicomponentes CCC contendo Mg para armazenagem de hidrogênio

O artigo desenvolvido por Zepon et al. [26] analisa o comportamento da armazenagem de hidrogênio por meio de análises térmicas e DRX. A liga MC MgZrTiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> foi sintetizada por MAE, sob atmosfera de Ar (elaboração mecânica de liga - EML) e sob pressão de H<sub>2</sub> (moagem reativa - MR). A liga sintetizada sob atmosfera de Ar cristalizou com estrutura CCC e, ao absorver hidrogênio, sofre alteração para CFC. Na ocorrência da dessorção através do aquecimento da amostra, a estrutura inicial é retomada e a liga apresenta capacidade de absorver 1,2%p. H<sub>2</sub>. Quando sintetizada por MR, já é ocorre a formação da fase hidreto CFC diretamente na síntese.

Marques et al. [8] inicialmente estudaram a liga multicomponente MgTiNbCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> e, após análises, notaram que os elementos Cr e Mn têm baixa solubilidade na liga em questão e, conseqüentemente, não contribuíam para o comportamento de armazenagem de hidrogênio. Desta forma, foi proposto um novo sistema MgTiNbNi, resultando na liga Mg<sub>0.68</sub>TiNbNi<sub>0.55</sub>. Ambas as ligas foram produzidas por MR e EML, tendo sido observado que as diferentes composições apresentaram estrutura CCC, quando sintetizadas por EML e, quando sintetizadas por MR, apresentaram estrutura CFC. A liga MgTiNbCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>, sintetizada por

MR, apresentou um total de hidrogênio desorvido de 1,6%p. H<sub>2</sub> (medido por análises térmicas), com transição da fase CFC para CCC. Para a liga Mg<sub>0.68</sub>TiNbNi<sub>0.55</sub>, quando sintetizada por EML, absorveu hidrogênio (H/M=0,8), porém, não foi observada a transição inversa de CFC para CCC e, após análises das propriedades de armazenagem de hidrogênio e da caracterização estrutural, foi reportado que esta apresenta menos complexidade em sua microestrutura, quando comparada à outra liga estudada.

Assim como no trabalho de Marques et al. [8], a síntese das ligas estudadas no trabalho desenvolvido por Strozi et al. [9], foi realizada por MR. Foi estudada a liga MC MgVAlCrNi e foi observado que quando produzida por MR, formava uma solução sólida CCC. Porém, sua capacidade de armazenagem de hidrogênio ficou próximo de 0,3%p. H<sub>2</sub> e, sem a formação de uma fase hidreto. Desta forma, os autores propuseram novas ligas e sintetizaram as ligas MCs Mg<sub>28</sub>V<sub>28</sub>Al<sub>19</sub>Cr<sub>19</sub>Ni<sub>6</sub> e Mg<sub>26</sub>V<sub>31</sub>Al<sub>31</sub>Cr<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>, sob atmosfera de H<sub>2</sub>. Estas apresentaram estrutura cristalina CCC e fases secundárias e, assim como a primeira liga, baixa capacidade de armazenagem de hidrogênio. Os autores, ao consultar a literatura, notaram que as ligas multicomponentes com estrutura CCC que absorveram quantidades consideráveis de hidrogênio, apresentavam entalpia média de solução de hidrogênio ( $\overline{\Delta H_{\infty}}$ ) negativa e entalpia média de formação de hidreto ( $\overline{\Delta H_f}$ ) muito negativa. Por isso, concluíram que a baixa afinidade das ligas sintetizadas com o hidrogênio é devido à  $\overline{\Delta H_{\infty}}$ , que é positiva para a maioria dos elementos que compõe o sistema, sendo apenas negativo para V, o que resultou em uma  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  positiva para as ligas. E ainda, concluíram que  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f}$  são importantes parâmetros a serem levados em consideração na análise de ligas MCs contendo Mg, para aplicações de armazenagem de hidrogênio, o que levou a uma atenção maior para esses parâmetros no presente trabalho.

As ligas multicomponentes MgVCr e MgTiVCrFe foram sintetizadas no trabalho de Marco et al. [3], no qual estudou-se as propriedades de armazenagem de hidrogênio. Estas foram produzidas por moagem reativa e, posteriormente, realizou-se torção de alta pressão (HPT), a fim de se melhorar a ativação do

hidrogênio. Após análises por meio de DRX, concluiu-se que a liga MgVCr exibe a presença de uma fase solução sólida CCC e, a liga MgTiVCrFe, apresenta elevado grau de amorfização. Além disso, ambas as ligas apresentaram microestruturas muito refinadas, com tamanho cristalino na escala nanométrica. Em relação às propriedades de armazenagem de hidrogênio, MgVCr apresentou rápida cinética de absorção, tendo 0,9%p. H<sub>2</sub> como capacidade máxima reversível, a 350°C. Já MgTiVCrFe, mostrou-se com baixa afinidade com o hidrogênio e, ainda, o processamento de HPT melhorou as capacidades de absorção de hidrogênio.

O trabalho desenvolvido por Strozi et al. [10] apresenta um novo método para o design de ligas multicomponente contendo Mg para armazenagem de hidrogênio (o método será descrito em detalhes na seção seguinte) O método foi testado no sistema Mg-Al-Ti-Mn-Nb e a liga Mg<sub>12</sub>Al<sub>11</sub>Ti<sub>33</sub>Mn<sub>11</sub>Nb<sub>33</sub> foi selecionada e produzida por EML. Através da caracterização estrutural foi possível observar que a liga é monofásica, com estrutura CCC e apresenta uma capacidade de absorção de, aproximadamente, 1,7 %p. H<sub>2</sub>. Uma observação interessante neste trabalho é que, apesar da liga produzida ter H/M = 1, a sua capacidade gravimétrica é comparável à uma liga refratária CCC com H/M = 2.

O trabalho desenvolvido por Montero et al. [21] estudou a adição do elemento Mg à liga que, primeiramente, era composta apenas por elementos refratários, Ti-V-Zr-Nb, chegando na liga Mg<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.30</sub>V<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.10</sub>Nb<sub>0.25</sub>. Foi reportado pelos autores que as duas ligas apresentaram transformação de fase durante a absorção (CCC para CFC) e a liga, agora contendo um elemento leve (Mg), apresentou melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio e melhor estabilidade cíclica, quando comparada à liga quaternária. Além disso, a liga Ti<sub>0.325</sub>V<sub>0.275</sub>Zr<sub>0.125</sub>Nb<sub>0.275</sub> apresentou capacidade de absorção de, aproximadamente, 2%p. H, enquanto a liga Mg<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.30</sub>V<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.10</sub>Nb<sub>0.25</sub>, teve uma capacidade de 2,4%p. H.

## 2.5 Design de ligas multicomponentes

Tem-se grande interesse em se conseguir prever quais fases serão formadas em ligas MC, antes mesmo da realização dos experimentos. Yang e Zhang [4]

propuseram que com pequenas diferenças de tamanho atômico e com valores de entalpia absoluta de mistura próximos de zero, a formação de solução sólida seria facilitada para as ligas MCs. Para prever a formação de solução sólida em ligas MCs foi considerada a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Porém é difícil calcular  $\Delta G$  com precisão em uma determinada composição e temperatura para as ligas de alta entropia, por isso, foi proposto por Takeuchi e Inoue [27] que  $\Delta G$  é proporcional à energia livre de mistura ( $\Delta G_{mix}$ ) da fase líquida, tendo:  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$  [4].

Para simplificação do cálculo de  $\Delta G_{mix}$  para ligas MCs entalpia de mistura pode ser determinada por:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (2.1)$$

Em que  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{ij}$  é o parâmetro de interação regular da solução entre o i-ésimo e j-ésimo elemento,  $c_i$  e  $c_j$  são a porcentagem atômica do i-ésimo e j-ésimo componente e  $\Delta H_{mix}^{ij}$  é a entalpia de mistura das ligas líquidas binárias. De acordo com Boltzmann, a entropia da mistura de uma solução regular de elemento n é a seguinte [4]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (2.2)$$

Em que  $c_i$  é a porcentagem molar de componente,  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ , e R é 8,314 J/Kmol (constante dos gases). Ligas com múltiplos componentes de proporção atômica igual/quase igual, tem entropia de mistura muito maior se comparada às ligas convencionais, pois na relação de ligas equiatômicas, a entropia da mistura é máxima [4].

A partir das análises realizadas, pode-se dizer que um fator importante para a formação de solução sólida, é a comparação entre  $\Delta H_{mix}$  e  $T\Delta S_{mix}$ , em que  $T\Delta S_{mix}$  pode ser comparado em altas temperaturas, mesmo que  $\Delta H_{mix}$  seja absolutamente maior. Com isso, o efeito da alta entropia de mistura pode equilibrar o efeito da

entalpia de mistura, na formação de solução sólida, a uma determinada temperatura. Acima desta temperatura, o efeito da alta entropia de mistura supera o efeito da alta entalpia de mistura, tornando-se o principal fator que afeta a formação de solução sólida [4].

A formação da fase ocorre próximo a temperatura de fusão da liga ( $T_m$ ), por isso,  $T_m$  é adotado para o termo de entropia  $T\Delta S_{mix}$  e o parâmetro  $\Omega$  é usado para prever a formação da fase solução sólida para ligas de alta entropia e é definido por [4]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} \quad (2.3)$$

A temperatura de fusão da liga n-componentes,  $T_m$ , é calculada por meio da regra da mistura:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (2.4)$$

Em que  $(T_m)_i$  é o ponto de fusão i-ésimo componente da liga.

Desta forma,  $\Omega = 1$  foi proposto por Yang e Zhang [4] como um valor crítico para formar a solução sólida. Se  $\Omega > 1$ , a contribuição de  $T\Delta S_{mix}$  excederá a do  $\Delta H_{mix}$  favorecendo a formação de estruturas monofásicas com soluções sólidas; se  $\Omega \leq 1$ ,  $\Delta H_{mix}$  é a parte predominante da energia livre, com isso, microestruturas com compostos intermetálicos ou microestruturas com misturas de fases são mais prováveis de serem formadas. Assim, o valor de  $\Omega$  poderia ser usado para estimar a capacidade de formação de solução sólida. Com o objetivo de descrever o efeito abrangente dos diferentes tamanhos atômicos na liga de múltiplos componentes, o parâmetro  $\delta$  é expresso:

$$\delta = 100\% \times \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2.5)$$



mencionado em trabalhos anteriores. A fim de formular o problema, foi feita uma adaptação da teoria de Manssori et al. [29], em que a entropia configuracional total da mistura é definida como  $\Delta S_{mix} = S_C + S_E$ , sendo  $S_C$  a entropia configuracional de mistura para uma solução ideal e  $S_E$  a entropia excessiva de mistura, que é função do empacotamento atômico na estrutura cristalina e do tamanho atômico dos componentes da liga. As equações para cálculo de  $S_E$ , de acordo com a teoria de Manssori, estão apresentadas no Apêndice I.

Assim como Yang e Zhang [4], Ye et al. [28] parte da energia livre de Gibbs mistura para uma solução sólida, isto é,  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + T\Delta S_{mix}$ . Segundo Ye et al. para que o efeito entrópico domine o no controle da estabilidade da fase e, portanto, se forme uma solução sólida monofásica, é necessário que a seguinte condição seja atingida:  $\|TS_C\| \gg \|\Delta H_{mix}\|$ , a uma dada temperatura  $T$ . Com isso, o critério para domínio entrópico pode ser formulado como:

$$\frac{\|S_E\|}{S_C} \ll 1 - \frac{\|\Delta H_{mix}\|}{TS_C} \quad (2.6)$$

Com base nas análises realizadas por Ye et al. [28] foi proposto um parâmetro termodinâmico adimensional para o design de ligas de alta entropia, que pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\emptyset = \frac{S_C - S_H}{\|S_E\|} \quad (2.8)$$

Em que  $S_H = \frac{\|\Delta H_{mix}\|}{T_m}$  é definido como a entropia complementar derivada da entalpia.

Com as análises (vide Figura 2.5), notou-se que as ligas MC pode ser uma solução sólida monofásica ou estruturas multifásicas pelo mesmo valor de  $S_C$ , porém,  $\emptyset$  tem um valor crítico de, aproximadamente, 20, ou seja,  $\emptyset_c$ , que separa as ligas que formam solução sólida monofásica das ligas com estrutura multifásica. Logo, uma liga tende a exibir uma estrutura multifásica quando  $\emptyset < \emptyset_c$  e uma

solução monofásica quando  $\phi > \phi_c$ . Esses comportamentos concordam muito bem com a abordagem termodinâmica.

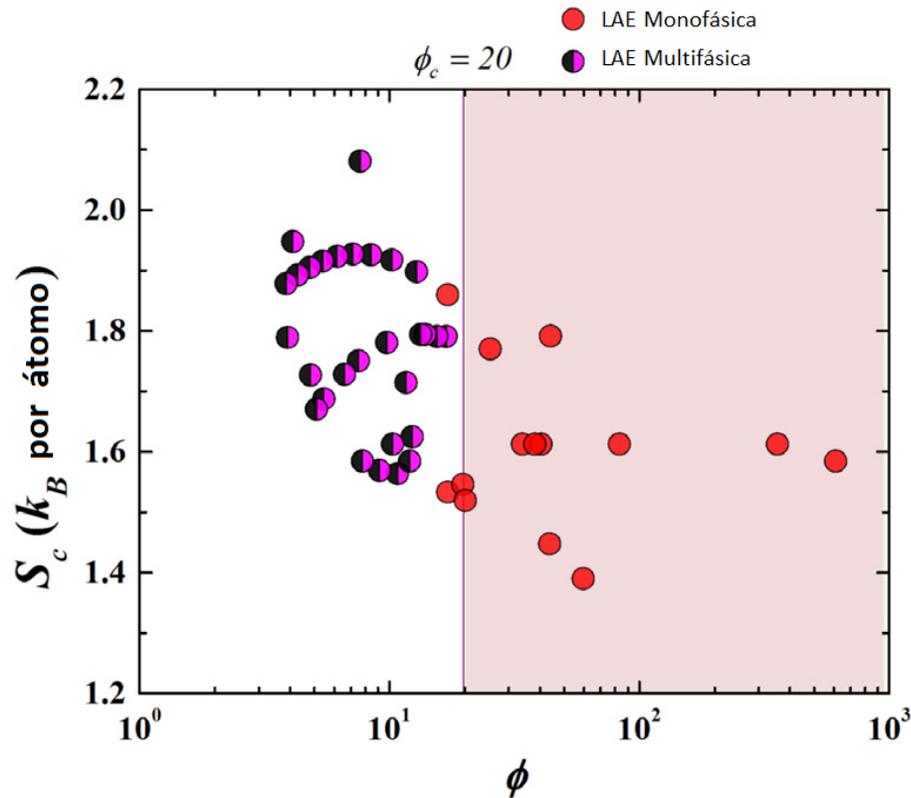


Figura 2.5 - Relação dos valores de  $S_c$  versus  $\phi$  para as ligas MCs monofásicas e multifásicas (Adaptada de [28]).

Conclui-se que o parâmetro  $\phi$  é eficaz para distinguir as ligas MCs monofásicas das outras. Para maximizar o parâmetro e obter o efeito de alta entropia em uma liga, faz-se necessário elevar o  $S_c$  e minimizar  $S_E$  (que é equivalente a minimizar o desajuste do tamanho atômico), reduzir  $\Delta H_{\text{mix}}$  e, ainda, aumentar  $T_m$ .

Guo et al. [30] realizaram um estudo para analisar o efeito da concentração de elétrons de valência (VEC), calculado segundo a Equação 2.9, na estabilidade da fase CFC ou CCC:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i(VEC)_i \quad (2.9)$$

Onde  $(VEC)_i$  é VEC individual de cada elemento. Os autores concluíram que o VEC pode ser considerado um parâmetro físico que controla a estabilidade de fases para soluções sólidas CCC ou CFC em ligas multicomponentes. Além disso, definiu que com  $VEC > 8$ , a fase CFC é mais estável e, com  $VEC < 6,87$ , a fase CCC é mais estável.

Um trabalho desenvolvido por Strozi et al. [10] apresentou um novo método para o projeto de ligas MCs contendo Mg com propriedades atrativas de armazenamento de hidrogênio, baseado nos seguintes quatro parâmetros calculados: Parâmetro termodinâmico adimensional ( $\phi$ ) para previsão de ligas monofásicas; Concentração de elétrons de valência (VEC) para previsão de estruturas; e  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f}$  para a previsão da afinidade da liga com o hidrogênio. O método foi testado no sistema Mg-Al-Ti-Mn-Nb e a liga  $Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$  foi selecionada e produzida por EML, apresentando  $\phi = 20,7$ ,  $VEC = 4,31$ ,  $\overline{\Delta H_{\infty}} = -24\text{kJ/molH}$  e  $\overline{\Delta H_f} = -42,7\text{kJ/molH}$ . Através da caracterização estrutural foi possível observar que a liga é monofásica, com estrutura CCC, como pode ser visto na Figura 2.6 e absorveu hidrogênio. Porém apresentou  $H/M = 1$ , sem formação de hidreto CFC, logo sua capacidade gravimétrica não foi muito elevada, ficando em torno de 1,7%p. H, o que pode ser resultado do baixo teor do elemento leve Mg (12%at.) na LAE.

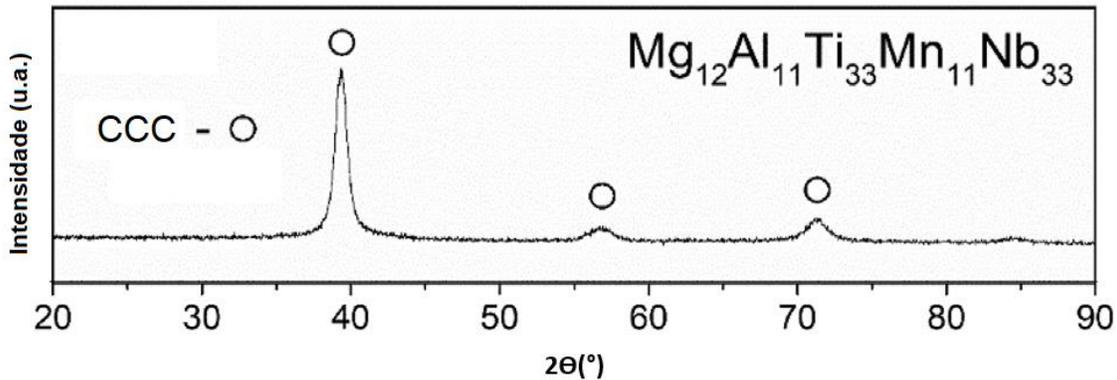


Figura 2.6 – Padrão de DRX da liga MC  $Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$  produzida por EML (Adaptada de [10]).

Com isso, os autores indicam que o design pode ser utilizado para diferentes sistemas em ligas MCs, a fim de filtrar o seu campo composicional infinito e sugerem ainda a definição do critério de design para liga MC contendo Mg com maior capacidade de armazenamento de hidrogênio é  $\overline{\Delta H_{\infty}}$  e  $\overline{\Delta H_f} > -40$  kJ/mol H [10].

Fazendo uso dos parâmetros aqui apresentados, utilizados para prever a formação de estrutura monofásica CCC, é apresentado, na Tabela 2.2, os valores dos parâmetros para cada uma das ligas estudadas nos diferentes trabalhos aqui citados. Com os dados dos parâmetros apresentados na Tabela 2.2, foi construído o gráfico esquemático (Figura 2.7), a fim de analisar valores dos parâmetros que favorecem a formação de uma única fase CCC. Apesar de o valor apresentado por Ye et al. [28] ser  $\phi_c = 20$ , como sendo o valor que garante a formação de estrutura monofásica, nota-se que ligas com valores do parâmetro  $\phi < 20$ , obtiveram estrutura monofásica [5,6,8,20–22,26]. Também é possível observar que o parâmetro  $\Omega$ , para as ligas com estrutura monofásica, está próximo ou maior que 10 [5,6,8,19–22]. Logo, para garantir que a estrutura seja monofásica, deve-se ter  $\phi > 10$  e  $\Omega > 10$ .

Tabela 2.2 - Parâmetros calculados para cada uma das ligas estudadas nos trabalhos apresentados nesta seção.

Liga	$\phi$	$\Omega$	$\delta$ (%)	VEC	$\overline{\Delta H_{\infty}}$ (kJ/mol)	$\overline{\Delta H_f}$ (kJ/mol)	Estrutura (após síntese)	Massa Molar (g/mol)	Cap. Máx. Abs. (%p. H <sub>2</sub> )	Cap. Máx. Abs. (H/M)	Ref.
TiVZrNbHf	9,41	13,76	6,08	4,40	-43,6	-59,0	CCC	92,28	2,7 -	2,5 1,9	[5,6]
MgZrTiFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub>	2,09	1,83	10,31	5,22	-14,4	-39,1	CCC	55,58	1,2	0,7	[26]
TiZrNbHfTa	16,90	10,04	4,01	4,20	-45,6	-59,6	CCC	118,29	1,7	2	[20]
Ti <sub>0.325</sub> V <sub>0.275</sub> Zr <sub>0.125</sub> Nb <sub>0.275</sub>	10,08	82,83	5,21	4,55	-42,5	-54,1	CCC	66,52	2,0	1,8	[21]
TiZrNbTa	15,11	11,65	3,86	4,25	-47,5	-58,0	CCC	103,24	1,7	-	[31]
AlCrFeMnNiW	11,72	3,47	5,61	6,67	31,9	-1,8	CCC (maioria) + CFC (minoria)	72,00	0,6	-	[23]
Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.1</sub> Nb <sub>0.25</sub> Ta <sub>0.1</sub>	13,42	270,3 2	4,84	4,50	-41,6	-52,1	CCC	77,54	2,2	1,73	[22]
MgTiNbCr <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub>	6,14	9,13	8,94	5,00	-10,9	-34,9	CCC	55,10	1,6	0,8	[8]
MgVCr	-0,64	0,86	9,74	4,33	7,6	-25,9	CCC	42,41	0,9	-	[3]
MgTiCrFe	1,98	2,61	9,76	5,00	6,5	-25,2	Elevado grau de amorfiza ção	45,00	0,2	-	[3]
TiZrHfMoNb	11,89	68,1	5,06	4,60	-31,6	-51	CCC	101,29	1,9	2	[24]
Mg <sub>0.28</sub> V <sub>0.28</sub> Al <sub>0.19</sub> Cr <sub>0.19</sub> Ni <sub>0.06</sub>	3,58	6,17	8,91	4,27	9,4	-22,2	CCC + fases secundár ias	39,60	0,3	0,15	[32]
Mg <sub>0.26</sub> V <sub>0.31</sub> Al <sub>0.31</sub> Cr <sub>0.06</sub> Ni <sub>0.06</sub>	4,63	7,41	7,91	3,96	8,4	-22,2	CCC + fases secundár ias	37,12	0,3	-	[32]
Al <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.30</sub> V <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.10</sub> Nb <sub>0.25</sub>	8,92	2,97	4,84	4,40	-35,2	-48,7	CCC	62,14	2,6	1,6	[25]
Ti <sub>0.20</sub> Zr <sub>0.20</sub> Hf <sub>0.20</sub> Nb <sub>0.40</sub>	13,32	5,06	4,01	4,40	-46,0	-60,8	CCC	100,68	-	1,5	[33]
Mg <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.30</sub> V <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.10</sub> Nb <sub>0.25</sub>	7,10	3,61	5,70	4,30	-35,9	-52,0	CCC	61,87	2,7	1,7	[34]
Mg <sub>12</sub> Al <sub>11</sub> Ti <sub>33</sub> Mn <sub>11</sub> Nb <sub>33</sub>	20,70	32,08	5,69	4,31	-26,5	-44,1	CCC	58,38	1,7	1	[34]

Fonte: O autor, 2021.

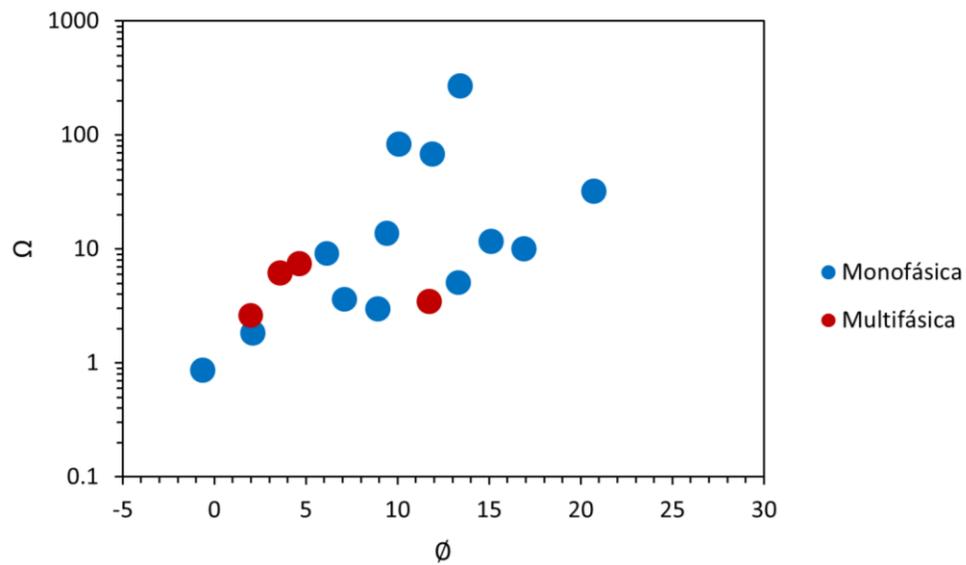


Figura 2.7 – Parâmetro  $\Omega$  versus  $\phi$  referentes às ligas MCs monofásicas e multifásicas apresentadas nesta seção, em que os pontos em vermelho são as ligas multifásicas e os pontos em azul são as ligas monofásicas.



### 3 OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo principal projetar uma liga multicomponente contendo de 30 a 40%at. de Mg com estrutura monofásica CCC para armazenagem de hidrogênio por meio do uso dos parâmetros  $\phi$ ,  $\Omega$ ,  $\delta$  (%) e VEC. Após a seleção da liga, esta será produzida pela técnica de moagem de alta energia em duas condições: MR e EML. Na sequência, a liga será caracterizada estruturalmente e terá suas propriedades de armazenagem de hidrogênio avaliadas. Por fim, será realizada uma análise detalhada da sequência de dessorção das ligas produzidas pelas duas diferentes rotas por meio de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) combinadas com análises de DRX.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Metodologia de design

O fluxograma da Figura 4.8 mostra de forma esquemática a sequência empregada para o processo de seleção da composição da liga a ser sintetizada.

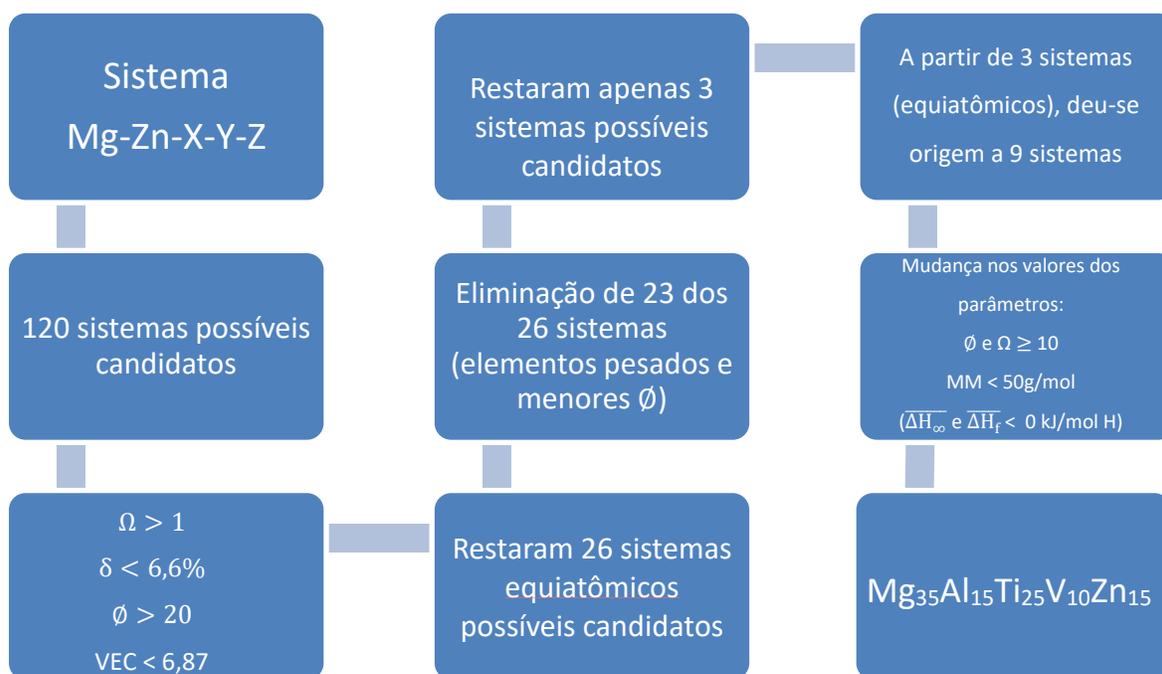


Figura 4.8: Fluxograma mostrando a sequência do processo de seleção da composição da liga a ser sintetizada.

Inicialmente, os elementos Mg e Zn foram considerados fixos na composição. O Zn foi também considerado fixo pois o Zn possui uma entalpia de mistura com o Mg negativa, o que foi considerado como um fator importante para contribuir na interação dos elementos levando a formação de uma solução sólida. Mg e Zn foram então combinados os metais Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, La, Hf, Ta e W, formando ligas quinárias equiatômicas, que seriam possíveis candidatas para se realizar a síntese, caracterização e análise das propriedades de armazenamento de hidrogênio. Esta combinação resultou em 120 ligas

equiatômicas e, a fim de ter um ponto de partida, realizou-se cálculos dos parâmetros apresentados na revisão bibliográfica ( $\Omega$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  e VEC), por meio do programa Excel e do software Matlab, em que dentro da faixa de valores –  $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6\%$ ,  $\phi > 20$  e  $VEC < 6,87$  – nos garantem uma estrutura monofásica CCC, segundo a literatura.

Em seguida, foram excluídos todos os sistemas que não apresentaram valores dentro daqueles utilizados como base,  $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6\%$ ,  $\phi > 20$  e  $VEC < 6,87$ , restando, assim, um total de 26 ligas. Destas, eliminaram-se 23, pois possuíam elementos pesados, o que foge do objetivo deste trabalho, logo, restaram apenas 3 sistemas equiatômicos – MgZnAlTiV, MgZnAlZrNb e MgZnTiZrNb.

Esses três sistemas apresentaram  $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6\%$  e  $VEC < 6,87$ , não sendo possível alcançar apenas  $\phi > 20$ . A partir deste ponto, a condição de ligas equiatômicas deixou de ser considerada (ou seja, aumento das possibilidades de novas ligas), na tentativa de aumentar as chances de se conseguir valores mais elevados do parâmetro  $\phi$ , o qual garante que a liga tenha uma única fase.

A partir destes três sistemas, a fim de maximizar  $\phi$ , foram calculados os parâmetros para os sistemas restantes, variando a porcentagem de cada elemento de 2 em 2%. Desta forma, gráficos ternários, como o da Figura 4.8 que, neste caso, relaciona o parâmetro  $\phi$  com o sistema Mg-ZnTi-AlV, foram construídos. Com isso, foi possível conseguir visualizar quais regiões/composições maximizam o parâmetro  $\phi$ .

As diferentes cores na Figura 4.9 representa a variação do parâmetro  $\phi$  em relação à composição. A região em vermelho, por exemplo, exibe os maiores valores de  $\phi$  e, a região em azul escuro, menores valores. Logo, após analisar os gráficos de cada um dos parâmetros ( $\Omega$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  e VEC), encontrar as regiões e, conseqüentemente, a composição que retorna o valor de cada parâmetro desejado, ou seja,  $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6\%$ ,  $\phi > 20$  e  $VEC < 6,87$ , escolheu-se a liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ .

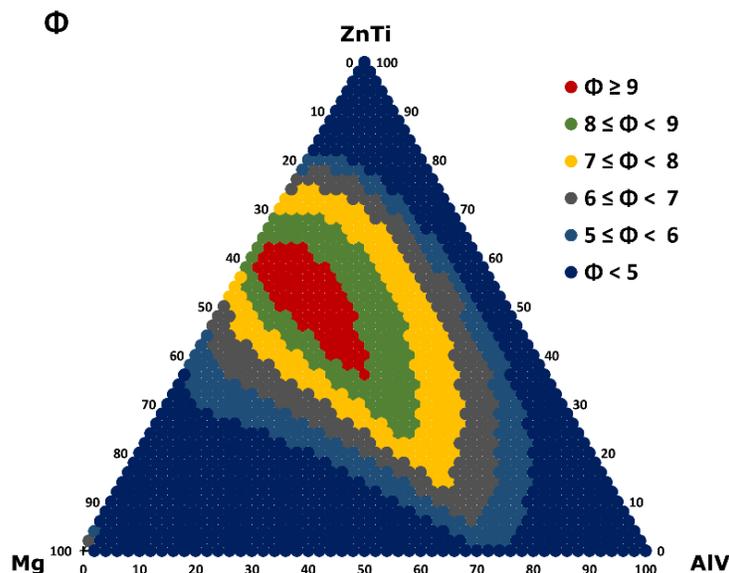


Figura 4.9 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnTi-AlV, em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro ao longo das diferentes composições. Os vértices com dois elementos (ZnTi e AlV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnTi, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Ti.

## 4.2 Síntese da liga

A liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$  foi sintetizada, a partir dos elementos puros na forma de pó, por moagem de alta energia, com atmosfera de 7 bar de Ar – EML e 30 bar de  $H_2$  – MR. Após pesar todos os elementos, colocou-os dentro de uma cuba de moagem com  $250\text{ cm}^3$  de volume com esferas de aço, sendo 15 esferas de 8 mm e 10 esferas de 10 mm de diâmetro. Foi utilizado uma razão massa bola: massa material de 20:1. O manuseio dos pós foi realizado no interior de uma *Glove Box* MBRAUM, sob atmosfera de Ar, que possui sistema de purificação de gás que faz a manutenção dos níveis de  $H_2O$  e  $O_2$ , mantendo-os abaixo de 0,1 ppm. Para confirmar que a cuba estava completamente selada, realizou-se três ciclos de evacuação e purga com Ar e  $H_2$ . A moagem foi realizada em um moinho planetário

Fritsch modelo Pulverisette 6, com velocidade de rotação de 600 rpm, durante 24 horas.

### **4.3 Caracterização estrutural**

#### **4.3.1 Difração de raios X**

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas formadas no material após a síntese e, para esta análise, o equipamento usado foi o difratometro D8 Advance Eco da Bruker com tubo de Cu, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Além disso, os parâmetros de rede foram obtidos através das análises dos difratogramas utilizando o programa Xpert HighScore Plus.

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV)**

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) avaliou-se a morfologia das partículas do pó e a composição química da liga através da técnica acoplada de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), bem como a homogeneidade da liga. Foi utilizado um microscópio FEG Philips XL-30, equipado com detector EDS Bruker Nano XFlash 6|60 também disponível no LCE-DEMa-UFSCar.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) avaliou-se as fases formadas através de difração de elétrons, a nanoestrutura da liga através de imagens em campo claro e campo escuro e a homogeneidade química dentro de partículas de pó através de microscopia eletrônica de transmissão varredura (METV) e EDS. As amostras foram preparadas através da diluição das amostras em pó em um recipiente contendo álcool isopropílico, dispersão do pó através de um banho ultrassônico e deposição por gotejamento do pó sobrenadante sobre um porta-amostra de MET (grade de Cu com fundo de carbono). Foi utilizado

um microscópio FEG FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 equipado com um detector EDS-EDAX, também disponível no LCE-DEMa-UFSCar.

#### **4.4 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio**

Para avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$  produzida por EML, foi utilizada técnica volumétrica por meio de um equipamento do tipo Sieverts (SETARAM PCT-Pro – versão E&E, disponível no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M) do DEMa-UFSCar), no qual foi realizado ensaios de cinética de absorção de hidrogênio a 375 °C e 4,0 MPa de H<sub>2</sub>, sem que houvesse ativação da amostra. Além disso, foram empregadas as técnicas de espectroscopia de massa (EM), além de análises térmicas, tais como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (ATG), para avaliar as temperaturas de dessorção de hidrogênio das ligas estudadas e realizar dessorções parciais das amostras produzidas por MR e das amostras produzidas por EML após absorção. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento da Marca Netzsch modelo Jupiter disponível no LH<sub>2</sub>M do DEMa-UFSCar. Para as análises térmicas foi empregado uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min sob fluxo de argônio.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Design de ligas

Como já mencionado na revisão bibliográfica, ligas multicomponentes contendo Mg tem o potencial de aumentar a capacidade gravimétrica de armazenagem de hidrogênio quando comparadas com ligas compostas apenas por metais de transição. Por isso, decidiu-se, previamente, que um dos elementos da liga seria o Mg e as buscas pelo sistema ideal partiu desse pressuposto. Além disso, decidiu-se que o Zn também iria compor a liga quinaria. Esta escolha deve-se ao fato de que, como pode ser visto na Tabela 5.3, Zn e Mg tem  $\Delta H_{mix}$  negativa, o que é um ponto favorável para a formação de solução sólida. Além disso, ainda não há relatos de estudos com ligas MCs contendo Zn, o que contribui para a originalidade deste estudo.

Tabela 5.3 - Relação da  $\Delta H_{mix}$  (em kJ/mol) dos elementos candidatos para compor a liga com o Mg.

Fonte: O autor, 2021.

	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pd	La	Hf	Ta	W
$\Delta H_{mix}$	-2	16	23	21	10	18	3	-4	-3	-4	6	32	36	-40	-7	10	30	38

Logo, fixou-se o Mg e o Zn (Mg-Zn-X-Y-Z) e combinou-se estes dois com os elementos Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, La, Hf, Ta e W, formando, assim, inúmeros sistemas equiatômicos possíveis candidatos. Destes sistemas, foram calculados os parâmetros  $\delta$ ,  $\phi$ ,  $\Omega$  e VEC, com base em trabalhos anteriores que utilizaram esses parâmetros e definiram valores ou faixa de valores para eles, que garantissem formação de liga monofásica CCC. As faixas de valores para os parâmetros utilizados estão listadas abaixo na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 - Parâmetros, valores e suas respectivas referências.

Parâmetros	Faixa de valor	Referência
$\delta$	$0,8 \leq \delta \leq 6,6$	[4]
$\Omega$	$> 1$	[4]
VEC	$< 6,87$	[30]
$\emptyset$	$> 20$	[28]

Fonte: O autor, 2020.

Os sistemas que não apresentaram  $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6$ ,  $VEC < 6,87$  e eram compostos por elementos pesados, foram descartados. Além disso, como não foi possível alcançar  $\emptyset > 20$ , deu-se preferência por manter os sistemas que apresentaram maiores valores do parâmetro  $\emptyset$ , mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Sistemas possíveis candidatos, valores encontrados para cada parâmetro ( $\delta$ ,  $\emptyset$ ,  $\Omega$  e VEC) e suas respectivas fases.

Sistema	$\delta(\%)$	VEC	$\Omega$	$\emptyset$	Fase
Mg-Zn-Al-Ti-V	5,91	5,2	3,61	9,34	CCC
Mg-Zn-Al-Zr-Nb	5,81	5,2	2,26	7,62	CCC
Mg-Zn-Ti-Zr-Nb	5,52	5,4	12,82	14,00	CCC

Fonte: O autor, 2020.

Os sistemas analisados até esta etapa são equiatômicos e, a partir destes três sistemas, a fim de maximizar o parâmetro  $\emptyset$ , foram calculados os parâmetros  $\delta$ ,  $\emptyset$ ,  $\Omega$  e VEC variando a porcentagem de cada elemento destes sistemas de 2 em 2%. Ou seja, ligas não-equiatômicas passaram a ser consideradas. Nesta etapa, como a posição dos elementos faz diferença no resultado, os três sistemas apresentados na Tabela 5.5 resultaram em outros seis sistemas, totalizando 9 sistemas. As combinações foram do tipo  $AB_xCD_yE_{2x-2y}$  e estão listadas a seguir na Tabela 5.6:

Tabela 5.6 - Possibilidade de organização dos sistemas possíveis candidatos.

<b>Sistema</b>	<b>ABx</b>	<b>CDy</b>	<b>E<sub>1-(2x-2y)</sub></b>
1	ZnAl	TiV	Mg
2	ZnV	AlTi	Mg
3	ZnTi	AlV	Mg
4	ZnAl	ZrNb	Mg
5	ZnNb	ZrAl	Mg
6	ZnZr	NbAl	Mg
7	ZnTi	ZrNb	Mg
8	ZnNb	ZrTi	Mg
9	ZnZr	NbTi	Mg

Fonte: O autor, 2020.

Após chegar nos nove sistemas possíveis candidatos (Tabela 5.6), construiu-se gráficos que relacionam os parâmetros ( $\Omega$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  e VEC) com as composições de cada um dos nove sistemas, a fim de facilitar a análise das composições que fornecem os valores nas faixas definidas ( $\Omega > 1$ ,  $\delta < 6,6$ ,  $\phi > 20$  e VEC  $< 6,87$ ). Como exemplo, as Figuras 5.10 – 5.12 exibem gráficos dos sistemas 1 – 3, relacionados com a variação do parâmetro  $\phi$ , que é indicada por cores, sendo a região em vermelho os maiores valores de  $\phi$  e, a região azul escuro, os menores, como indicado na figura. Os gráficos dos sistemas 4 a 9 estão disponíveis no Apêndice A.

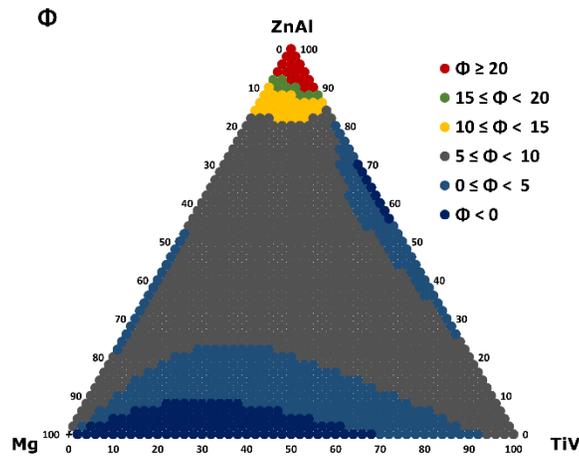


Figura 5.10 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnAl-TiV, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e TiV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnAl, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Al.

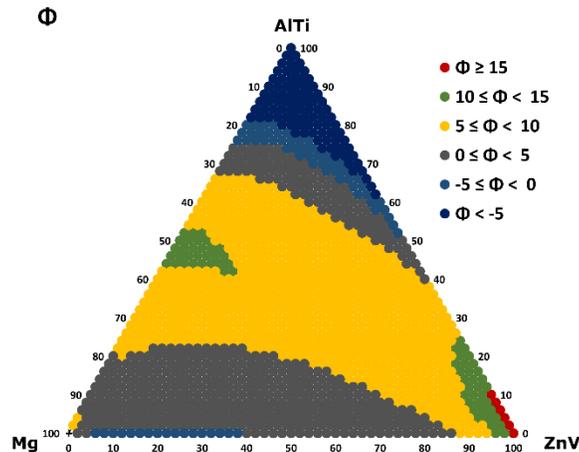


Figura 5.11 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnV-TiAl, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (AlTi e ZnV) representam estes

elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de AlTi, representa 10 %at. Al e 10 %at. Ti.

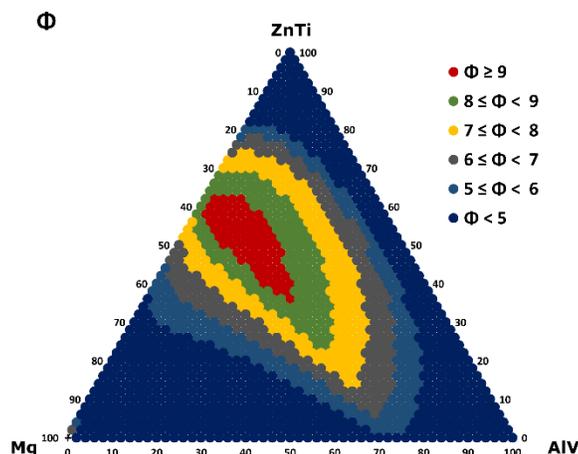


Figura 5.12 – Relação do parâmetro  $\phi$  com as composições do sistema Mg-ZnTi-AlV, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnTi e AlV) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnTi, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Ti.

Não tendo alcançado  $\phi > 20$ , como tentativa de maximizá-lo, fixou-se as composições de dois dos cinco elementos que compõe a liga, sendo variadas as composições de 2 em 2% dos outros três elementos. Os valores definidos para a composição desses dois elementos, foi feita através da análise dos gráficos mostrados anteriormente (Figuras 5.10 – 5.12 e Apêndice II), em que as composições escolhidas indicavam maiores valores do parâmetro  $\phi$ . Os novos sistemas podem ser vistos Tabela 5.7:

Tabela 5.7 – Sistemas possíveis candidatos.

Sistema 1	$Mg_{35}Ti_{25}Al_xV_yZn_z$
Sistema 2	$Mg_{30}Nb_{25}Al_xZn_yZr_z$
Sistema 3	$Mg_{30}Nb_{20}Ti_xZn_yZr_z$
Sistema 4	$Mg_{30}Ti_{20}Nb_xZr_yZn_z$

Fonte: O autor, 2021.

Gráficos ternários dos sistemas definidos acima foram construídos, estando dois dos cinco elementos fixados e, para construção dos gráficos, descontou-se a porcentagem destes dois elementos, sendo utilizados apenas os outros três elementos para construção dos gráficos ternários. Segue as Figuras 5.13 – 5.16:

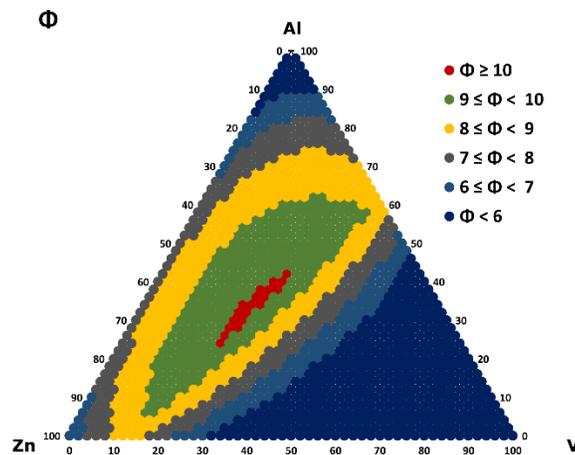


Figura 5.13 – Relação do parâmetro  $\phi$  com as composições do sistema  $Mg_{35}Ti_{25}Al_xV_yZn_z$ , em que as diferentes representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,4. Por exemplo, a composição com 100 %at. Al no diagrama representa a liga  $Mg_{35}Ti_{25}Al_{40}$ .

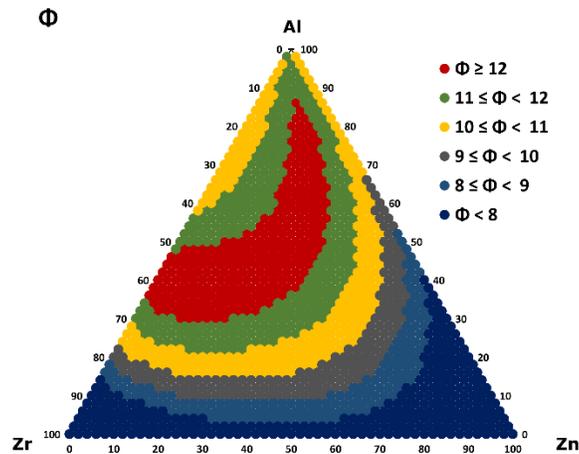


Figura 5.14 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Nb_{25}Al_xZn_yZr_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,45. Por exemplo, a composição com 100 %at. Al no diagrama representa a liga  $Mg_{30}Ti_{25}Al_{45}$ .

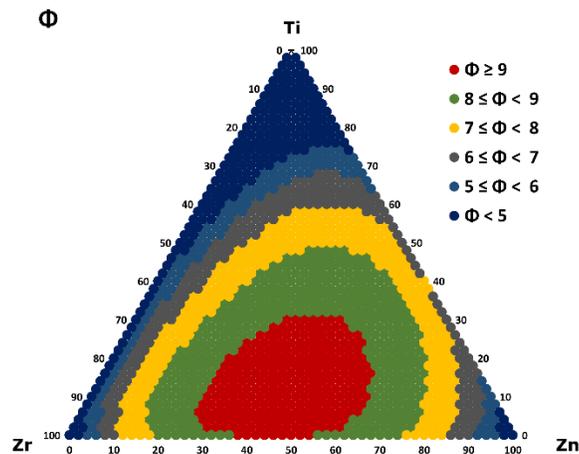


Figura 5.15 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Nb_{20}Ti_xZn_yZr_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de

composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,5. Por exemplo, a composição com 100 %at. Ti no diagrama representa a liga  $Mg_{30}Nb_{20}Ti_{50}$ .

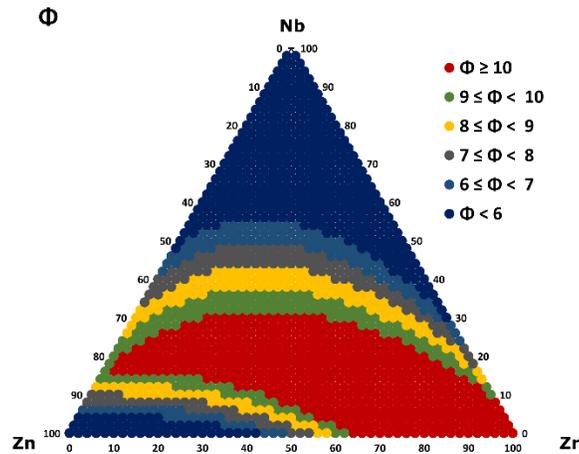


Figura 5.16 – Relação do parâmetro  $\emptyset$  com as composições do sistema  $Mg_{30}Ti_{20}Nb_xZr_yZn_z$ , em que as diferentes cores representam diferentes faixas de valores deste parâmetro. Para respeitar a estequiometria da liga, os valores de composição do gráfico devem ser multiplicados por 0,5. Por exemplo, a composição com 100 %at. Zr no diagrama representa a liga  $Mg_{30}Ti_{20}Zr_{50}$ .

Ainda não alcançado o valor de  $\emptyset$  maior que 20, os seguintes sistemas foram definidos (Tabela 5.8), ainda na tentativa de conseguir valores maiores para este parâmetro. A escolha dos valores da composição, previamente definidos, de três dos cinco elementos que compõem o sistema, foi baseada nas análises dos gráficos ternários (Figuras 5.13 – 5.16), em que a composição escolhida fornecia maiores valores de  $\emptyset$ .

Tabela 5.8 - Sistemas possíveis candidatos.

Sistema 1	$Mg_xTi_yAl_{12}V_{10}Zn_{18}$
Sistema 2	$Mg_xNb_yAl_{18}Zr_{24}$
Sistema 3	$Mg_xNb_yTi_5Zn_{10}Zr_{25}$
Sistema 4	$Mg_xTi_yZr_{40}Zn_{10}$

Fonte: O autor, 2021.

Após gerar novos gráficos dos sistemas 1 – 4, apresentados na Tabela 5.8, notou-se que nenhuma composição presente nos sistemas em questão retornava  $\phi > 20$ , logo decidiu-se examinar, novamente, os valores de  $\phi$  para ligas MCs com estrutura CCC da literatura. Observou-se que, das ligas analisadas, uma quantidade considerável, apesar de ter  $\phi < 20$ , era monofásica, quando combinado  $\phi > 10$  e  $\Omega > 10$  (como pode ser visto na Figura 2.7, apresentada na revisão de literatura). Com isso, concluiu-se que talvez não fosse necessário um valor tão alto para o parâmetro  $\phi$  e que o parâmetro  $\Omega$  poderia auxiliar, de forma complementar, na escolha da liga a ser sintetizada.

Desta forma, buscou-se ficar em  $\phi > 10$  e  $\Omega > 10$ , para se ter chances de obter solução sólida e massa molar  $< 50$  g/mol, para se conseguir uma maior capacidade gravimétrica, além de  $\overline{\Delta H_\infty}$  e  $\overline{\Delta H_f} < -40$  kJ/molH, de acordo com o Strozi et al. [9]. Chegando, por fim, na seguinte liga a ser sintetizada, exibida na Tabela 5.9:

Tabela 5.9 – Liga selecionada para ser produzida.

Liga	$\phi$	$\Omega$	MM (g/mol)	$\overline{\Delta H_\infty}$ (kJ/mol H)	$\overline{\Delta H_f}$ (kJ/mol H)
$Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$	10	42	39,42	-1,8	-34,05

Fonte: O autor, 2021.

## 5.2 Síntese e caracterização estrutural da liga $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$

A Figura 5.17 mostra os padrões de DRX da amostra produzida por EML e por MR após a moagem. A amostra EML apresenta uma fase CCC com um parâmetro de rede  $a = 3,195 \text{ \AA}$  e uma fração de Mg remanescente. Por outro lado, a amostra de MR, que foi moída sob atmosfera de hidrogênio, apresenta uma fase CFC com um parâmetro de rede  $a = 4,435 \text{ \AA}$ , com alguma quantidade de  $MgH_2$ . Portanto, para as condições de moagem que foram utilizadas, a adição de Zn, que tem entalpia negativa de mistura com Mg, Ti, e V, não foi eficaz para evitar a segregação de Mg, que permaneceu como Mg ou formou  $MgH_2$ .

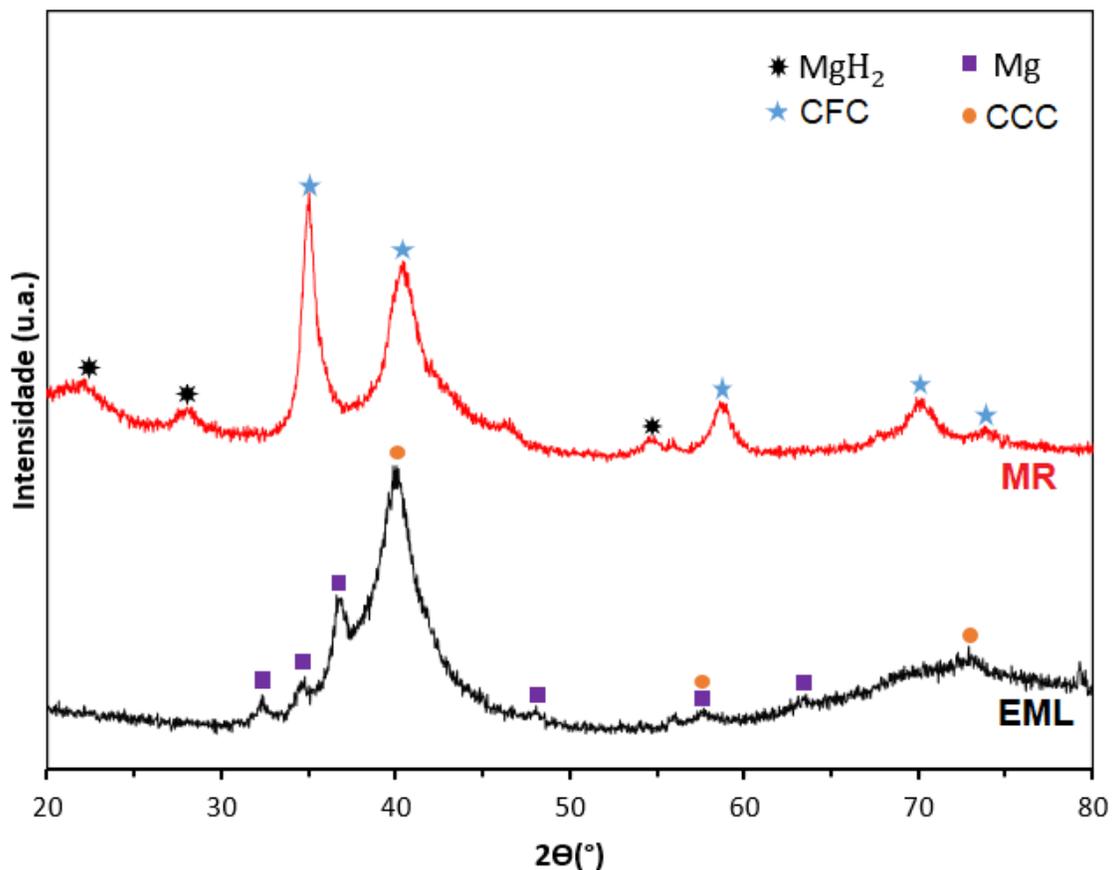


Figura 5.17 - Padrões de DRX da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$  produzida por EML (curva preta) e MR (curva vermelha).

A Figura 5.18 (a) mostra uma imagem MEV-ES da amostra de EML que apresenta tamanhos de partículas que variam de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, a imagem MEV da amostra MR - Figura 17 (b) - apresenta uma distribuição de pó mais heterogênea, com algumas partículas muito finas (um micrômetro ou menos), coexistindo com aglomerados de partículas maiores (até 100  $\mu\text{m}$ ). A Tabela 5.10 mostra as análises químicas obtidas das análises de MEV-EDS das amostras EML e MR. Os valores apresentados nesta tabela são os valores médios medidos a partir de, pelo menos, dez partículas diferentes em cada amostra. A composição global das amostras EML e MR está bastante próxima da nominal.

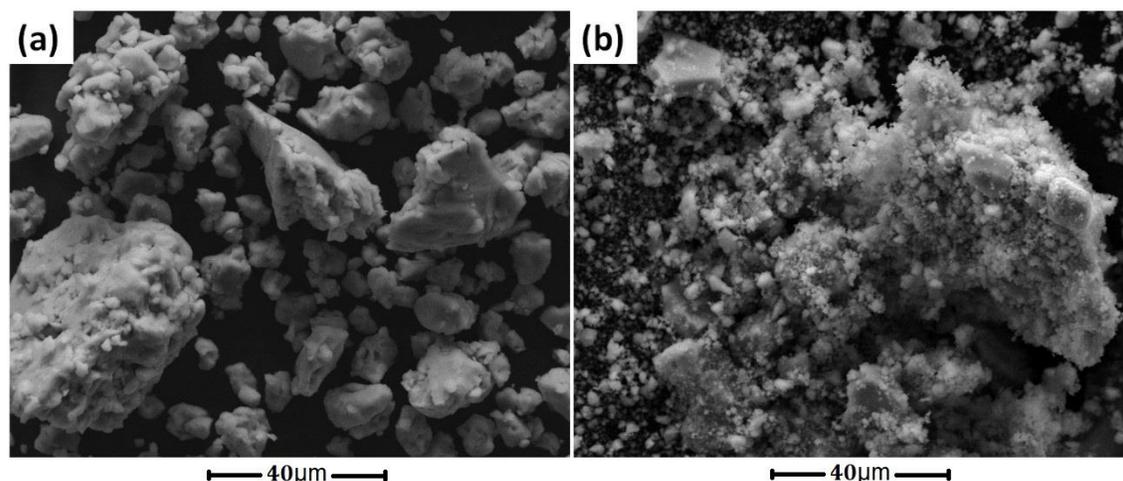


Figura 5.18 – Imagens obtidas por MEV da liga  $\text{Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ti}_{25}\text{V}_{15}\text{Zn}_{10}$ , em (a) liga produzida por EML e em (b) liga produzida por MR.

Tabela 5.10: Análise MEV-EDS da liga  $\text{Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ti}_{25}\text{V}_{15}\text{Zn}_{10}$  produzida por EML e por MR.

Elementos	Mg	Al	Ti	V	Zn
MEV-EDS (%at.) EML	$33.2 \pm 1.6$	$14.4 \pm 1.0$	$26.2 \pm 1.3$	$10.1 \pm 0.5$	$16.1 \pm 0.7$
MEV-EDS (%at.) MR	$34.6 \pm 3.1$	$15.1 \pm 2.2$	$24.7 \pm 2.3$	$9.8 \pm 1.1$	$15.8 \pm 2.0$

A Figura 5.19 mostra as imagens obtidas por MET de ambas as amostras após a moagem em diferentes rotas, EML e MR. As imagens do campo escuro - Figura 5.18 (b) e (e) - mostram que os tamanhos dos cristais de ambas as amostras são inferiores a 10 nm, o que também foi relatado para outras ligas multicomponentes contendo Mg produzidas por moagem reativa [7,8,35]. O padrão de difração de elétrons da amostra de EML - Figura 5.19 (c) - apresenta um forte anel de difração, que coincide com as reflexões (110) da fase CCC, com  $a = 3.195 \text{ \AA}$ . Assim como no padrão de DRX, as reflexões correspondentes aos planos 110 estão sobrepostas a um halo consideravelmente largo, que pode sugerir alguma fração da fase amorfa. Nesta partícula, as reflexões da fase Mg ou as reflexões mais fracas da fase CCC não puderam ser claramente observados. O padrão de difração de elétrons da amostra MR - Figura 5.19 (f) - mostra as reflexões de anéis da fase CFC (111, 200, 220 e 311), com  $a = 4,435 \text{ \AA}$ . Assim como na amostra EML, não foi observada nenhuma reflexão correspondente a difração de Mg ou  $\text{MgH}_2$ . Os mapas de composição obtidos por EDS no modo METV das amostras EML e MR são apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21, respectivamente. A composição química destas partículas mais finas é relativamente homogênea. Estes resultados sugerem que as fases secundárias, tais como Mg para a amostra EML e  $\text{MgH}_2$  para a amostra MR, devem estar presentes em partículas maiores, não observadas nas análises do MET. As composições das partículas individuais das amostras EML e MR, medidas por METV-EDS, são apresentadas na Tabela 5.11. A composição química da partícula da amostra MR é relativamente próxima da composição nominal. Por outro lado, a partícula analisada para a amostra de EML é mais pobre em Mg e Al e mais rica em Ti e Zn, quando comparada com a composição nominal. Ambas as amostras estão ligeiramente contaminadas com Fe, que veio da cuba de moagem e das bolas, o que é normalmente reportado para amostras moídas com MAE [8].

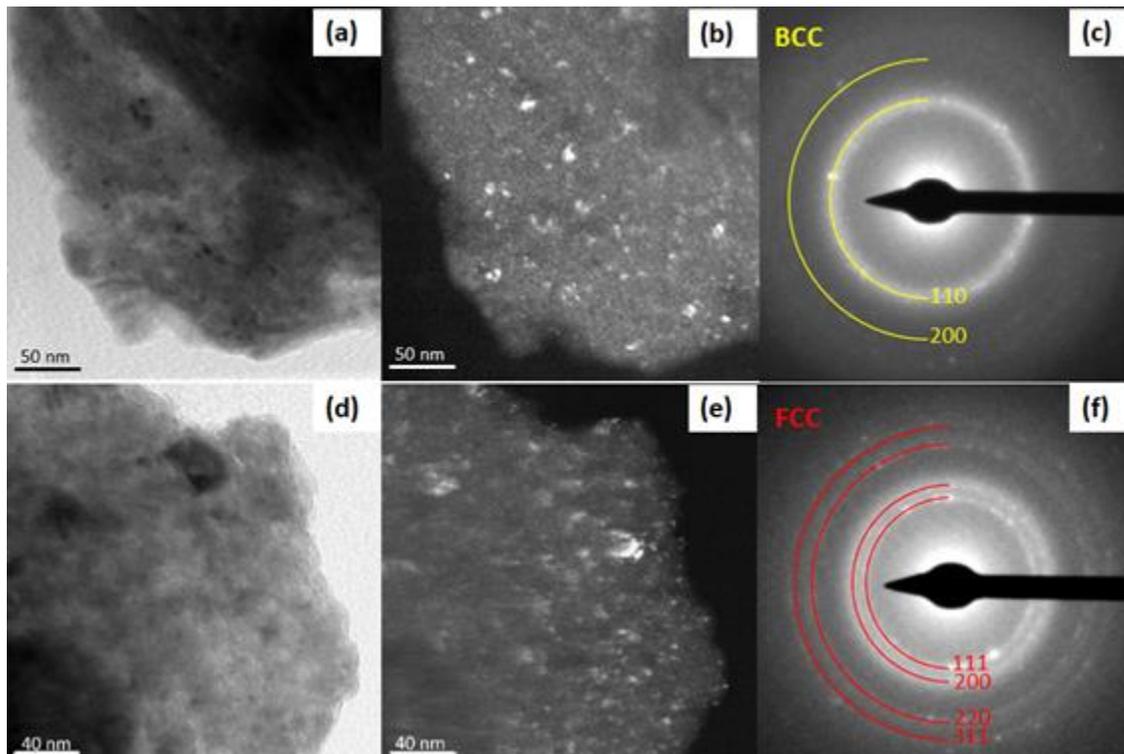


Figura 5.19 – Imagens de MET e correspondentes padrões de difração de elétrons de área selecionadas das ligas  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$  obtidas por EML e MR. (a) Imagem em campo claro, (b) imagem em campo escuro e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra EML. (d) Imagem em campo claro, (e) imagem em campo escuro e (f) padrão de difração de elétrons para a amostra MR.

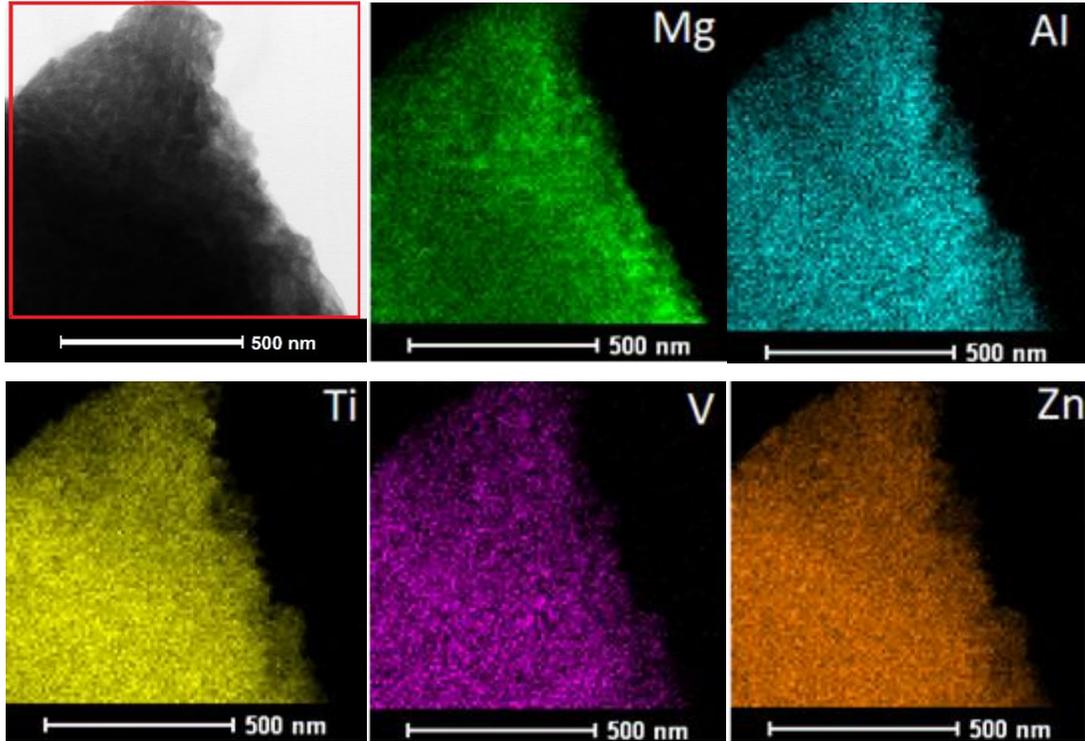


Figure 5.20 – Imagem de METV em campo claro da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$  produzida por EML, em que o quadrado vermelho indica a área de aquisição do mapa de EDS.

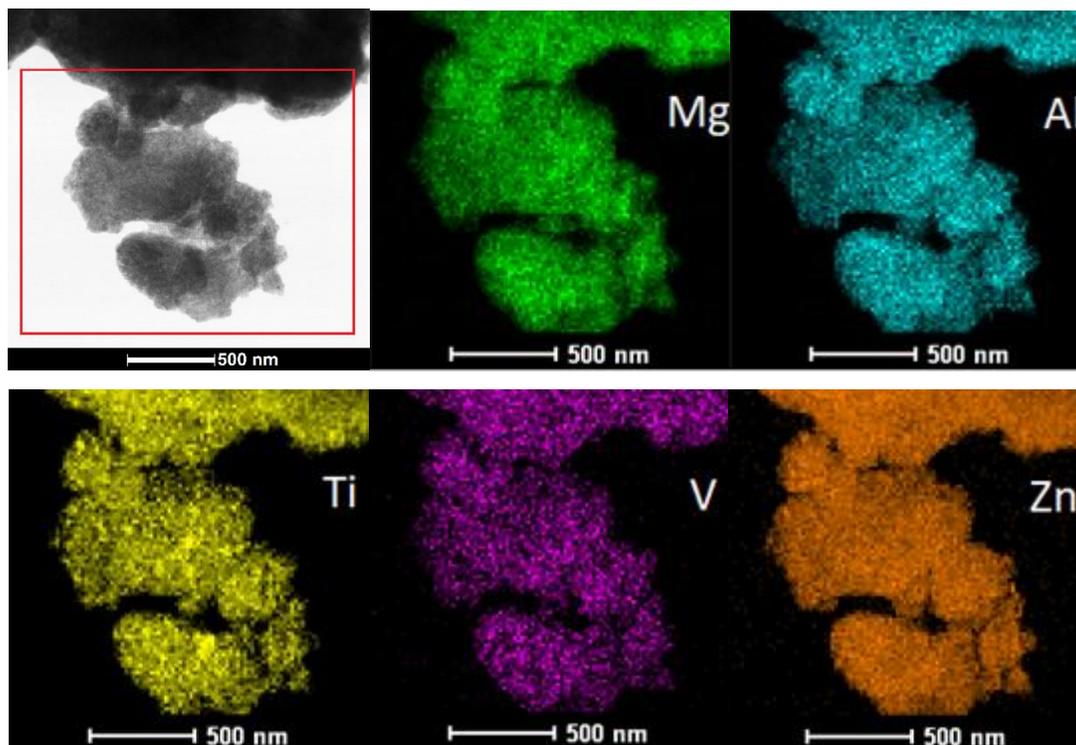


Figura 5.21 Imagem de METV em campo claro da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$  produzida por MR, em que o quadrado vermelho indica a área de aquisição do mapa de EDS.

Tabela 5.11 – Análise METV-EDS da liga produzida por EML e MR.

Elementos	Mg	Al	Ti	V	Fe	Zn
<b>METV-EDS (%at.) EML</b>	$22.7 \pm 4.4$	$8.7 \pm 1.5$	$28.5 \pm 2.6$	$15.4 \pm 1.8$	$0.4 \pm 0.1$	$24.3 \pm 1.3$
<b>METV-EDS (%at.) MR</b>	$35.1 \pm 3.5$	$15.0 \pm 1.5$	$24.8 \pm 3.2$	$10.3 \pm 2.1$	$0.5 \pm 0.2$	$14.4 \pm 1.2$

### 5.3 Propriedades de armazenagem de hidrogênio

Inicialmente, realizou-se um experimento no qual a amostra produzida por ELM foi inserida no reator do aparato Sieverts e pressurizada com 30 bar (3 MPa) de hidrogênio em temperatura ambiente. O porta-amostra foi então aquecido até 450 °C e a pressão do sistema foi monitorada durante o aquecimento. A figuras 5.22

mostra os dados de temperatura do porta-amostra e pressão do sistema durante este experimento, onde nota-se uma queda abrupta da pressão do sistema em, aproximadamente, 375 °C. Esta queda de pressão é associada a absorção de hidrogênio pela liga e, portanto, a temperatura de 375 °C foi selecionada como temperatura para a realização do experimento de cinética de absorção. A Figura 5.23 apresenta os resultados do experimento de cinética de absorção de hidrogênio da amostra EML, que foi realizado nas condições de 375 °C e 40 bar (4,0 MPa) de H<sub>2</sub>. A liga Mg<sub>35</sub>Al<sub>15</sub>Ti<sub>25</sub>V<sub>10</sub>Zn<sub>15</sub> produzida por EML absorveu, na primeira absorção e sem ter sido realizado processo de ativação, aproximadamente, 2,2 %p. de hidrogênio em uma hora e, após cinco horas, atingiu a capacidade máxima de cerca de 2,5 %p. H. A temperatura de 375 °C foi escolhida para medições de absorção após testes anteriores que mostraram que abaixo desta temperatura a cinética de absorção de hidrogênio era consideravelmente lenta. A Figura 5.24 (a) mostra as análises térmicas da amostra EML após a hidrogenação. As análises do DSC e QMS mostram que a dessorção de hidrogênio começa por volta de 350 °C e é concluída a, aproximadamente, 500 °C. Dois picos endotérmicos sobrepostos relacionados com a dessorção de hidrogênio podem ser vistos na curva do DSC. A perda de massa detectada pela ATG foi de cerca de 2,33%p. H<sub>2</sub>, o que está em bom acordo com a capacidade máxima de armazenamento medida utilizando a técnica volumétrica. O comportamento da dessorção de hidrogênio da amostra MR também foi avaliado, após a moagem, utilizando análises térmicas. A Figura 5.24 (b) mostra que o comportamento de dessorção de hidrogênio da amostra MR é bastante semelhante ao da amostra EML. A dessorção da amostra MR começa a 350 °C e é concluída em cerca de 550 °C. Os perfis DSC e QMS da amostra MR são ligeiramente diferentes da amostra de EML, porém, dois eventos endotérmicos bem definidos também estão presentes. O segundo evento endotérmico da amostra MR parece ser uma sobreposição de duas reações endotérmicas, que não aparece claramente na amostra de EML. A perda de massa detectada pela curva ATG da amostra de MR foi cerca de 2,75 %p. H<sub>2</sub>, superior à capacidade de dessorção da amostra de EML.

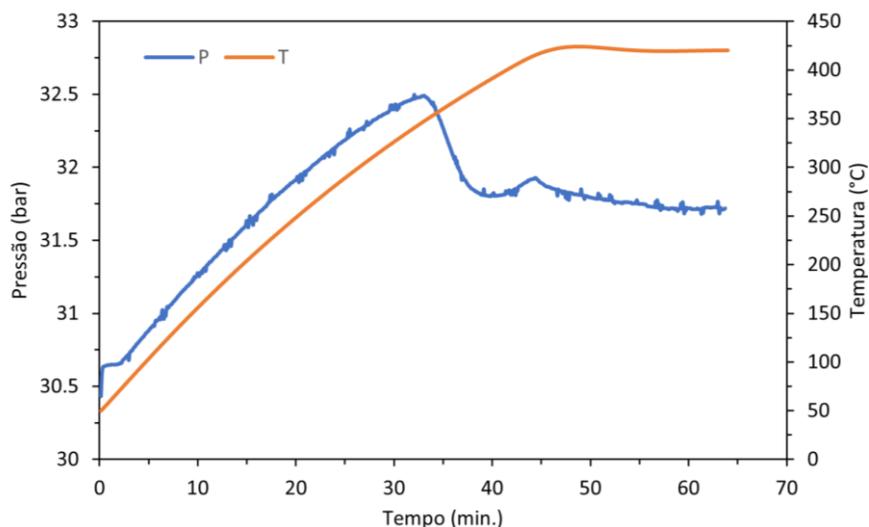


Figura 5.22 – Temperatura do porta-amostra e pressão do sistema indicando uma queda abrupta de pressão quando a temperatura atinge 375 °C, resultado da absorção de hidrogênio pela amostra produzida por EML.

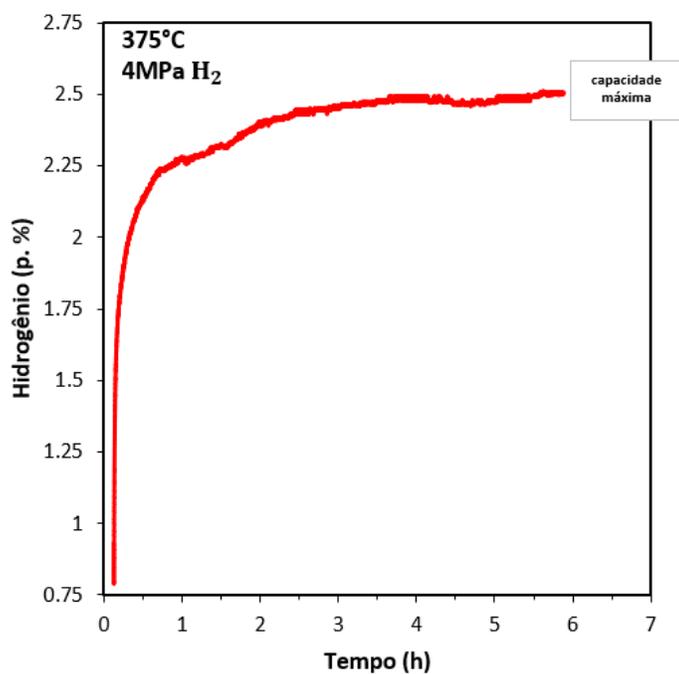


Figura 5.23 - Cinética de absorção da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{15}Zn_{10}$  produzida por EML, em que a liga apresenta uma capacidade de absorção de hidrogênio de, aproximadamente, 2,5%p.  $H_2$ .

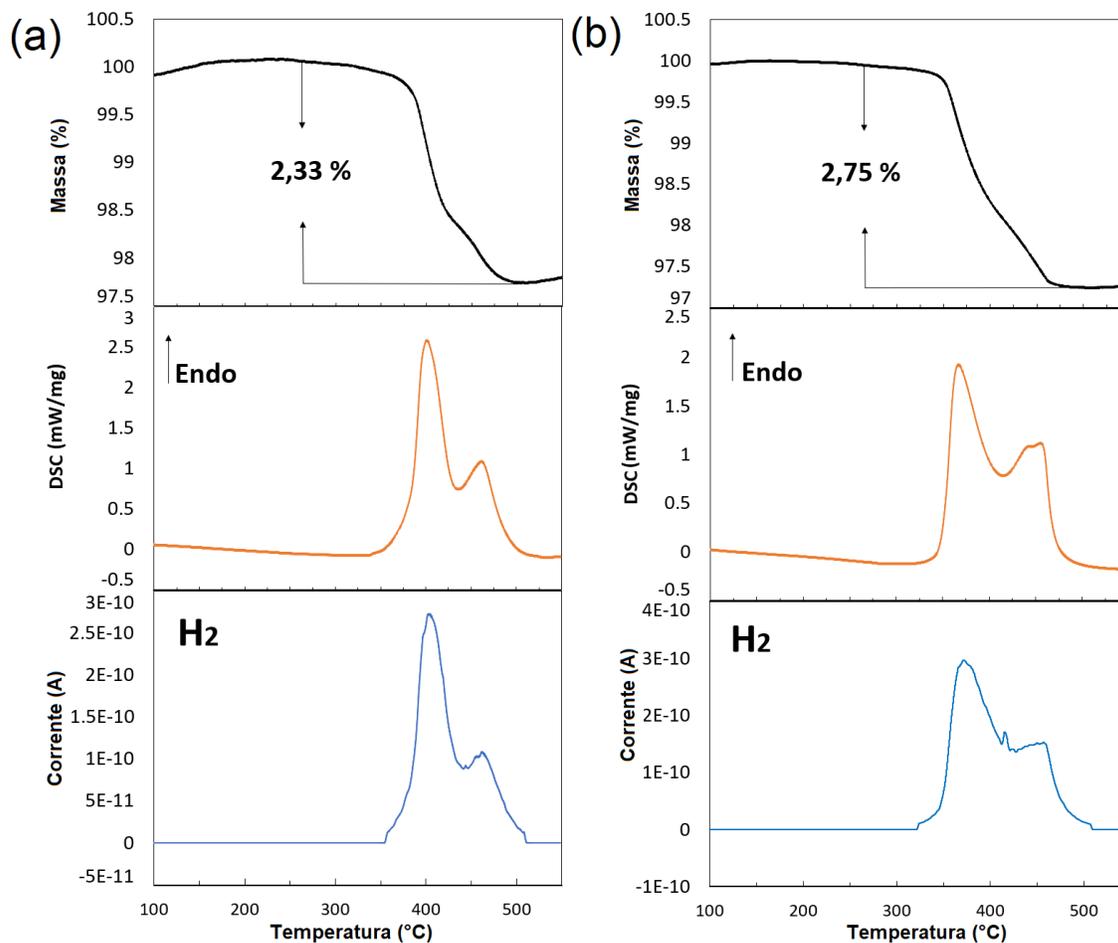


Figura 5.24 – Curvas ATG (linha preta), DSC (linha laranja) e QMS (linha azul) para a amostra (a) EML e curvas ATG (linha preta), DSC (linha laranja) e QMS (linha azul) para a amostra (b) MR.

Para investigar as diferenças entre a sequência de dessorção de hidrogênio das amostras EML e MR, estas foram submetidas a vários ensaios de DSC, desde a temperatura ambiente até temperaturas mais elevadas. Após cada teste, as amostras foram caracterizadas por DRX e as fases presentes foram identificadas. A Figura 5.25 (a) mostra as diferentes curvas de DSC da amostra EML, após ter sido hidrogenada a 350 °C e 4,0 MPa de H<sub>2</sub> durante cinco horas. A Figura 5.25 (b)

mostra os padrões DRX da amostra de EML, hidrogenada em diferentes fases de desidrogenação. Em primeiro lugar, pode-se observar que a amostra de EML hidrogenada apresenta fases diferentes quando comparada com a amostra de MR. Após a hidrogenação, a amostra de EML é composta de uma mistura de um hidreto CFC ( $a = 4,435 \text{ \AA}$ ), uma fase TCC não identificada ( $a = 2,796 \text{ \AA}$  e  $c = 3,936 \text{ \AA}$ ),  $\text{MgH}_2$  e uma pequena fração da fase Laves  $\text{MgZn}_2$ . A elevada intensidade relativa dos picos de  $\text{MgH}_2$  sugere uma fração considerável deste hidreto na amostra hidrogenada. O aumento da temperatura da amostra até  $355 \text{ }^\circ\text{C}$  leva apenas a uma ligeira redução dos picos de difração do hidreto de  $\text{MgH}_2$ , sendo esta redução mais evidente a  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ . A  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ , os picos de  $\text{MgH}_2$  desaparecem e são substituídos pelos picos do Mg. Já que o primeiro pico endotérmico identificado no DSC ocorre a  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ , concluímos que este primeiro evento está relacionado com a dessorção do hidreto de  $\text{MgH}_2$ . Em  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ , o hidreto CFC coexiste com a fase TCC, Mg e  $\text{MgZn}_2$ . A  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  (segundo pico endotérmico), o hidreto CFC e a fase TCC se decompõem e formam uma fase CCC com  $a = 3,169 \text{ \AA}$ , que é ligeiramente menor do que o parâmetro de rede da fase CCC observada na amostra após a síntese. O parâmetro de rede da fase CCC observada após a dessorção pode estar relacionado com a menor fração de Mg na solução sólida de CCC. Os pequenos picos de difração da fase TCC ainda podem ser vistos a  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , contudo, a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  esta fase parece estar completamente convertida na fase CCC. Portanto, o segundo pico endotérmico está relacionado com a formação da fase CCC a partir da decomposição do hidreto CFC e da fase TCC. A fase TCC poderia ser considerada como um hidreto intermediário com teor de hidrogênio entre a solução sólida CCC e o hidreto CFC. Isto já foi observado para outras ligas MCs (CCC), tais como o  $\text{TiZrNbHfTa}$  relatado por Zlotea et al. [20]. Para esta liga, formou-se um monohidreto TCC (isto é,  $H/M \sim 1$ ) após a hidrogenação e antes da formação de um dihidreto CFC ( $H/M \sim 2$ ). Contudo, o que é intrigante é que o volume da solução sólida CCC ( $31,83 \text{ \AA}^3$  por unidade de célula ou  $15,92 \text{ \AA}^3$  por átomo metálico) é maior do que o volume da fase TCC ( $30,77 \text{ \AA}^3$  por unidade de célula ou  $15,39 \text{ \AA}^3$  por átomo metálico), o que parece controverso, uma vez que é de se esperar que o hidreto

TCC intermediário ter um teor mais elevado de hidrogênio, tivesse uma estrutura expandida. Isto é de fato observado para o hidreto CFC que tem um volume de  $87,23 \text{ \AA}^3$  por unidade de célula ou  $21,81 \text{ \AA}^3$  por átomo metálico. Isto poderia ser explicado pelo fato de o hidreto CFC e a fase TCC terem composições químicas diferentes entre si em termos de átomos metálicos. Neste caso, a formação da fase CCC durante a dessorção resultaria de uma reação de duas fases com composições diferentes, o que nunca foi relatado antes. A  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , o elemento metálico Al começa a se formar e após ser aquecida até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , a amostra de EML é composta por uma mistura de uma fase de CCC, Mg, Al e fase a fase Laves  $\text{MgZn}_2$ .

A mesma análise foi feita para a amostra MR e a Figura 5.26 (a) mostra as diferentes curvas de DSC. A Figura 5.26 (b) mostra os padrões DRX da amostra de MR, hidrogenada em diferentes fases de desidrogenação. Como já mencionado, a amostra, após a síntese, é composta por um hidreto CFC misturado com uma fração de  $\text{MgH}_2$ . Quando a amostra MR é aquecida até  $355 \text{ }^\circ\text{C}$ , um pico de difração a cerca de  $40^\circ$  e  $47^\circ$  começa a aumentar de intensidade. Estes picos estão na mesma posição da fase TCC, observada na amostra EML hidrogenada. Depois de ser aquecida até  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , a intensidade da fase TCC aumenta e já é possível observar um pequeno pico que corresponde ao elemento Mg. Este resultado reforça a hipótese de que a fase TCC é um hidreto intermediário. A  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ , após o primeiro pico endotérmico, observam-se claramente os picos de difração do Mg, o que significa que o primeiro evento endotérmico da amostra MR está também relacionado com a decomposição do  $\text{MgH}_2$ . Quando a amostra é aquecida até  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ , o hidreto CFC começa a se decompor e a formar a fase CCC. Nesta etapa da dessorção, coexistem as fases Mg, hidreto CFC, fase TCC e fase CCC. A  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , tanto a fase hidreto CFC como a fase TCC são convertidas para a fase CCC. Logo, assim como na amostra EML, o segundo evento endotérmico está relacionado com a dessorção do hidreto CFC, decomposição da fase TCC e formação da fase CCC. Após serem aquecidas até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , ambas as amostras EML e MR são compostas das mesmas fases, ou seja, uma fase CCC, Mg, fase Laves  $\text{MgZn}_2$  e uma pequena

fração de Al. Mais uma vez, o volume da fase CCC é maior que o volume da fase TCC, o que pode sugerir que as composições químicas do dihidreto CFC e do hidreto TCC intermediário são diferentes em termos de átomos metálicos, e que a fase CCC formada durante a dessorção resulta de uma reação de ambas as fases. No entanto, os nossos resultados não são conclusivos em termos da natureza da fase TCC e, por isso, é necessária uma investigação mais aprofundada para compreender completamente a complexa sequência de dessorção observada para a liga multicomponente  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ .

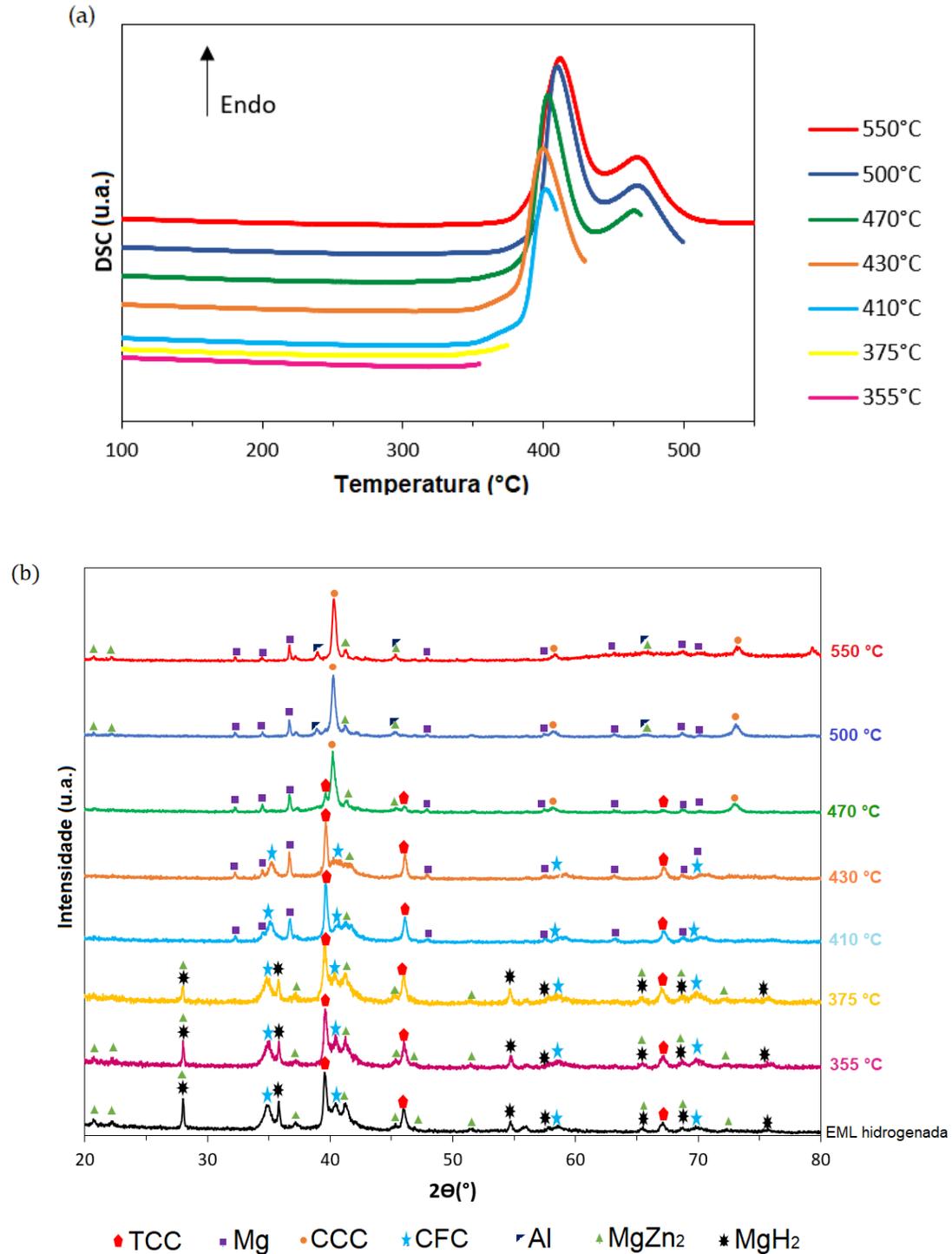


Figura 5.25 – a) Curvas de DSC e b) padrões de DRX da amostra produzida por EML submetida ao DSC, partindo da temperatura ambiente e indo até temperaturas mais elevadas, indicadas na figura.

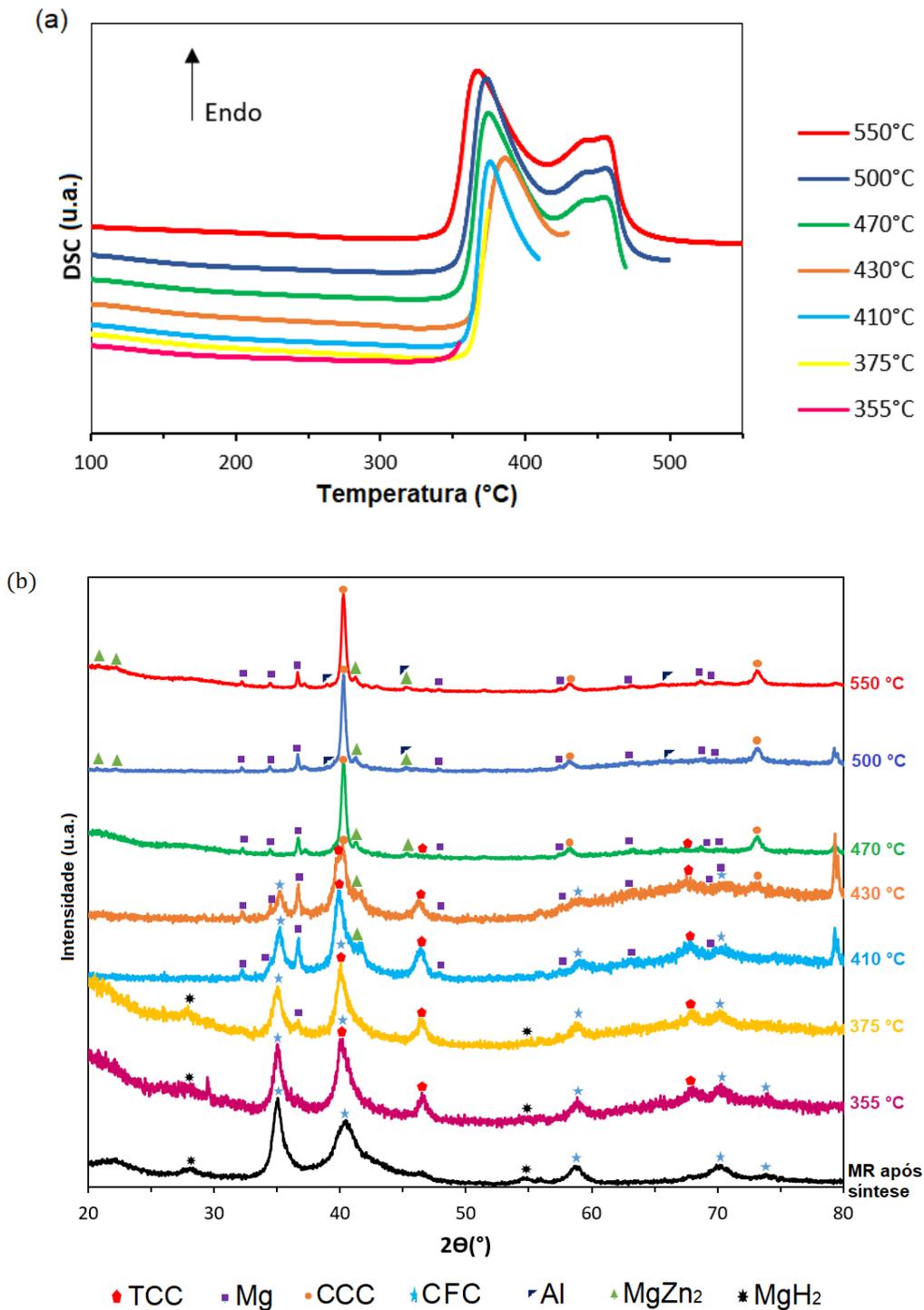


Figura 5.26 – a) Curvas de DSC e b) padrões de DRX da amostra produzida por MR submetida ao DSC, partindo da temperatura ambiente e indo até temperaturas mais elevadas, indicadas na figura.

Os resultados desta nova liga MC  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$  mostram que o aumento da fração de elementos leves (Mg e Al), neste sistema, levou a uma mistura incompleta de Mg ou à formação de fases ricas em Mg, tais como  $MgH_2$  e  $MgZn_2$ . A estratégia de seleção de elementos por meio dos parâmetros não foi suficiente para evitar a segregação de Mg, resultando numa liga multifásica. A produção da liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$  por EML resulta na formação predominante de uma fase CCC. Por outro lado, uma fração maior do hidreto CFC é formada quando a liga é sintetizada por MR. O estudo detalhado sobre a sequência de hidrogenação e desidrogenação da liga mostrou que esta liga apresenta uma sequência complexa de hidrogenação/desidrogenação. A hidrogenação da amostra EML mostrou que a fase CCC absorve hidrogênio ao formar uma mistura de hidreto CFC e TCC. Esta fase TCC pode ser um hidreto intermediário. A comparação entre os volumes das células unitárias da fase TCC e da solução sólida CCC, leva-nos a crer que a composição química do dihidreto CFC e do hidreto intermediário TCC não é a mesma em termos de átomos metálicos. Em altas temperaturas, estas duas fases parecem reagir para formar a solução sólida CCC. Esta sequência de hidrogenação e desidrogenação não foi relatada para nenhuma outra LAE e merece mais investigação.

Em termos de capacidade de armazenamento de hidrogênio, a LAE  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$  absorveu até 2,75%p. de H, o que é competitivo com as ligas MCs refratárias. Contudo, o aumento da fração de elementos leves não foi eficiente para aumentar a capacidade gravimétrica da liga. Uma fração de hidrogênio é armazenada formando  $MgH_2$ , sendo o hidrogênio liberado em temperaturas mais baixas (cerca de 350 °C), quando comparado com o hidreto CFC. Portanto, são necessárias novas estratégias para aumentar a capacidade gravimétrica de ligas MCs leves, a fim de permitir a sua aplicação como portador de hidrogênio para aplicações móveis.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um método de design de ligas multicomponentes foi utilizado para escolha da liga a ser estudada, resultando na nova liga MC  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ . Para a seleção, optou-se por manter os parâmetros  $\Phi > 10$  e  $\Omega > 10$ , na tentativa de se conseguir uma liga monofásica. Porém, a liga MC sintetizada apresentou mais de uma fase, o que pode ser justificado pelo parâmetro  $\Phi$ , em que não foi possível alcançar um valor maior que 20. Provavelmente,  $\Phi > 20$  deva ser de fato considerado para se conseguir ligas monofásicas. Além disso, apesar de o teor de Mg ser maior com relação às ligas já reportadas na literatura, a capacidade gravimétrica da liga estudada não foi consideravelmente melhor, e isso se deve a complexa formação de fases durante a hidrogenação e desidrogenação.

Após o processo de seleção, a liga foi sintetizada por EML e MR, resultando em materiais nanocristalinos. A liga sintetizada por EML é composta por uma mistura de uma fase CCC com uma quantidade de Mg. A hidrogenação da amostra EML leva à formação de uma mistura de  $MgH_2$ ,  $MgZn_2$ , hidreto CFC e uma fase TCC. Durante a dessorção, a fase  $MgH_2$  é a primeira a decompor, seguida da decomposição das fases hidreto CFC e TCC, que resultam na formação da fase CCC. A liga sintetizada por MR forma um hidreto CFC misturado com uma pequena quantidade de  $MgH_2$ . Para a amostra MR, bem como na EML, durante a dessorção, a fase  $MgH_2$  é a primeira a decompor seguida pela decomposição das fases CFC e TCC, formando a fase CCC. A capacidade máxima de armazenamento de hidrogênio para esta liga foi de 2,75%p. H.



## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- 1) Retomar as buscas por um sistema que apresente o parâmetro  $\emptyset > 20$ , a fim de aumentar as chances de se obter uma liga monofásica;
- 2) Investigar através de novos ensaios de caracterização estrutural a natureza da fase TCC observada na liga  $Mg_{35}Al_{15}Ti_{25}V_{10}Zn_{15}$ ;
- 3) Realizar novos ensaios de caracterização estrutural na liga produzida por EML, a fim de se entender melhor o porquê de fases com estrutura CCC após a síntese e após a dessorção apresentam parâmetro de rede distintos;
- 4) Investigar novas ligas multicomponentes contendo Mg e com estruturas multifásicas para armazenagem de hidrogênio.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, 2003.
- [2] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- [3] M.O. de Marco, Y. Li, H.W. Li, K. Edalati, R. Floriano, Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy, *Advanced Engineering Materials*. 22 (2020). <https://doi.org/10.1002/adem.201901079>.
- [4] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Materials Chemistry and Physics*. 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [5] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Scientific Reports*. 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
- [6] D. Karlsson, G. Ek, J. Cedervall, C. Zlotea, K.T. Møller, T.C. Hansen, J. Bednarčík, M. Paskevicius, M.H. Sørby, T.R. Jensen, U. Jansson, M. Sahlberg, Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy, *Inorganic Chemistry*. 57 (2018) 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03004>.
- [7] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> high entropy alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [8] F. Marques, H.C. Pinto, S.J.A. Figueroa, F. Winkelmann, M. Felderhoff, W.J. Botta, G. Zepon, Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the MgTiNbCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> and Mg<sub>0.68</sub>TiNbNi<sub>0.55</sub> compositions, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 19539–19552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.

- [9] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
- [10] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 25555–25561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.087>.
- [11] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy, n.d. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03103576>.
- [12] Ö. Esen, M. Bayrak, Does more energy consumption support economic growth in net energy-importing countries?, *Journal of Economics, Finance and Administrative Science*. 22 (2017) 75–98. <https://doi.org/10.1108/JEFAS-01-2017-0015>.
- [13] I. Ridjan, B.V. Mathiesen, D. Connolly, N. Duić, The feasibility of synthetic fuels in renewable energy systems, *Energy*. 57 (2013) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.046>.
- [14] Q. Lai, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, C. Cazorla, U.B. Demirci, J.R. Ares Fernandez, F. Leardini, K.F. Aguey-Zinsou, How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks, *Advanced Sustainable Systems*. 3 (2019). <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [15] C. Hsu, J. Yeh, S. Chen, T. Shun, Wear Resistance and High-Temperature Compression Strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe Alloy with Boron Addition, 2004.
- [16] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*. 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.

- [17] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*. 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [18] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, *Materials Today*. 19 (2016) 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>.
- [19] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M.H. Sørby, B.C. Hauback, Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 29140–29149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>.
- [20] C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek, J.P. Couzinié, L. Perrière, I. Guillot, J. Bourgon, K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, M. Sahlberg, Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 775 (2019) 667–674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>.
- [21] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J.C. Crivello, L. Laversenne, M. Sahlberg, TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties, *Molecules (Basel, Switzerland)*. 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24152799>.
- [22] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, G. Zepon, M. Sahlberg, C. Zlotea, Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 835 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>.
- [23] S.K. Dewangan, V.K. Sharma, P. Sahu, V. Kumar, Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 16984–16991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.113>.
- [24] J. Hu, J. Zhang, H. Xiao, L. Xie, H. Shen, P. Li, J. Zhang, H. Gong, X. Zu, A Density Functional Theory Study of the Hydrogen Absorption in High Entropy Alloy TiZrHfMoNb, *Inorganic Chemistry*. 59 (2020) 9774–9782. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00989>.

- [25] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, M. Sahlberg, C. Zlotea, How 10 at% Al addition in the Ti-V-Zr-Nb high-entropy alloy changes hydrogen sorption properties, *Molecules*. 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26092470>.
- [26] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> high entropy alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [27] A. Takeuchi, A. Inoue, Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses, 2001.
- [28] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule, *Scripta Materialia*. 104 (2015) 53–55. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.03.023>.
- [29] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres, *The Journal of Chemical Physics*. 54 (1971) 1523–1526. <https://doi.org/10.1063/1.1675048>.
- [30] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, in: *Journal of Applied Physics*, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [31] C. Zhang, A. Song, Y. Yuan, Y. Wu, P. Zhang, Z. Lu, X. Song, Study on the hydrogen storage properties of a TiZrNbTa high entropy alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 5367–5374. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.214>.
- [32] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
- [33] J. Zhang, P. Li, G. Huang, W. Zhang, J. Hu, H. Xiao, J. Zheng, X. Zhou, X. Xiang, J. Yu, H. Shen, S. Li, X. Zu, metals Superior Hydrogen Sorption Kinetics of Ti<sub>0.20</sub>Zr<sub>0.20</sub>Hf<sub>0.20</sub>Nb<sub>0.40</sub> High-Entropy Alloy, (2021). <https://doi.org/10.3390/met>.

- [34] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy, *Scripta Materialia*. 194 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113699>.
- [35] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.



## ANEXO A

### Entropia de Excesso ( $S_E$ )

Compressibilidade para mistura de esferas (Z):

$$Z = [(1 + \xi + \xi^2) - 3\xi(y_1 + y_2\xi) - \xi^3 y_3](1 - \xi)^{-3}$$

onde:

$$y_1 = \sum_{j>i=1}^m \Delta_{ij} (d_i + d_j) (d_i d_j)^{-\frac{1}{2}}$$

$$y_2 = \sum_{j>i=1}^m \Delta_{ij} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\xi_k}{\xi}\right) \frac{(d_i d_j)^{\frac{1}{2}}}{d_k}$$

$$y_3 = \left[ \sum_{i=1}^m \left(\frac{\xi_i}{\xi}\right)^{\frac{2}{3}} c_i^{\frac{1}{3}} \right]^3$$

$$\Delta_{ij} = \left[ (\xi_i \xi_j)^{\frac{1}{2}} / \xi \right] \left[ (d_i - d_j)^2 / d_i d_j \right] (c_i c_j)^{\frac{1}{2}}$$

$$\xi = \sum_{i=1}^m \xi_i$$

$$\xi_i = \frac{1}{6} \pi \rho d_i^3 c_i$$

onde  $d_i$  é o diâmetro atômico do  $i$ -ésimo elemento,  $c_i$  é a fração molar do  $i$ -ésimo elemento,  $\rho$  é a densidade e  $\xi$  é a fração da embalagem atômica geral para um dado  $\rho$ . A entropia de excesso,  $S_E$ , é então expressa, em termos de  $c_i$ ,  $d_i$  e  $\xi$ , da seguinte forma:

$$\frac{S_E}{k_B} = \frac{(F - F^{id})}{k_B T} - \ln Z - (3 - 2\xi)(1 - \xi)^{-2} + 3 + \ln[(1 + \xi + \xi^2 - \xi^3)(1 - \xi)^{-3}]$$

Onde:

$$\frac{(F - F^{\text{id}})}{k_B T} = -\frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + (3y_2 + 2y_3)(1 - \xi)^{-1} + \frac{3}{2}\left(1 - y_1 - y_2 - \frac{1}{3}y_3\right)(1 - \xi)^{-2} + (y_3 - 1)\ln(1 - \xi)$$

## APÊNDICE A

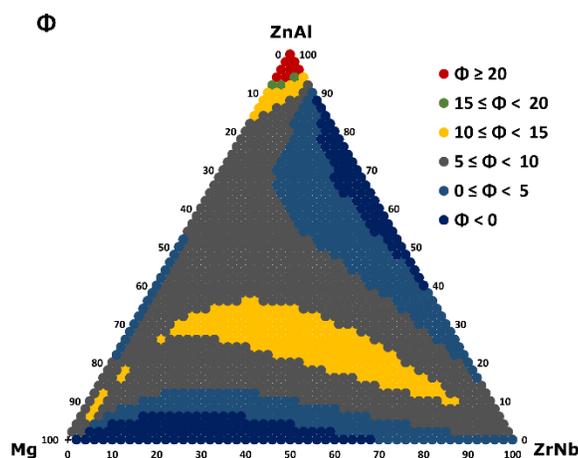


Figura A.1 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnAl-ZrNb, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e ZrNb) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnAl, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Al.

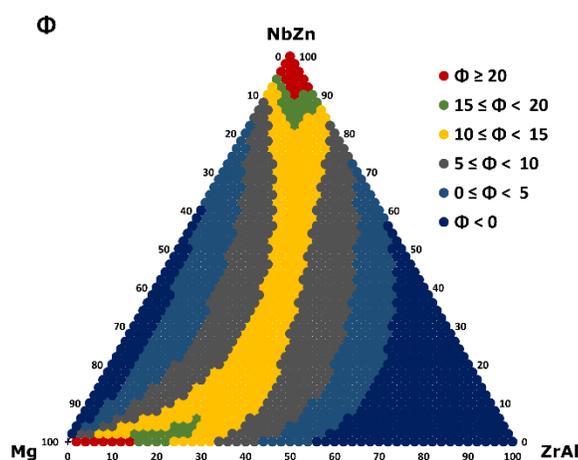


Figura A.2 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-NbZn-ZrAl, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste

parâmetro. Os vértices com dois elementos (NbZn e ZrAl) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de NbZn, representa 10 %at. Nb e 10 %at. Zn.

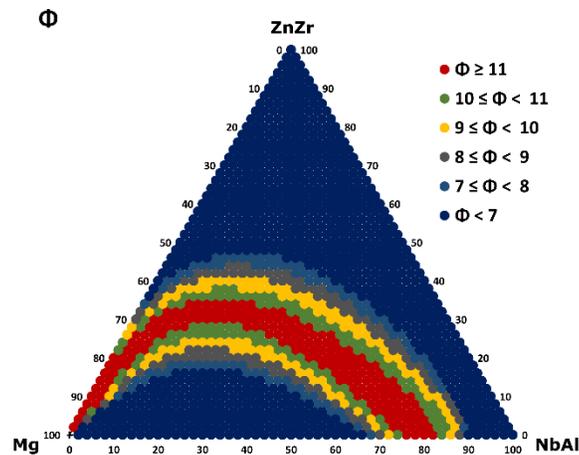


Figura A.3 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnZr-NbAl, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e ZrNb) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnZr, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Zr.

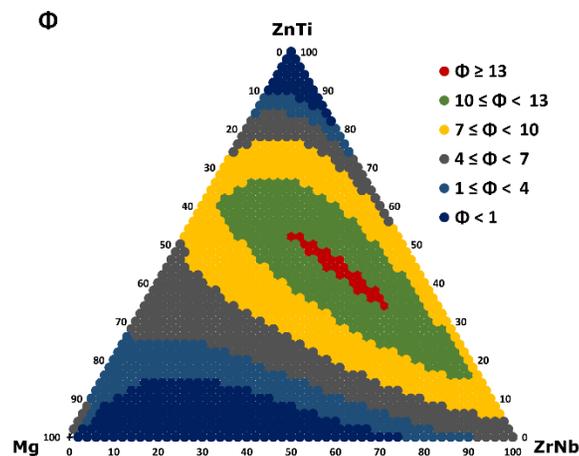


Figura A.4 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnTi-ZrNb, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e ZrNb) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnTi, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Ti.

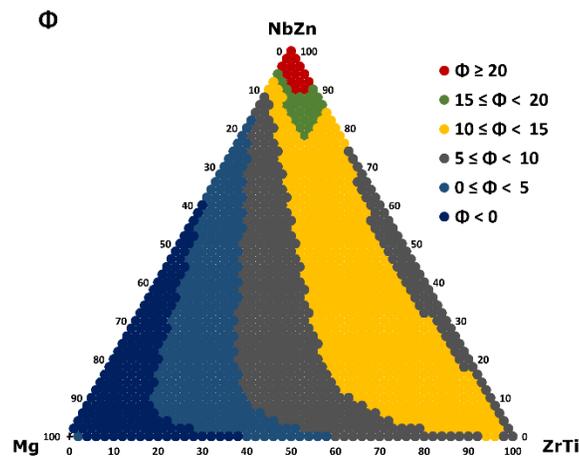


Figura A.5 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-NbZn-ZrTi, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e ZrNb) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de NbZn, representa 10 %at. Nb e 10 %at. Zn.

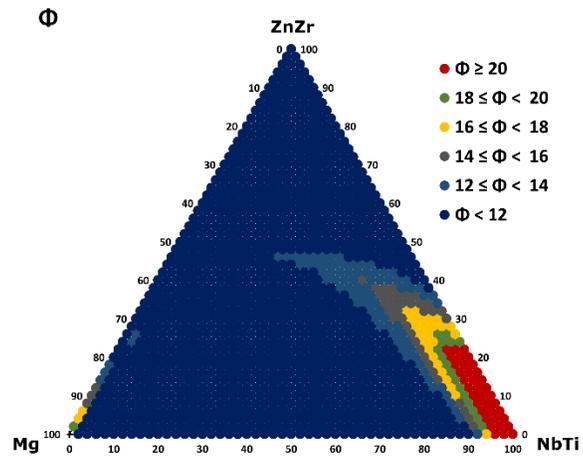


Figura A.6 – Relação do parâmetro  $\Phi$  com as composições do sistema Mg-ZnZr-NbTi, em que as diferentes cores representam os diferentes faixas de valores deste parâmetro. Os vértices com dois elementos (ZnAl e ZrNb) representam estes elementos em composição equiatômica, i.e., 20 %at. de ZnZr, representa 10 %at. Zn e 10 %at. Zr.