

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

LIGAS MULTICOMPONENTES DO SISTEMA  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  (X: 0, 5, 10 e 15) PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Wágner Batista Silva

São Carlos

2021



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

LIGAS MULTICOMPONENTES DO SISTEMA  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  (X: 0, 5, 10 e 15) PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Wágner Batista Silva

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

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Coorientador: Dr. Ricardo Floriano

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88882.332726/2019-01

SÃO CARLOS

2021



## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017)  
Bacharel em Tecnologia em Mecânica: Processos de Soldagem pela FATEC,  
Sertãozinho (2011)





**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 Tese de Doutorado do candidato Wágner Batista Silva, realizada em 30/11/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Soyama (UNICAMP)

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto (IPEN)

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

Primeiramente, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM - UFSCar) pela excelência na formação de mestres e doutores, e por ter me dado a oportunidade de uma formação da qual me orgulho muito.

Ao meu orientador, Dr. Daniel Rodrigo Leiva, que me orientou de forma técnica e sobretudo humana, tratando com muito profissionalismo e cuidado os assuntos relacionados à orientação durante todo o período deste projeto de tese.

À minha mãe, Maria Eloiza, a maior inspiração em minha vida e que sempre acreditou que o melhor caminho para a construção de um ser humano seria pela educação.

Ao meu pai, que empenhou apoio para que eu nunca perdesse o entusiasmo pelos estudos e vibrou com cada conquista obtida na área acadêmica.

Aos meus amados irmãos, Rosilane, Rosely, Romário e Eloiza, por todo préstimo emocional, incentivo e contribuição em momentos difíceis ao longo destes quatro anos e meio.

Direciono meu agradecimento ao meu coorientador, Dr. Ricardo Floriano, pelo tempo e assistência dedicados ao desenvolvimento do projeto como todo e pelo cuidado humano, principalmente no ano final.

Aos professores que fazem parte do LH<sub>2</sub>M (Laboratório de Hidrogênio em Metais), Dr. Walter José Botta Filho, Dr. Guilherme Zepon e Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, pelas discussões e sugestões oferecidas em diversas fases do projeto.

Aos meus colegas, Flávio José Antiqueira, Audrey Bedoch, Felipe Henrique Matheus e Renato Belli Strozi, pelo suporte no treinamento em diversos equipamentos do laboratório, trocas de experiências técnicas e acadêmicas e boa convivência nos diversos dias compartilhados.

Destaco agradecimentos ao meu colega de laboratório e amigo Eliel de Oliveira, bem como a sua esposa, Ruteia Lima, pela parceria, amizade e cuidado que fizeram os dias em São Carlos mais leves e alegres.

Aos amigos Amilton Sacramento, Cristiano Flores e Nathan Morador pelo amparo emocional, constantes discussões e contínuo suporte e incentivo.

A todas as outras pessoas que, direta e indiretamente, contribuíram para a construção deste trabalho.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332726/2019-01.

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

## RESUMO

O uso de hidretos metálicos constitui uma alternativa competitiva em substituição à armazenagem de hidrogênio nos estados líquido e gasoso. As ligas metálicas com base no sistema TiCrV possuem características de armazenagem de hidrogênio muito atrativas em relação às outras ligas já estudadas. O nióbio torna-se um elemento de grande interesse numa composição quaternária ao ser inserido nas ligas do sistema TiCrV por causa de sua elevada capacidade de formar compostos com o hidrogênio, sua abundância e baixo custo no mercado brasileiro. Neste estudo, as ligas multicomponentes do sistema  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x = 0, 5, 10$  e  $15$ ) obtidas por fusão a arco foram analisadas quanto às suas capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem de hidrogênio quando processadas por usinagem (torneamento). No estado como fundido, as ligas apresentaram a formação da fase única com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos cavacos resultantes do torneamento apresentaram padrões do tipo serrilhado, com duas superfícies distintas: uma com dentições alongadas e, opostamente, com morfologia de formato alisado. Após os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, foi identificada a formação de hidretos com estruturas cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC) e CCC. Após os materiais fragmentados terem sido ciclados por cinco vezes, a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  apresentou a melhor performance de armazenagem em relação à quantidade de hidrogênio absorvido, obtendo 1,7 de relação hidrogênio - metal (H/M). O processo de fragmentação tornou-se viável em razão do menor tempo dispendido para processar as ligas multicomponentes do sistema  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x = 0, 5, 10$  e  $15$ ), simultaneamente a menor reatividade com o meio externo, quando comparado ao processo de moagem de alta energia (HEBM, *high-energy ball milling*). Curvas de cinética mostraram que reduzir a concentração do vanádio em detrimento do nióbio é viável, com valores de H/M mais elevados.

**Palavras-chave:** Ligas multicomponentes; sistema TiCrVNb; Armazenamento de hidrogênio.



## ABSTRACT

### MULTICOMPONENT ALLOYS OF THE SYSTEM $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30-x}\text{Nb}_x$ (X: 0, 5, 10 and 15) FOR HYDROGEN STORAGE

The use of metal hydrides is a competitive alternative to hydrogen storage in liquid or gaseous states. Metallic alloys based on the TiCrV system have attractive hydrogen storage characteristics compared with those of the different groups of alloys already studied. Niobium is an element of great interest in a quaternary composition when included in alloys of the TiCrV system because of its high capacity to form compounds with hydrogen, its abundance, and its low cost in the Brazilian market. In this study, the  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30-x}\text{Nb}_x$  ( $x = 0, 5, 10,$  and  $15$ ) cast alloys had their gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities analyzed when processed by machining (turning). Produced by arc fusion, the alloys showed formation of a single phase, with body-centered cubic (BCC) structure. Scanning electron microscopy (SEM) images evidenced that the chips resulting from turning presented serrated patterns with two distinct surfaces: one with elongated teeth and, oppositely, one with a flattened morphology. After the absorption/desorption cycles, X-ray diffraction (XRD) identified the formation of hydrides with crystalline face-centered cubic (FCC) and CCC structures. After the fragmented materials were cycled five times, the  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}$  alloy presented the best storage performance in relation to the amount of hydrogen absorbed, obtaining a 1.7 hydrogen-metal ratio (H/M). The fragmentation process became viable because of the shorter time spent to process the  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30-x}\text{Nb}_x$  ( $x = 0, 5, 10$  and  $15$ ) cast alloys, simultaneously with its smaller reactivity with the external environment, when compared with the high-energy ball milling (HEBM) process. Kinetic curves showed that reducing the concentration of vanadium at the expense of niobium is viable, with higher H/M values.

**Keywords:** Multicomponent alloys; TiCrVNb system; Hydrogen storage.



## PUBLICAÇÕES

- V. B. Oliveira., C. A. G. Beatrice., R. M. Leal Neto., W. B. Silva., L. A. Pessan., W. J. Botta., D. R. Leiva, “Hydrogen Absorption/Desorption Behavior of a Cold-Rolled TiFe Intermetallic Compound” *Materials Research*, vol. 24, 2021, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0204.
- W. B. Silva., D. R. Leiva., R. Floriano., L. E. R. Vega., V. B. Oliveira., J. Gallego., S. J. A. Figueroa., E. X. Miqueles., E. P. Silva., T. T. Ishikawa., W. J. Botta, “Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Processed by ECAP Followed by Low Temperature Rolling”, *Materials Research*, vol. 25. 2022, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0214.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 Hidrogênio.....	7
3.2 Armazenamento do hidrogênio.....	8
3.3 Armazenamento em hidretos metálicos.....	8
3.3.1 Propriedades termodinâmicas.....	10
3.3.2 Cinética de formação de hidreto.....	12
3.3.3 Ligas de solução sólida CCC.....	15
3.3.4 Hidretos com base no sistema TiCrV.....	16
3.3.5 Adição de nióbio em ligas com base no sistema TiCrV.....	22
3.4 Fragmentação mecânica.....	26
3.4.1 Torneamento mecânico.....	26
3.4.2 Pulverização mecânica para armazenamento de hidrogênio.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1 Preparação das amostras.....	33
4.2 Técnicas de obtenção e processamento das ligas.....	34
4.3 Caracterização das ligas.....	34
4.4 Determinação das propriedades de armazenamento de hidrogênio.....	35
4.5 Caracterização dos hidretos.....	36

5	RESULTADOS.....	37
5.1	Caracterização microestrutural das ligas de $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x= 0, 5, 10$ e $15$ % at.).....	37
5.2	Morfologia dos cavacos produzidos por torneamento mecânico	42
5.3	Propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $X= 0, 5, 10$ e $15$ )......	44
5.4	Estudo da ciclabilidade das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x= 0, 5, 10$ e $15$ )	59
5.5	Análise da estabilidade das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x= 0, 5, 10$ e $15$ ) por difração de raios-X.....	76
6	CONCLUSÕES .....	81
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	85
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Modelo esquemático de uma estrutura metálica com átomos de H nos interstícios entre os átomos de metal e moléculas de H <sub>2</sub> na superfície. Adaptada [1].	9
Figura 3.2 - Diagramas esquemáticos de PCT e Van't Hoff. A fase $\alpha$ é a fase sólida metal-hidrogênio, A fase $\beta$ a fase de hidreto. Dentro da região de duas fases ( $\alpha+\beta$ ), a solução metal-hidrogênio e a fase hidreto coexistem. Adaptada [24].	11
Figura 3.3 - Ilustração esquemática da microestrutura típica de um nano-metal e sua solubilidade local em hidrogênio, demonstrada para uma parte de um filme fino: (a) hidrogênio localizado nos interstícios da rede cristalina da matriz, (b) nos sítios aprisionadores na superfície do material, (c) nos sítios subsuperficiais, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas lacunas. Adaptada [28].	14
Figura 3.4 - Efeito do tamanho do grão na cinética de absorção a 350 °C em liga ZK60 extrudada e processada por ECAP. Adaptada [29].	15
Figura 3.5 - Curvas de PCT para as ligas Ti-xCr-20V (x= 32, 48 e 52). Adaptada [12].	16
Figura 3.6 – Padrões de DRX das ligas hidrogenadas. Adaptada [43].	18
Figura 3.7 - Padrões de DRX para o sistema TiCrV (a) hidrogenado, (b) dessorvido, submetidos a absorção/dessorção cíclica de hidrogênio a 25 °C e c) TiCrV dessorvido, submetido a absorção cíclica a 25 °C e dessorção a 400 °C. Adaptada [3].	20
Figura 3.8 - Padrões de DRX para Ti <sub>0,8</sub> Cr <sub>1,2</sub> V (a) hidrogenado, (b) dessorvido, submetidos a absorção/dessorção cíclica de hidrogênio a 25 °C e c) Ti <sub>0,8</sub> Cr <sub>1,2</sub> V dessorvido, submetido a absorção cíclica a 25 °C e dessorção a 400 °C. Adaptada [3].	21
Figura 3.9 - DRX das amostras como recebido de TiCr <sub>1,1</sub> V <sub>0,9</sub> , TiCr <sub>1,1</sub> V <sub>0,45</sub> Nb <sub>0,45</sub> , TiCr <sub>1,1</sub> V <sub>0,2</sub> Nb <sub>0,8</sub> e TiCr <sub>1,1</sub> Nb <sub>0,9</sub> . Adaptada [53].	24

Figura 3.10 - Primeiro ciclo de absorção de hidrogênio para $TiCr_{1,1}V_{0,9}$ , $TiCr_{1,1}V_{0,45}Nb_{0,45}$ , $TiCr_{1,1}V_{0,2}Nb_{0,8}$ e $TiCr_{1,1}Nb_{0,9}$ a 25 °C sob 20 bar. Adaptada [53].	24
Figura 3.11 - Microscopia óptica da seção longitudinal de cavacos a) segmentados e b) contínuos. Adaptada [62].	27
Figura 3.12 - Classificação detalhada das formas dos cavacos segundo a norma ISO 3685. Adaptada [63].	28
Figura 3.13 - Imagens de MEV dos cavacos de magnésio grossos (a e b), médios (c e d) e finos (e e f) produzidos por limagem. Adaptada [65].	29
Figura 3.14 - MEV da morfologia dos cavacos de $TiCr_{1,1}V_{0,9}$ obtidos após o torneamento. Adaptada [71].	31
Figura 5.1 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr e V para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ após o processo de fusão a arco.	37
Figura 5.2 – Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ após o processo de fusão a arco.	38
Figura 5.3 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ após o processo de fusão a arco.	39
Figura 5.4 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ após o processo de fusão a arco.	40
Figura 5.5 - Difrátogramas de raios-X das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ após o processo de fusão a arco.	41
Figura 5.6 - Primeiro ciclo de absorção de hidrogênio para as ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ a 25 °C sob 20 bar de pressão de hidrogênio.	455
Figura 5.7 - Difrátogramas de raios-X das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ após absorção a 25 °C sob 20 bar de hidrogênio.	47
Figura 5.8 - Curvas de DSC, TG e QMS ( $H_2$ ) das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ no estado hidrogenado.	49

Figura 5.9 - Curvas de DSC, TG e QMS (H <sub>2</sub> ) das ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> após dessorção realizada em temperatura ambiente sob vácuo contínuo por 1 h. ....	51
Figura 5.10 - Difrátogramas de raios-X para as ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> após absorção e dessorção em temperatura ambiente sob vácuo contínuo por 1 hora. ....	52
Figura 5.11 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT para as ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> realizadas em temperatura ambiente sob 0,001 a 40 bar de hidrogênio: a) curva de PCT em escala logarítmica da pressão vs. H/M; b) curva de PCT em escala linear da pressão vs. H/M. ....	54
Figura 5.12 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 °C. ....	56
Figura 5.13 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 e 150 °C. ....	57
Figura 5.14 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 e 150 °C. ....	59
Figura 5.15 - Capacidades de hidrogênio absorvido (H/M) até o 10 <sup>o</sup> ciclo para as ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> em temperatura ambiente. ....	60
Figura 5.16 - Curvas de DSC e TG das ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> após ciclagem (10x) em temperatura ambiente. ....	62
Figura 5.17 - Difrátogramas de raios-X para as ligas Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>30</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>25</sub> Nb <sub>05</sub> , Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>20</sub> Nb <sub>10</sub> e Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> hidrogenadas por 10 ciclos de absorção/dessorção em temperatura ambiente. ....	63
Figura 5.18 - Curvas de absorção e dessorção obtidas por meio de PCT da liga Ti <sub>33</sub> Cr <sub>37</sub> V <sub>15</sub> Nb <sub>15</sub> realizadas em temperatura ambiente, com e sem aquecimento prévio a 400 °C. ....	64

Figura 5.19 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M. ....	65
Figura 5.20 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ . ....	66
Figura 5.21 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M. ....	67
Figura 5.22 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ . ....	67
Figura 5.23 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M. ....	68
Figura 5.24 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ . ....	69
Figura 5.25 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M. ....	70
Figura 5.26 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ . ....	70
Figura 5.27 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ . ....	71

Figura 5.28 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) do 1º e 5º ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ . .....	72
Figura 5.29 - Curvas de DSC e TG após cinco ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ absorvidos em temperatura ambiente e dessorvidos a 300 °C sob vácuo contínuo por 1 h. ....	733
Figura 5.30 - Difrátogramas de raios-X para as ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ após a última dessorção (de cinco ciclos) em temperatura ambiente e dessorção em vácuo a 300 °C. ....	75
Figura 5.31 - Padrões de DRX para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C. ....	78
Figura 5.32 - Padrões de DRX para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C. ....	79
Figura 5.33 - Padrões de DRX para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C. ....	79
Figura 5.34 - Padrões de DRX para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C. ....	7980



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Soluções utilizadas no processo de decapagem dos elementos metálicos: titânio, cromo, vanádio e nióbio. Adaptada [72] .....	33
Tabela 5.1 - Cálculo dos parâmetros de rede pelo método de Rietveld para as amostras no estado como fundida .....	42
Tabela 5.2 - Imagens de MEV de cavacos produzidos por meio de torneamento das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ .....	43
Tabela 5.3 - Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a liga $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ na condição absorvida - dessorvida sob vácuo contínuo por 1 h e na condição após a fusão .....	53
Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros de rede obtidos por meio do método de Rietveld para as ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ e $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ nas condições hidrogenadas por cinco ciclos de absorção e dessorção em temperatura ambiente seguido de vácuo a 300 ° e nas condições após a fusão.....	75



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda por combustíveis fósseis desperta grande preocupação na sociedade por se tratarem de uma fonte de energia não-renovável, poluente e, sobretudo, escassa. Nesse cenário, a comunidade científica estuda há vários anos a aplicabilidade do hidrogênio como uma solução para substituir os combustíveis fósseis como um vetor de energia alternativa, mais limpa e renovável [1]. Todavia, o hidrogênio apresenta desafios no quesito armazenamento em razão de sua baixa densidade gravimétrica e volumétrica nos estados que é tradicionalmente armazenado: gás e líquido.

Um modo de melhorar essas densidades do hidrogênio é armazená-lo no estado sólido, na forma de hidretos metálicos. No entanto, os materiais candidatos a essa aplicação precisam possuir, além de excelentes características de hospedar o máximo de peso e volume de hidrogênio em suas estruturas, reações rápidas em baixas temperaturas, e boa longevidade em números de ciclos [2].

Assim, são desenvolvidos estudos sobre materiais com elevadas capacidades gravimétrica e volumétrica de armazenamento de hidrogênio. Ligas metálicas de titânio com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) são um desses principais materiais. Essas ligas são altamente seguras e armazenam hidrogênio na forma de hidretos metálicos de pequeno volume em temperatura ambiente e baixa pressão de equilíbrio [3]–[8].

Outro sistema de interesse é o de ligas multicomponentes composto majoritariamente por titânio, cromo e vanádio (Ti-Cr-V), que inclui ligas com capacidade gravimétrica que pode chegar a percentuais próximos de 3,7% em peso de hidrogênio [3], o que corresponde a valor aproximado da razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal (H/M) igual a 2 ( $H/M = 2$ ). O uso do sistema Ti-Cr-V com baixo teor de vanádio é preferível com o intuito de baratear a produção das ligas, uma vez que o preço do vanádio é relativamente elevado. No entanto, o vanádio é importante para garantir altas capacidades de hidrogênio [9], mas a sua presença em pequenas proporções acarreta a diminuição da

ciclabilidade do sistema [10], [11]. Uma alternativa para esse problema é encontrar um elemento metálico de baixo custo para substituir o vanádio sem prejuízos à ciclabilidade das ligas. Um elemento que apresenta características de armazenamento similares ao vanádio e é de baixo custo, além de apresentar grandes reservas de extração no Brasil, é o nióbio.

As ligas do sistema Ti-Cr-V absorvem grande quantidade de hidrogênio ( $H/M = 2$ ) [12]; no entanto, a capacidade efetiva observada no processo de dessorção é geralmente inferior, assim como a capacidade de ciclos subsequentes. Uma das explicações dessa perda de capacidade é que as ligas de solução sólida CCC geralmente formam dois tipos de hidretos: o primeiro, aproximadamente um mono-hidreto, é muito estável e normalmente não pode ser dessorvido em condições práticas, ficando retido na estrutura metálica; o segundo, di-hidreto, é o principal responsável pela capacidade reversível. Portanto, é muito importante saber como diminuir a formação de hidretos estáveis, ou seja, desestabilizar o mono-hidreto ou aumentar a capacidade reversível do di-hidreto [13]. Alguns trabalhos relatam que a adição do nióbio às ligas do sistema Ti-Cr-V poderá auxiliar a desestabilização de hidretos estáveis [11], com a formação de platôs de pressão mais favoráveis à absorção/dessorção de grandes quantidades de hidrogênio em pressão e temperatura moderadas [14].

O armazenamento de hidrogênio nas ligas do sistema TiCrV é geralmente realizado a partir de processos de cominuição e fragilização, como a moagem de alta energia. No entanto, ao se produzir partículas com escala micro- ou nanométrica, essas se tornam mais suscetíveis à oxidação, o que reduz a capacidade de armazenamento de hidrogênio e diminui a cinética na ativação do material por conta da camada de óxido formada. Além disso, as rotas de moagem de alta energia estão associadas a maiores tempos de processamento e maior gasto energético.

A fim de contornar essas limitações, a fragmentação por meio da usinagem mecânica de torneamento [15] pode ser uma rota de processamento alternativa à moagem de alta energia. A seleção de ferramentas e parâmetros de corte pode possibilitar a obtenção de cavacos de tamanhos e formatos

particulados, que garantem uma boa relação área/volume e morfologias que proporcionam boas características para o armazenamento de hidrogênio. Ao se controlar o tamanho e a morfologia dos cavacos, pode-se ainda reduzir o efeito da contaminação por processamento, garantindo, portanto, um bom volume de material fresco sem a formação de óxidos. Isso poderá resultar em uma ativação térmica em temperaturas mais baixas com cinética rápida de reação.

Diante do exposto, esta tese de doutorado tem como objetivo principal o estudo das propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas do sistema  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $X = 0, 5, 10$  e  $15$ ) com adições de nióbio em substituição ao vanádio. Atenção especial é dada ao estudo das transformações e da estabilidade das fases das ligas durante os processos de absorção e dessorção de hidrogênio em temperatura ambiente. As ligas de interesse são obtidas, inicialmente, por fusão a arco e, posteriormente, processadas por torneamento mecânico para a obtenção de cavacos. Essa rota de processamento mostra-se como uma alternativa interessante na obtenção de cavacos com boas propriedades para o armazenamento de hidrogênio que ainda não foi investigada para as composições propostas neste estudo.



## 2 OBJETIVOS

Os objetivos desta tese de doutorado podem ser estruturados da seguinte forma:

- Avaliar as transformações e a estabilidade de fases das ligas do sistema  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x = 0, 5, 10$  e  $15$ ) decorrentes dos processos de absorção e dessorção de hidrogênio;
- Estimar o impacto das composições obtidas nas propriedades de armazenamento de hidrogênio, em especial, a capacidade gravimétrica (razão H/M);
- Examinar o efeito da temperatura nas transformações de fases observadas durante o processo de absorção por meio de isotermas de pressão x composição x temperatura (PCT);
- Comparar as cinéticas de absorção e dessorção entre as ligas com diferentes proporções de nióbio durante a ciclabilidade.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Hidrogênio

A molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) pode ser encontrada em várias formas, dependendo da temperatura e da pressão. Em baixas temperaturas, o hidrogênio é um sólido com densidade de  $70,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $-262 \text{ }^\circ\text{C}$  e, em altas temperaturas, existe na condição de gás com densidade de  $0,089886 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de 1 bar. O hidrogênio líquido, por sua vez, encontra-se somente entre  $-252$  e  $-241 \text{ }^\circ\text{C}$ , com densidade de  $70,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o hidrogênio encontra-se no estado gasoso e pode ser descrito pela equação de Van der Waals:

$$p(V) = \frac{nRT}{V-nb} - a \cdot \frac{n^2}{V^2},$$

onde  $p$  é a pressão do gás,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura absoluta no número de moles,  $R$  a constante dos gases ( $R= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $a$  é a interação dipolar ou constante de repulsão ( $a= 2.476 \times 10^{-2} \text{ m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$ ) e  $b$  é o volume ocupado pelas moléculas de hidrogênio ( $b= 2.661 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A forte interação repulsiva entre as moléculas de hidrogênio é responsável pela baixa temperatura crítica ( $T_c= -240,15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) do gás [16].

O hidrogênio possui elevada densidade energética; o ganho de energia por elétron é muito alto. A energia química por massa de hidrogênio ( $39,4 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) é pelo menos três vezes maior que a de outros combustíveis químicos, (por exemplo, os hidrocarbonetos líquidos). Com base no peso, o hidrogênio apresenta conteúdo de energia quase três vezes maior do que o a gasolina: os valores mais baixos de aquecimento são  $33,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $123 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) para hidrogênio e  $11,1 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $47,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) para gasolina [17]. Uma vez produzido, o hidrogênio é um combustível limpo: não emite dióxido de carbono quando queimado com o oxigênio. O único gás de escape é o vapor de água.

### 3.2 Armazenamento do hidrogênio

Ao contrário dos hidrocarbonetos líquidos, sob condições ambientais, o hidrogênio existe na forma de gás de baixa densidade que, em temperatura ambiente e pressão atmosférica 1 kg, compreende um volume de  $11 \text{ m}^3$ . A fim de aumentar a densidade de hidrogênio em um sistema de armazenamento, deve-se aplicar certa quantidade de trabalho para comprimi-lo, diminuir a temperatura ambiente até temperatura crítica, ou mesmo reduzir a repulsão por meio da interação do hidrogênio com outro material [16].

O segundo critério importante para um sistema de armazenamento de hidrogênio é o da reversibilidade da captação e liberação do hidrogênio. O hidrogênio pode ser reversivelmente armazenado com alta densidade volumétrica e gravimétrica de seis formas: (1) cilindros sob alta pressão, (2) tanques criogênicos, (3) hidrogênio adsorvido, (4) hidretos metálicos, (5) hidretos complexos e (6) água [1], [16].

### 3.3 Armazenamento em hidretos metálicos

Os hidretos metálicos podem ser definidos como compostos monofásicos concentrados entre um metal hospedeiro e um hidrogênio que podem ser divididos em três grupos quanto a sua ligação e o elemento formador: binário, intermetálico e complexo. Os hidretos binários simples podem ser agrupados em três tipos básicos de acordo com a natureza da ligação metal-hidrogênio: 1) metálicos (formados pelos metais de transição, lantanídeos e actinídeos), 2) iônicos (formados pelos elementos das famílias 1A e 2A, ou seja, alcalinos e alcalinos terrosos) e 3) covalentes (formados pelos elementos do bloco p, do grupo 4-7 e pelo berílio). Também, quando um complexo é unido ao metal, o composto formado recebe o nome de hidreto complexo [18].

A maioria dos hidretos que pode ser usada para armazenamento de hidrogênio é de natureza metálica. Os hidretos metálicos são formados por metais de transição, incluindo as séries de terras raras e actinídeos [13]. Nesses metais e em ligas cristalinas, o hidreto caracteriza-se pela ocupação ordenada de sítios intersticiais do metal ou da liga pelos átomos de hidrogênio. A estrutura ordenada desses hidretos é razoavelmente estável em torno da estequiometria

do hidreto, a qual é decorrente da natureza metálica da ligação química. Os sítios ocupados pelo hidrogênio na rede cristalina dos metais e nas ligas são do tipo tetraedral e/ou octaedral, dependendo de cada sistema em específico [1].

O hidrogênio é muito reativo e pode formar hidretos com muitos metais ou ligas em meio gasoso ou líquido. Schlapbach et al. [1] apresentam as principais etapas na formação de um hidreto metálico. A Figura 3.1 mostra um modelo esquemático da formação das fases de hidreto de um material metálico hipotético: primeiramente, uma molécula de  $H_2$  é adsorvida na superfície do metal; na sequência, essa molécula é quebrada em dois átomos, os quais, posteriormente, serão absorvidos na rede do metal, o que levará a formação de uma solução sólida de hidrogênio ocupando locais intersticiais da rede metálica hospedeira. Como consequência do aumento da pressão e da concentração de hidrogênio no material, as interações entre os átomos de hidrogênio no metal tornam-se importantes localmente e, então, começa a ocorrer nucleação e crescimento da fase hidreto (fase  $\beta$ ). A rede expande-se durante a sorção de hidrogênio, muitas vezes perdendo parte de sua alta simetria. Os átomos de H vibram em torno de sua posição de equilíbrio, realizam movimentos locais e realizam difusão de longo alcance [19].

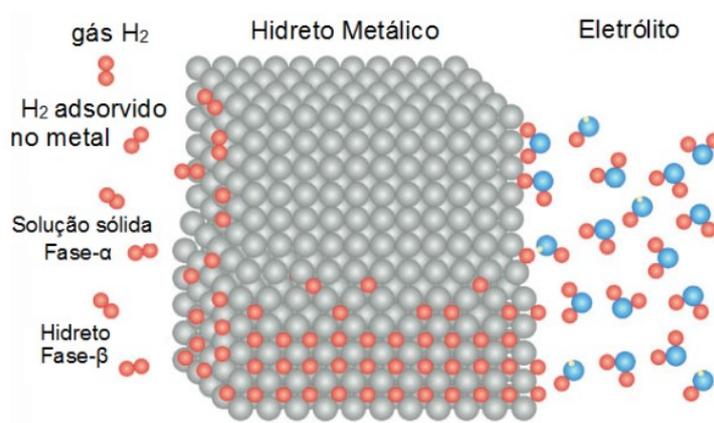


Figura 3.1 - Modelo esquemático de uma estrutura metálica com átomos de H nos interstícios entre os átomos de metal e moléculas de  $H_2$  na superfície. Adaptada [1].

A armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos, além de apresentar características interessantes em termos de capacidade (massa e

volume), não apresenta os problemas de segurança associados ao armazenamento em tanques de pressão (liquefeito) ou por isolamento térmico (criogênico), com perda inevitável de parte do conteúdo armazenado/ [20]. O hidrogênio pode ser armazenado com relativa facilidade nas ligas e compósitos metálicos. Não deve haver surpresa, portanto, no fato de o hidrogênio ter sido promovido como um possível meio menos poluente de se armazenar energia nos últimos anos, oferecendo vantagens a longo prazo em relação aos sistemas convencionais de armazenamento e aos sistemas de bateria [21], [22].

Para aplicações móveis, é essencial uma alta densidade gravimétrica, uma vez que o excesso de peso implica no aumento do consumo de combustível. Já para aplicações estacionárias, o peso do sistema tem importância reduzida. Porém, a reversibilidade deve ser excelente, uma vez que o desmonte de instalações e o envio de material para recarga são inviáveis. Já o custo por KWh de capacidade de armazenamento deve ser muito baixo, pois a quantidade de energia a ser armazenada é altíssima. Por essas razões, atualmente, nenhum material apresenta uma combinação ideal de propriedades para todas as situações.

A estratégia é, antes de tudo, aperfeiçoar as composições e os processamentos dos materiais para se obter as melhores propriedades em termos de absorção e dessorção de hidrogênio, como [22] e [23]: (a) altas capacidades de armazenamento reversível, (b) cinéticas rápidas (ligação e liberação), (c) platô de depressão favorável à temperatura ótima dependendo da aplicação, (d) histereses mínimas com declive do platô próximo de zero, (e) termodinâmica apropriada (valores de entalpia favoráveis à adsorção e absorção), (h) alta densidade gravimétrica e volumétrica, (i) decriptação mínima e (j) longos ciclos de vida de absorção/dessorção.

### **3.3.1 Propriedades termodinâmicas**

Um diagrama esquemático de pressão-composição-temperatura (PCT) para um metal hipotético está representado na Figura 3.2 (esquerda). Ao aumentar inicialmente a pressão de hidrogênio em condições isotérmicas, a

quantidade absorvida de hidrogênio ( $H/M$  é a razão estequiométrica de hidrogênio para o metal) aumentará. Isso corresponde à formação de uma solução sólida de hidrogênio e é denominada fase  $\alpha$ . Quando a solubilidade máxima do hidrogênio na fase  $\alpha$  é atingida, a fase hidreto (fase  $\beta$ ) começa a se formar. Ao aumentar a pressão, haverá um conseqüente aumento na quantidade absorvida de hidrogênio. A pressão na qual essa transformação ocorre é denominada pressão de platô e, nessa região, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem. Quando o hidreto estequiométrico se forma completamente, esgotando a fase  $\beta$ , uma absorção adicional de hidrogênio exigirá um grande aumento de pressão. Isso corresponde à solução sólida de hidrogênio na fase  $\beta$ .

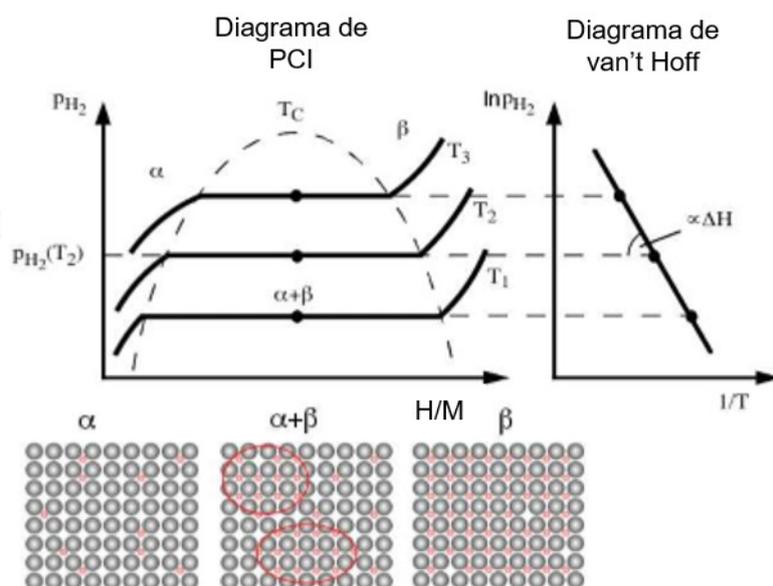


Figura 3.2 - Diagramas esquemáticos de PCT e Van't Hoff. A fase  $\alpha$  é a fase sólida metal-hidrogênio, A fase  $\beta$  a fase de hidreto. Dentro da região de duas fases ( $\alpha+\beta$ ), a solução metal-hidrogênio e a fase hidreto coexistem. Adaptada [24].

A pressão de platô fornece informações valiosas sobre a capacidade de armazenamento reversível, a partir da largura e da posição do platô a uma determinada temperatura, tem-se uma ideia da estabilidade do hidreto. Hidretos

estáveis exigirão temperaturas mais altas que hidretos menos estáveis para atingir uma certa pressão de platô [25].

### 3.3.2 Cinética de formação de hidreto

Os hidretos metálicos armazenam átomos de hidrogênio na maior parte do material. No caso de hidretos metálicos intersticiais, como descrito anteriormente, o hidrogênio molecular no gás é dividido em hidrogênio atômico na superfície do material e, em seguida, difunde-se em seu volume. Existe um grande número de diferentes compostos metálicos que absorve o hidrogênio dessa maneira. Na maior parte dos casos, no entanto, a absorção não ocorre à temperatura e pressão de hidrogênio apropriadas para fins práticos de armazenamento e, de modo geral, a baixa massa do hidrogênio é sobrecarregada pela massa do metal [20].

A maioria dos metais e ligas formadores de hidreto são normalmente cobertos por uma camada de passivação superficial. Essa camada consiste em uma combinação de óxidos metálicos, hidróxidos, compostos de carbono-oxigênio e água. A camada de passivação superficial atua como uma barreira de difusão para a penetração de hidrogênio, afetando a densidade dos centros de dissociação das moléculas  $H_2$ . Para o zircônio, por exemplo, o aumento da espessura da camada de óxido ocasiona aumento linear dos tempos de incubação da hidretação. A inibição da absorção de hidrogênio causada pelo filme de óxido também é encontrada para o titânio e ligas. O tratamento de ativação térmica sob vácuo é essencial para que a hidrogenação seja eficaz. Sabe-se que o tratamento de ativação é necessário para remover a camada passivadora na superfície, dando assim ao metal limpo uma nova superfície e, como consequência, reduzindo drasticamente ou eliminando tempos de incubação [26], [27].

De acordo com Bloch et al. [26], as características topoquímicas (reação química confinada localmente) do desenvolvimento inicial da fase de hidreto são determinadas pela combinação das propriedades mecânicas e de transporte do

sistema. A maioria dos intermetálicos formadores de hidretos é quebradiça. Devido a menor densidade do hidreto em relação à liga original, a formação do hidreto é acompanhada por campos de deformação, resultando no trincamento da liga original. Metais puros, por outro lado, são muito mais dúcteis. Normalmente, eles não sofrem rachaduras durante o processo de hidretação inicial, mas durante a fase de hidreto. Assim, para compostos intermetálicos, a fase inicial do hidreto é nucleada na superfície metálica fresca exposta no local das trincas.

Para metais puros, os primeiros núcleos de hidretos geralmente aparecem nos locais de maior concentração de hidrogênio e menor energia de ativação para nucleação. Evidentemente, a superfície é um local muito favorável. A localização exata da nucleação pode estar relacionada à presença dos sítios de dissociação ou às propriedades locais da camada de passivação superficial. Além disso, sob certas condições experimentais, os átomos que penetraram o material tendem a se concentrar ao redor de imperfeições cristalinas, como discordâncias, lacunas, contornos de grão e partículas de segunda fase, que funcionam como sítios aprisionadores desse elemento, fornecendo assim condições preferidas para a nucleação [26].

Materiais armazenadores de hidrogênio em nanopartículas [28] ou que passaram por processos de deformação possuem um grande volume de imperfeições. Conforme previamente discutido, esses defeitos ocorrem em um cenário energético diferente para o armazenamento de hidrogênio: os átomos se movimentam por esses caminhos com velocidade relativamente mais alta, afetando a solubilidade local e global da amostra. Um esquema de alguns desses caminhos é apresentado na Figura 3.3 - exemplo desenhado para uma seção transversal de um filme fino.

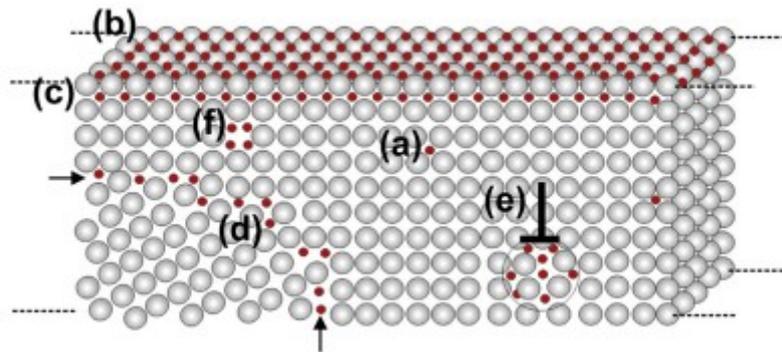


Figura 3.3 - Ilustração esquemática da microestrutura típica de um nano-metal e sua solubilidade local em hidrogênio, demonstrada para uma parte de um filme fino: (a) hidrogênio localizado nos interstícios da rede cristalina da matriz, (b) nos sítios aprisionadores na superfície do material, (c) nos sítios subsuperficiais, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas lacunas. Adaptada [28].

Metais, ligas e compósitos nanocristalinos que possuem alta densidade de interfaces, como contornos de grão, devem apresentar cinética de formação e dissolução do hidreto mais rápidas que seus correspondentes com grãos mais grosseiros. Esse efeito de interfaces na cinética foi constatado por Krystian et al. [29]. Ao reduzir o tamanho do grão de 2600 nm para 300 nm da liga ZK60 processada por ECAP (do inglês: *Equal Channel Angular Pressure*), esses autores constataram que a cinética ficou quase duas vezes mais rápida, como ilustrado na Figura 3.4.

Existem vários hidretos intersticiais que apresentam características muito favoráveis a absorção e dessorção de hidrogênio, em termos de cinéticas, temperaturas e pressões de operação e resistência à impureza gasosa. Ligas de solução sólida com base no sistema TiCrV com estrutura CCC são um dos materiais que se enquadram na categoria de hidreto intersticial.

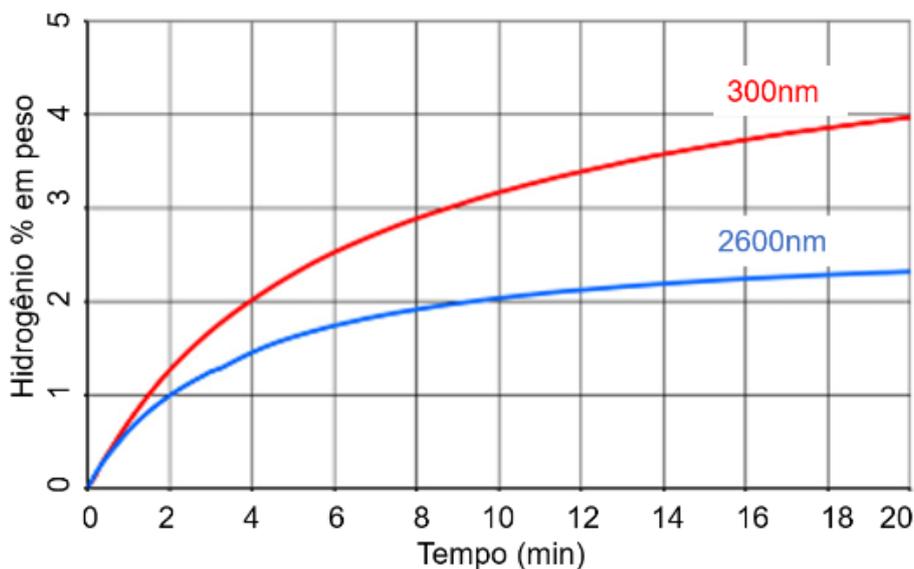


Figura 3.4 - Efeito do tamanho do grão na cinética de absorção a 350 °C em liga ZK60 extrudada e processada por ECAP. Adaptada [29].

### 3.3.3 Ligas de solução sólida CCC

As ligas de solução sólida CCC são formadas pela dissolução de um ou mais elementos metálicos que absorvam hidrogênio em outro que apresente propriedades interessantes para o armazenamento do hidrogênio [30]–[34]. Essas ligas não precisam necessariamente ter composição estequiométrica. Do ponto de vista de armazenamento de hidrogênio, elas podem ser formadas a partir de vários elementos. Soluções sólidas a base de titânio e zircônio, por exemplo, tendem a ser muito estáveis. Já as formadas com base em vanádio possuem propriedades boas de absorção e diversas vantagens nas propriedades de dessorção não adquiridas por muitos materiais e ligas armazenadoras de hidrogênio [20]. O ponto negativo dessas soluções está no custo - relativamente alto. Esse problema pode ser resolvido, ou amenizado, por meio da substituição gradual por outros elementos como o ferro, ferrovanádio, nióbio e outros.

Geralmente, as ligas CCC formam dois tipos de hidretos: o primeiro é muito estável e não pode ser dessorvido em condições práticas; o segundo é o principal responsável pela capacidade reversível. Portanto, o desafio está em desestabilizar o que tem estabilidade maior ou aumentar a capacidade intrínseca do segundo hidreto menos estável [13]. A Figura 3.5 mostra um exemplo para o sistema Ti-xCr-20V, com o V fixo em 20% variando-se a razão de titânio e cromo ( $x = 52-62$ ). Pode-se observar que uma ligeira variação de  $x$  tem um grande impacto na curva de PCT. Nesse caso, a capacidade de dessorção do hidrogênio aumenta com o aumento do teor de cromo como resultado da diminuição das regiões de hidretos estáveis em regiões de baixa pressão de hidrogênio [12].

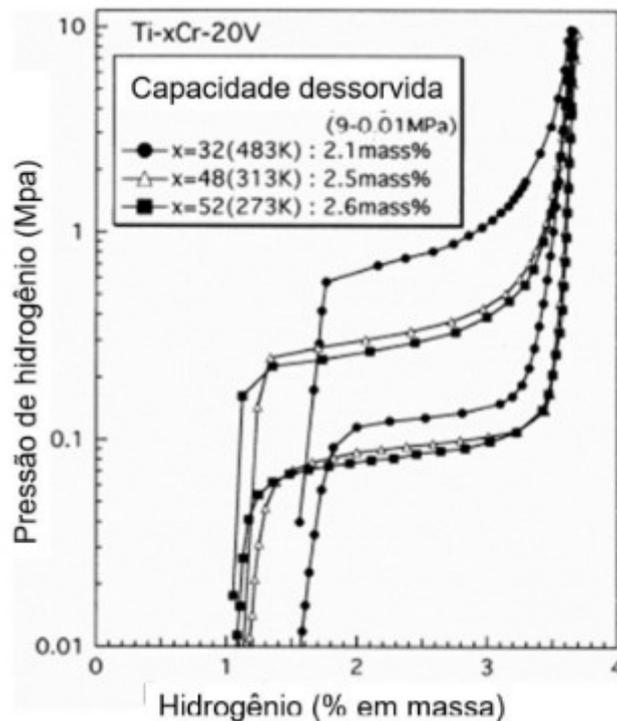


Figura 3.5 - Curvas de PCT para as ligas Ti-xCr-20V ( $x = 32, 48$  e  $52$ ). Adaptada [12].

### 3.3.4 Hidretos com base no sistema TiCrV

As ligas com base no sistema TiCrV de várias composições foram estudadas [2], [4], [7], [23], [35]–[50] extensivamente nos últimos anos por conta

de suas promissoras capacidades de armazenamento, com capacidade máxima próxima a 4%. Essas ligas apresentam vantagens como alta pressão de decomposição em temperatura ambiente e pouco calor para dissociar o hidreto. Kasumi et al. [47] trabalharam com ligas  $Ti_{0,32}Cr_{0,48}V_{0,20}$  de estrutura CCC e demonstraram que elas absorveram e desorveram hidrogênio.

Cho et al. [39] trabalharam com a liga  $Ti_{0,32}Cr_{0,43}V_{0,25}$  produzida por fusão a arco e pulverizada a pó com tamanhos de 100 a 300  $\mu m$ . Nesse estudo, as diferentes propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga, que foram medidas em temperatura ambiente, mostraram capacidade máxima e efetiva de armazenamento de hidrogênio de 3,7 e 2% em peso, respectivamente, e a capacidade de armazenamento efetiva permaneceu igual após 1000 ciclos. A capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio (também conhecida como capacidade efetiva de armazenamento) dessa liga (1,5 % p.) é maior em comparação com as das ligas convencionais do tipo  $AB_5$ .

Taihong et al. [43] investigaram as influências da substituição de cromo por vanádio e o desempenho de dessorção de hidrogênio de ligas baseadas em TiCr. Testes termogravimétricos (TG) mostraram que as perdas de massa e o teor de dessorção de hidrogênio aumentaram com a elevação do teor de vanádio, com exceção da liga  $TiCr_{1,0}V_{0,8}$ . Os teores de dessorção de hidrogênio correspondentes a X: 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 foram de 1,76, 2,5, 2,9 e 2,2% em peso, respectivamente. Comparado com os resultados do PCT, o hidrogênio absorvido foi quase totalmente desorvido, exceto na liga  $TiCr_{1,0}V_{0,8}$ . Isso pode ter sido causado por algum hidreto que não se decompôs sob a condição de teste. Com isso, ou seja, com o maior teor de dessorção de hidrogênio, a liga  $TiCr_{1,0}V_{0,8}$  foi a mais adequada para aplicação prática. Esses autores relatam que a afinidade entre o hidrogênio e as ligas aumentou com o aumento do conteúdo de vanádio adicionado e que a afinidade crescente elevou a absorção de hidrogênio. Por outro lado, a afinidade é um obstáculo à dessorção de hidrogênio. Com o aumento da afinidade, o obstáculo à dessorção de hidrogênio aumenta drasticamente e, eventualmente, perturbará a dessorção de hidrogênio.

Fenômeno semelhante também foi observado em um estudo conduzido com ligas à base de TiMn [51].

Essa afinidade é explicada por Taihzong et al. [43] usando a Figura 3.6: as intensidades de difração de raios-X (DRX) da fase  $TiH_2$  diminuem com o aumento do conteúdo de vanádio, o que ilustra a diminuição do teor de  $TiH_2$ . Pode-se deduzir que o aumento do teor de vanádio inibiu a precipitação da fase  $TiH_2$  das ligas durante o curso da hidrogenação. A fase  $TiCr_{1,8}H_{5,3}$  possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). Com o processo de absorção de hidrogênio, ligas de fase CCC baseadas em vanádio gradualmente mudaram para a fase CFC. O hidrogênio absorvido fez a estrutura da liga transitar da estrutura CCC para a estrutura CFC. Os parâmetros de rede da fase  $TiCr_{1,8}H_{5,3}$  correspondentes a  $X= 0,6, 0,8$  e  $1,0$  são  $0,4271, 0,4286$  e  $0,4295$  nm, respectivamente. O conteúdo de vanádio, como o de absorção de hidrogênio, aumentaram os parâmetros das células de cristal. No entanto, o que os autores relatam ser a fase  $TiH_2$  nas amostras com  $0,6, 0,8$  e  $1,0$  de nióbio pode ser uma fase CCC parcialmente hidrogenada. Os picos característicos de DRX referentes a essa fase coincidem com aqueles da fase CCC.

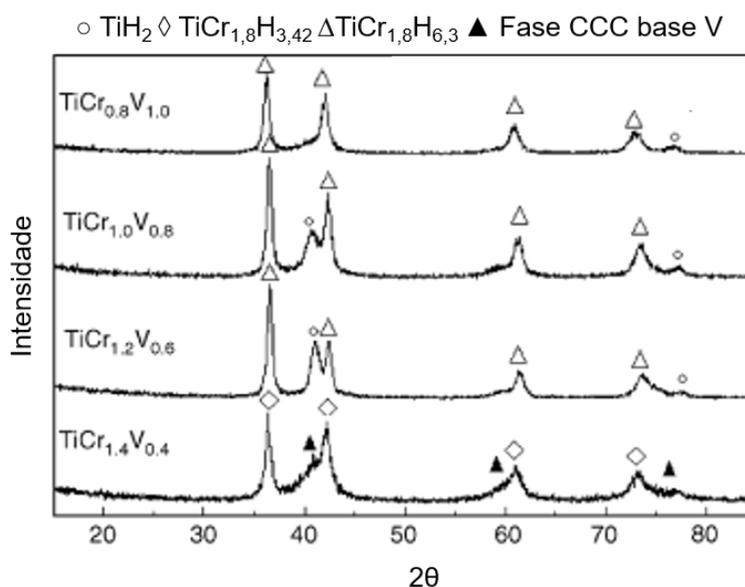


Figura 3.6 – Padrões de DRX das ligas hidrogenadas. Adaptada [43].

Lin et al. [3] trabalharam com ligas fundidas de  $TiCrV$  e  $Ti_{0,8}Cr_{1,2}V$ , as quais foram pulverizadas mecanicamente até apresentarem pós de tamanhos entre 50

a 150  $\mu\text{m}$ . Os resultados mostram que, na hidrogenação, as ligas incluem os processos da primeira solução sólida saturada e, em seguida, formam hidretos de  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,3}$  e  $\text{TiH}_2$ . Durante a absorção e dessorção de hidrogênio, o hidreto  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,3}$  apresentou melhor reversibilidade do que o hidreto  $\text{TiH}_2$ . O acúmulo de hidretos residuais reduz a capacidade de hidrogênio cíclico da liga. A capacidade de hidrogênio cíclico aumentou com a elevação da temperatura de dessorção de hidrogênio para as duas ligas. A liga  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{V}$  obteve um melhor desempenho de absorção cíclica de hidrogênio/dessorção do que a liga  $\text{TiCrV}$ . As Figuras 3.7 e 3.8 mostraram que as ligas  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{V}$  e  $\text{TiCrV}$  podem manter capacidades de hidrogênio cíclico estáveis de cerca de 2,5 e 2,0% em peso, respectivamente, após 15 ciclos com absorção de hidrogênio a 25 °C e dessorção de hidrogênio a 400 °C. Em relação ao surgimento de mais de uma fase hidrogenada, como foi constatado por Lin et al. [3], os picos de difração indicaram como a fase  $\text{TiH}_2$  é característica da estrutura CCC e estão deslocados mais à esquerda quando comparados aos da estrutura CCC da amostra sem hidrogênio. Como essa fase encontra-se parcialmente hidrogenada, seu parâmetro de rede aumenta, deslocando os picos para ângulos menores.

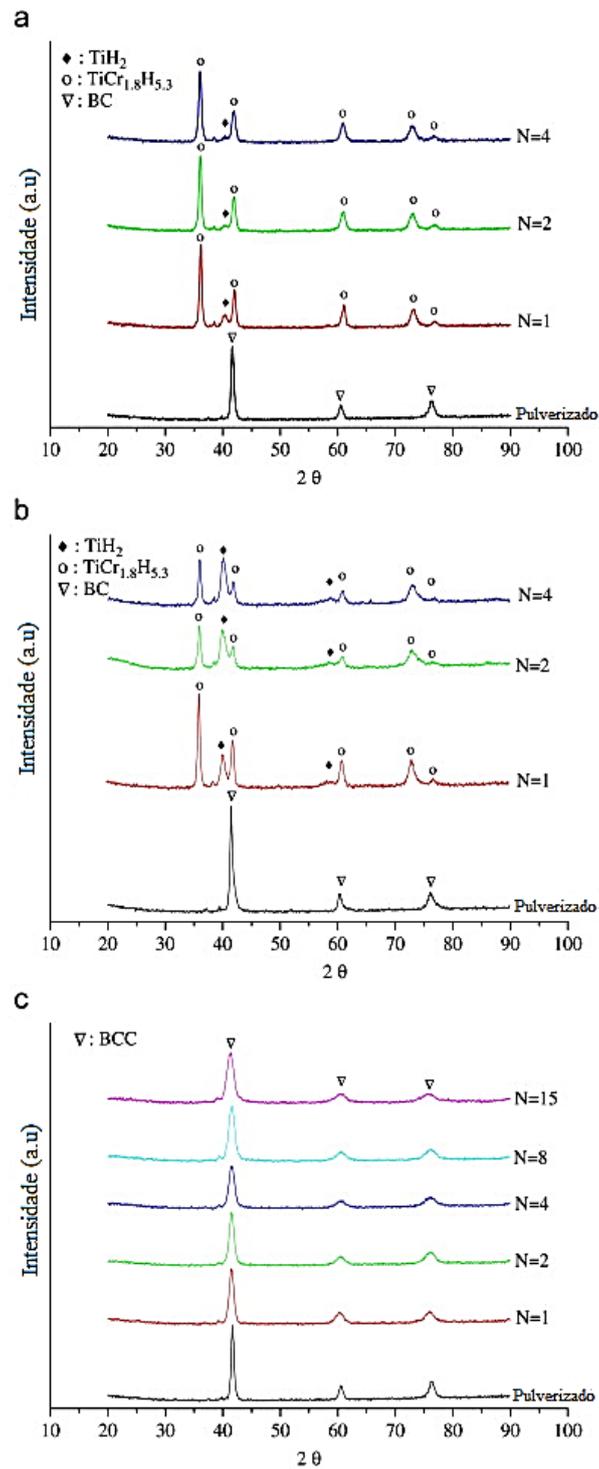


Figura 3.7 - Padrões de DRX para o sistema TiCrV (a) hidrogenado, (b) desorvido, submetidos a absorção/dessorção cíclica de hidrogênio a 25 °C e c) TiCrV desorvido, submetido a absorção cíclica a 25 °C e desorção a 400 °C. Adaptada [3].

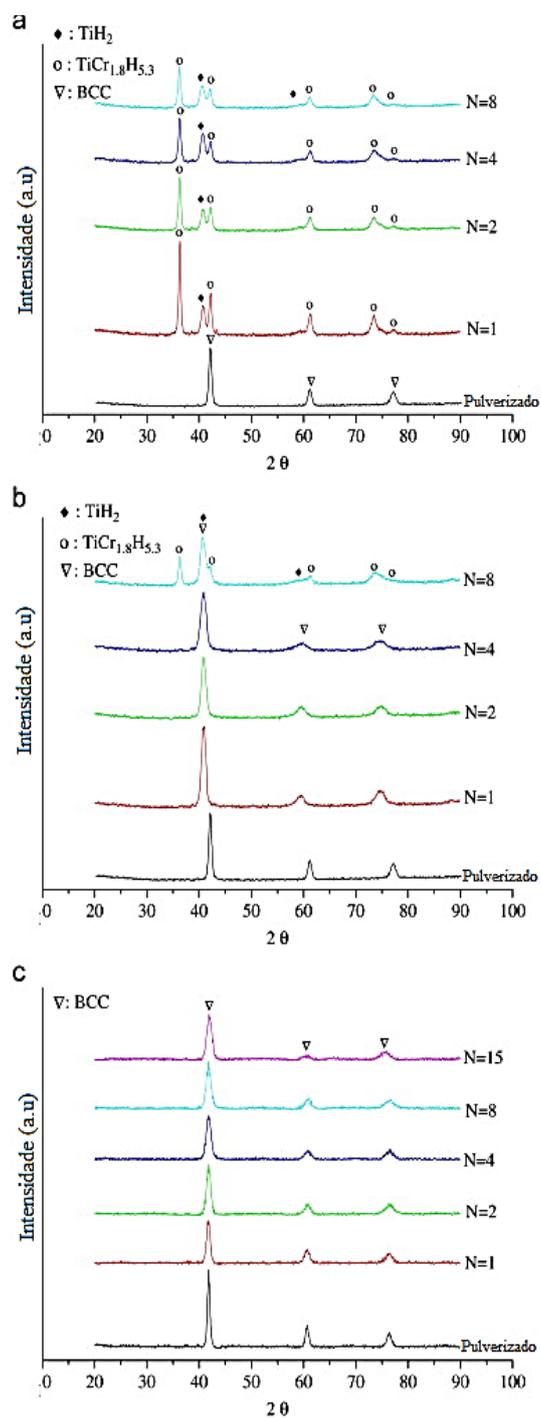


Figura 3.8 - Padrões de DRX para  $Ti_{0.8}Cr_{1.2}V$  (a) hidrogenado, (b) dessorvido, submetidos a absorção/dessorção cíclica de hidrogênio a 25 °C e c)  $Ti_{0.8}Cr_{1.2}V$  dessorvido, submetido a absorção cíclica a 25 °C e dessorção a 400 °C. Adaptada [3].

De acordo com os autores acima, esses fenômenos de perda da capacidade durante a ciclabilidade podem ser explicados da seguinte forma: sabe-se que o átomo de titânio tem um raio maior que o átomo de cromo ( $R_{Ti}$ : 2.00 Å;  $R_{Cr}$ : 1.85 Å). O sistema TiCrV possui mais átomos de titânio e menos átomos de cromo do que o  $Ti_{0,8}Cr_{1,2}V$ . Isso fará com que a liga TiCrV tenha um parâmetro de rede maior, ou seja, um espaçamento maior dos planos dos cristais. Assim, a liga de TiCrV é capaz de absorver mais átomos de hidrogênio para formar o hidreto de metal durante o primeiro processo de hidrogenação, e sua capacidade saturada de primeira absorção de hidrogênio é maior que a da liga de  $Ti_{0,8}Cr_{1,2}V$ . No entanto, no seu estado hidrogenado a 25 °C, a ligação Ti-H é mais forte do que a ligação Cr-H. Dessa forma, mais ligações Ti-H ocorrerão para o TiCrV em razão da sua maior relação Ti/Cr. Essas características demonstram que um número menor de átomos de hidrogênio hospedados na rede cristalina da liga de TiCrV pode ser liberado durante o processo de dessorção a 25 °C. Assim, a capacidade efetiva saturada da segunda absorção de hidrogênio do TiCrV é menor do que a do  $Ti_{0,8}Cr_{1,2}V$ .

### 3.3.5 Adição de nióbio em ligas com base no sistema TiCrV

Os metais do grupo V, como nióbio e vanádio, que possuem estrutura CCC, não formam hidretos prontamente. A reação não ocorrerá em temperatura ambiente se esses metais forem usados na forma maciça. Essa não-reação em temperatura ambiente também é atribuída à camada de óxido que se forma na superfície do metal, que bloqueia a dissociação catalítica de  $H_2$  e a entrada de hidrogênio no metal. Embora os metais de transição do grupo V não formem hidretos prontamente em temperatura ambiente, eles reagem facilmente com o hidrogênio quando ligados a outros metais que formam uma solução sólida de estrutura CCC. Por exemplo, a ligação de nióbio com vanádio, cromo, ferro, titânio, manganês e alumínio induz o nióbio a reagir rapidamente com o hidrogênio em temperatura ambiente [52].

Towata et al. [10] investigaram o efeito da adição de nióbio nas ligas de armazenamento de hidrogênio do sistema TiCrV. Nesse estudo, os autores sugerem que a presença do nióbio inibiu a formação da fase residual tetragonal de corpo centrado (TCC) durante a absorção, que segundo eles é uma das responsáveis pela degradação da durabilidade dos ciclos de vida de absorção/dessorção do sistema. As fases CCC e TCC (residual) transformam-se na fase CFC com o avanço da ocupação dos sítios intersticiais disponíveis durante o processo de hidrogenação. No entanto, a fase TCC dificilmente transforma-se na fase CFC no processo de absorção, ou seja, a fase residual TCC possui uma maior dificuldade para absorver mais hidrogênio, e os locais intersticiais que seriam ocupados por átomos de hidrogênio desaparecem ou diminuem.

Fuda et al. [14] também trabalharam também com ligas CCC do sistema TiCrV. Nesse estudo, a liga  $\text{Cr}_{47,5}\text{Ti}_{32,5}\text{V}_{20-x}\text{M}_x$  (M: Nb, Ta, W e Mo) (x: 0, 2,5, 5, 10 e 20) foi utilizada e manteve sua estrutura CCC nas ligas quaternárias com adições de 2,5% at. dos elementos e com 5% at. para adições de Nb, Ta e Mo; adições maiores já apresentaram estruturas com fases Laves (C15) ou bifásicas. O interessante em suas conclusões é que as ligas com nióbio apresentaram curvas de PCT com características de platôs favoráveis para absorção de grande quantidade de hidrogênio em massa, com capacidade de absorção de aproximadamente 2,5%, já a liga com 2,5 % at. de nióbio apresentou 2,6% de  $\text{H}_2$ . Valores esses alcançados no terceiro ciclo e em temperatura próxima à ambiente (40 °C).

Martinez et al. [53] estudaram a substituição de vanádio por nióbio na liga  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  e verificaram que os compostos  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,45}$ ,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$  e  $\text{TiCr}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}$  dão origem a uma estrutura de dupla fase composta principalmente por uma estrutura CCC e uma fase Laves (C14) cúbica, confirmadas pela DRX da Figura 3.9. Quanto maior o teor de nióbio, maiores as quantidades da fase Laves C14 e, conseqüentemente, menores os tempos de incubação durante a primeira hidrogenação (Figura 3.10). Constataram também que a substituição de vanádio por nióbio aumenta os parâmetros de rede, o que é um bom indicador

para os tipos de ligas armazenadoras de hidrogênio.

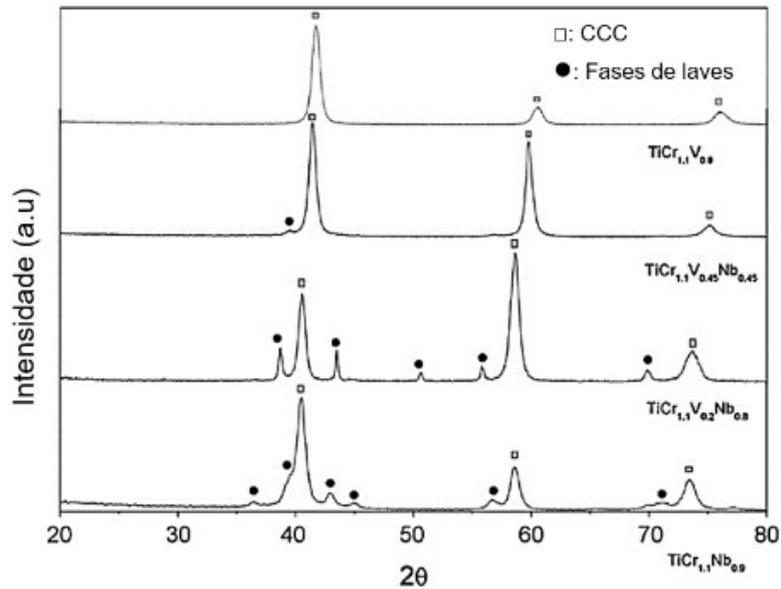


Figura 3.9 - DRX das amostras como recebido de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ ,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,45}$ ,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$  e  $\text{TiCr}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}$ . Adaptada [53].

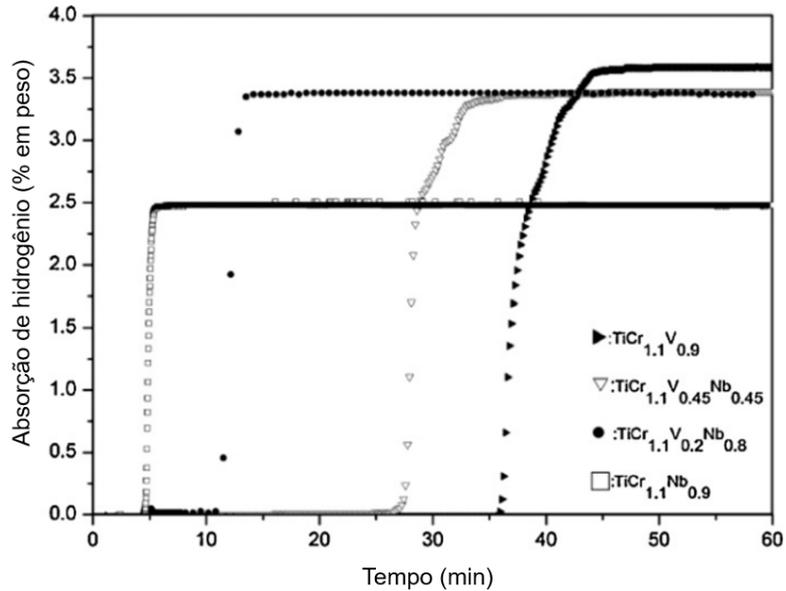


Figura 3.10 - Primeiro ciclo de absorção de hidrogênio para  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ ,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,45}$ ,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$  e  $\text{TiCr}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}$  a 25 °C sob 20 bar. Adaptada [53].

As fases Laves são compostos intermetálicos que possuem uma estequiometria de  $AB_2$ . Essas fases são formadas quando a proporção de tamanho de raio atômico está entre 1,05 e 1,67 [54]. Apresentam três tipos de estrutura nomeadas em homenagem aos representantes  $MgCu_2$  cúbico (C15),  $MgZn_2$  hexagonal (C14) e  $MgNi_2$  hexagonal (C36). Elas formam o maior grupo de intermetálicos e, portanto, possuem uma ampla variedade de propriedades. Sua estabilidade depende de vários fatores: geometria, densidade de empacotamento, concentração de elétrons de valência ou diferença de eletronegatividade [55].

Segundo Chen et al. [56], as fases Laves agem como catalisadores para acelerar a cinética de absorção/dessorção da fase CCC sólida solubilizada, reduzindo o tempo necessário para que a hidrogenação ocorra. Akiba et al. [57] afirmam que as fases Laves são capazes de auxiliarem as fases CCC de soluções sólidas, absorvendo cerca de dois átomos de hidrogênio por átomo metálico. Ambas fases, antes e após a hidrogenação, podem passar por transformações na sua estrutura molecular.

Martinez et al. [5] analisaram a adição de  $Zr_7Ni_{10}$  e nióbio à liga  $TiCr_{1,1}V_{0,9}$  e constataram um bom catalisador e melhora significativa da cinética de absorção de hidrogênio como resultado da formação da fase Laves. Verificaram que as ligas  $TiCr_{1,1}V_{0,45}Nb_{0,45}$  e  $TiCr_{1,1}V_{0,9} + 4\% Zr_7Ni_{10}$  formam fases Laves, com aumento do parâmetro de rede da fase CCC para a primeira liga e diminuição para a segunda. Esse decréscimo do parâmetro de rede em comparação com o parâmetro de rede da liga  $TiCr_{1,1}V_{0,9}$  ocorre, principalmente, em razão da difusão de átomos de titânio da fase CCC principal para a fase secundária, a qual, nesse caso, apresentou-se em maior quantidade. Com isso, um número menor de átomos de titânio ficou na fase CCC. Do ponto de vista prático, esses catalisadores diminuem o tempo de incubação, permitindo que as diferentes ligas não tenham que usar vários processos de hidrogenação em altas temperaturas, o que reflete em economia de energia.

Antes dos ensaios de armazenamento de hidrogênio, as ligas devem ser submetidas a ativação mecânica [58] [59] ou térmica para quebrar a camada

superficial formada principalmente por óxidos. Bratanich et al. [60] investigaram ligas de TiFe e relataram que o tamanho das partículas influencia a ativação térmica e, conseqüentemente, as capacidades de armazenamento das ligas. Ao comparar os tamanhos das partículas, eles verificaram uma diminuição da capacidade de armazenamento para tamanhos menores (0,1-0,2 e 0,2-0,4 mm). Em contrapartida, à medida que o tamanho das partículas aumentou (0,4-0,6 e 1,0-1,6 mm), elas foram completamente ativadas, e as capacidades de absorção e dessorção de hidrogênio foram maiores e semelhantes, pois a concentração de oxigênio nas ligas de TiFe diminuiu com o aumento do tamanho das partículas. Isso é explicado pela diminuição da relação área/volume: quanto maior o tamanho da partícula, menor essa relação e, conseqüentemente, maior a área de superfície fresca livre de óxidos.

### **3.4 Fragmentação mecânica**

#### **3.4.1 Torneamento mecânico**

No torneamento mecânico de alguns materiais difíceis de usinar, como ligas de titânio, superligas à base de níquel, aços de liga endurecida e aços inoxidáveis, dois tipos de cavacos são comumente encontrados, dependendo do tipo de material de trabalho usado e sua condição metalúrgica, bem como das condições de corte utilizadas. Nesse contexto, podemos ter o cavaco contínuo (Figura 3.11)) e o cavaco localizado no cisalhamento (segmentado) (Figura 3.11b) [61].

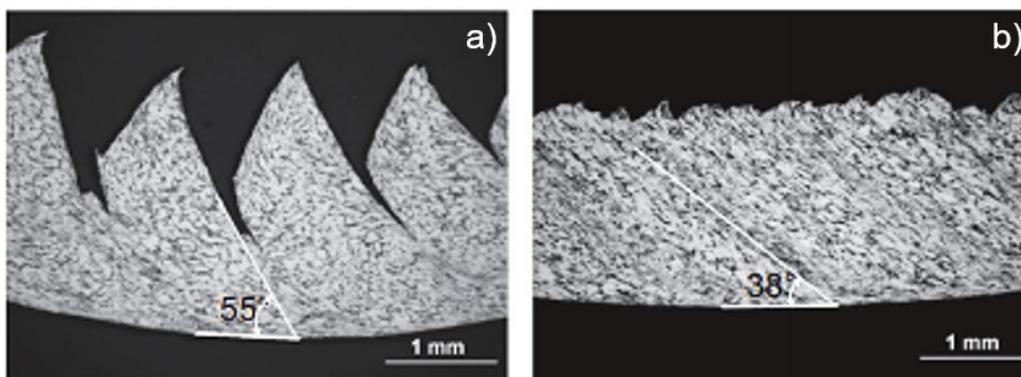


Figura 3.11 - Microscopia óptica da seção longitudinal de cavacos a) segmentados e b) contínuos. Adaptada [62].

Acredita-se que a formação de cavacos segmentados aconteça como consequência do crescimento de trincas na superfície externa do cavaco ou da formação de bandas de cisalhamento adiabáticas, causadas pela deformação localizada do cisalhamento resultante da predominância do amolecimento térmico sobre o endurecimento por deformação. Isso é característico de materiais com baixas propriedades térmicas, como o titânio e suas ligas. A norma ISO 3685 (1993) classifica a formação de cavacos conforme Figura 3.12 [63].

A forma e o tipo do cavaco produzido são influenciados principalmente pela composição e estado do material, mas os parâmetros de corte e uso de quebra-cavacos também têm grande influência no tipo do cavaco. O cavaco contínuo e o segmentado podem ser produzidos em qualquer das formas apresentadas na Figura 3.12. No entanto, ao se alterar os parâmetros de corte, como o aumento na velocidade de corte, a redução no avanço e o aumento no ângulo de saída, há tendência de deformação de cavacos em forma de fita e com tipo contínuo, alterando-se suas formas da esquerda para direita [64], conforme a Figura 3.12.

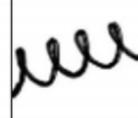
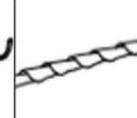
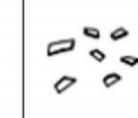
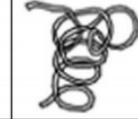
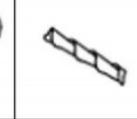
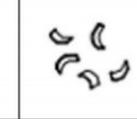
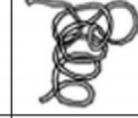
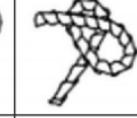
1 - Cavaco em fita	2 - Cavaco tubular	3 - Cavaco espiral	4 - Cavaco hel. tipo arruela	5 - Cavaco hel. cônico	6 - Cavaco em arco	7 - Cavaco fragmentado	8 - Cavaco tipo agulha
							
1-1- Longo	2-1- Longo	3-1- Plano	4-1- Longo	5-1- Longo	6-1- Conect.		
							
1-2- Curto	2-2- Curto	3-2- Cônico	4-2- Curto	5-2- Curto	6-2- Solto		
							
1-3 - Emaranhado	2-3 - Emaranhado		4-3 - Emaranhado	5-3 - Emaranhado			

Figura 3.12 - Classificação detalhada das formas dos cavacos segundo a norma ISO 3685. Adaptada [63].

### 3.4.2 Pulverização mecânica para armazenamento de hidrogênio

A dimensão e a morfologia das partículas dos materiais armazenadores de hidrogênio influenciam de forma direta as propriedades de armazenamento. Um estudo realizado por Asselli et al. [65] investigou as características morfológicas e microestruturais associadas à formação de cavacos serrilhados de magnésio puro produzidos por limagem manual e mecanizada (adaptação de uma lima em um torno mecânico). Esse estudo relata que a formação de cavacos serrilhados, apresentados na Figura 3.13, podem atuar como locais de nucleação para formação/decomposição de hidreto e caminhos de rápida difusão para captação e liberação de hidrogênio. Por exemplo, apesar de os cavacos serem maiores que os pós finos produzidos pela moagem, sua morfologia serrilhada aumenta a área superficial específica do material, o que favorece a hidrogenação e a desidrogenação. Além do mais, os cavacos apresentaram boa resistência à contaminação do ar mesmo após tempo de exposição relativamente longo. Esses autores também expuseram ao ar as amostras já ativadas, e a reativação foi facilmente alcançada, ao contrário do que ocorreu com o magnésio moído, que não pode ser reativado após exposição

ao ar. Finalmente, eles concluíram que a produção de cavacos por limagem manual e mecanizada é viável para o armazenamento de hidrogênio.

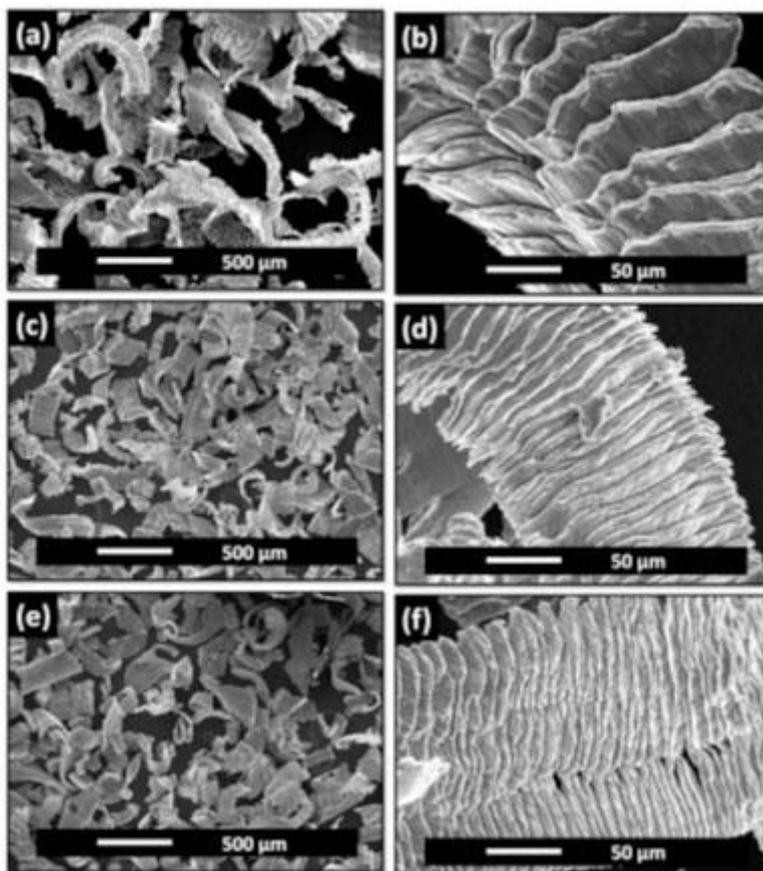


Figura 3.13 - Imagens de MEV dos cavacos de magnésio grossos (a e b), médios (c e d) e finos (e e f) produzidos por limagem. Adaptada [65].

Em outro estudo, cavacos produzidos por limagem manual subsequente a processo de fricção e mistura produzidos por Silva et al. [66] deram à liga ZK60 alto refino de grão, independentemente do tamanho inicial. Além disso, cavacos com ótimas proporções área/volume foram gerados para aplicações em armazenamento de hidrogênio. Em trabalho posterior, Silva et al. [67] adicionaram por fusão 2,5% em peso de Mischmetal à liga ZK60 e produziram placas finas por laminação a frio e cavacos por limagem manual. Ao comparar as amostras para a produção de hidretos, constataram que a limagem

novamente garantiu na amostra as melhores propriedades para formação e decomposição de hidreto metálico.

Hardian et al. [14] reciclaram cavacos residuais da mistura de ligas à base de Mg-Al, os quais passaram por três rotas de moagem com adição de diferentes proporções de grafite e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entre as amostras investigadas, a maior capacidade de absorção de hidrogênio (6% em peso) e a maior cinética de hidrogenação foram alcançadas utilizando-se a rota de moagem de 120 min com adição de 5% em peso de grafite. Nessa mesma moagem, o material apresentou reversibilidade total mesmo após mais de 40 ciclos de absorção/dessorção, sem qualquer diminuição significativa das taxas de hidrogênio. Já a adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não pareceu influenciar as propriedades do material em termos de comportamento cinético e capacidade de armazenamento de hidrogênio. De fato, os cavacos residuais de Mg-Al mostraram-se eficientes para a produção do MgH<sub>2</sub>.

Várias pesquisas foram realizadas para investigar os efeitos da moagem de bolas na síntese e/ou pulverização de ligas CCC à base de Ti [68], [69]. Nesses trabalhos, observa-se decomposição parcial da solução sólida e contaminação significativa de ferro e tungstênio, tanto a contaminação por elementos como a pequena decomposição da solução sólida causam, assim, a diminuição dos parâmetros de rede da célula unitária da solução sólida CCC. Santos et al. [70] realizaram moagem reativa da liga TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub> utilizando tempos curtos (1 e 2 h) e obtiveram um material que, ao ser submetido a hidrogenação, apresentou performance razoável em termos de quantidade de hidrogênio absorvido (aproximadamente 51% da capacidade da liga); porém, ao ser processado por tempos mais longos (5 e 10 h), esse material sofreu contaminação excessiva por ferro, diminuindo assim a capacidade absorvida por causa da contração da célula unitária. Esses autores relataram ainda um nível muito mais alto de contaminação na liga TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub> moída, encontrando 4,46% de ferro após 1 h de moagem e 19,39% após 10 h.

Uma fragmentação realizada por torneamento mostrou que a liga TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub> gerou cavacos com boas características morfológicas que garantem uma relação área/volume satisfatória para o armazenamento de hidrogênio. A

Figura 3.14 apresenta a MEV para a liga  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  logo após o processamento de fragmentação por torneamento, antes da hidrogenação. Análise realizada usando-se o software de imagem “Image J” mostrou que os cavacos torneados possuíam espessura de  $\sim 65 \mu\text{m}$  e comprimento de  $\sim 1 \text{ mm}$ .

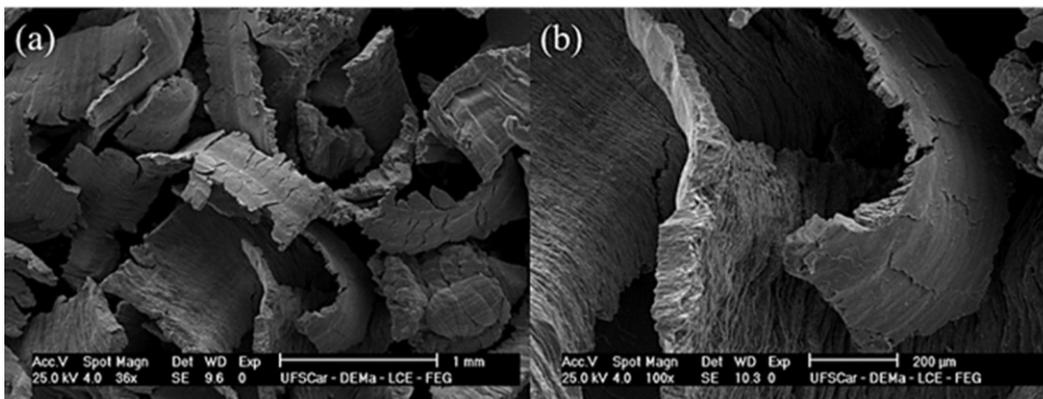


Figura 3.14 - MEV da morfologia dos cavacos de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  obtidos após o torneamento. Adaptada [71].

A fragmentação utilizando a usinagem por torneamento é uma boa alternativa para contornar os efeitos negativos provocados pela contaminação e pela maior reatividade dos materiais moídos ou pulverizados de forma manual. A seleção de ferramentas e parâmetros de corte possibilita a obtenção de cavacos particulados de tamanhos e formatos a garantir uma boa relação área/volume e morfologias que agregam boas características de armazenamento de hidrogênio. O controle do tamanho e da morfologia dos cavacos, restringindo a contaminação por processamento e garantindo um bom volume de material fresco sem a formação de óxidos, possibilita uma rápida ativação térmica em temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, uma maior preservação do material, retardando a decriptação e prolongando sua vida cíclica.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação das amostras

As ligas estudadas neste trabalho pertencem ao sistema TiCrV com adição de nióbio em substituição ao vanádio. As composições selecionadas foram  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  com  $x = 0, 5, 10$  e  $15$  em % atômica.

Antes da fusão, todos os materiais de partida passaram por limpeza química (decapagem) para remoção de camadas de contaminantes de suas superfícies. As soluções utilizadas estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Soluções utilizadas no processo de decação dos elementos metálicos: titânio, cromo, vanádio e nióbio. Adaptada [72]

Material	Composição	Procedimento
<b>Titânio</b>	HNO <sub>3</sub> – 80 ml HF – 20 ml	Imersão na solução em temperatura ambiente por 20 a 30 min
<b>Cromo</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 10 ml H <sub>2</sub> O – 90 ml	Imersão na solução com fervura por 2 a 5 min
<b>Vanádio</b>	HNO <sub>3</sub> – 15 ml HF – 30 ml HCl – 30 ml	Imersão na solução em temperatura ambiente por 10 a 20 min
<b>Nióbio</b>	HNO <sub>3</sub> – 15 ml HF – 30 ml HCl – 30 ml	Imersão na solução em temperatura ambiente por 10 a 20 min

Os materiais de partida usados na preparação das ligas por fusão a arco são descritos a seguir:

1. Titânio: barra cilíndrica de 6,4 mm de diâmetro com 99,7% de pureza nominal, fornecida pela Alfa Aesar.
2. Cromo: pedaços de ~1 mm de espessura e 5 mm de comprimento com 99,99% de pureza nominal, fornecidos pela Alfa Aesar.

3. Vanádio: pedaços de ~1 mm de espessura e 5 mm de comprimento com 99,7% de pureza nominal, fornecidos pela Alfa Aesar.

4. Nióbio: fitas de 1 mm de espessura e 5 mm de comprimento com 99,8% de pureza nominal, fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

## **4.2 Técnicas de obtenção e processamento das ligas**

As ligas foram produzidas por fusão a arco a partir de elementos puros. Os elementos foram fundidos em forno de fusão a arco (Arc Melter D72379, Edmund Bühler, GmbH) sob atmosfera inerte. Os lingotes produzidos foram refundidos oito vezes para promover uma melhor homogeneidade. Amostras maciças de aproximadamente 15 g foram produzidas e, posteriormente, fragmentadas na forma de cavacos.

A fragmentação das ligas por usinagem de torneamento mecânico foi avaliada como rota alternativa para a produção de cavacos com geometria e morfologia adequadas visando aplicações em armazenamento de hidrogênio. A produção dos cavacos foi realizada em um torno mecânico convencional (ROMI PRN-320) utilizando-se uma ferramenta de aço rápido (Cobalt supercut 10% Co) com ângulo da superfície de saída de 8°; ângulo de cunha de 77° e ângulo da superfície secundária de corte de 5°. Considerando um tarugo de 15 mm de diâmetro e uma rotação de corte de 300 rpm, a velocidade de corte foi estimada em 14 m/min.

## **4.3 Caracterização das ligas**

A caracterização microestrutural das ligas no estado como fundido e dos cavacos obtidos após processamento por torneamento foi realizada por MEV. Um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-30 FEG), acoplado a um sistema de microanálise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (LCE-DEMa-UFSCar) foi utilizado para esse fim. Imagens de MEV no modo

elétrons secundários e retroespalhados (SE e BSE) foram obtidas em conjunto com a análise da composição química local e mapeamento por EDS.

A difração de raios-X foi utilizada na determinação das fases. Um difratômetro de raios-X (Bruker D8 Advance) operando com radiação do Cu K $\alpha$  foi utilizado. Difractogramas de raios-X foram obtidos nas seguintes condições: passo angular de 0,02°, intervalo de difração de 5-90 graus e tempo de contagem de 32 s para cada ponto. O método de refinamento de Rietveld de estruturas cristalinas, com o auxílio do software X'Pert Highscore Plus, foi utilizado para a determinação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina das amostras.

#### **4.4 Determinação das propriedades de armazenamento de hidrogênio**

Isotermas de absorção/dessorção de PCT foram realizadas usando-se um aparato do tipo Sieverts PCT Pro-SETARAM operando em temperaturas de 25, 100 e 150 °C. Antes das medições de PCT, um processo de ativação foi realizado nas amostras. A ativação incluiu um tratamento térmico a 400 °C sob vácuo dinâmico por 2 h, e foi realizado em todas as amostras.

Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em função do tempo foram realizadas. Essas medidas foram feitas em temperatura ambiente (25 °C) e sob pressão inicial de 20 bar de hidrogênio após a realização de uma etapa prévia de ativação térmica (400 °C sob vácuo dinâmico por 2 h). As amostras foram hidrogenadas com massa aproximada de 150 mg. O gás utilizado no processo de absorção-dessorção foi o hidrogênio, com 4.5 de pureza. Os resultados foram obtidos em um equipamento do tipo Sieverts PCT Pro-SETARAM. Essas análises permitiram avaliar os parâmetros de ativação térmica, ciclabilidade, capacidades de armazenamento de hidrogênio e tempos envolvidos nos processos de absorção e dessorção.

#### **4.5 Caracterização dos hidretos**

Análises simultâneas combinadas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (Tg) e espectrometria de massa (QMS) foram realizadas utilizando-se um calorímetro (STA 449 Jupiter) acoplado a um espectrômetro de massa (QMS 403C Aeolos), fabricados pela Netzsch. O material foi aquecido à uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, da temperatura ambiente (25 °C) até 600 °C, sob fluxo constante de argônio. Nessas análises, buscou-se determinar a capacidade em massa de hidrogênio desorvido e a faixa de temperatura de desorção, assim como a identificação dos gases liberados durante a análise.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização microestrutural das ligas de $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x= 0, 5, 10$ e 15 % at.)

A microestrutura e a distribuição dos elementos químicos nas ligas após o processo de fusão a arco, em seu estado bruto de solidificação, foram avaliadas por meio de MEV e mapeamento por EDS. As Figuras 5.1–5.3 apresentam, para cada uma das amostras: o espectro de EDS, a quantificação dos elementos (% atômico) e a imagem de MEV obtida no modo de elétrons retroespalhados (BSE) acompanhado dos mapas elementares coletados dos elementos Ti, Cr, V e Nb.

A Figura 5.1 mostra que a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  apresentou distribuição uniforme de todos os seus elementos sem ocorrência de pontos de segregação, indicando a presença de uma estrutura monofásica. A quantificação de cada elemento, com a média das varreduras realizadas em vários pontos da amostra, demonstra a distribuição homogênea dos elementos, com percentuais atômicos dentro da faixa de erro da análise e em conformidade com o balanceamento atômico nominal da amostra.

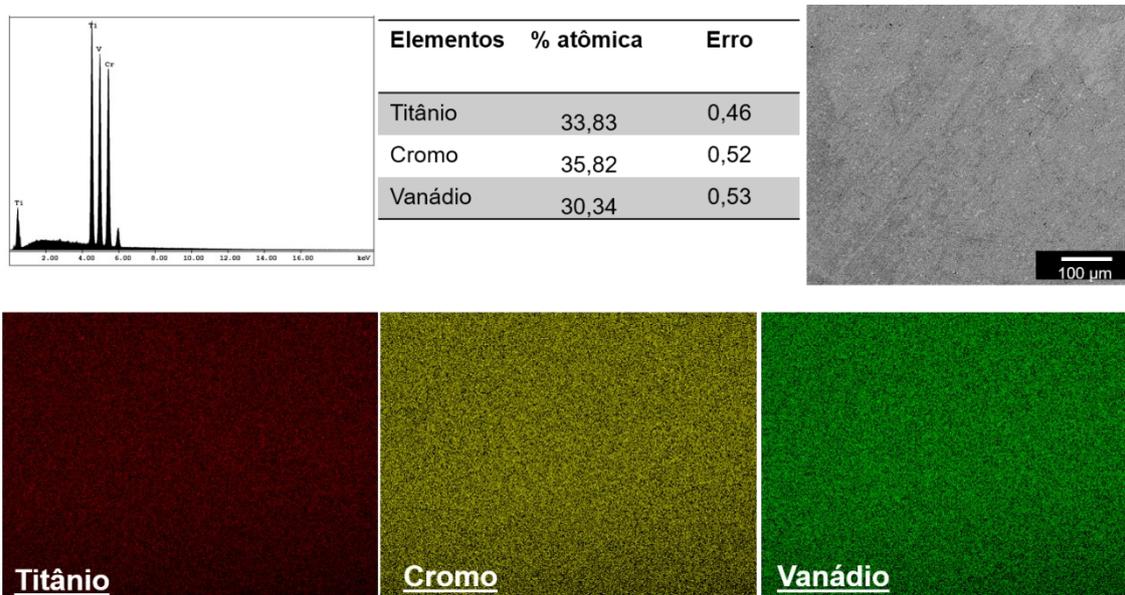


Figura 5.1 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr e V para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  após o processo de fusão a arco.

A Figura 5.2 mostra a caracterização da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ . Similarmente ao que foi observado na liga primária  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , as imagens de mapeamento revelaram uma distribuição homogênea dos quatro elementos. A quantificação realizada também ficou dentro do balanceamento atômico proposto em projeto. Assim, é importante mencionar que a adição de 5% de nióbio em substituição parcial ao vanádio não resultou no surgimento de novas fases; portanto, a referida liga também sugere a presença de uma única fase.

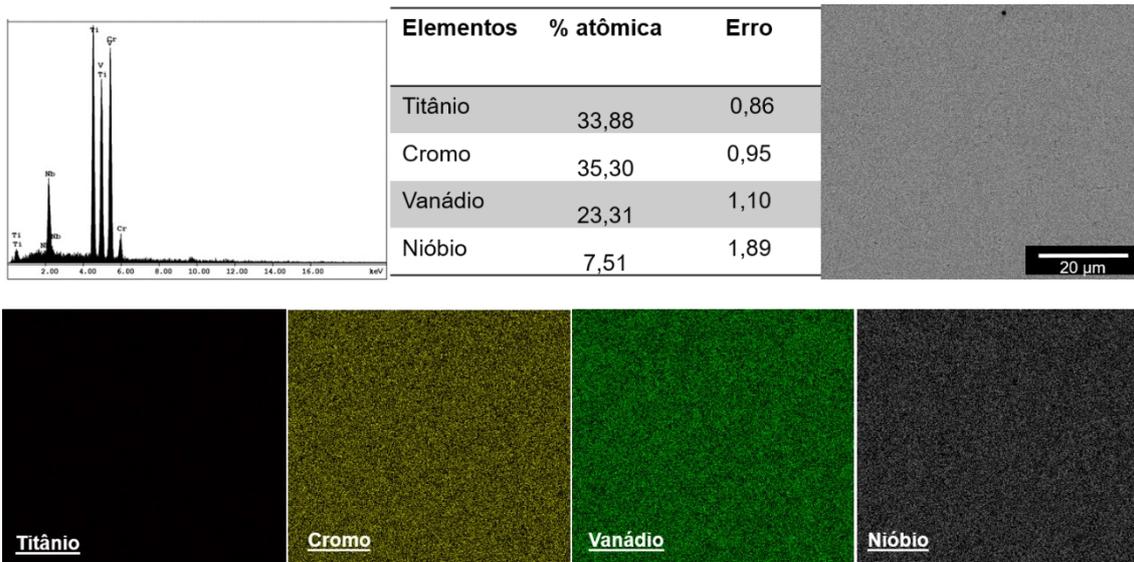


Figura 5.2 – Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  após o processo de fusão a arco.

Para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ , mostrada na Figura 5.3, a substituição parcial do vanádio por 10% atômico de nióbio também sugere a formação de uma estrutura em solução sólida com possível existência de uma única fase, a partir da observação dos mapas elementais de EDS. No entanto, é possível verificar traços da formação de uma estrutura dendrítica na imagem de MEV. De maneira similar às ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ , o espalhamento dos elementos para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  foi integralmente uniforme, como pode ser observado nas imagens de mapeamento por EDS e na quantificação de porcentagem atômica.

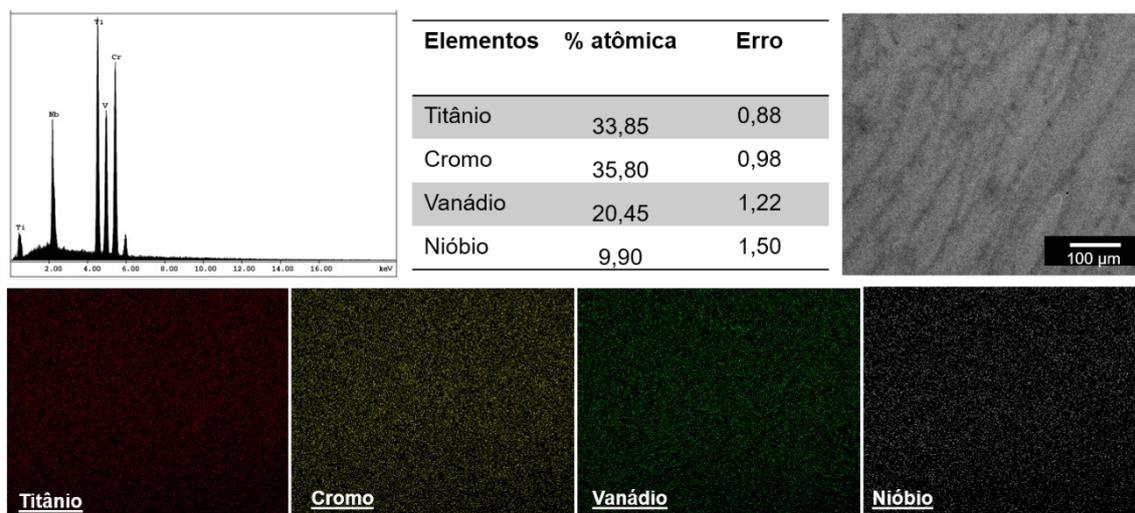


Figura 5.3 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  após o processo de fusão a arco.

A Figura 5.4 mostra a caracterização para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ . Como podemos observar, o equilíbrio da proporção de 15% de Nb revela a possível presença de uma única fase. A boa distribuição espacial e a quantificação atômica dos elementos revelam com que até 15% de adição de Nb é possível a produção da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  por fusão a arco sem a ocorrência de segregação de elementos na matriz e/ou nos contornos de grãos, obtendo-se, assim, uma liga com estrutura monofásica. É importante destacar ainda que a adição de 15% de Nb levou ao surgimento de uma microestrutura dendrítica, conforme observado na imagem de MEV. Um ponto interessante é que a distribuição dos elementos presentes nessa estrutura dendrítica também se revelou uniforme, não apresentando segregações aparentes em regiões interdendríticas quando observado regiões com diferentes contrastes na imagem de MEV. Tal fato deve estar relacionado às pequenas diferenças de composições locais em diferentes regiões da estrutura dendrítica (tal fato foi corroborado por meio de análises pontuais de EDS).

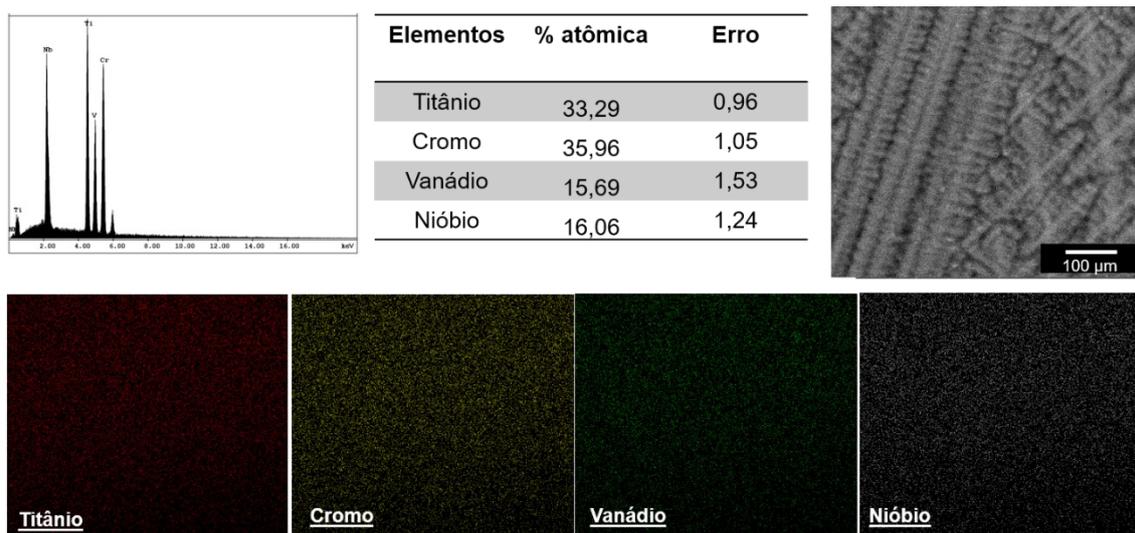


Figura 5.4 - Espectro de EDS, imagem de MEV e mapeamento de EDS dos elementos Ti, Cr, V e Nb para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  após o processo de fusão a arco.

Com o intuito de identificar as fases presentes nas ligas após o processo de fusão a arco, medidas de DRX foram realizadas, como mostra os difratogramas de raios-X dispostos na Figura 5.5. Esses difratogramas mostram um padrão de difração de raios-X muito semelhante entre as quatro amostras, com a incidência de três picos de difração únicos, característicos de uma estrutura do tipo CCC. Porém, ao se comparar a posição do pico de difração de maior intensidade entre as amostras ( $2\theta$ :  $\sim 41$  graus), observa-se pequenas diferenças na sua posição angular. Podemos notar que, à medida que adicionamos nióbio, os picos de difração se deslocam para à esquerda, e isso, matematicamente, está relacionado a um aumento do parâmetro de rede da estrutura cúbica, conforme mostra a equação de Bragg combinada com a equação da estrutura cúbica que relaciona a posição dos picos de difração de raios-X e o respectivo parâmetro de rede.

Do ponto de vista cristalográfico, o fenômeno relatado acima está relacionado à presença de átomos com raios atômicos diferentes entre si (Ti: 2,00 Å; Cr: 1,85 Å; V: 1,92 Å e Nb: 2,08 Å). Portanto, à medida que adicionamos maiores quantidades de Nb, que possui raio atômico superior aos do Ti, Cr e V, as distâncias entre os átomos da estrutura do cristal aumentam e,

consequentemente, resultam no aumento dos parâmetros de rede e da mesma forma dos sítios intersticiais disponíveis; no entanto, a estabilidade desses locais também muda com a composição da liga [37]. Sakaki et al. [73] trabalharam com o sistema NbTiCr e relataram que as pressões de equilíbrio, tanto para absorção quanto para dessorção, aumentaram com o aumento do parâmetro de rede da fase CCC em decorrência da elevação da porcentagem do nióbio. Aumentando-se os parâmetros de rede, o espaço intersticial também é aumentado.

A Tabela 5.1 apresenta os valores dos parâmetros de rede das amostras obtidos por meio do método de Rietveld, dando suporte a discussão anterior. Como observado na Tabela 5.1, os valores dos parâmetros de rede para a estrutura CCC das ligas variam de 3,0522, à 3,1035 Å da amostra primária  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  para a amostra  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ .

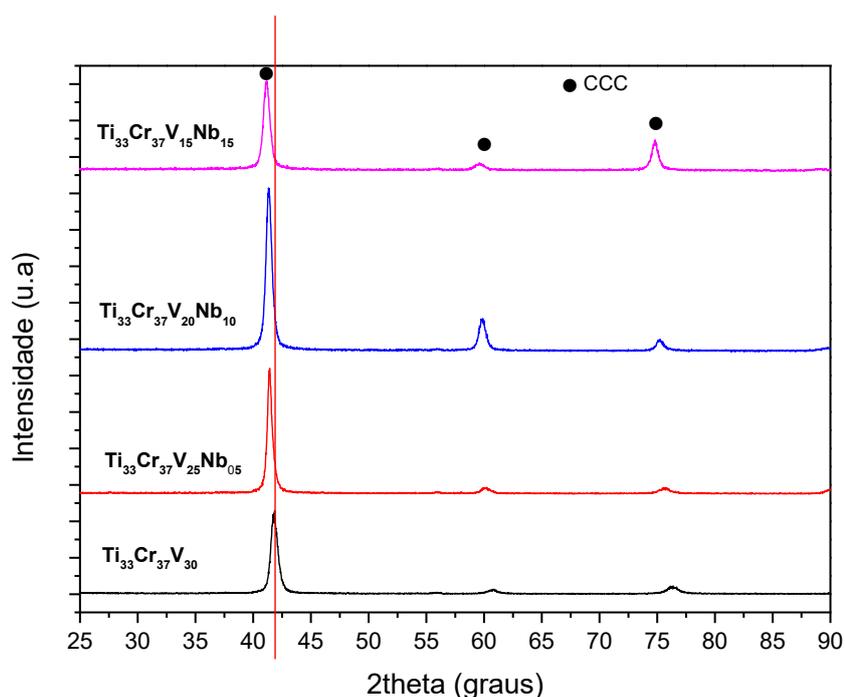


Figura 5.5 - Difrátogramas de raios-X das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  após o processo de fusão a arco.

Tabela 5.1 - Cálculo dos parâmetros de rede pelo método de Rietveld para as amostras no estado como fundida

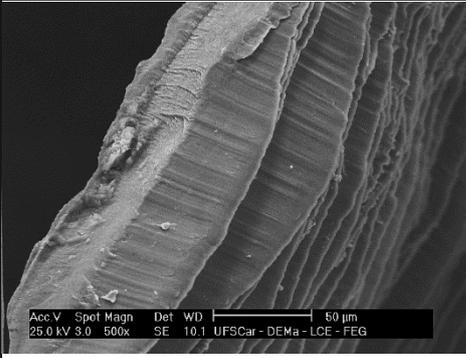
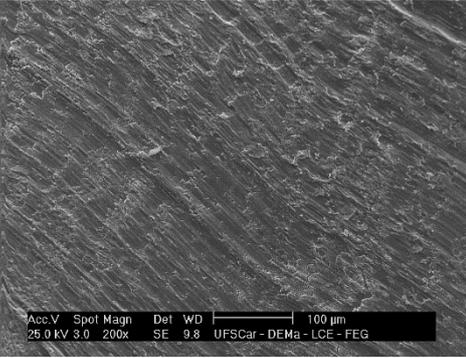
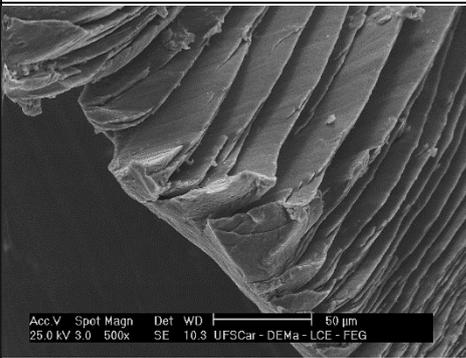
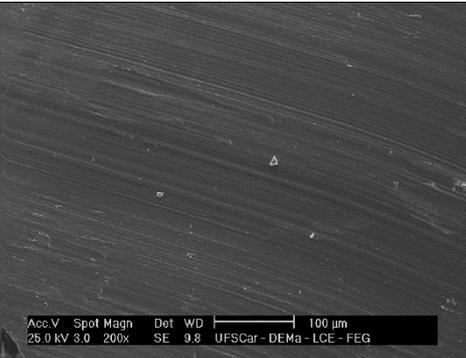
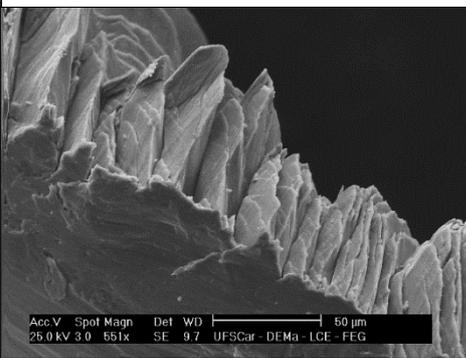
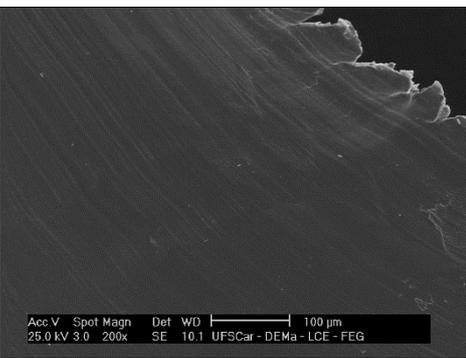
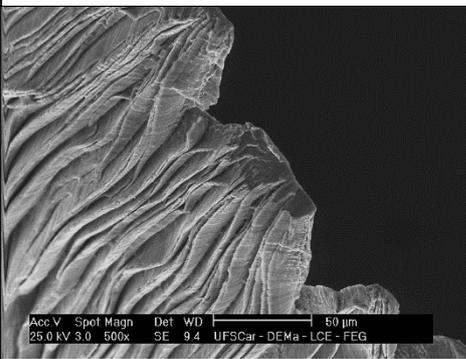
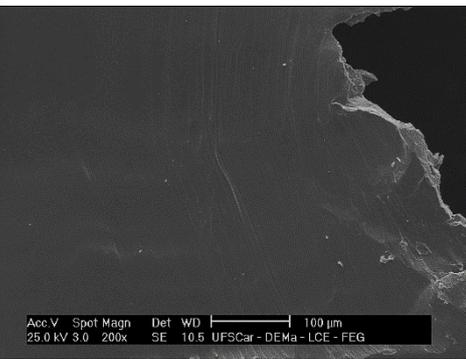
<b>Amostra</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Erro</b>
<b>Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub></b>	3,0522	0,0008
<b>Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>5</sub></b>	3,0721	0,0011
<b>Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub></b>	3,0991	0,0008
<b>Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub></b>	3,1035	0,0007

Por fim, é importante mencionar que os difratogramas de raios-X da Figura 5.5 não mostram a presença de novas fases e/ou segregações, revelando somente a presença de estrutura monofásica do tipo CCC em todas as amostras (com diferentes parâmetros de rede) em conformidade com as análises de MEV e EDS.

## 5.2 Morfologia dos cavacos produzidos por torneamento mecânico

A Tabela 5.2 apresenta imagens de MEV obtidas utilizando-se o sinal de elétrons secundários (SE) dos cavacos extraídos das ligas de estudo: Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>. Após a obtenção dos lingotes por fusão a arco, as ligas foram torneadas utilizando os mesmos parâmetros de usinagem. Os cavacos extraídos das ligas por usinagem tinham morfologia de aspecto serrilhado, resultado possivelmente relacionado à existência de um mecanismo de iniciação de trinca na zona de cisalhamento primária (ou seja, uma faixa estreita entre a ponta da ferramenta e a superfície livre do cavaco) e/ou à deformação plástica com bandas de cisalhamento adiabático [74–75].

Tabela 5.2 - Imagens de MEV de cavacos produzidos por meio de torneamento das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$

Ligas x= Nb	Superfície	
	Serrilhada	Lisa
0		
5		
10		
15		

Conforme análise das imagens de MEV da Tabela 5.2, o aspecto serrilhado das amostras é representado por uma superfície formada por dentições alongadas (coluna da esquerda), enquanto o plano superficial oposto, que entra em contato com a aresta de corte da ferramenta, apresenta características morfológicas alisadas com espessura reduzida e presença de trincas que surgem da borda e progridem na direção transversal do cavaco (coluna da direita). A usinagem mecânica por torneamento é uma rota de processamento ainda pouco explorada em comparação com as rotas de processamento tradicionalmente utilizadas na obtenção de materiais, e apresenta boas propriedades para o armazenamento de hidrogênio [76–78].

As características morfológicas e microestruturais dos cavacos obtidos (pontos de deformação plástica, bandas de cisalhamento, moderada área superficial com o surgimento dos dentes do serrilhado, trincas de deformação) podem atuar como pontos/sítios de nucleação de formação e decomposição dos hidretos, assim como caminhos de rápida difusão para absorção e dessorção de hidrogênio. Portanto, espera-se obter materiais com boas características em relação à cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

### **5.3 Propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ (X= 0, 5, 10 e 15)**

As curvas cinéticas de absorção de hidrogênio das ligas de  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  (x= 0, 5, 10 e 15) preparadas por fusão a arco e processadas por torneamento mecânico foram medidas em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio, como mostram as curvas da Figura 5.6. A capacidade de absorção de hidrogênio das ligas é descrita em função da relação H/M (átomos de hidrogênio/átomos de metal) assumindo como capacidade máxima teórica  $H/M = 2$ .

Inicialmente, podemos destacar que todas as amostras apresentaram cinética de absorção muito rápida em temperatura ambiente (25 °C), atingindo a capacidade máxima e o platô de estabilidade após 5 min. No entanto, algumas diferenças de capacidade de absorção foram observadas entre as ligas. Nesse

caso, a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  apresenta o menor valor de H/M, 1,85. Por outro lado, as ligas com adição de nióbio mostram curvas praticamente iguais, com destaque para a rápida cinética de reação da hidrogenação, atingindo o valor de H/M = 1,5 em menos de 1 min e alcançando, ao final dos ensaios, valores de H/M entre 1,93 e 1,95. Esses resultados iniciais de primeira absorção em temperatura ambiente indicam que a adição gradual de 5-15 % at. de nióbio em substituição ao vanádio produz resultados competitivos comparados aos da liga primária  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , como por exemplo, cinética rápida e capacidade de absorção de hidrogênio ligeiramente superior. Isso ocorre por conta da grande afinidade do nióbio com o hidrogênio e das mudanças estruturais causadas na rede, como o aumento dos parâmetros de rede da estrutura CCC. Esse acréscimo nos parâmetros de rede aumenta a probabilidade da formação de defeitos atômicos (microdeformações e defeitos nas ligas) causados pela distorção da rede [79]. Algumas dessas mudanças estruturais foram confirmadas pela análise dos difratogramas de raios-X em combinação com o método de Rietveld, discutidas anteriormente.

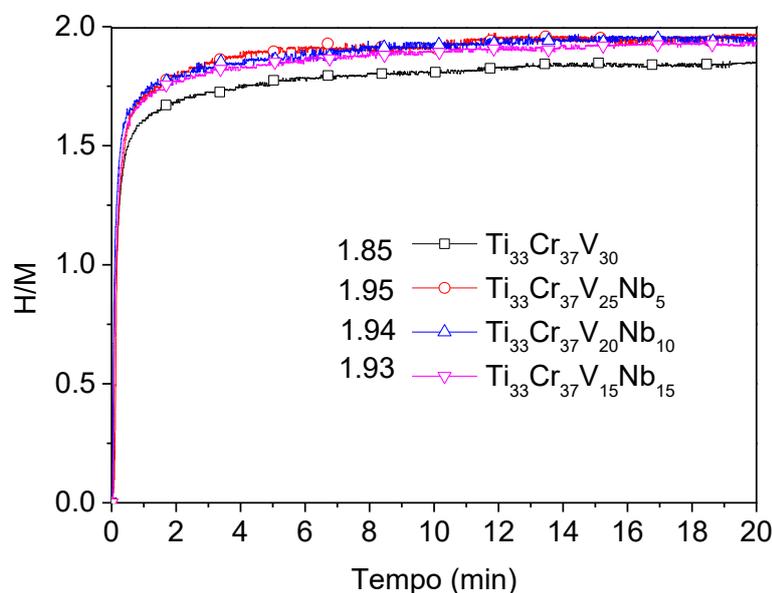


Figura 5.6 - Primeiro ciclo de absorção de hidrogênio para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  a 25 °C sob 20 bar de pressão de hidrogênio.

Com a finalidade de avaliar as fases presentes após os ensaios da primeira hidrogenação, as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x= 0, 5, 10$  e  $15$  % at.) foram submetidas à análise por difração de raios-X no estado hidrogenado. A Figura 5.7 apresenta os difratogramas de raios-X das ligas no estado hidrogenado. Nessa figura, é possível observar que a fase primária CCC (TiCrV e TiCrVNb) identificada nas ligas no estado como fundido foi completamente convertida para a fase  $(TiCrV/TiCrVNb)H_2$  de estrutura CFC, que corresponde ao di-hidreto, e para a fase hidrogenada CCC  $(TiCrV/TiCrVNb)H_x$ . Essa segunda fase hidrogenada com estrutura CCC pode estar associada ao processo de decomposição parcial do di-hidreto  $(TiCrV/TiCrVNb)H_2$  durante o tempo de transferência da liga do aparato Sieverts para o difratômetro de raios-X ou por uma incompleta hidrogenação da liga, necessária para uma razão H/M igual a 2 [80]. Trata-se, portanto, da estrutura CCC levemente distorcida, que pode ser interpretada como sendo o monohidreto. O comportamento dessas ligas é semelhante ao das ligas CCC convencionais dos sistemas TiCrV ou TiCrMo, onde se observa a formação de di-hidreto com estrutura CFC e de monohidreto com estrutura CCC distorcida (tetragonal), produto da dessorção do di-hidreto [81-82].

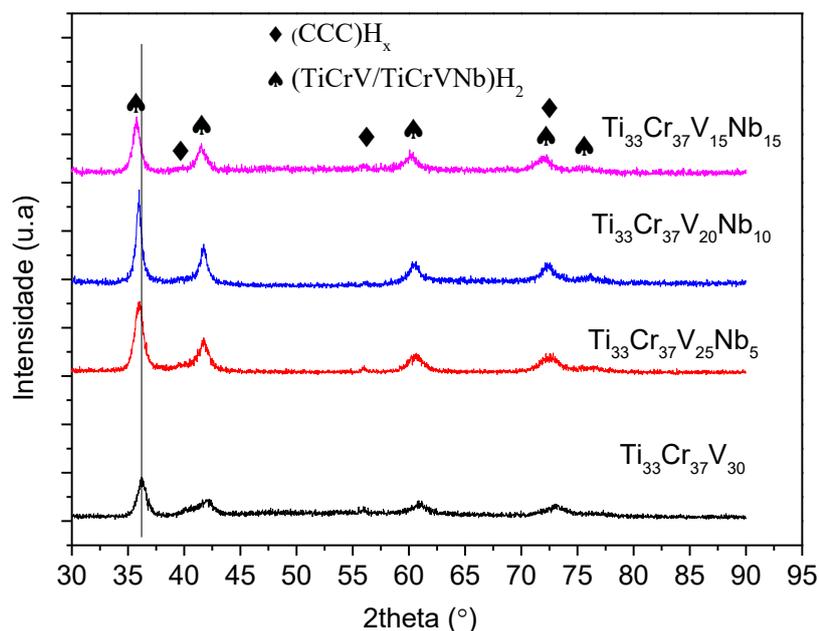


Figura 5.7 - Difratoformas de raios-X das ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub> após absorção a 25 °C sob 20 bar de hidrogênio.

Com o objetivo de explorar o processo de decomposição das fases hidretadas, neste caso o mono e o di-hidreto, as ligas foram submetidas a análises de DSC, TG e QMS após o processo de absorção e os resultados são mostrados na Figura 5.8. Pode-se observar a ocorrência de um pico endotérmico principal para as ligas analisadas, com temperaturas de pico de dessorção de 350, 325, 332 e 330 °C, para as ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>, respectivamente. Esse pico é característico da ocorrência da transição abrupta da fase CFC para a CCC, onde os átomos de hidrogênio, que possivelmente estavam ocupando um único tipo de sítio intersticial na estrutura, são decompostos ao mesmo tempo [37]. Além disso, podemos notar que, à medida que se adiciona o nióbio, a temperatura do pico endotérmico principal decresce, apontando para uma menor estabilidade da fase hidretada. Comportamento semelhante à transformação de fase observada neste trabalho na Figura 5.8 foi constatado por Montero et al. [83] ao analisarem,

por meio de difração *in situ* de nêutrons, as transformações de fases durante a dessorção da liga quaternária  $Ti_{0,325}V_{0,275}Zr_{0,125}Nb_{0,275}$  em seu estado hidrogenada, que apresentava as fases CCC/CFC. Esses autores observaram que, durante a etapa de dessorção, os dois hidretos decompueram-se em uma única etapa, com uma transformação de fase abrupta em torno de 267 °C para a fase CCC.

A perda de massa evidenciada nas curvas de TG revelam valores de razão H/M de 1,24, 1,30, 1,31 e 1,31 (confirmado pelas análises de QMS) para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ , respectivamente. Estes valores de H/M são inferiores aos alcançados após a primeira cinética de absorção de hidrogênio, que apresentou valores de H/M iguais a 1,85, 1,95, 1,94 e 1,93 para a mesma sequência de ligas. Fato semelhante também foi observado por Nygård [84] para a análise da composição TiVCrNb. Esses autores observaram que a fase hidrogenada TiVCrNbH<sub>x</sub>, quando exposta à atmosfera (1 bar) em temperatura ambiente, poderá sofrer dessorção espontânea, reduzindo a sua capacidade ao longo do tempo.

Nesse contexto, as curvas de DSC das quatro ligas foram obtidas em um intervalo de 30-60 min após a retirada das amostras do aparato Sieverts; dessa forma, acredita-se que parte dos hidretos aqui analisados sofreram o processo de decomposição espontânea. No caso da amostra ternária  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , esse evento pode ter ocorrido com maior força, já que a quantidade de hidrogênio observada durante o aquecimento nas curvas de DSC/TG foi a menor e, inclusive, essa quantidade foi liberada em um único estágio de dessorção, da mesma forma que ocorreu para as ligas com nióbio.

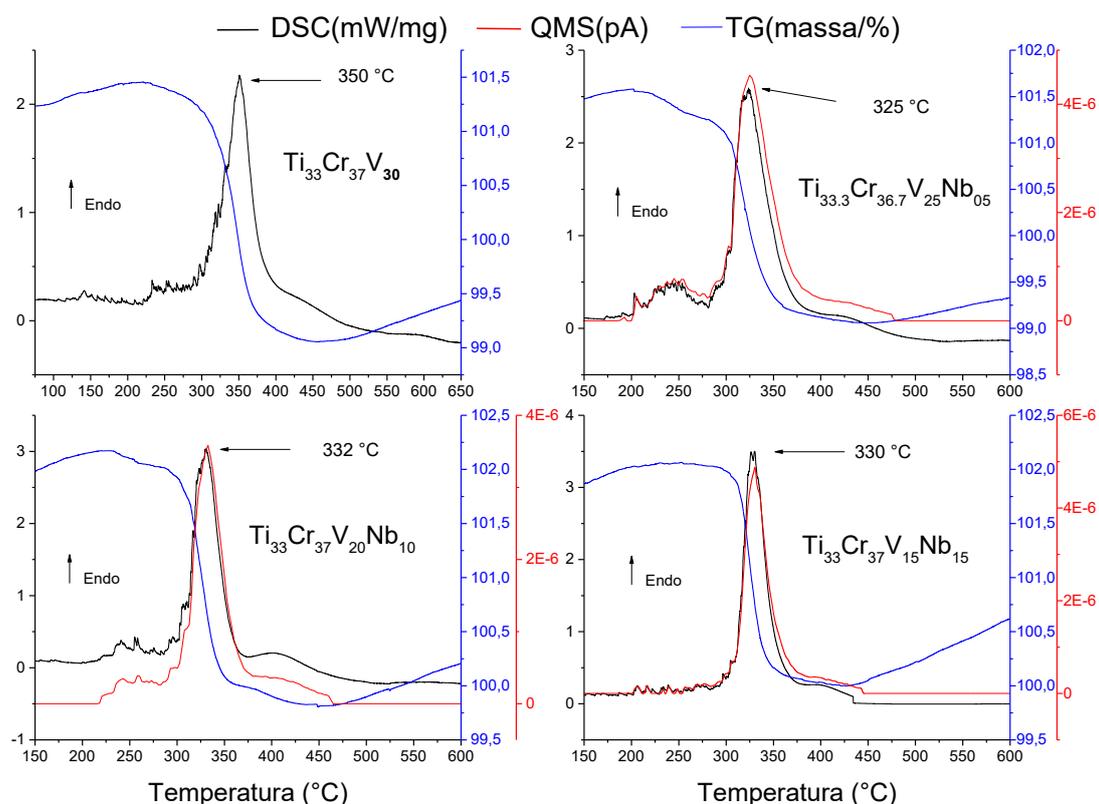


Figura 5.8 - Curvas de DSC, TG e QMS (H<sub>2</sub>) das ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33.3</sub>Cr<sub>36.7</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub> no estado hidrogenado.

A Figura 5.9 mostra as curvas de DSC, TG e QMS das ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub> após o processo de dessorção realizado em temperatura ambiente e sob vácuo permanente por 1 h. O perfil de dessorção da amostra Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub> apresenta um pico endotérmico muito largo, com temperatura de início de reação em torno de 320 °C e temperatura de pico de 478 °C. Com a adição do nióbio, o perfil das curvas de DSC apresentaram a existência de dois picos endotérmicos bem definidos com temperaturas de início de reação mais baixas (em relação a liga sem Nb), inferiores a 300 °C. Essas etapas de dessorção podem estar relacionadas aos diferentes estágios de decomposição dos hidretos presentes nas ligas, já que a análise de QMS realizada simultaneamente indicou se tratar de dessorção, única e exclusiva, do hidrogênio. As perdas em massa de hidrogênio determinadas nas curvas de TG foram mais significativas para as amostras contendo nióbio, que por sua vez,

apresentaram as menores temperaturas de dessorção; enquanto que, para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , a curva de TG apresentou um perfil de dessorção contínua, que pode estar relacionado a pequenas diferenças entre as temperaturas de decomposição dos hidretos presentes e a possível dessorção ocorrida em um único estágio ( $CCCH_x > CCC$ ).

A ocorrência de dois estágios, caracterizados pelos picos, durante o processo de dessorção, como observado nas curvas de DSC e QMS das quatro ligas estudadas, também foi relatada por Nygård et al. [84] ao estudarem a liga TiVNb e uma série de ligas de alta entropia, incluindo a liga TiCrVNb. Esses autores indicam que em parte das ligas, incluindo a liga TiCrVNb, o primeiro evento de dessorção está relacionado à transição da fase  $CFCH_2$  (di-hidreto) para a fase  $CCCH_x$  (monohidreto), e o segundo estágio refere-se à transformação do monohidreto para a fase CCC metálica sem hidrogênio. Silva et al. [85] também relataram eventos de dessorção semelhantes ao analisar amostras do sistema equiatômico TiVNb como material base e diferentes quantidades de Cr, Co e Ni.

Ao analisar as diferenças presentes entre as curvas de DSC das duas condições: absorvido e dessorvido (Figuras 5.8 e 5.9), percebe-se que a dessorção em temperatura ambiente sob vácuo contínuo não garantiu força motriz suficiente para a decomposição completa dos hidretos (monohidreto e di-hidreto). Assim sendo, pode-se inferir que o di-hidreto foi dessorvido completamente apenas na amostra ternária onde houve a total transição de  $CFCH_2$  (di-hidreto) para a fase  $CCCH_x$  (monohidreto), enquanto que nas amostras com nióbio, quantidades significativas do di-hidreto foram constatadas pela presença do primeiro pico. Como resultado da decomposição parcial do di-hidreto, surgiu o monohidreto (segundo pico), que não foi constatado nas amostras na condição como absorvido.

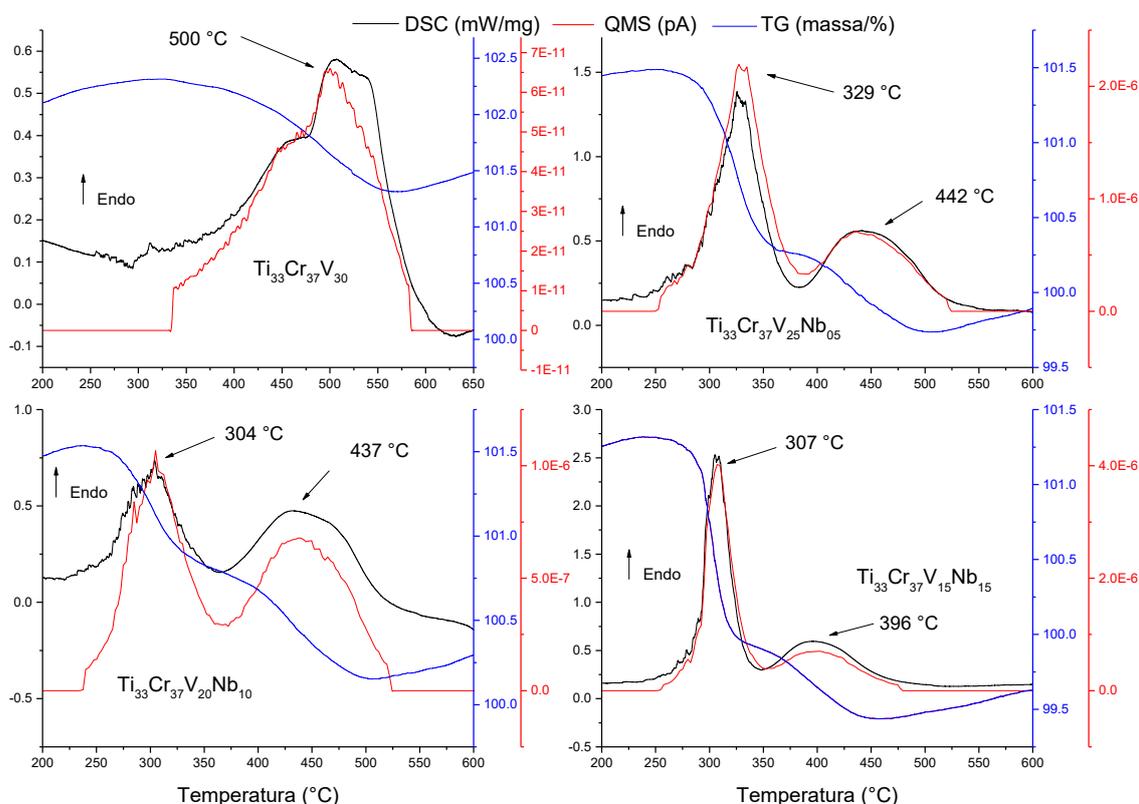


Figura 5.9 - Curvas de DSC, TG e QMS (H<sub>2</sub>) das ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>05</sub>, Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> e Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub> após dessorção realizada em temperatura ambiente sob vácuo contínuo por 1 h.

Com o propósito de analisar as fases resultantes após a dessorção em temperatura ambiente sob vácuo por 1 h (as mesmas condições iniciais prévias às análises de DSC da Fig. 5.9), as ligas Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30-x</sub>Nb<sub>x</sub> (x= 0, 5, 10 e 15 % at.) foram examinadas por difração de raios-X, e os respectivos difratogramas resultantes são mostrados na Figura 5.10.

Para a amostra Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>30</sub>, os picos de difração de raios-X são característicos de um arranjo atômico de estrutura do tipo CCC e, como trata-se de material parcialmente hidretado, os átomos de hidrogênio presentes na estrutura elevam os parâmetros de rede, com o deslocamento dos picos de difração para a esquerda em comparação com a fase CCC do mesmo material em seu estado não hydrogenado (parâmetro de rede igual 3,0522 Å) após a fusão

(Figura 5.5). A Tabela 5.3 compara os valores dos parâmetros de rede da liga ternária parcialmente hidretada com a respectiva liga após a fusão, que no estado hidretado possui parâmetros de rede igual a 3,1512 Å.

Já as ligas com adição de nióbio apresentaram padrões de difração de raios-X muito parecidos entre si e, nesse caso, foram verificados picos característicos tanto da fase CFC  $((\text{TiCrVNb})\text{H}_2)$  como da fase  $(\text{CCC})\text{H}_x$ , com a última apresentando picos deslocados para a esquerda e com intensidades inferiores as que foram constatadas na liga  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30}$ . Esses resultados evidenciam que a realização de ensaios de dessorção das ligas em temperatura ambiente sob vácuo por 1 h não promove as condições necessárias para que os hidretos (di e mono) se decomponham completamente, resultando assim em quantidades significativas de hidrogênio retido nas ligas, o que compromete a ciclabilidade efetiva em temperatura ambiente.

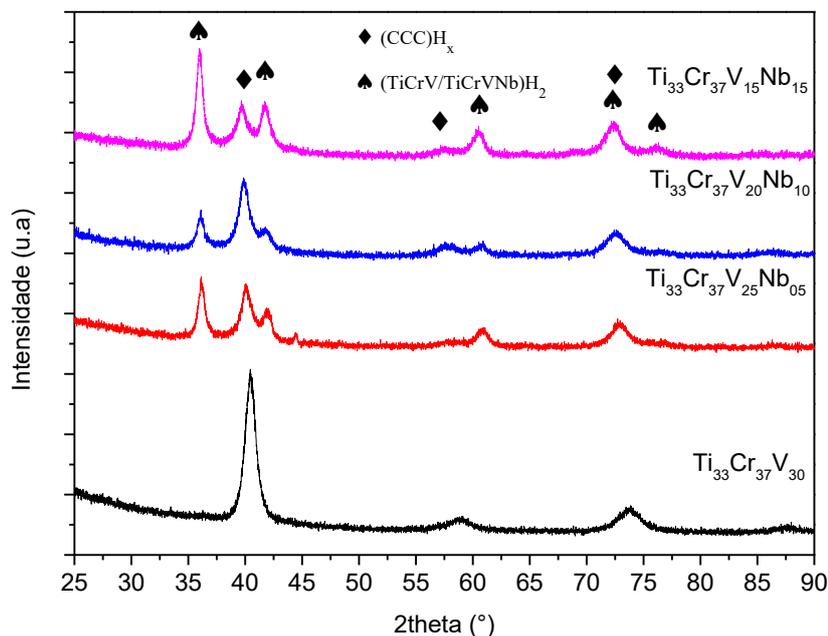
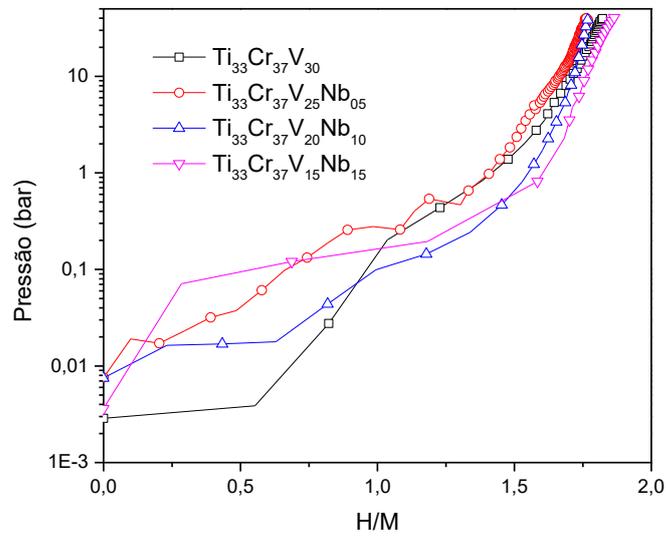


Figura 5.10 - Difratoogramas de raios-X para as ligas  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30}$ ,  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{25}\text{Nb}_{05}$ ,  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{20}\text{Nb}_{10}$  e  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{15}\text{Nb}_{15}$  após absorção e dessorção em temperatura ambiente sob vácuo contínuo por 1 hora.

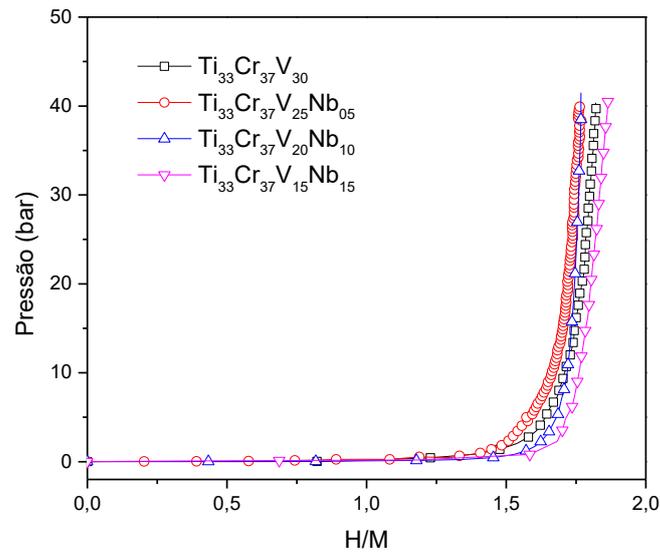
Tabela 5.3 - Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  na condição absorvida - desorvida sob vácuo contínuo por 1 h e na condição após a fusão

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	
	(CCC) $H_x$	CCC (após fusão)
<b><math>Ti_{33}Cr_{37}V_{30}</math></b>	3,1512	3,0522

A Figura 5.11 apresenta as curvas de absorção de hidrogênio obtidas por medidas de PCT para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x=0, 5, 10$  e  $15$  % at.) realizadas em temperatura ambiente sob pressões no intervalo de 0,001-40 bar de hidrogênio. A Figura 5.11 a) refere-se a curva de PCT plotada usando-se a escala logarítmica da pressão vs. a capacidade em termos de H/M; a curva de PCT da Figura 5.11 b) foi plotada usando-se a escala linear da pressão vs. a relação de H/M. As curvas de PCT demonstram que a maior parte dos hidretos formaram-se sob faixa de pressão relativamente baixa (0,001-1 bar), como evidenciado pela presença do platô de estabilidade. Observa-se ainda, para as quatro ligas estudadas, valores de capacidade próximos a razão  $H/M = 1,5$  na região do platô, como mostra a Figura 5.11 b). À medida que os espaços intersticiais preferenciais para a acomodação dos átomos de hidrogênio na estrutura foram sendo preenchidos, com a absorção a partir de uma certa quantidade de hidrogênio introduzida na rede, a absorção se torna mais difícil por conta das grandes distorções impostas a rede, requerendo pressões maiores para que mais hidrogênio fosse introduzido nos espaços restantes da rede. Dessa forma, a curva de PCT começa a apresentar inclinação com a elevação da pressão, saindo de seu estágio de platô. As amostras não atingiram o seu valor teórico referente a razão  $H/M = 2$  até o limite de pressão do ensaio (40 bar), e alcançaram valores de H/M bem próximos aqueles registrados pelas amostras quando submetidas a cinética de absorção sob 20 bar de hidrogênio em temperatura ambiente (Figura 5.6). Nas pressões finais, como mostrado com mais detalhes na Figura 5.11 a), a inclinação da curva indica que reações ainda



a)



b)

Figura 5.11 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  realizadas em temperatura ambiente sob 0,001 a 40 bar de hidrogênio: a) curva de PCT em escala logarítmica da pressão vs. H/M; b) curva de PCT em escala linear da pressão vs. H/M.

poderiam de fato ocorrer, e que possivelmente haveriam espaços a serem ocupados na estrutura dos materiais, e que pressões mais elevadas seriam necessárias para a completa hidrogenação do material.

Ao analisar as curvas de absorção da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  obtidas por medidas de PCT nas temperaturas de 25 e 100 °C, como mostra a Figura 5.12, podemos constatar perfis muito diferentes. Ao aumentar a temperatura para 100 °C, o formato da curva de absorção registra a presença de dois platôs: o primeiro platô em pressões baixíssimas, <1 bar, com a absorção de  $H/M = 0,5$ , onde ocorre a transição da fase metálica CCC sem hidrogênio para o monohidreto; o segundo platô, bem mais discreto, presente em uma faixa de pressão bem mais elevada, 10-25 bar, que corresponde a um valor da razão  $H/M$  dentro do intervalo de 0,8 a 1,2, evidenciando a transição de fase do monohidreto para o início da formação do di-hidreto. A presença de dois platôs na isoterma de absorção de PCT também foi observada por Silva et al. [85] para ligas do sistema  $TiVNb + Cr$ ,  $Co$  e  $Ni$ , quando testadas a >100 °C. Foi observado também a ocorrência de uma faixa de transição entre o primeiro e o segundo platô para pressão de 1-10 bar. Na prática, o platô de formação do monohidreto ocorre a pressões baixíssimas, mesmo com a elevação da temperatura do PCT. Com essa elevação, a pressão de equilíbrio aumenta para a absorção de boa parte do hidrogênio acumulado na liga, principalmente para a formação do di-hidreto, requerendo pressões maiores de trabalho. Ou seja, o di-hidreto responsável pela capacidade reversível da liga não terá a sua formação completa na liga, já que para isso acontecer seriam necessárias pressões de hidrogênio superiores ao limite experimental seguro do laboratório.

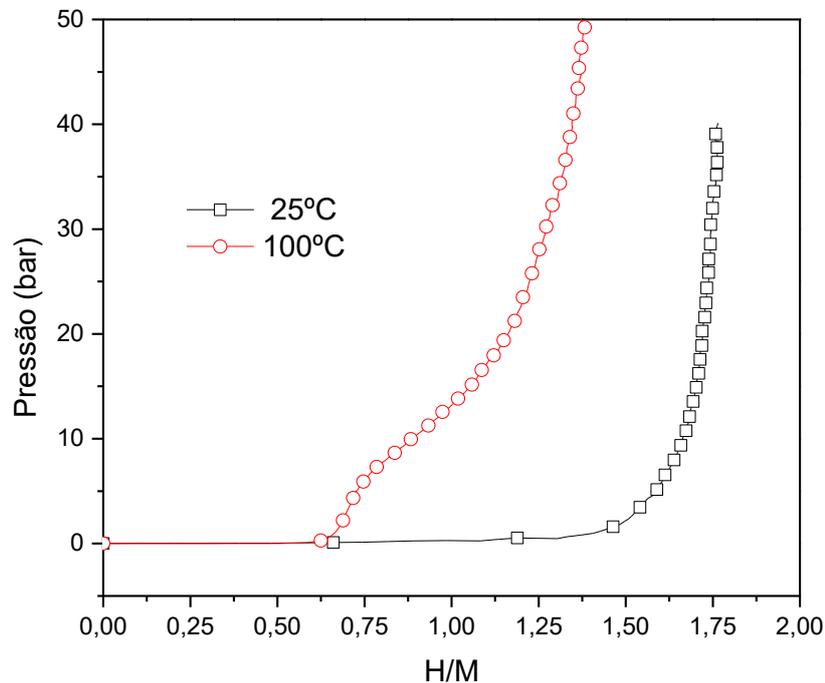


Figura 5.12 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 °C.

O comportamento da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  durante os testes de absorção feitos por meio de curvas de PCT (escala linear) em temperatura ambiente e a 100 e 150 °C é mostrado na Figura 5.13. Da mesma forma que ocorreu para a liga com 5 % at. de nióbio, a curva a 100 °C apresentou perfil semelhante, característico de dois platôs, revelando dois estágios de formação de hidretos: o primeiro a pressões <1 bar, estendendo até  $H/M = 0,7$ , e o segundo a pressões próximas de 10 bar. A curva para o ensaio a 150 °C registrou apenas um platô, que se aproximou de  $H/M = 0,7$ . Acima dessa concentração, a absorção apresentou dificuldades a pressões baixas, e na continuidade do ensaio, com a elevação da pressão até 60 bar, foi possível chegar a valores próximos de  $H/M = 1,1$ , sem apresentar um platô definido para essa segunda parte do PCT.

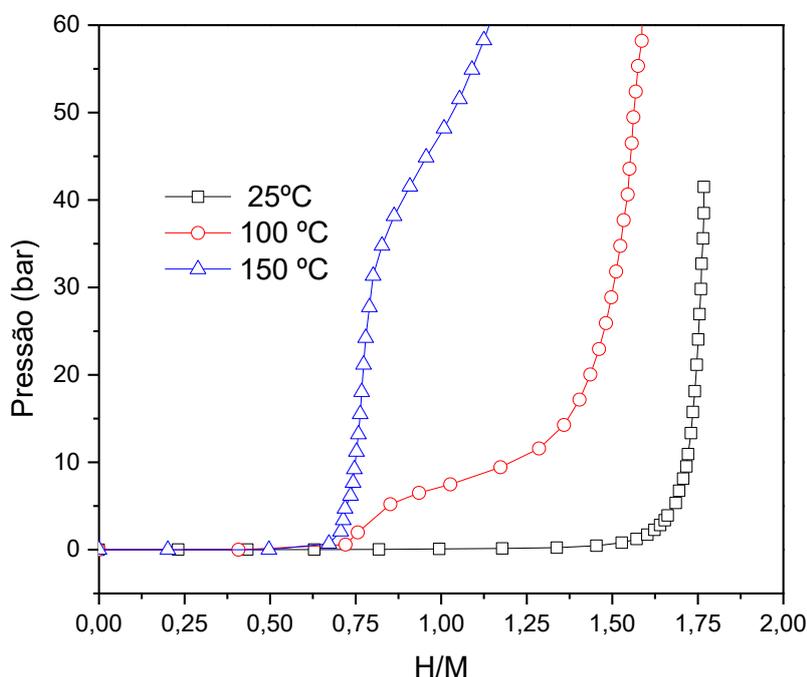


Figura 5.13 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub> realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 e 150 °C.

Os resultados das curvas de PCT demonstram que, à medida que a temperatura é aumentada, surgem dificuldades para que os átomos de hidrogênio se acomodem na rede cristalina, exigindo uma força motriz maior, que se manifesta pelo aumento de pressão do sistema a níveis bem elevados. Para obtenção de valores de H/M iguais para as três temperaturas testadas, seria necessária a utilização de pressões superiores as que foram utilizadas neste projeto, e cada vez maiores à medida que a temperatura do sistema é elevada.

As curvas de absorção medidas por meio de PCT para a liga Ti<sub>33</sub>Cr<sub>37</sub>V<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub> são mostradas na Figura 5.14 para as temperaturas de 25, 100 e 150 °C e pressão de 0,001-50 bar. Ao analisar essa figura, notamos que as curvas de absorção obtidas a partir do aquecimento das amostras a 100 e 150 °C não mostram mudanças significativas, diferentemente do ocorrido com as

ligas com 5 e 10 % at. de nióbio. Para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observa-se um primeiro platô com H/M em torno de 0,8 a pressões por volta de 1 bar. A continuidade da curva de PCT foi registrada com parcelas pequenas de absorção, com necessidade de elevação da pressão do sistema; dessa vez, a amostra a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou um leve platô na faixa de 5-15 bar, com valor de H/M de 0,8-1,0. Ao elevar a pressão até 50 bar, a quantidade de hidrogênio absorvida chegou a H/M = 1,2, evidenciado em uma rampa de inclinação maior.

Diante do exposto, podemos constatar que a realização de ensaios de absorção em temperaturas superiores à temperatura ambiente prejudica as reações de formação de estruturas de hidretos com grande quantidade de átomos de hidrogênio, ou seja, a formação do di-hidreto, sendo necessário elevar a pressão do sistema para uma melhor performance em termos de capacidade de absorção. Ademais, foi possível verificar que a adição gradativa do nióbio influencia os perfis das isotermas de absorção obtidas por meio de PCT. Quando expostos a temperaturas mais elevadas ( $100$  e  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), é necessário elevar a pressão de absorção de hidrogênio para conseguir acomodar os átomos de hidrogênio na estrutura metálica. Fato semelhante foi constatado por Silva et al. [85] ao realizar PCT de amostras do sistema TiVNb a temperaturas de 25 a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De modo geral, as curvas de absorção das ligas medidas por meio de PCT em temperatura ambiente apresentaram performance muito boa, com cinéticas rápidas de reação de formação de hidretos em patamares de pressão baixos, e a adição de nióbio não alterou a forma de interação entre os átomos de hidrogênio na estrutura cristalina. Dessa forma, destacamos que a adição de nióbio não altera o processo da primeira absorção das ligas estudadas, absorvendo valores de H/M ~2.

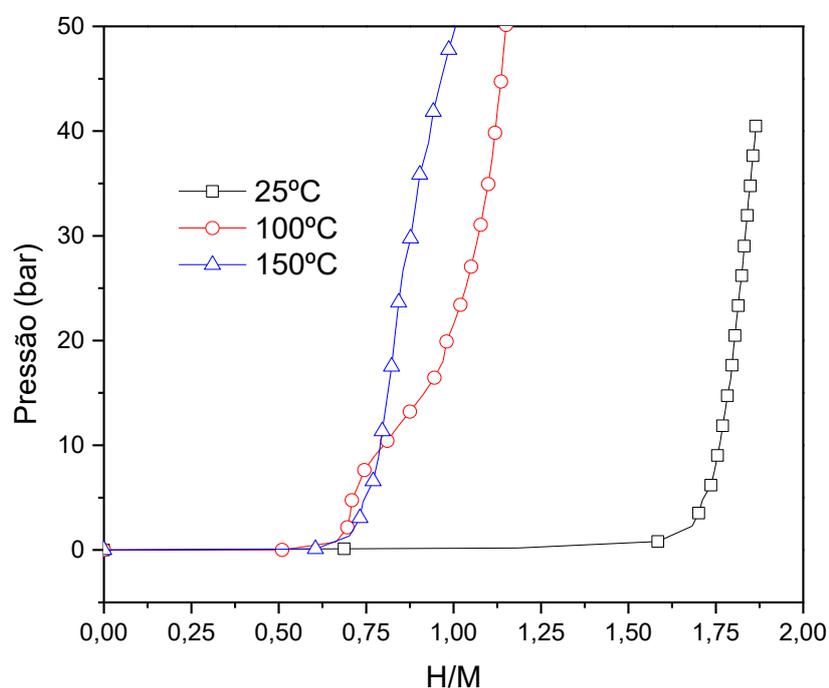


Figura 5.14 - Curvas de absorção obtidas por medidas de PCT da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e a 100 e 150 °C.

#### 5.4 Estudo da ciclabilidade das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x = 0, 5, 10$ e $15$ )

A Figura 5.15 mostra os valores da capacidade de absorção de hidrogênio obtidos por meio de medidas cinéticas para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  hidrogenadas até o 10º ciclo em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. A dessorção foi realizada em vácuo contínuo em temperatura ambiente. A Figura 5.15 mostra uma queda abrupta (>50 %) da capacidade absorvida do primeiro para o segundo ciclo de absorção nas quatro ligas. Ao realizar o terceiro ciclo, as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  apresentaram novamente uma queda da capacidade absorvida em relação ao valor registrado no ciclo anterior, enquanto que a capacidade da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  foi mantida entre o 2º e o 3º ciclos.

Já nos ciclos subsequentes, os valores das capacidades de hidrogênio em termos de H/M mantiveram-se estáveis até a finalização do 10º ciclo de absorção nas ligas, com capacidades iguais a 0,65, 0,50, 0,41 e 0,33 para as ligas com adição de nióbio de 0, 5, 10 e 15 % at., respectivamente. Como demonstrado anteriormente, as ligas não foram capazes de desorver o hidrogênio completamente após o primeiro ciclo de desorção em temperatura ambiente, apresentando reversibilidade limitada, ou seja, uma boa parte do hidrogênio ficou retida na estrutura. Além disso, as amostras com adição de nióbio apresentam capacidades reversíveis inferiores a da amostra sem nióbio. Towata et al. [11], trabalhando com a ciclagem de ligas do sistema TiCrV e adições de nióbio em temperatura ambiente, conseguiram absorver na liga  $Ti_{25}Cr_{42}V_{25}Nb_8$  o equivalente a capacidade de  $H/M = 1,2$  em seu segundo ciclo de absorção. Até o décimo ciclo, a liga apresentou uma pequena queda, absorvendo  $H/M = 1,1$ . Esses valores são maiores do que os encontrados no presente trabalho, e isso se deve às composições das ligas estudadas aqui, que possuem maior fração de átomos (Ti, V e Nb) formadores de hidretos, com maior estabilidade do que as ligas estudadas por Towata et al. [11].

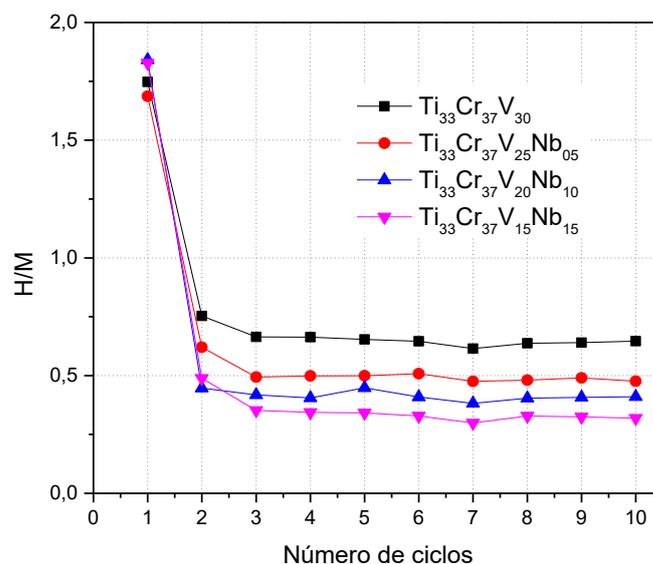


Figura 5.15 - Capacidades de hidrogênio absorvido (H/M) até o 10º ciclo para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  em temperatura ambiente.

As amostras cicladas por 10 vezes em temperatura ambiente foram submetidas a ensaios de DSC, e os resultados são mostrados na Figura 5.16. Como consequência da baixa capacidade de absorção registrada nas curvas de absorção durante a ciclagem, as curvas de DSC apresentaram um amplo espectro de dessorção, com ocorrência de dois picos endotérmicos nas ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ , com intensidades e áreas reduzidas à medida que a quantidade de nióbio para o segundo pico é aumentada. A Figura 5.9 sugere que o primeiro pico de dessorção esteja relacionado com a dessorção do di-hidreto (transformação  $CFCH_2 > CCCH_x$ ) e o segundo pico esteja relacionado com a dessorção do monohidreto (transformação  $(CCCH_x > CCC)$ ). As temperaturas de dessorção referentes ao primeiro pico endotérmico, onde se observa uma maior quantidade de hidrogênio liberada, foram de 315, 330 e 318 °C para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ , respectivamente. Já as temperaturas de dessorção referentes ao segundo pico endotérmico manifestam-se a 475, 438 e 426 °C para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ , respectivamente. Nota-se que as temperaturas de dessorção do segundo pico apresentam queda à medida que a concentração de nióbio foi elevada, ou seja, o nióbio atuou na desestabilização do monohidreto.

Por outro lado, a liga com 15% at. de nióbio apresentou um único pico endotérmico. Comportamento semelhante não foi observado nas curvas de DSC para as outras três ligas de estudo, com formato característico de decomposição dos hidretos presentes em dois estágios ( $CFCH_2 > CCCH_x > CCC$ ). Enquanto que a curva de TG para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  indica uma única perda de massa em um curto intervalo de temperatura, característico de dessorção em único estágio. Com a ciclagem, a adição do nióbio favorece a formação do di-hidreto e contribui para a desestabilização do monohidreto, colaborando para a ocorrência de uma transição abrupta do tipo  $CFCH_2 > CCC$  metálica.

Ao analisar apenas a liga com 15% at. de nióbio nas diferentes análises de DSC realizadas, Figuras 5.8, 5.9 e 5.16, verifica-se que na condição da Figura

5.8, após a absorção, há somente um pico na curva de DSC - vale destacar que houve uma transição abrupta de CFC + CCCHx para CCC metálica. Já na Figura 5.9, na condição absorvido – dessorvido por 1 h em vácuo, houve dois eventos, creditados aos dois hidretos: di-hidreto no primeiro pico e monohidreto no segundo pico. Na Figura 5.16, após ciclagem e tentativa de dessorção por 1 h, há novamente a situação da Figura 5.8, com o evento também ocorrendo com a temperatura do pico semelhante.

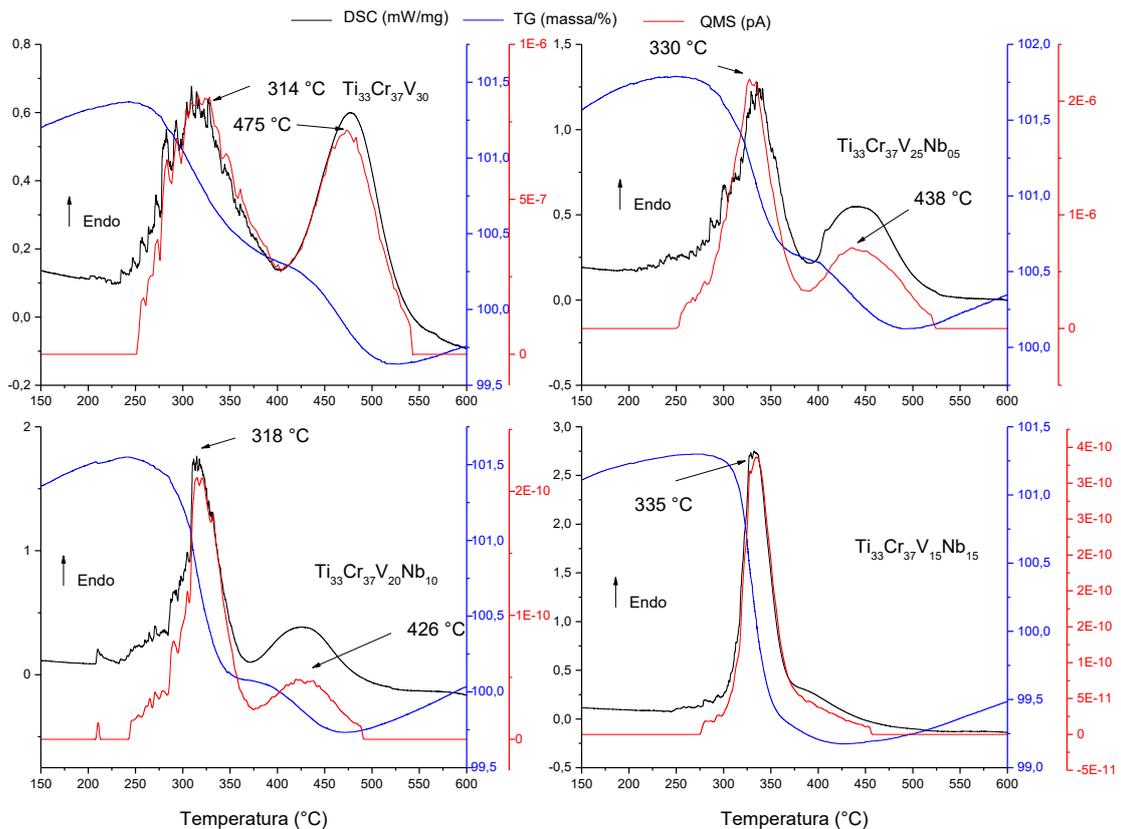


Figura 5.16 - Curvas de DSC e TG das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  após ciclagem (10x) em temperatura ambiente.

Após o décimo ciclo em temperatura ambiente, as ligas foram analisadas por DRX, como mostrado na Figura 5.17. Os difratogramas de raios-X mostram a presença das fases referentes aos dois hidretos:  $(CCC)H_x$  e  $(TiCrV/TiCrVNb)H_2$ , em todas as ligas após a dessorção em temperatura ambiente. No entanto, observa-se que, à medida que a porcentagem de nióbio é aumentada, os picos de difração pertencentes à fase  $(TiCrVNb)H_2$  (di-hidreto)

tornam-se mais predominantes em detrimento daqueles pertencentes a fase CCC hidretada. A maior presença de picos da primeira fase indica que as ligas com adição de nióbio formam hidretos com estruturas menos estáveis, que necessitam de uma força motriz menor para sua completa decomposição.

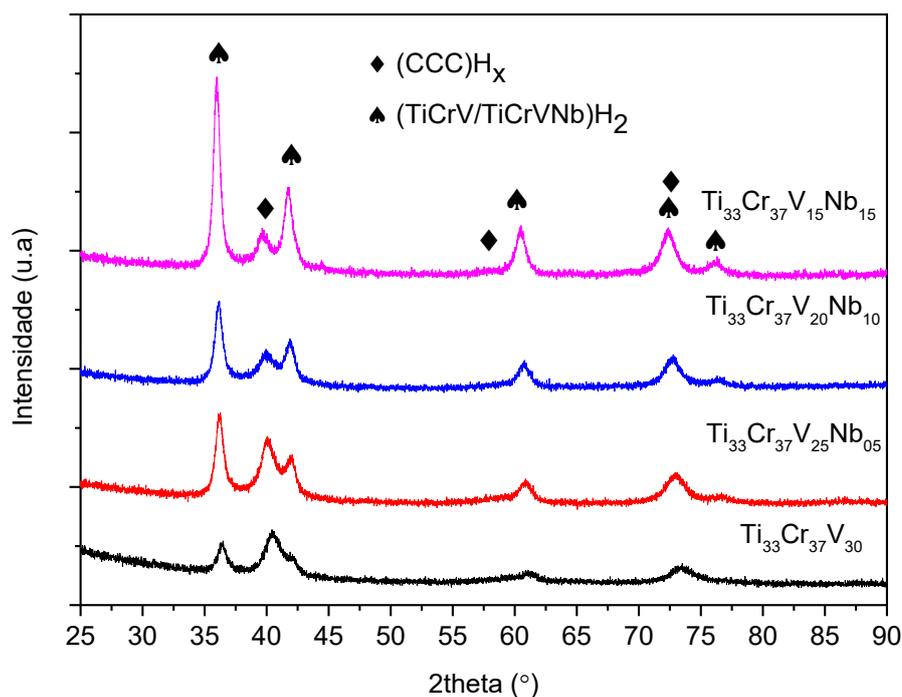


Figura 5.17 - Difratoogramas de raios-X para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  hidrogenadas por 10 ciclos de absorção/dessorção em temperatura ambiente.

Após a realização das curvas de absorção medidas por PCT em temperatura ambiente e a 100 e 150 °C na liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  (Fig. 5.14), a mesma amostra foi novamente medida por meio de PCT pela quarta e quinta vez em temperatura ambiente, como mostra a Figura 5.18. Nesse caso, o quarto ciclo de absorção e dessorção foi realizado após o pré-aquecimento da amostra a 400 °C por 1 h em vácuo e o quinto ciclo foi conduzido sem pré-aquecimento da amostra. Pode-se observar que a amostra em seu quarto ciclo manteve capacidade de absorção próxima da que foi alcançada no primeiro ciclo (Fig.

5.14), com  $H/M \sim 1.75$ , e que na subsequente tentativa de ciclagem sem aquecimento prévio, houve perda significativa de capacidade de absorção de hidrogênio.

Ao realizar a PCT da dessorção em temperatura ambiente para as duas condições, com e sem pré-aquecimento, as amostras dessorveram praticamente o mesmo percentual de hidrogênio, o que demonstra que, em temperatura ambiente, o processo de dessorção não garante a dissociação de parte do hidrogênio absorvido. Isso pode estar relacionado a não-decomposição do monohidreto, geralmente formado a pressões muito baixas durante a absorção, e às condições nas quais a dessorção foi realizada, não atingindo a força motriz necessária para a sua completa desestabilização/decomposição. Dessa forma, destacamos que um aquecimento prévio entre cada ciclo é indispensável para que as ligas desse sistema mantenham capacidades de absorção elevadas.

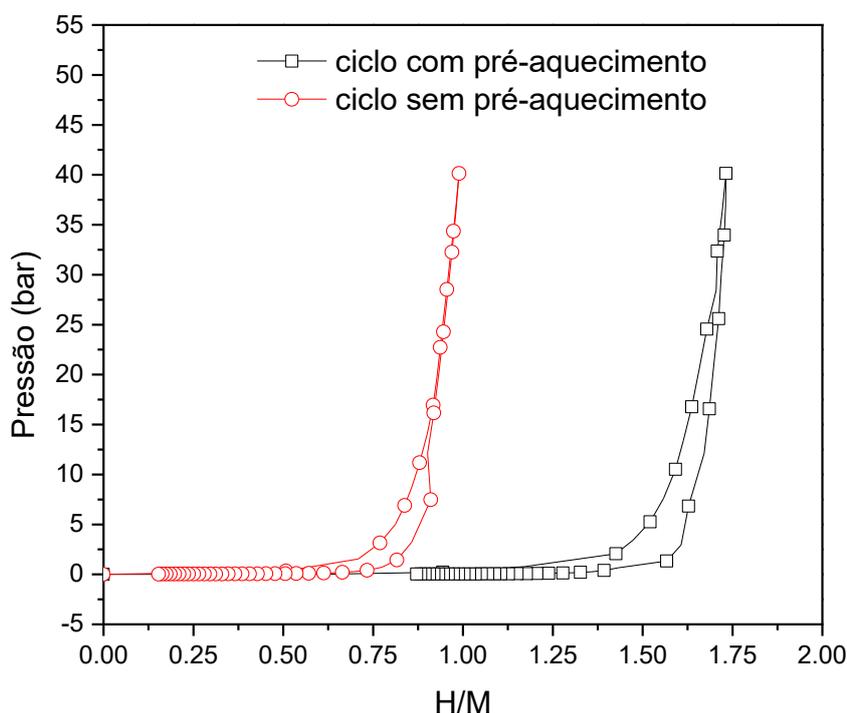


Figura 5.18 - Curvas de absorção e dessorção obtidas por meio de PCT da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  realizadas em temperatura ambiente, com e sem aquecimento prévio a  $400\text{ }^{\circ}C$ .

Em virtude dos resultados anteriores, cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram realizadas em cinco ciclos em temperatura ambiente, com tratamento térmico a 300 °C por 1 h em vácuo, após cada ciclo de dessorção na tentativa de se obter a remoção completa do hidrogênio absorvido para todas as amostras de estudo. A Figura 5.19 apresenta as curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ . As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M.

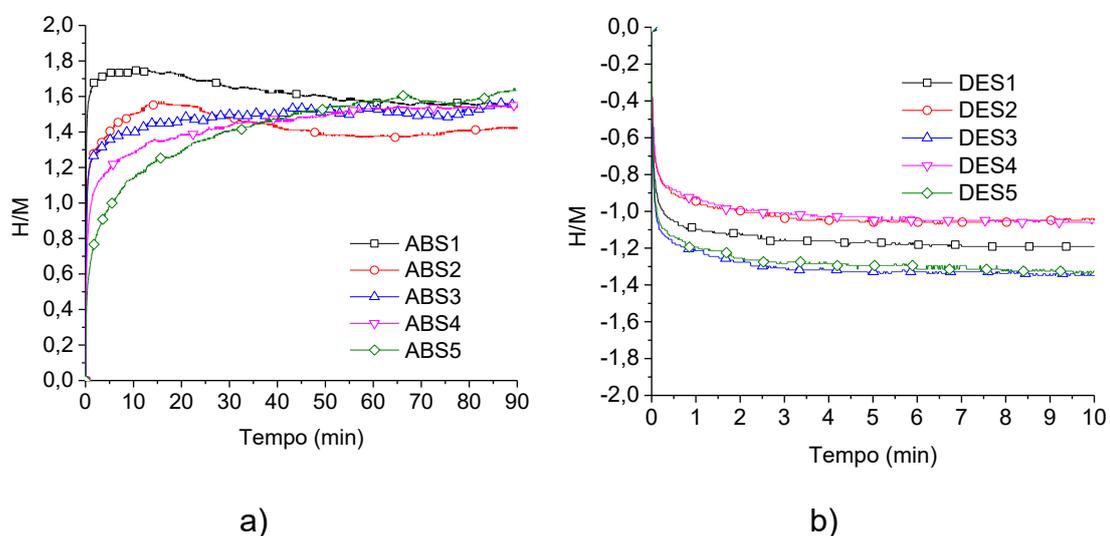


Figura 5.19 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M.

Pode-se observar que a liga apresenta cinética muito rápida de absorção durante os cinco ciclos, com um ligeiro decréscimo da cinética do 1° ao 5° ciclo, acompanhado por um percentual menor de hidrogênio absorvido nos primeiros instantes do ensaio. Com a continuidade do processo de absorção, os sítios intersticiais foram sendo preenchidos e as curvas atingiram patamares de

estabilidade muito próximos entre si após 1 h de ensaio. Já o processo de dessorção, realizado após absorção em temperatura ambiente, apresentou cinética muito rápida, atingindo o platô de dessorção após 5 min, e mantendo o mesmo padrão para os cinco ciclos. Durante os cinco ciclos de absorção e dessorção da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ , observou-se uma capacidade de  $H/M = 1,5$  na absorção e capacidades de  $H/M$  entre 1,0 e 1,3 na dessorção, como ilustrado na Figura 5.20.

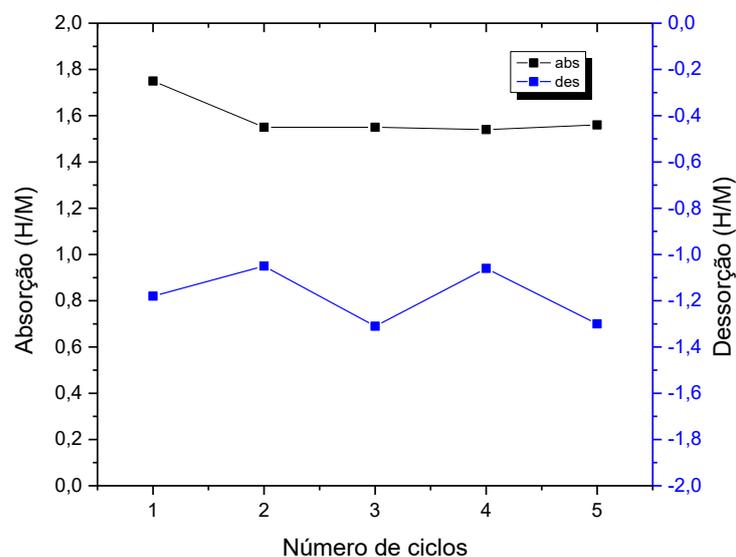


Figura 5.20 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ .

A Figura 5.21 apresenta as curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio após cinco ciclos para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  e a Figura 5.22 apresenta as capacidades de hidrogênio em H/M na absorção e dessorção para a mesma liga. Observou-se que, no primeiro ciclo, a amostra obteve capacidade de H/M equivalente a 1,75 e, ao passar para o segundo ciclo, houve uma leve queda para  $H/M = 1,5$ , mantendo-se esse valor até o quinto ciclo. Já na dessorção, observou-se, no primeiro ciclo, que a amostra dessorveu o equivalente a  $H/M = 1,1$ , reduzindo para 1,0 no segundo ciclo, mantendo-se estável no 3º, e novamente apresentando decréscimo no quarto ciclo, com  $H/M = 0,95$ , mantendo-se esse valor até o quinto ciclo.

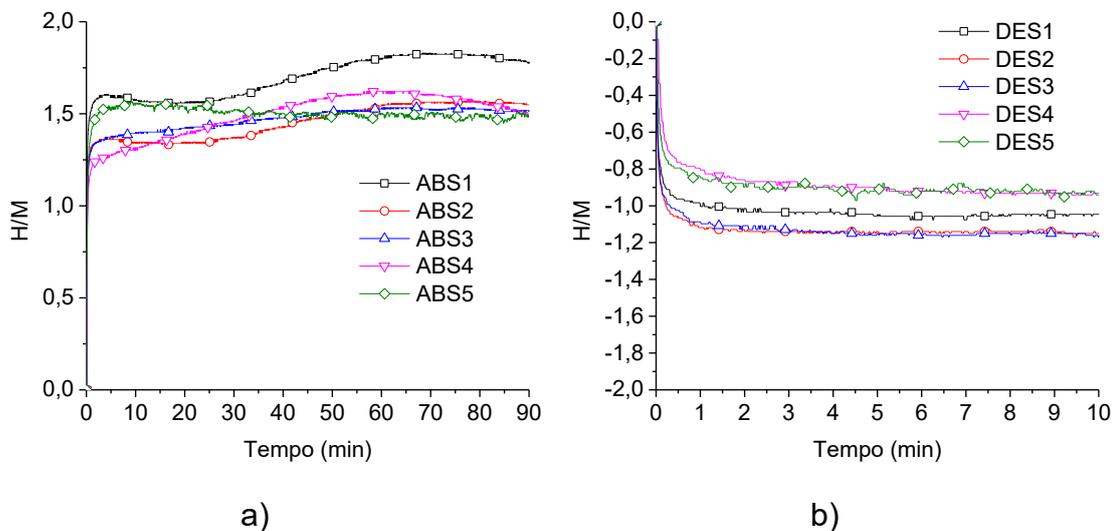


Figura 5.21 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$  em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M.

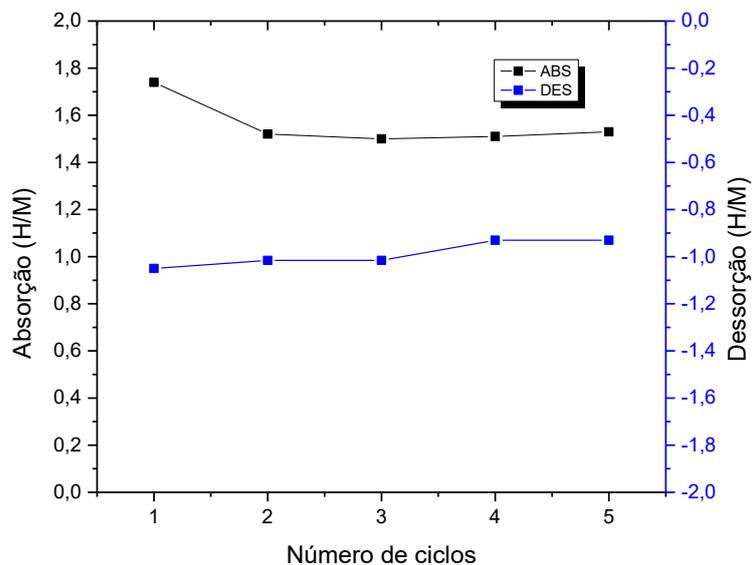


Figura 5.22 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ .

Com a adição de 10% at. de nióbio, a liga também apresentou cinéticas rápidas de absorção e dessorção, com uma pequena redução na velocidade de absorção à medida que o número de ciclos foi elevado, conforme mostra a Figura 5.23. Já a capacidade de hidrogênio durante a ciclagem comportou-se da seguinte forma: absorção de  $H/M = 1,9$  no primeiro ciclo, reduzindo-se para 1,7 no segundo; no terceiro ciclo, a concentração chegou ao máximo (1,3), ocorrendo um aumento para 1,5 no quarto ciclo e mantendo-se esse valor no quinto e último ciclo, como pode ser constatado nas Figuras 5.23 e 5.24. A cinética de dessorção aconteceu também de forma rápida, o hidrogênio decomposto já havia chegado ao seu máximo em até 1 min, e os valores de  $H/M$  registrados entre o 1° e 5° ciclos ficaram na faixa de 1,2-1,4.

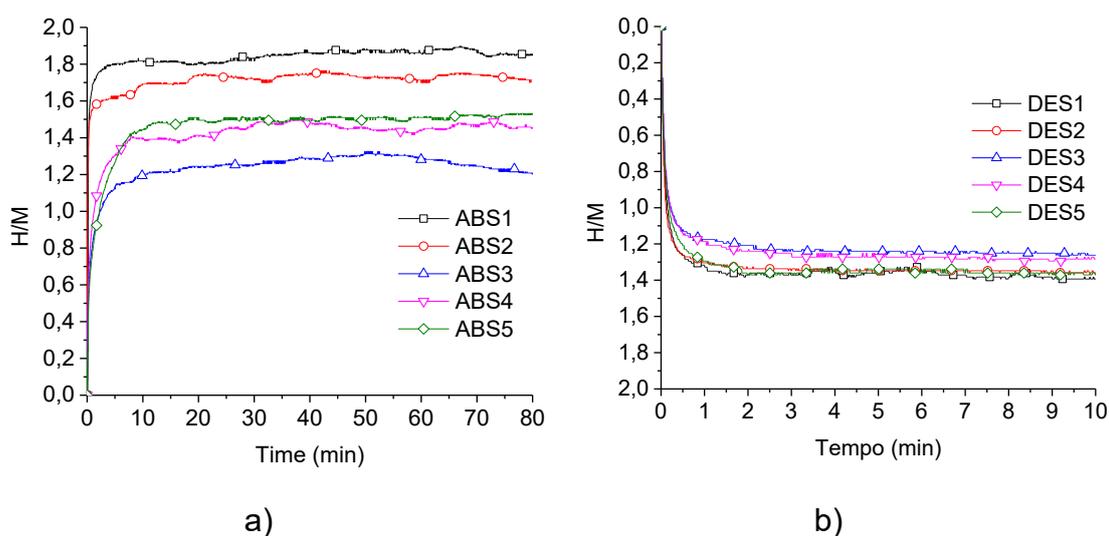


Figura 5.23 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão  $H/M$ .

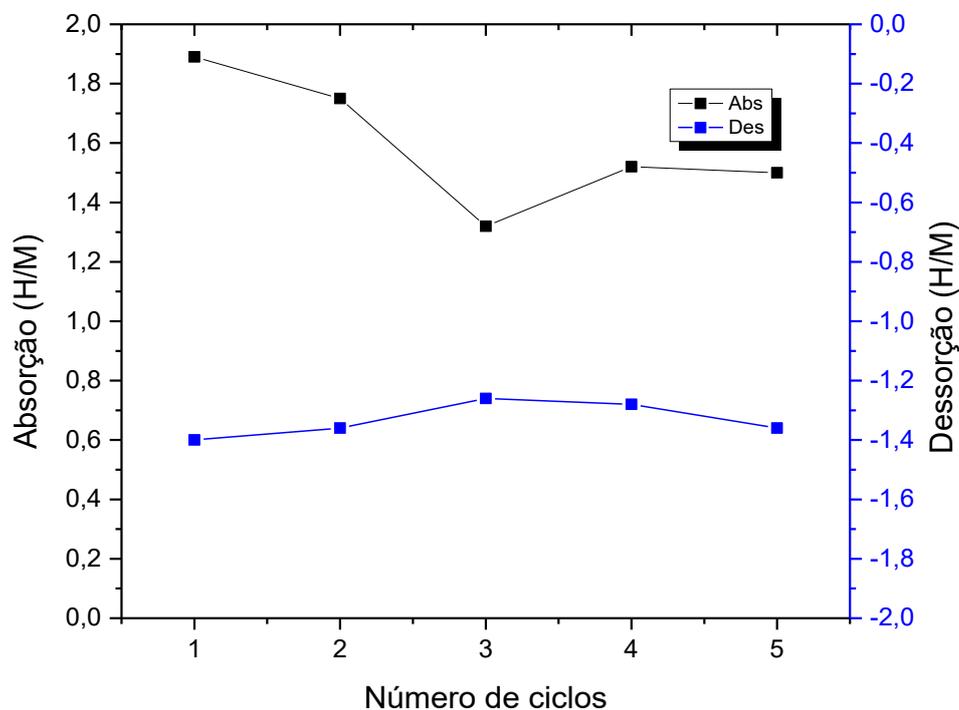


Figura 5.24 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$ .

A Figura 5.25 apresenta a ciclagem da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  após cinco ciclos de absorção e dessorção em temperatura ambiente. Como ocorrido nas três amostras anteriores, essa liga absorveu praticamente a capacidade teórica de hidrogênio, equivalente a  $H/M = 1,9$ , no primeiro ciclo, com cinéticas rápidas para todos os ciclos subsequentes, apresentando curvas com perfis muito parecidos. Do segundo ao quinto ciclos, a redução da capacidade absorvida não foi percebida, e valores de  $H/M = 1,7$  foram observados, como mostrado na Figura 5.26.

A liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  apresentou cinética de dessorção muito rápida, atingindo o platô de estabilidade logo após o primeiro minuto de ensaio. Os valores de capacidade em H/M calculados após as dessorções oscilaram na faixa de 0,7-0,8, como pode-se verificar na Figura 5.26.

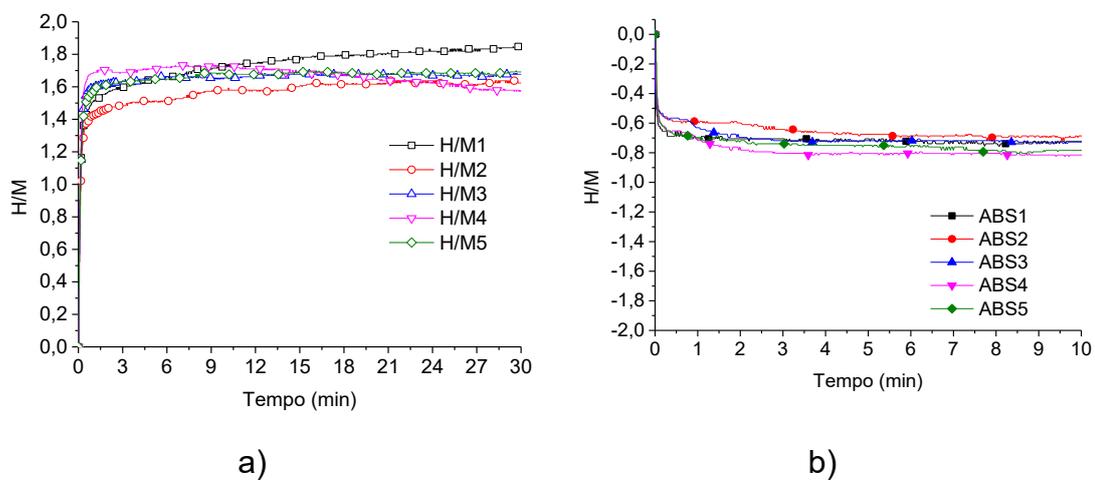


Figura 5.25 - Curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio obtidas da ciclagem para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  em temperatura ambiente sob 20 bar de pressão de hidrogênio. As imagens a) e b) referem-se, respectivamente, as cinco curvas de absorção e dessorção com capacidades de hidrogênio obtidas em relação à razão H/M.

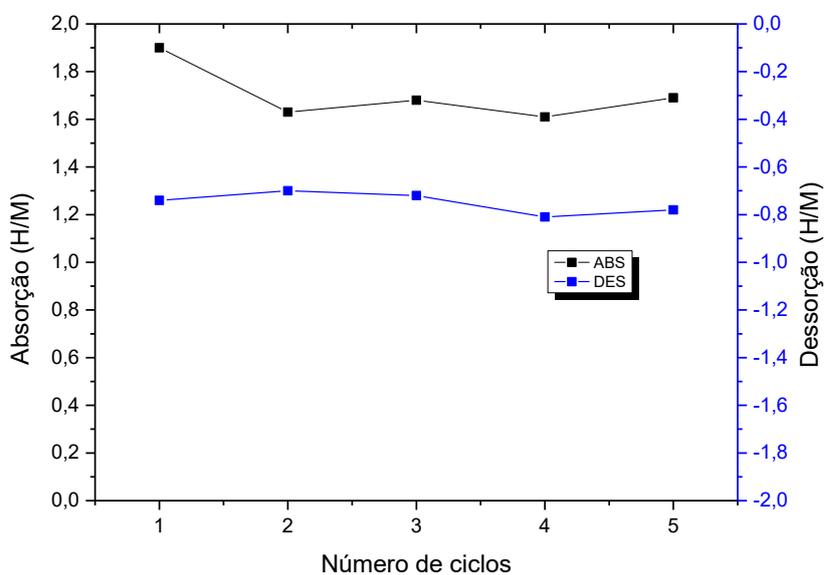


Figura 5.26 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ .

Para fins de comparação, as capacidades de hidrogênio - obtidas na absorção durante a ciclagem (cinco ciclos de absorção e dessorção) para as ligas cicladas em temperatura ambiente com tratamento térmico entre os ciclos - foram reunidas no gráfico da Figura 5.27.

De modo geral, as ligas apresentaram uma pequena queda de capacidade entre o primeiro e o segundo ciclos, mantendo concentrações de H/M estáveis até o quinto e último ciclo. No entanto, a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  foi a única que apresentou uma queda mais acentuada do segundo para o terceiro ciclo, atingindo valores de H/M similares no quarto e quinto ciclo. A maior capacidade e estabilidade durante os ciclos foi observada para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ , que conseguiu absorver em sua estrutura durante os cinco ciclos valores de  $H/M = 1,7$ .

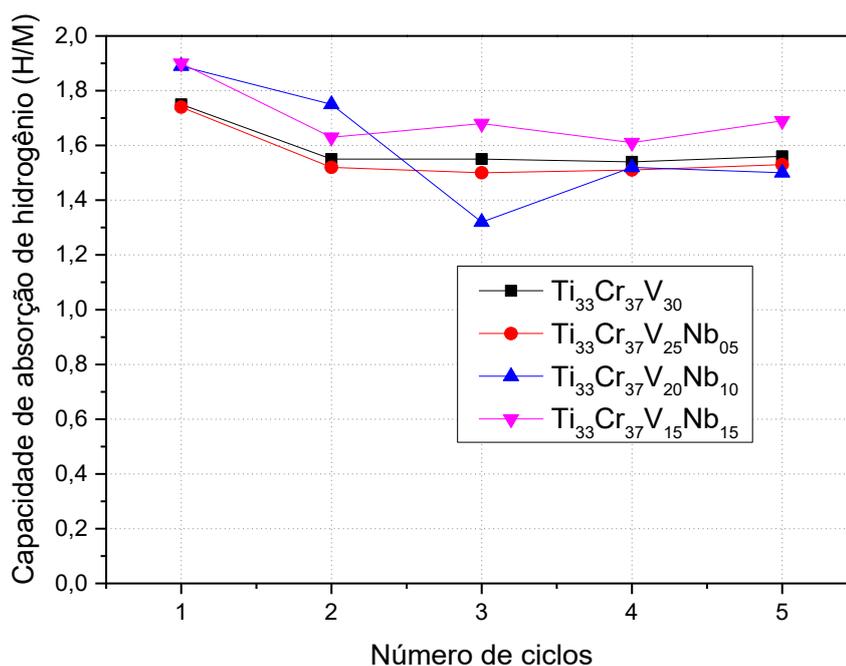


Figura 5.27 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) após cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ .

No que se refere ao comportamento cinético observado nos perfis das curvas de hidrogenação do 1º e 5º ciclos, ilustrados na Figura 5.28 a) e b), respectivamente, observou-se que todas as ligas estudadas apresentaram cinéticas muito rápidas no primeiro ciclo e curvas com perfil cinético com as mesmas características durante o estágio de hidrogenação, obtendo-se valores próximos de H/M ao final do teste.

Já no quinto ciclo, as curvas cinéticas apresentaram comportamentos distintos entre as amostras. Na liga ternária, observou-se uma reação rápida de formação de hidreto até  $H/M = 0,6$  e, a partir desse ponto, a reação de hidrogenação ocorreu de forma mais lenta, atingindo o platô de estabilidade depois de 70 min de ensaio. A liga quaternária com 10% at. de nióbio comportou-se de forma semelhante à liga ternária, com hidrogenação rápida até  $H/M = 0,9$ ; porém, o estágio onde a reação tornou-se mais lenta ocorreu numa faixa menor - até 15 min de ensaio, a partir desse tempo, a curva apresentou o platô de estabilidade com  $H/M = 1,5$ . As outras duas ligas quaternárias, com 5 e 15% at. de nióbio, apresentaram cinéticas rápidas, com reação de absorção ocorrendo nos primeiros 2 minutos de ensaio, obtendo-se nesse tempo valores de  $H/M \sim 1,4$  e, em 10 min, as curvas alcançam seus platôs de equilíbrio, absorvendo  $H/M = 1,5$  e  $1,7$ , respectivamente.

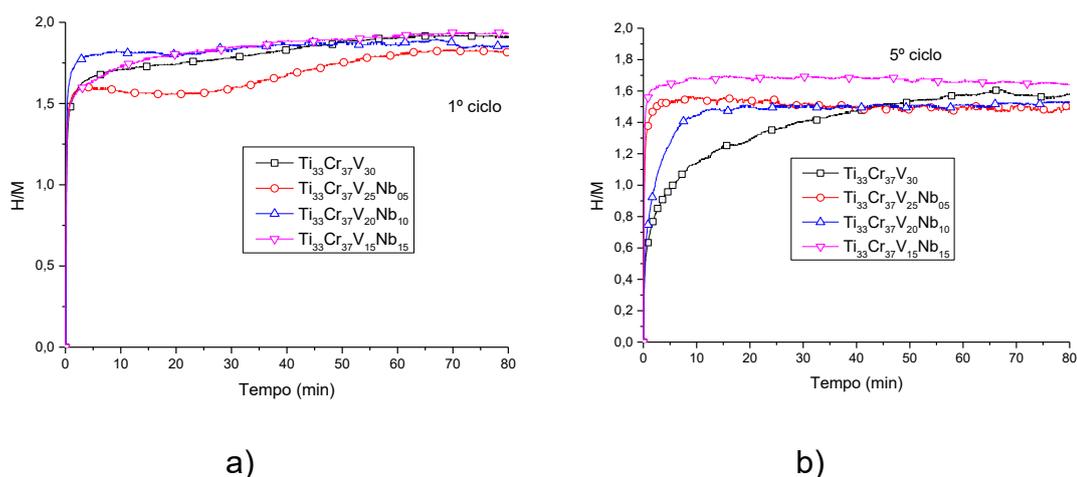


Figura 5.28 - Capacidades de hidrogênio absorvido/dessorvido (H/M) do 1º e 5º ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ .

Após a dessorção no 5º ciclo em temperatura ambiente e, na sequência, tratamento térmico a 300 °C, as amostras foram submetidas a ensaios de DSC, TG e QMS, como apresentado na Figura 5.29.

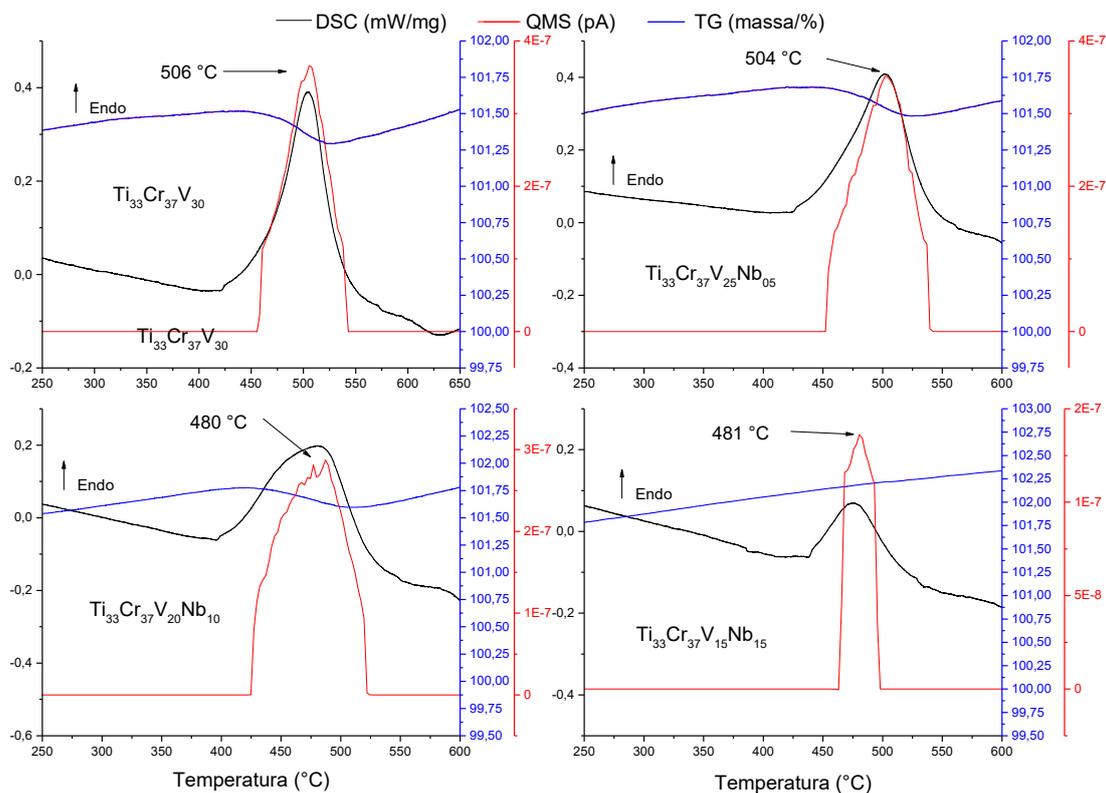


Figura 5.29 - Curvas de DSC e TG após cinco ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  absorvidos em temperatura ambiente e dessorvidos a 300 °C sob vácuo contínuo por 1 h.

A análise criteriosa dessas curvas demonstrou que todas as ligas apresentaram um pico endotérmico na curva de DSC. As ligas ternária e quaternária com 5% at. de nióbio apresentaram um pico único, com temperaturas de pico em torno de 506 e 504 °C, e uma pequena perda de massa de hidrogênio, verificada na curva de TG. Já a liga com 10% at. de nióbio apresentou o pico de maior dessorção em torno de 480 °C - temperatura inferior àquelas verificadas nas duas amostras anteriores. A temperatura na qual ocorreu a maior

decomposição de hidrogênio na amostra com 15% at. de nióbio foi também inferior àquelas das outras duas amostras estudadas, com pico em 481 °C. Como a quantidade liberada de hidrogênio nas ligas foi muito pequena, não foi possível observá-la na curva de TG. Isso demonstra que, à medida que adicionamos o nióbio, a quantidade de hidrogênio retido após a dessorção e tratamento térmico diminui, ou seja, a adição de nióbio parece favorecer a dessorção completa da liga, uma vez que, após os ensaios de tratamento térmico posteriores à dessorção em temperatura ambiente, a quantidade de hidrogênio retida na estrutura do material praticamente inexistente. Isso significa que a adição do nióbio contribui para a eventual desestabilização do monohidreto, uma vez que uma pequena decomposição de hidrogênio foi constatada na amostra sem nióbio.

Lin et al. [3] trabalharam com ligas ternárias do sistema TiCrV e relataram que, após 15 ciclos de absorção em temperatura ambiente e dessorção à 400 °C, as amostras apresentaram alguns átomos de hidrogênio retidos na estrutura CCC. Evento semelhante foi observado neste estudo após a dessorção e o tratamento a 300 °C: ocorrência de hidrogênio liberado durante o aquecimento dos ensaios de DSC/TG/QMS com temperaturas iniciais de reação >400 °C.

Análises de DRX também foram realizadas nas amostras após os cinco ciclos de absorção e dessorção em temperatura ambiente e tratamento térmico posterior, como mostra a Figura 5.30.

Os resultados dos padrões de DRX mostram que, após a dessorção, as amostras exibem picos característicos de uma fase de estrutura CCC distorcida - distorção provocada pela retenção de uma pequena quantidade de hidrogênio. Para esses padrões de DRX, foi possível realizar o cálculo do parâmetro de rede por meio do método de Rietveld - valores apresentados na Tabela 5.4. Para todas as amostras analisadas, observou-se um pequeno aumento dos parâmetros de rede calculados em comparação com os das amostras com fase CCC sem hidrogênio (Figura 5.5), indicando que as amostras preservam átomos de hidrogênio em sua estrutura, o que, por sua vez, aumentou os parâmetros de rede da estrutura CCC.

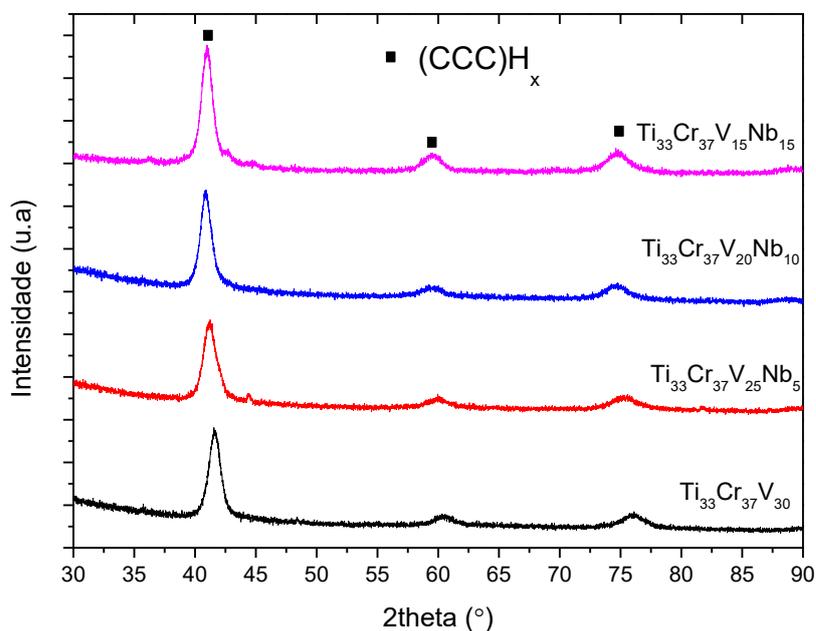


Figura 5.30 - Difratoformas de raios-X para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  após a última dessorção (de cinco ciclos) em temperatura ambiente e dessorção em vácuo a 300 °C.

Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros de rede obtidos por meio do método de Rietveld para as ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  nas condições hidrogenadas por cinco ciclos de absorção e dessorção em temperatura ambiente seguido de vácuo a 300 ° e nas condições após a fusão

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	
	(CCC)Hx	CCC
$Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$	3,0561	3,0522
$Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$	3,0776	3,0721
$Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$	3,1065	3,0991
$Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$	3,1052	3,1035

## 5.5 Análise da estabilidade das ligas $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$ ( $x= 0, 5, 10$ e $15$ ) por difração de raios-X

No intuito de investigar a estabilidade e a reversibilidade das fases presentes nas ligas em decorrência dos diferentes processos de dessorção empregados neste trabalho, medidas de difração de raios-X das ligas sob diferentes condições são apresentadas nas Figuras 5.31 a 5.34 a seguir. Cada figura apresenta uma comparação entre os difratogramas de raios-X da liga nas seguintes condições: i) padrão de DRX após a fusão da liga; ii) padrão de DRX após o quinto ciclo de dessorção em temperatura ambiente seguido de tratamento térmico à 300 °C sob vácuo por 1 h; iii) e iv) padrões de DRX após o primeiro e décimo ciclo de dessorção em temperatura ambiente sob vácuo e sem ciclo de tratamento térmico posterior. As Figuras 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34 trazem os resultados dos padrões de DRX realizados para as amostras  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$ , respectivamente.

Na liga ternária (Fig. 5.31), pode-se observar que os difratogramas de raios-X após a primeira dessorção em temperatura ambiente e após a quinta dessorção seguida de tratamento térmico a 300 °C apresentam picos de difração muito próximos ao da fase com estrutura CCC presente na amostra no estado após a fusão. No entanto, ao se comparar as posições do pico principal da fase CCC nessas amostras, observa-se um ligeiro deslocamento dos picos de difração para a esquerda, o que, nesse caso, pode estar relacionado à presença de hidrogênio retido na estrutura, condizente com a formação de um monohidreto, cuja estrutura  $CCCH_x$  apresenta parâmetros de rede superior em relação ao da estrutura CCC no estado após a fusão. Essa observação está em conformidade com os valores de parâmetros de rede da Tabela 5.4. Muito embora o padrão DRX da amostra na condição de dessorção após tratamento a 300 °C seja o mais próximo da amostra na condição após a fusão, essa condição ainda não alcançou a força motriz necessária para a total dessorção do monohidreto presente nessa amostra. Ainda sobre a análise dos padrões de DRX da liga ternária, após 10 ciclos de dessorção em temperatura ambiente, observa-se a formação de hidretos:  $CCCH_x$  (monohidreto) e CFC (di-hidreto)

TiCrVH<sub>2</sub>. É importante mencionar que o padrão DRX foi extraído imediatamente após o décimo ciclo de dessorção e, muito embora a amostra tenha sofrido dessorção espontânea do di-hidreto em temperatura ambiente (conforme as medidas de DSC apresentadas na Figura 5.16), uma boa fração desse hidreto foi verificada.

Em relação as ligas com adição de nióbio (Figuras 5.32, 5.33 e 5.34), observa-se grandes diferenças nas proporções das fases presentes nos padrões de DRX em diferentes condições. Uma análise geral dos padrões de DRX das amostras com nióbio mostra que as amostras, após a quinta dessorção seguida de tratamento térmico a 300 °C, apresentam picos de difração muito próximos aos da fase com estrutura CCC presentes nas amostras no estado após a fusão, apresentando um ligeiro deslocamento dos picos de difração para a esquerda, condizente com a presença de átomos residuais de hidrogênio na estrutura CCC. Por outro lado, para as amostras com adição de nióbio, nota-se claramente nos padrões de DRX após a primeira e décima dessorção de hidrogênio em temperatura ambiente (sem inclusão de tratamentos térmicos) a presença de duas fases hidretadas: CCCH<sub>x</sub> (monohidreto) e CFCH<sub>2</sub> (di-hidreto). Independente da proporção de nióbio, observa-se ainda que os picos de difração referentes a fase CFC (di-hidreto) são mais intensos no padrão de DRX da amostra na condição após 10 ciclos de dessorção comparados aos do padrão de DRX após a primeira dessorção. Isso pode estar relacionado a uma maior proporção do di-hidreto existente na amostra, que torna-se cada vez mais ativado após a ciclagem.

Ao comparar os padrões de DRX das amostras com diferentes proporções de nióbio nas condições após o primeiro e o décimo ciclo de dessorção em temperatura ambiente, observa-se uma maior intensidade dos picos de difração de raios-X referentes a fase do di-hidreto à medida que se aumenta a proporção de nióbio de 5 até 15% at. Tal observação pode estar relacionada ao favorecimento da formação da fase do di-hidreto com o aumento da proporção de nióbio adicionada a liga. Uma vez que o di-hidreto seria o responsável pela capacidade de hidrogênio reversível da liga em temperatura ambiente, constata-

se aqui um fator positivo da sua presença na liga, o que explicaria o fato da amostra contendo 15 at. % de nióbio apresentar a maior capacidade de absorção nos ensaios de ciclagem.

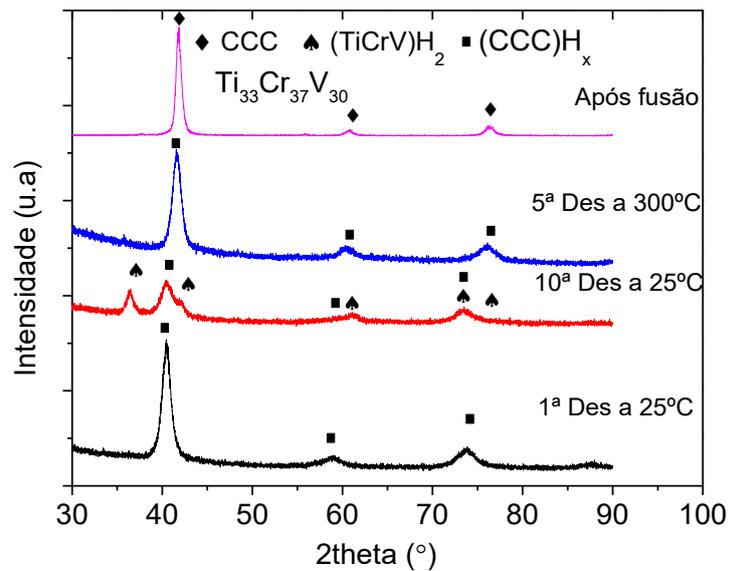


Figura 5.31 - Padrões de DRX para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$  ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C.

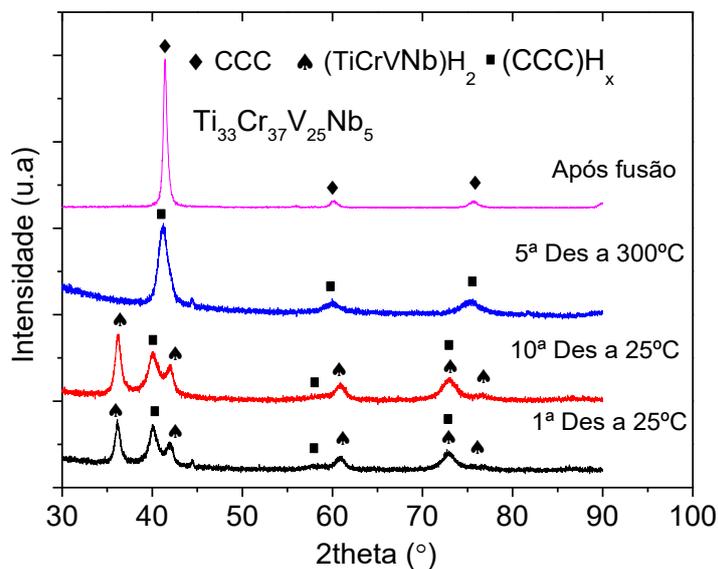


Figura 5.32 - Padrões de DRX para a liga  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{25}\text{Nb}_{05}$  ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C.

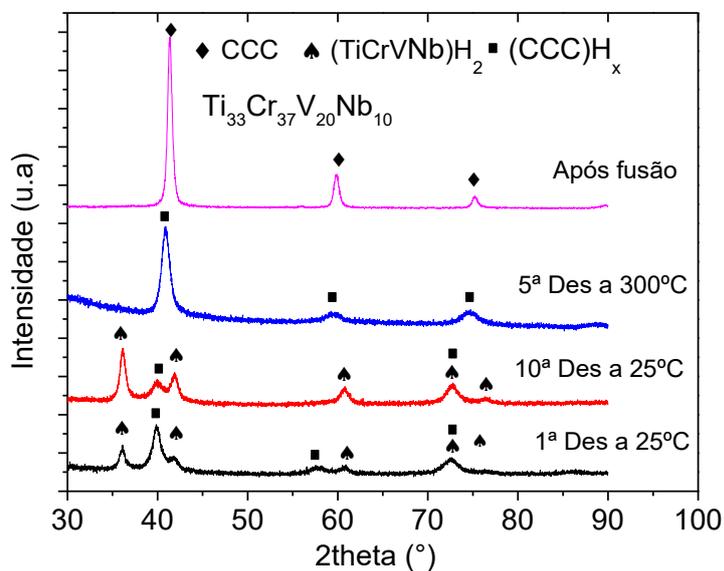


Figura 5.33 - Padrões de DRX para a liga  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{20}\text{Nb}_{10}$  ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C.

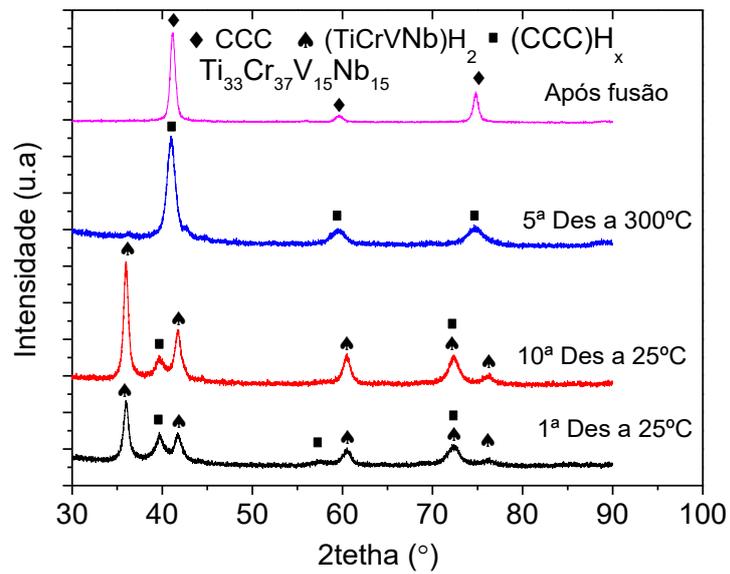


Figura 5.4 - Padrões de DRX para a liga  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  ciclada em temperatura ambiente (1x e 10x) e 5x para absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 300 °C.

## 6 CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado investigou os efeitos da substituição parcial do vanádio pelo nióbio em ligas do sistema  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30-x}Nb_x$  ( $x= 0, 5, 10$  e  $15$  % at.) na estrutura cristalina e propriedades de armazenamento de hidrogênio. As ligas foram produzidas por fusão a arco e posteriormente processadas por torneamento mecânico para a obtenção de cavacos com morfologia adequada para aplicação como material armazenador de hidrogênio. O torneamento mecânico é uma rota de deformação plástica severa ainda pouco utilizada na produção de materiais armazenadores de hidrogênio.

Os cavacos obtidos pelo processo de torneamento mecânico apresentaram características morfológicas e microestruturais muito interessantes para o armazenamento de hidrogênio, tais como bandas de cisalhamento, moderada área superficial com surgimento de dentes do serrilhado e trincas de deformação, que podem atuar como pontos/sítios de nucleação de formação e decomposição dos hidretos, assim como caminhos de rápida difusão para absorção e dessorção de hidrogênio.

A produção das ligas  $Ti_{33}Cr_{37}V_{30}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{25}Nb_{05}$ ,  $Ti_{33}Cr_{37}V_{20}Nb_{10}$  e  $Ti_{33}Cr_{37}V_{15}Nb_{15}$  por fusão a arco resultou em compostos monofásicos com estrutura cristalina CCC; no entanto, a substituição gradativa de vanádio por nióbio leva a um aumento nos parâmetros de rede da estrutura CCC, principalmente por causa das diferenças de raios atômicos ( $Nb = 2,08 \text{ \AA}$  vs.  $V = 1,92 \text{ \AA}$ ).

No processo de hidrogenação, a fase primária CCC (TiCrV e TiCrVNb), identificada nas ligas no estado como fundida, foi completamente convertida para a fase  $(TiCrV/TiCrVNb)H_2$  de estrutura CFC, que corresponde ao di-hidreto, e para a fase hidrogenada CCC  $(TiCrV/TiCrVNb)H_x$ , identificada como o monohidreto. Esse monohidreto é o produto da decomposição espontânea do di-hidreto durante manipulação da liga.

As medidas de PCT de todas as amostras em diferentes condições permitiram constatar que a realização de ensaios de absorção a temperaturas

superiores a temperatura ambiente prejudica as reações de formação de estruturas de hidretos com grande quantidade de átomos de hidrogênio, ou seja, a formação do di-hidreto, sendo necessário elevar a pressão do sistema para uma melhor performance em termos de capacidade de absorção. Além disso, podemos observar que a adição gradativa do nióbio influencia os perfis das isotermas de absorção obtidas por meio de medidas de PCT. Quando expostos a temperaturas mais elevadas (100 e 150 °C), é necessário elevar a pressão de absorção de hidrogênio para conseguir acomodar os átomos de hidrogênio na estrutura metálica. Portanto, as curvas de absorção das ligas medidas por PCT, em combinação com as medidas cinéticas, realizadas em temperatura ambiente apresentaram performance muito boa, com cinéticas rápidas de reação de formação de hidretos em patamares de pressão baixos.

Já os estudos de ciclabilidade das ligas, após 10 ciclos de absorção e dessorção em temperatura ambiente, revelaram que à medida que se aumenta a porcentagem de nióbio, os picos de difração pertencentes à fase  $(\text{TiCrVNb})\text{H}_2$  (di-hidreto) tornam-se mais predominantes em detrimento àqueles da fase CCC hidretada, revelando que a sua maior presença indica que as ligas com nióbio formam hidretos com estruturas menos estáveis, que necessitam de uma força motriz menor para sua completa decomposição.

Nesse contexto, o processo de reversibilidade em temperatura ambiente foi diretamente melhorado pelo tratamento térmico prévio realizado a cada ciclo de absorção/dessorção, possibilitando assim a dissociação de praticamente todo o hidrogênio retido na rede cristalina após a dessorção.

Os estudos de estabilidade das fases presentes nas ligas em diferentes condições de ciclagem demonstraram claramente que à medida que se aumenta a proporção de nióbio na liga, aumenta-se a proporção do di-hidreto, responsável pela capacidade de hidrogênio reversível da liga em temperatura ambiente. Em contrapartida, observa-se a desestabilização do monohidreto nas mesmas condições. Assim sendo, observou-se um fator positivo da adição do nióbio na liga, e a amostra com 15% Nb apresentou o maior valor de H/M, 1,7, enquanto que as outras três ligas de estudo revelaram valores de H/M ~1,5.

Portanto, a adição de nióbio como uma alternativa de substituição progressiva ao vanádio rendeu resultados competitivos, o que possibilita a aplicação sem prejuízos no quesito de quantidade de hidrogênio reversível em temperatura ambiente.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Considerando as boas propriedades das ligas do sistema  $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{37}\text{V}_{30-x}\text{Nb}_x$  ( $x= 0, 5, 10$  e  $15$ ), realizar o processamento por fragmentação em atmosfera inerte, avaliando a capacidade efetiva na ciclabilidade.
- Levando em conta as mudanças e estabilidades das fases presentes nos processos de absorção/dessorção das ligas estudadas, realizar estudos usando-se as técnicas de difração de raios-X *in situ* por meio de fontes de luz Síncrotron.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," in *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 2010. doi: 10.1142/9789814317665\_0038.
- [2] S.-W. Cho, G. Shim, G.-S. Choi, C.-N. Park, J.-H. Yoo, and J. Choi, "Hydrogen absorption–desorption properties of Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 430, no. 1–2, pp. 136–141, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.04.068.
- [3] H. C. Lin, K. M. Lin, K. C. Wu, H. H. Hsiung, and H. K. Tsai, "Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti<sub>0.8</sub>Cr<sub>1.2</sub>V alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.057.
- [4] S. Sleiman and J. Huot, "Microstructure and hydrogen storage properties of Ti<sub>1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>1.1</sub> alloy with addition of x wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12)," *Inorganics*, 2017, doi: 10.3390/inorganics5040086.
- [5] A. Martínez and D. S. dos Santos, "Hydrogen Absorption/Desorption Properties in the TiCrV Based Alloys", doi: 10.1590/S1516-14392012005000093.
- [6] S. K. Callear et al., "Understanding composition–property relationships in Ti–Cr–V–Mo alloys for optimisation of hydrogen storage in pressurised tanks," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 31, pp. 16563–16572, 2014, doi: 10.1039/C4CP01666A.
- [7] D. S. dos Santos, M. Bououdina, and D. Fruchart, "Structural and hydrogenation properties of an 80wt%TiCr<sub>1.1</sub>V<sub>0.9</sub>–20wt%LaNi<sub>5</sub> composite material," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 11, pp. 1237–1241, 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(03)00006-5.
- [8] H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, and T. Kabutomori, "The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys," in

- Journal of Alloys and Compounds, 2002, vol. 330–332, pp. 287–291. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01530-4.
- [9] S. F. Santos and J. Huot, “Hydrogen storage in Ti–Mn–(FeV) BCC alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 1, pp. 5–8, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.09.191.
- [10] S. I. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, and K. Miwa, “Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti–Cr–V alloys,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 7, pp. 3024–3029, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.100.
- [11] S. I. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, and K. Miwa, “Cycle durability of Ti–Cr–V alloys partially substituted by Nb or Fe,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, no. SUPPL1, pp. S226–S228, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.163.
- [12] T. Tamura, T. Kazumi, A. Kamegawa, H. Takamura, and M. Okada, “Protium absorption properties and protide formations of Ti–Cr–V alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356–357, pp. 505–509, 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(02)01249-5.
- [13] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. 2010. doi: 10.1002/9783527629800.
- [14] R. Hardian et al., “Waste Mg–Al based alloys for hydrogen storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.014.
- [15] T. Fuda et al., “Effects of Additions of BCC Former Elements on Protium Absorbing Properties of CrTiV Alloys,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 41, no. 5, pp. 577–580, 2000, doi: 10.2320/matertrans1989.41.577.
- [16] A. Züttel, “Hydrogen storage methods,” *Naturwissenschaften*. 2004. doi: 10.1007/s00114-004-0516-x.
- [17] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, “Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 782–835, 2012, doi: 10.1021/cr200274s.

- [18] D. G. Ivey and D. O. Northwood, "Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy," *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 2, pp. 321–347, 1983, doi: 10.1007/BF00560621.
- [19] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*, vol. 67. Springer Berlin Heidelberg, 1992. doi: 10.1007/3-540-54668-5.
- [20] D. P. Broom, "Hydrogen storage materials: The characterisation of their storage properties," *Green Energy and Technology*, 2011, doi: 10.1007/978-0-85729-221-6.
- [21] A. Dicks and D. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*. 2018. doi: 10.1002/9781118878330.
- [22] C. Fiori, A. Dell'Era, F. Zuccari, A. Santiangeli, A. D'Orazio, and F. Orecchini, "Hydrides for submarine applications: Overview and identification of optimal alloys for air independent propulsion maximization," 2015. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.105.
- [23] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer, Boston, MA, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-77712-2\_1.
- [24] M. Dornheim, "Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials," in *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, IntechOpen, 2011.
- [25] A. Andreasen, "Predicting formation enthalpies of metal hydrides," 2004.
- [26] J. Bloch and M. H. Mintz, "Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253–254, pp. 529–541, 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)03070-8.
- [27] T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev, E. N. Stepanova, and A. M. Lider, "Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr<sub>2</sub> intermetallic compound of Laves phase C36-type," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 21, pp. 10732–10743, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.154.

- [28] R. Kirchheim and A. Pundt, "Hydrogen in Metals," *Physical Metallurgy*, pp. 2597–2705, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-53770-6.00025-3.
- [29] M. Krystian, M. J. Zehetbauer, H. Kropik, B. Mingler, and G. Krexner, "Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. S449–S455, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.029.
- [30] D. Karlsson et al., "Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy," *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 2103–2110, 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b03004.
- [31] J. Hu et al., "A DFT study of hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrHfScMo," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, p. 461, 2019.
- [32] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, and M. Felderhoff, "Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 10, pp. 5191–5227, 2021, doi: 10.1039/D1EE01543E.
- [33] G. Ek et al., "Elucidating the Effects of the Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys," *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 2, pp. 1124–1132, 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03270.
- [34] S. Kumar, A. Jain, T. Ichikawa, Y. Kojima, and G. K. Dey, "Development of vanadium based hydrogen storage material: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 791–800, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.063.
- [35] S. Banerjee, A. Kumar, P. Ruz, and P. Sengupta, "Influence of Laves phase on microstructure and hydrogen storage properties of Ti–Cr–V based alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 18130–18140, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.088.
- [36] H. Kwon, J. Kim, S.-W. Cho, J.-H. Yoo, K.-M. Roh, and W. Kim, "The effect of Sc addition on the hydrogen storage capacity of Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 20, pp. 10600–10605, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.011.

- [37] S. Miraglia et al., "Hydrogen-induced structural transformation in TiV<sub>0.8</sub>Cr<sub>1.2</sub> studied by in situ neutron diffraction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 442, no. 1–2, pp. 49–54, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.168.
- [38] S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, and N. Skryabina, "Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC Ti<sub>1-x</sub>V<sub>1-y</sub>Cr<sub>1+x+y</sub> alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 536, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.05.008.
- [39] S. W. Cho et al., "Hydrogen absorption-desorption characteristics of Ti (0.22 + X)Cr(0.28 + 1.5X)V(0.5 - 2.5X) (0 ≤ X ≤ 0.12) alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.06.083.
- [40] P. Pei, X. P. Song, J. Liu, G. L. Chen, X. B. Qin, and B. Y. Wang, "The effect of rapid solidification on the microstructure and hydrogen storage properties of V<sub>35</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>40</sub> hydrogen storage alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 19, pp. 8094–8100, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.023.
- [41] M. Rong, F. Wang, J. Wang, Z. Wang, and H. Zhou, "Effect of heat treatment on hydrogen storage properties and thermal stability of V<sub>68</sub>Ti<sub>20</sub>Cr<sub>12</sub> alloy," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, no. 5, pp. 543–549, 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2017.08.012.
- [42] S. Suwarno, J. K. Solberg, J. P. Maehlen, B. Krogh, and V. A. Yartys, "Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7624–7628, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.149.
- [43] T. Huang, Z. Wu, X. Baojia, and H. Tiesheng, "Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based hydrogen storage alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, pp. 544–547, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.04.004.
- [44] A. Kamble, P. Sharma, and J. Huot, "Effect of doping and particle size on hydrogen absorption properties of BCC solid solution 52Ti-12V-36Cr,"

- International Journal of Hydrogen Energy, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.137.
- [45] D. Bellon, A. Martinez, D. Barreneche, and D. S. dos Santos, "A structural study of the hydrogen absorption properties by replacing vanadium with zirconium in metal alloys," 2016. doi: 10.1088/1742-6596/687/1/012057.
- [46] A. Kumar, S. Banerjee, and S. R. Bharadwaj, "Hydrogen storage properties of Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> alloy and its composite with TiMn<sub>2</sub>," Journal of Alloys and Compounds, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.196.
- [47] T. Kazumi, T. Tamura, A. Kamegawa, H. Takamura, and M. Okada, "Effect of absorption-desorption cycles on structure and stability of protides in Ti-Cr-V alloys," Materials Transactions, 2002, doi: 10.2320/matertrans.43.2748.
- [48] S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, and E. Akiba, "The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys," Journal of Alloys and Compounds, vol. 288, no. 1–2, pp. 294–298, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00096-1.
- [49] S.-W. Cho, J.-H. Yoo, G. Shim, C.-N. Park, and J. Choi, "Effects of B addition on the hydrogen absorption-desorption property of Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> alloy," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, no. 6, pp. 1700–1705, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.008.
- [50] C. C. Shen and H. C. Li, "Cyclic hydrogenation stability of  $\gamma$ -hydrides for Ti<sub>25</sub>V<sub>35</sub>Cr<sub>40</sub> alloys doped with carbon," Journal of Alloys and Compounds, vol. 648, pp. 534–539, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.021.
- [51] H. Taizhong et al., "Hydrogen absorption-desorption behavior of zirconium-substituting Ti-Mn based hydrogen storage alloys," Intermetallics, vol. 12, no. 1, pp. 91–96, 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2003.08.005.
- [52] A. Y. Esayed and D. O. Northwood, "Metal hydrides: A review of group V transition metals—niobium, vanadium and tantalum," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 17, no. 1, pp. 41–52, 1992, doi: 10.1016/0360-3199(92)90220-Q.
- [53] A. Martínez and D. S. dos Santos, "Influence of the substitution of V by Nb in the structure and properties of hydrogen absorption/desorption of

- TiCr<sub>1.1</sub>V<sub>0.9</sub> alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 536, pp. S231–S235, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.092.
- [54] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, “Intermetallics, Interstitial Compounds and Metallic Glasses in High-Entropy Alloys,” *High Entropy Alloys*, pp. 119–131, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-800251-3.00007-9.
- [55] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, “Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability,” *Intermetallics*, vol. 12, no. 7–9, pp. 713–720, 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2004.02.010.
- [56] L. Chen, L. Li, X. Wang, F. Dai, F. Zheng, and Y. Lei, “Phase Structures and Electrochemical Properties of V<sub>2.1</sub>TiNi<sub>0.4</sub>Zr<sub>x</sub> (x=0–0.06) Hydrogen Storage Electrode Alloys,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 22, no. 5, pp. 523–527, 2006, doi: 10.1016/S1872-1508(06)60018-1.
- [57] E. Akiba and H. Iba, “Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution,” *Intermetallics*, vol. 6, no. 6, pp. 461–470, 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(97)00088-5.
- [58] K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka, S. Toh, E. Akiba, and Z. Horita, “High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.185.
- [59] L. E. R. Vega et al., “Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 5, pp. 2913–2918, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.054.
- [60] T. Bratanich, S. Solonin, and V. Skorokhod, “Hydrogen sorption peculiarities of mechanically activated intermetallic TiFe and TiFe-MmNi<sub>5</sub>(LaNi<sub>5</sub>) mixtures,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 11–12, pp. 1049–1051, 1996, doi: 10.1016/S0360-3199(96)00042-0.
- [61] R. Komanduri and Z.-B. Hou, “On thermoplastic shear instability in the machining of a titanium alloy (Ti-6Al-4V),” *Metallurgical and Materials*

- Transactions A, vol. 33, no. 9, p. 2995, 2002, doi: 10.1007/s11661-002-0284-1.
- [62] S. Sun, M. Brandt, and M. S. Dargusch, "Characteristics of cutting forces and chip formation in machining of titanium alloys," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 49, no. 7–8, pp. 561–568, 2009, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2009.02.008.
- [63] I. S. O. Standard, "3685," *Tool-life Testing with Single Point Turning Tools*, 1993.
- [64] Á. R. Machado, A. M. Abrão, R. T. Coelho, M. B. da Silva, and R. T. Ruffino, "Teoria da usinagem dos materiais," Editora Blucher, p. 371, 2009.
- [65] A. A. C. Asselli, S. F. Santos, and J. Huot, "Hydrogen storage in filed magnesium," *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.109.
- [66] E. P. Silva, D. R. Leiva, H. C. Pinto, R. Floriano, A. M. Neves, and W. J. Botta, "Effects of friction stir processing on hydrogen storage of ZK60 alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 24, pp. 11085–11091, 2018, doi: 10.1016/J.ijhydene.2018.04.209.
- [67] E. P. Silva, D. R. Leiva, R. Floriano, V. B. Oliveira, H. C. Pinto, and W. J. Botta, "Hydrogen storage properties of filings of the ZK60 alloy modified with 2.5 wt% mischmetal," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.207.
- [68] J. Huot, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis, phase transformation, and hydrogen storage properties of ball-milled TiV0.9Mn1.1," *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.193.
- [69] B. K. Singh, G. Shim, and S. W. Cho, "Effects of mechanical milling on hydrogen storage properties of Ti0.32Cr0.43V0.25 alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.010.
- [70] S. F. Santos, A. L. M. Costa, J. F. R. de Castro, D. S. dos Santos, W. J. F. Botta, and T. T. Ishikawa, "Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution," 2004. doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.291.

- [71] W. Silva et al., “Armazenamento de hidrogênio em cavacos produzidos por torneamento da liga TiCr1,1V0,9,” 2019. doi: 10.26678/ABCM.COBEF2019.COF2019-0447.
- [72] E. ASTM, “340-00, Reapproved 2006,” Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys. ASTM International, USA.
- [73] K. Sakaki, H. Kim, K. Asano, Y. Nakamura, “Hydrogen storage properties of Nb-based solid solution alloys with a BCC structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.820, p. 153399, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153399.
- [74] X. Y. Gu, C. Y. Dong, J. L. Li, Z. Y. Liu, and J. Y. Xu, “MPM simulations of high-speed and ultra high-speed machining of titanium alloy (Ti–6Al–4V) based on fracture energy approach,” *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 59, pp. 129–143, 2015, doi: 10.1016/j.enganabound.2015.05.005.
- [75] M. Sima and T. Özel, “Modified material constitutive models for serrated chip formation simulations and experimental validation in machining of titanium alloy Ti–6Al–4V,” *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 50, no. 11, pp. 943–960, 2010, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2010.08.004.
- [76] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [77] J. Soyama et al., “Hydrogen storage in heavily deformed ZK60 alloy modified with 2.5wt.% Mm addition,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 7, pp. 4177–4184, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.036.
- [78] K. Edalati et al., “Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 737, pp. 337–346, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.053.

- [79] M. Balcerzak, "Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed Ti-V alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23698–23707, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.224.
- [80] J. Montero et al., "Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 835, p. 155376, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155376.
- [81] J. Liu et al., "Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Cr based BCC type high entropy alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 56, pp. 28709–28718, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.137.
- [82] T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka and K. Ohnishi. "Hydrogen absorption properties of TiCrA (A = V, Mo or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, doi: 10.1016/0925-8388(95)01859-X.
- [83] H. Iba, E. Akiba. "Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, pp. 21-24, 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)03072-1.
- [84] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. H. Sørby, M. Sahlberg, and B. C. Hauback, "Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 175, pp. 121–129, 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.002.
- [85] B. H. Silva et al., "Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 865, pp.158767, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158767.