

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

ATIVACÃO POR LASER PULSADO DA LIGA TiVNbCr PARA
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Ana Rodrigues Cameirão

São Carlos-SP
2026

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

ATIVÇÃO POR LASER PULSADO DA LIGA TiVNbCr PARA
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Ana Rodrigues Cameirão

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

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientadora: Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Agência Financiadora: CAPES PROEX – Processo: 88887.952498/2024-00

FAPESP - Processo: 2024/03659-8

São Carlos-SP

2026

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família: minha mãe Suely, minha irmã Virginia e meus filhotes Nina Júpiter, Shiva Sol, Amore Aquarius e Stella Estrela (in memoriam).

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2024).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Rodrigues Cameirão, realizada em 19/02/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

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

Agradeço a Deus, primeiramente, pela Vida e também pela Bondade que me foi concedida na forma de pessoas e oportunidades que me ajudaram em minha trajetória.

Agradeço à minha família por todo o amor e apoio em minha vida.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Guilherme Zepon e Profa. Juliana Mara Pinto de Almeida pelos ensinamentos, oportunidades e amizade.

Agradeço a todos os meus amigos pela amizade e companhia.

Agradeço ao PPGCEM, DEMa, LH2M, LCE e IFSC pela excelente infraestrutura e membros técnicos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2024/03659-8.

Agradeço à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 88887.952498/2024-00.

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

RESUMO

Ligas multicomponentes são uma forma segura e eficiente de armazenar hidrogênio, pois podem reagir reversivelmente com o H, formando hidretos de metais. Ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr, por exemplo, formam hidretos capazes de armazenar cerca de 3 %p. de H. Porém, quando expostas ao ar por longos períodos, devido à contaminação superficial, faz-se necessária a realização de procedimentos de ativação para restauração das propriedades de armazenagem de hidrogênio. Nesse contexto, nosso grupo foi o pioneiro em reportar um novo método de ativação baseado no uso de um laser pulsado, denominado de PLA (do inglês, Pulsed Laser Activation). Porém, os mecanismos envolvidos na interação laser-metal durante o método de PLA ainda são pouco compreendidos. Assim, este projeto de mestrado tem como principal objetivo investigar o processo de ativação por laser pulsado (PLA) de uma liga equiatômica do sistema Ti-V-Nb-Cr para armazenagem de hidrogênio, avançando na compreensão dos mecanismos de funcionamento do método PLA. Para isso, amostras dos metais puros e de uma liga equiatômica do sistema Ti-V-Nb-Cr foram preparadas em cinco condições principais e suas combinações, a saber, 1) como fundida/recebida, 2) expostas ao ar, 3) expostas à água, 4) ativadas termicamente, e 5) ativadas pelo método PLA. Em seguida, foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), rugosidade superficial (RA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), espectroscopia por UV-Vis e por um aparato volumétrico tipo Sieverts. Os resultados demonstraram que o método PLA foi efetivo como método de ativação apenas para a liga TiVNbCr equiatômica, promovendo elevada capacidade e cinética de absorção de hidrogênio, atingindo 3 %p. de H em apenas um minuto. Análises superficiais revelaram que o PLA induz refusão superficial, aumento da rugosidade, formação de buracos e trincas, além da formação de uma camada de óxido rico em Ti, fatores que podem contribuir para a ativação do material.

Palavras-chave: Ligas multicomponentes; Armazenamento de hidrogênio; Hidretos de metais; Ativação de hidrogênio; Ativação por Laser Pulsado (PLA).

ABSTRACT

PULSED LASER ACTIVATION OF THE TiVNbCr ALLOY FOR HYDROGEN STORAGE

Multicomponent alloys are a safer and efficient way of storing hydrogen, as they can react reversibly with H to form hydrides. Alloys from the Ti-V-Nb-Cr system, for example, form hydrides capable of storing about 3 wt.% of H. However, when these alloys are exposed to air for long periods, due to surface contamination, it is necessary to perform activation procedures required to restore their hydrogen storage properties. In this context, our group was the pioneer in reporting a new activation method based on the use of a pulsed laser, called PLA (Pulsed Laser Activation). However, the mechanisms involved in laser-matter interaction during the PLA method are not completely understood. Thus, the main objective of this master's project is to investigate the pulsed laser activation (PLA) process of an equiatomic Ti-V-Nb-Cr alloy for hydrogen storage, advancing the understanding of the mechanisms involved in the PLA method. For this purpose, samples of the pure metals and an equiatomic alloy of the Ti-V-Nb-Cr system were prepared under five main conditions and their combinations: 1) pristine, 2) aged in air, 3) aged in water, 4) after thermal activation, and 5) after the PLA method. They were then characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), surface roughness (RA), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis spectroscopy, and a Sieverts-type volumetric apparatus. The results showed that the PLA method was effective as an activation method only for the equiatomic TiVNbCr alloy, promoting high hydrogen capacity and kinetics, reaching 3 wt.% of H in just one minute. Surface analyses also revealed that the PLA method induces surface remelting, increased roughness, the formation of holes and cracks, and the formation of an oxide layer rich in Ti, factors that contribute to the material's activation.

Keywords: Multicomponent alloys; Hydrogen Storage; Metal Hydrides; Activation; Pulsed Laser Activation (PLA).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|---|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS | ii |
| RESUMO..... | iii |
| ABSTRACT | iv |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS | v |
| ÍNDICE DE TABELAS | vii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 OBJETIVOS..... | 5 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA..... | 6 |
| 3.1 Armazenagem de Hidrogênio | 6 |
| 3.2 Termodinâmica: formação do hidreto | 7 |
| 3.3 Sistema Ti-V-Nb-Cr | 10 |
| 3.3.1 Propriedades de armazenagem de Hidrogênio..... | 10 |
| 3.3.2 Processamento por fusão a arco elétrico e microestrutura..... | 12 |
| 3.4 Degradação do desempenho de armazenagem de hidrogênio | 13 |
| 3.5 Métodos de ativação e seus mecanismos | 15 |
| 3.5.1 Ativação térmica..... | 15 |
| 3.5.2 Adição de elementos..... | 19 |
| 3.5.3 Tratamentos mecânicos..... | 21 |
| 3.5.4 Revestimento superficial..... | 23 |
| 3.5.5 Método de ativação por laser pulsado (PLA)..... | 26 |
| 3.5.5.1 Laser: Fundamentos..... | 27 |
| 3.5.5.2 Laser: Aplicações | 29 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 4.1 Materiais..... | 32 |
| 4.2 Métodos..... | 32 |
| 4.2.1 Produção da liga TiVNbCr equiatômica por fusão a arco elétrico..... | 34 |
| 4.2.2 Preparação das amostras em diferentes condições..... | 35 |
| 4.2.2.1 Exposição à água e ao ar..... | 35 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.2.2.2 | Ativação térmica | 35 |
| 4.2.2.3 | Processo de Ativação por Laser Pulsado | 36 |
| 4.2.2.4 | Condições das amostras analisadas | 37 |
| 4.2.3 | Caracterização das amostras em diferentes condições..... | 39 |
| 4.2.3.1 | Caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio | 39 |
| 4.2.3.2 | Caracterização estrutural e superficial das amostras | 40 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1 | Caracterização estrutural da liga TiVNbCr equiatômica | 42 |
| 5.2 | Propriedades de Armazenagem de Hidrogênio | 44 |
| 5.2.1 | Caracterização estrutural e superficial das amostras em diferentes condições..... | 46 |
| 5.2.2 | Caracterização de óxidos superficiais..... | 55 |
| 5.3 | Resistência da ativação por PLA à exposição ao ar e à água..... | 65 |
| 5.3.1 | Caracterização estrutural e superficial das amostras em diferentes condições..... | 67 |
| 6 | CONCLUSÕES | 71 |
| 7 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 73 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 74 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 1: Parâmetros de processos de ativação térmica em diferentes sistemas. | 15 |
| Tabela 2: Significados das siglas utilizadas na designação das condições das amostras..... | 39 |
| Tabela 3: Composição química da liga TiVNbCr equiatômica como fundida... 43 | |
| Tabela 4: Rugosidade média (RA) das amostras <i>bulk</i> da liga TiVNbCr equiatômica e dos metais puros em diferentes condições. | 54 |
| Tabela 5: Quantificação das componente dos espectros de XPS de alta resolução das amostras, na forma em pó, da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições | 59 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1: Curvas de cinética de absorção de hidrogênio de amostras da liga do sistema Ti-V-Nb-Cr em diferentes condições (Sem exposição ao ar, Exposição ao ar e Exposição ao ar + PLA) [15]. | 4 |
| Figura 2: Esquema da Economia do Hidrogênio [17]. | 6 |
| Figura 3: Esquema do processo de absorção de hidrogênio e formação do hidreto metálico [19]. | 8 |
| Figura 4: (a) diagrama PCT (pressão-composição-temperatura) representativo da formação de um hidreto metálico, (b) gráfico de Van't Hoff (inverso da temperatura versus logaritmo da pressão) e (c) PCI real (pressão-composição-isoterma) [18]. | 9 |
| Figura 5: Micrografia e correspondente mapeamento elementar por EDS da liga TiVNbCr equiatômica produzida por fusão a arco elétrico [26]. | 12 |
| Figura 6: Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ sob diferentes condições [9]. | 16 |
| Figura 7: Ilustração do mecanismo de ativação associado à formação de subóxidos [12]. | 18 |
| Figura 8: Representação esquemática da absorção de hidrogênio na liga $Ti_{50}Fe_{48}V_2$ dopada com Ce [46]. | 20 |
| Figura 9: Efeito do tamanho de grão na pressão de ativação do TiFe processado por diferentes técnicas [58]. | 22 |
| Figura 10: (a) representação esquemática dos caminhos de absorção de hidrogênio em ligas com deposição de nanopartículas e (b) curvas de cinética de absorção de hidrogênio de TiV não revestido e revestido com nanopartículas de Ni ou Pd/Pt a 475 °C [72]. | 25 |
| Figura 11: Esquema dos fenômenos de: (a) Absorção, (b) Emissão espontânea e (c) Emissão Estimulada [75]. | 28 |
| Figura 12: Esquema do Laser e seus principais componentes [76]. | 28 |
| Figura 13: Micrografias de MEV-SE das amostras da liga do sistema TiVNbCr submetidas a diferentes condições [15]. | 30 |

| | |
|---|----|
| Figura 14: Espectros de XPS do Nb das amostras da liga do sistema TiVNbCr submetidas a diferentes condições [15]. | 30 |
| Figura 15: Fluxograma da metodologia do projeto de mestrado. As siglas das condições das amostras representam: “A” – como fundida (“ <i>as-cast</i> ”), “A + AT” – <i>as-cast</i> + ativação térmica, “A + PLA” – <i>as-cast</i> + ativação por laser pulsado, “E” – expostas à água, “E + AT” – expostas à água + ativação térmica, “E + PLA” – expostas à água + ativação por laser pulsado, “A + PLA + E” – <i>as-cast</i> + ativação por laser pulsado + expostas à água, “Ar” – expostas ao ar, “A + PLA + Ar” – <i>as-cast</i> + ativação por laser pulsado + expostas ao ar. | 33 |
| Figura 16: Esquema do forno a arco elétrico. Inclui fotografia do dispositivo no LH2M..... | 34 |
| Figura 17: Esquema do dispositivo volumétrico do tipo Sieverts. Inclui a fotografia do dispositivo no LH2M. | 36 |
| Figura 18: Esquema do aparato experimental do processo de PLA, que consiste em um laser de Nd:YAG (1064 nm, 10 ns e taxa de repetição de 10 Hz), focalizado na superfície da amostra, enquanto é deslocada em velocidade constante por estágios de translação em x-y. Inclui fotografia do dispositivo no IFSC/USP..... | 37 |
| Figura 19: Caracterização estrutural da liga TiVNbCr equiatômica como fundida: (a) micrografia de MEV-BSE de sua microestrutura e (b) difratograma. | 42 |
| Figura 20: Micrografia de MEV-BSE e correspondente mapeamento elementar por EDS da liga TiVNbCr equiatômica como fundida. | 43 |
| Figura 21: Curvas de cinética de absorção de H ₂ a 25 bar e temperatura ambiente de amostras em diferentes condições: (a) de Titânio e (b) de Nióbio. | 44 |
| Figura 22: Curvas de cinética de absorção de H ₂ a 25 bar e temperatura ambiente da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições. | 45 |
| Figura 23: Difratogramas dos metais puros em diferentes condições: (a) de Nióbio e (b) de Titânio. | 47 |
| Figura 24: Difratogramas da liga TiVNbCr equiatômica: (a) como fundida (A) em diferentes condições e (b) exposta à água (E) em diferentes condições. | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 25: Micrografias de MEV-SE da liga TiVNbCr equiatômica: (a) como fundida (A) e (b) exposta à água (E) em diferentes condições..... | 51 |
| Figura 26: Micrografias de MEV-SE dos metais puros: (a) nióbio e (b) titânio em diferentes condições. | 52 |
| Figura 27: (a) Imagens das amostras <i>bulk</i> da liga TiVNbCr equiatômica e seus metais puros em diferentes condições e (b) micrografias de MEV-SE das amostras <i>bulk</i> de Ti e da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições. | 54 |
| Figura 28: Medidas de Refletância por UV-Vis de amostras na forma <i>bulk</i> da liga TiVNbCr equiatômica em três condições. | 56 |
| Figura 29: Medidas de Refletância por UV-Vis de amostras na forma <i>bulk</i> , em três condições, dos metais puros: (a) Nióbio, (b) Titânio, (c) Vanádio e (d) Cromo. | 56 |
| Figura 30: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb referentes às amostras, na forma em pó, da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A, (b) E, (c) A+PLA e (d) E+PLA..... | 58 |
| Figura 31: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb referentes às amostras <i>bulk</i> na condição E+PLA: (a) da liga TiVNbCr equiatômica e (b) dos metais puros Cr, Ti, V e Nb. | 60 |
| Figura 32: Micrografias de MEV-SE, mapeamento elementar por EDS e curvas de fração atômica em função da distância da superfície (seta amarela) de amostras de FIB da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A, (b) E e (c) E+PLA..... | 62 |
| Figura 33: Diagrama de fases, temperatura em função da concentração de oxigênio (%at.) da liga TiVNbCr equiatômica, produzido por CALPHAD. | 64 |
| Figura 34: Curvas de cinética de absorção de H ₂ a 25 bar e temperatura ambiente da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições: (a) expostas ao ar e (b) expostas à água. | 66 |
| Figura 35: Difratogramas da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições: (a) expostas ao ar e (b) expostas à água..... | 68 |
| Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A+PLA e (b) A+PLA+E. | 69 |

1 INTRODUÇÃO

O contínuo aumento da demanda por energia, bem necessário para a vida dos seres humanos, advém do crescimento populacional em conjunto com a industrialização. Atualmente, 90% dessa demanda é suprida por combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão mineral [1]. Entretanto, além de serem fontes não-renováveis, sua queima é uma das principais fontes de emissão de gases do efeito estufa. Algumas das consequências da emissão desses gases, principalmente o CO₂, que impactam negativamente o ambiente e a vida dos seres humanos, são o aumento do nível do mar, chuvas ácidas, acidificação dos oceanos e aumento da temperatura urbana [2].

Uma necessidade premente para amenizar essas mudanças climáticas, por meio da redução das emissões, é agilizar a troca dessa matriz energética por fontes renováveis. Essa troca se enquadra no Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 7 relacionado à energia acessível e limpa, um dos focos da Agenda 2030 da ONU, programa de desenvolvimento sustentável mundial do qual o Brasil participa e investe anualmente [3].

Nesse contexto, o hidrogênio é um candidato em potencial como um vetor energético (transporte e armazenamento) de fontes renováveis, como a solar e a eólica, auxiliando no problema de intermitência dessas fontes. Além disso, apresenta como vantagens sua abundância, leveza, elevada capacidade energética e facilidade de produção por meio da eletrólise da água, sendo, neste caso, considerado como hidrogênio verde [4], [5].

Entretanto, sua implementação ainda depende da solução de desafios na sua produção, armazenagem e aplicabilidade de forma eficiente e segura. No caso específico de armazenagem, considerando aplicações móveis, o hidrogênio costuma ser armazenado como um gás altamente pressurizado em tanques ou como um líquido criogênico. Em ambos os métodos, as capacidades volumétricas de armazenagem são relativamente baixas, além de contar com outros desafios, como a facilidade de evaporação, uso de temperaturas criogênicas, necessidade de tanques volumosos e resistentes a explosões [1], [6]

Outro método que tem sido estudado e mostra-se promissor é a armazenagem do hidrogênio no estado sólido através de hidretos de metais. As vantagens desse método são a elevada densidade volumétrica de armazenagem de hidrogênio, além de poder armazenar grandes quantidades de hidrogênio em temperatura ambiente e pressões relativamente baixas, sendo assim uma forma mais eficiente e segura [1].

Atualmente, para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em hidretos de metais, como tanques de armazenamento no estado sólido, bombas de calor, compressores de hidrogênio, baterias e células combustíveis, pesquisas focam na produção de hidretos de metais com as propriedades adequadas para cada aplicação, com auxílio dos diagramas PCT (pressão-composição-temperatura) específicos. Neste cenário, ligas multicomponentes têm sido amplamente estudadas para formação de hidretos, uma vez que abrem uma gama enorme de composições que possibilitam a otimização de propriedades, tais como a capacidade gravimétrica (quantidade de hidrogênio armazenada por unidade de massa) e volumétrica (quantidade de hidrogênio armazenada por unidade de volume), cinéticas de absorção/dessorção, pressão/temperatura de absorção e dessorção e ciclabilidade [7], [8].

Exemplo de ligas multicomponentes investigadas são as ligas cúbicas de corpo centrado (CCC), em que, especificamente no sistema TiVNbCr, a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, reportada recentemente, apresentou uma absorção máxima de 2,5 %p. de H de forma rápida em temperatura ambiente (25 °C) e pressão moderada (~25 bar). A dessorção desta liga ocorreu pela redução da pressão no sistema (aparato Sieverts) para 0.4 bar, fazendo com que esta liga conseguisse absorver/dessorver 1,7 %p. de H em temperatura ambiente. Portanto, sem a necessidade de elevar a temperatura do sistema para dessorção do hidrogênio [9]. Devido à sua excelente reversibilidade em temperatura ambiente, essa liga é considerada um ótimo material para armazenagem de hidrogênio.

Apesar destas propriedades, a exposição ao ar ou à umidade dessas ligas e outros compostos intermetálicos leva à contaminação superficial, possivelmente pela formação de óxidos ou hidróxidos. Consequentemente, têm-se perdas nas suas propriedades e na sua capacidade de armazenamento de

hidrogênio [10]. Assim, alternativas para contornar esse problema seriam a utilização do material em atmosfera controlada ou por meio de processos para reestabelecer sua capacidade de absorção, usualmente chamados de ativação [10]. Um dos procedimentos de ativação mais comumente utilizados é o aquecimento da liga ou composto intermetálico em temperaturas acima de 300 °C e sob atmosfera de hidrogênio ou vácuo dinâmico. Ainda não são bem estabelecidos os mecanismos que ocorrem durante este processo de ativação. As hipóteses mais difundidas são que esse processo dissocia a camada de óxido na superfície, formando uma superfície com caráter metálico ou formando subóxidos ou, alternativamente, induz a formação de fissuras nas camadas de óxidos, expondo superfícies metálicas ao hidrogênio [11], [12]. Além disso, a literatura também sugere que os processos de ativação criam defeitos na estrutura, como contornos de grãos, falhas de empilhamento e discordâncias, servindo assim como vias para átomos de hidrogênio [13], [14].

Embora em escala de laboratório a ativação por meio do aquecimento da amostra não represente um grande desafio, este procedimento pode inviabilizar a aplicação do material em sistemas de armazenagem em maiores escalas. Assim, métodos alternativos têm sido desenvolvidos, como pela adição de elementos de liga ou catalisadores, tratamentos mecânicos, modificações superficiais ou por meio de um novo método de ativação recentemente reportado por nosso grupo de pesquisa, denominado ativação por laser pulsado (do inglês Pulsed Laser Activation - PLA) [15], sendo uma alternativa rápida e fácil comparada a outros métodos [16]. Na ativação por PLA, a mesma ocorre pela rápida varredura da amostra por um laser pulsado. Resultados demonstraram a restauração completa da habilidade de armazenagem de hidrogênio da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ exposta por 30 dias ao ar, como exemplificado na curva de cinética de absorção em diferentes condições, apresentada na Figura 1, em que o material exposto ao ar perdeu completamente sua capacidade de armazenagem de hidrogênio, enquanto a amostra exposta e ativada pelo método PLA comparou-se com a amostra sem exposição ao ar. Além da cinética, observou-se nesse caso o aumento na fração de óxidos na superfície da amostra

ativada por PLA, contrário ao que era esperado segundo as hipóteses do efeito da ativação térmica, sendo este fato um grande motivador deste trabalho [15].

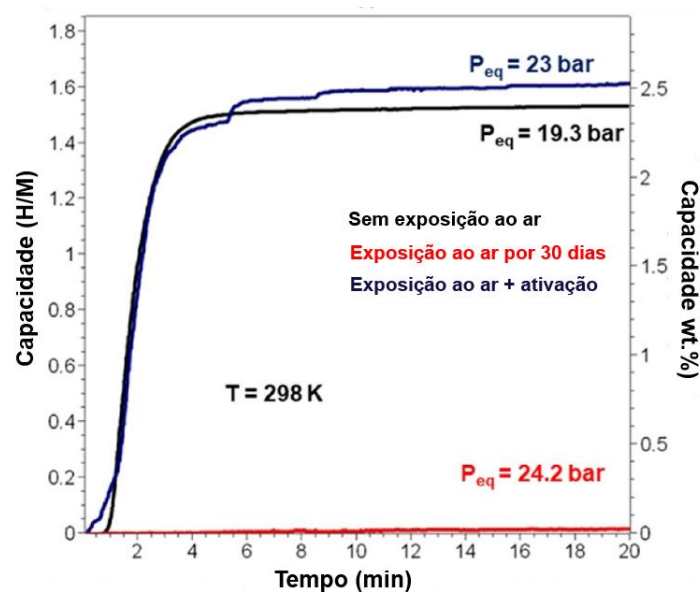


Figura 1: Curvas de cinética de absorção de hidrogênio de amostras da liga do sistema Ti-V-Nb-Cr em diferentes condições (Sem exposição ao ar, Exposição ao ar e Exposição ao ar + PLA) [15].

Com isso, dada a novidade do método, os mecanismos da interação laser-metal que permitem a ativação da amostra por PLA ainda não foram completamente compreendidos, sendo que esta pesquisa de mestrado tem como objetivo principal investigar o processo de ativação por laser pulsado (PLA) de uma liga equiatômica do sistema Ti-V-Nb-Cr, avançando na compreensão destes mecanismos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto de mestrado consiste em investigar o processo de ativação por laser pulsado (PLA) de uma liga equiatômica do sistema Ti-V-Nb-Cr para armazenagem de hidrogênio, avançando na compreensão dos mecanismos de funcionamento do método de ativação por PLA. Para atingir esses objetivos, objetivos específicos foram definidos:

- Realizar um estudo comparativo das propriedades de armazenagem de hidrogênio e das alterações físico-químicas nas superfícies dos metais puros Ti, V, Nb, Cr e da liga TiVNbCr equiatômica em cinco condições principais e suas combinações, a saber: como fundida/recebida, expostos ao ar, expostos à água, ativados termicamente e ativados pelo método PLA.
- Investigar a presença de óxidos nas superfícies dos metais puros Ti, V, Nb, Cr e da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições, de modo a correlacionar com possíveis mecanismos de funcionamento do método de ativação por PLA.
- Avaliar a resistência da ativação por PLA mediante a exposição ao ar e à água dos materiais analisados, especificamente dos que obtiveram êxito na ativação por PLA, através da análise das suas propriedades de armazenagem de hidrogênio (cinética de absorção e capacidade gravimétrica).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Armazenagem de Hidrogênio

Uma alternativa para reduzir o uso de combustíveis fósseis, mitigando a emissão de gases de efeito estufa, consiste no investimento na implementação de uma possível Economia do Hidrogênio, representada na Figura 2.

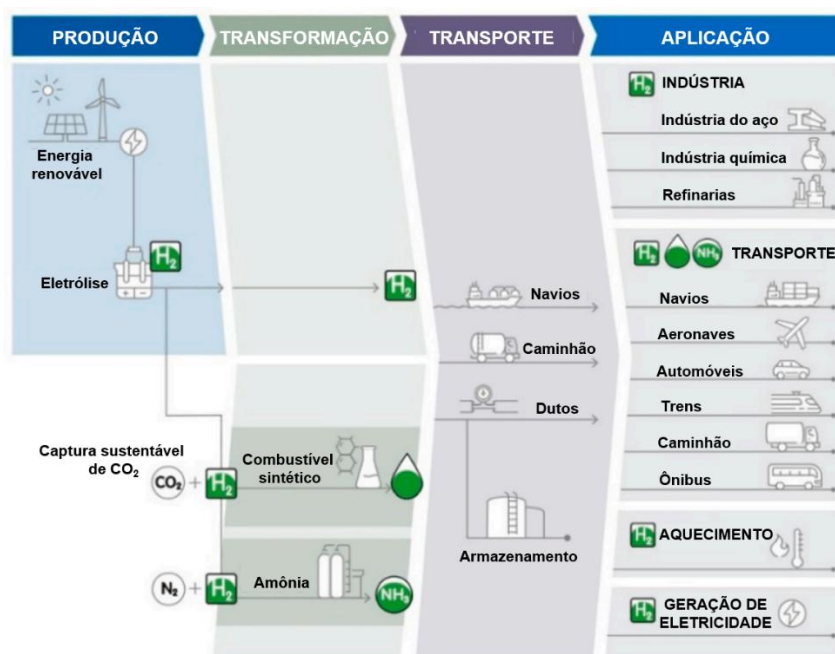


Figura 2: Esquema da Economia do Hidrogênio [17].

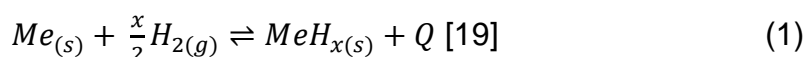
Essa economia fundamenta-se na utilização de energias renováveis, como solar e eólica, para a produção de hidrogênio pelo processo de eletrólise da água e subsequente armazenamento e/ou distribuição para as possíveis aplicações móveis e estacionárias, como aquecimento, geração de eletricidade, transporte e diversas indústrias, como químicas, refinarias e siderúrgicas [17], [18]. Uma das vantagens do uso do hidrogênio como vetor energético está relacionada com seu método de produção via eletrólise, que não gera subprodutos poluentes, apenas hidrogênio e oxigênio, além da sua elevada densidade de energia gravimétrica (120 MJ/kg) comparada aos combustíveis fósseis, como a gasolina (43,4 MJ/kg). Entretanto, um dos principais desafios na implementação dessa economia está relacionado à forma de armazenamento, já que o hidrogênio apresenta uma densidade de energia volumétrica limitada (0,0108 MJ/L) comparada à da gasolina (32,3 MJ/L) [17].

Várias tecnologias têm sido empregadas no armazenamento de hidrogênio com o objetivo de aumentar sua capacidade volumétrica. Na forma gasosa em tanques altamente pressurizados (200 – 700 bar), na forma líquida em temperaturas criogênicas (-253 °C), na forma de hidretos químicos, como amônia, e na forma de hidretos de metais, apresentando capacidades volumétricas da ordem de 4,8 MJ/L, 8,5 MJ/L, 14,5 MJ/L e 14,8 MJ/L, respectivamente [17]. Dentre esses métodos, o armazenamento por meio de hidretos de metais destaca-se como o mais seguro, já que utiliza menores pressões (1 – 40 bar) e temperaturas (0 – 100°C), além da vantagem de elevada capacidade volumétrica [18].

Além disso, dentro dos hidretos de metais, o grupo de ligas multicomponentes vem se desenvolvendo devido às inúmeras possibilidades composicionais que permitem a otimização de diversas propriedades relacionadas com a armazenagem de hidrogênio. Esse grupo de ligas pode ser classificado em três subgrupos. Simplificadamente, o primeiro subgrupo é das ligas multicomponentes CCC, as quais apresentam como característica principal a estrutura cristalina CCC, sendo sintetizadas majoritariamente a partir dos metais de transição 3d e 4d. O segundo subgrupo é das ligas multicomponentes leves, nesse caso, sua composição inclui materiais leves como magnésio, alumínio ou lítio, além dos metais de transição. Por fim, o terceiro subgrupo é das ligas multicomponentes intermetálicas, nomeadas de acordo com a estrutura cristalina da fase intermetálica formada, como a fase de Laves C14 [8].

3.2 Termodinâmica: formação do hidreto

A formação de hidretos de metais ocorre por meio de um processo exotérmico envolvendo o hidrogênio na sua forma gasosa e um metal ou liga metálica. Esse processo pode ser descrito por uma reação química (equação 1) ou separado em etapas, detalhadas em seguida pela Figura 3.



onde Me é o metal ou liga metálica, H₂ a molécula de hidrogênio, MeH_x o hidreto metálico, x representa o número de átomos de H por átomos de metal absorvidos (H/M) e Q o calor liberado na reação.

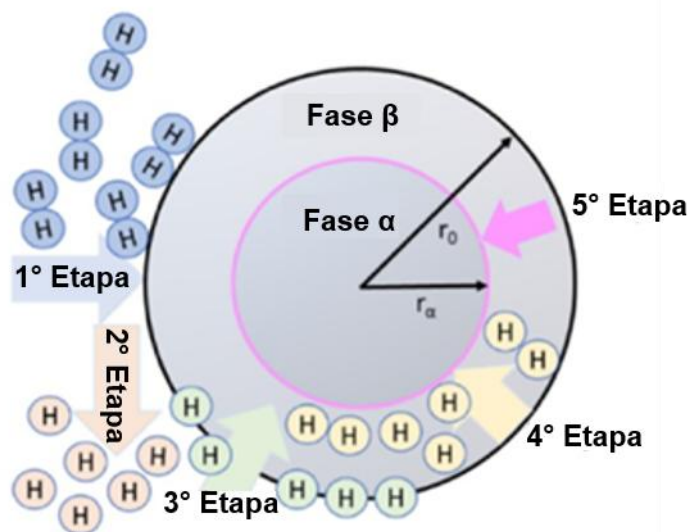


Figura 3: Esquema do processo de absorção de hidrogênio e formação do hidreto metálico [19].

O processo de absorção de hidrogênio e formação do hidreto metálico inicia-se com a etapa de fisiissorção, onde a molécula gasosa de hidrogênio adere-se à superfície metálica devido a forças de Van der Waals, ou seja, sem a formação de ligação química primária. Na seguinte etapa de quimissorção, as moléculas de hidrogênio são dissociadas em átomos de hidrogênio, resultando na formação de uma ligação química desses átomos com o metal. Em seguida, esses átomos, após atravessarem barreiras superficiais, como camadas de óxido devido ao contato com o ar, são difundidos no interior da rede cristalina do metal, especificamente nos sítios intersticiais, formando uma solução sólida (fase α). O aumento da concentração de hidrogênio no metal induz a última etapa de nucleação e crescimento da fase do hidreto (fase β) [19].

As condições termodinâmicas necessárias para a formação do hidreto metálico podem ser observadas por meio de diagramas pressão-composição-temperatura (PCT), representados esquematicamente na Figura 4A. Nesses diagramas, a pressão de platô de equilíbrio (P_{plat}) corresponde ao valor no qual as fases α e β coexistem em equilíbrio para uma determinada temperatura. Esse parâmetro é um fator importante na seleção das pressões de hidrogênio aplicadas (P_{H_2}) durante as reações de absorção ($P_{H_2} > P_{plat}$) e dessorção de hidrogênio ($P_{H_2} < P_{plat}$) [18], [20]. Além disso, o aumento da temperatura implica

em um aumento das pressões de equilíbrio para a formação do hidreto, conforme demonstrado pelo gráfico de Van't Hoff, representado na figura 4B, que expressa a relação entre os dois parâmetros (equação 2).

$$\ln\left(\frac{P_{plat}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad [18] \quad (2)$$

onde ΔH é a variação de entalpia e ΔS é a variação de entropia relacionada à formação do hidreto, R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, P_{plat} a pressão de platô de equilíbrio e P_0 é a pressão do estado de referência ($P_0 = 1 \text{ atm}$).

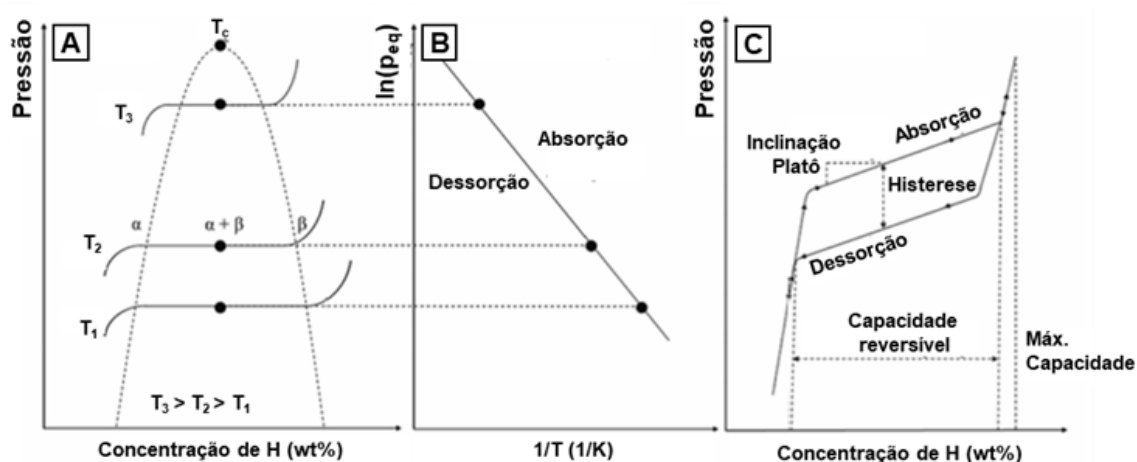


Figura 4: (a) diagrama PCT (pressão-composição-temperatura) representativo da formação de um hidreto metálico, (b) gráfico de Van't Hoff (inverso da temperatura versus logaritmo da pressão) e (c) PCI real (pressão-composição-isoterma) [18].

Por fim, a partir de curvas experimentais de pressão-composição-isoterma (PCI), pode-se obter informações sobre propriedades de armazenamento de hidrogênio de materiais, como sua máxima capacidade gravimétrica e sua capacidade reversível. Essas curvas frequentemente diferem das curvas PCI teóricas, já que podem apresentar histerese e platôs inclinados, conforme ilustrado na Figura 4C. A histerese é definida como a diferença entre as pressões de absorção e dessorção, sendo principalmente associada às tensões internas induzidas pelo crescimento do hidreto dentro da matriz metálica. Enquanto que o platô inclinado pode estar relacionado a heterogeneidades na composição química do material [18], [20].

3.3 Sistema Ti-V-Nb-Cr

3.3.1 Propriedades de armazenagem de Hidrogênio

O sistema TiVNbCr, pertencente à classe das ligas multicomponentes de estrutura CCC, tem sido estudado por diversos autores devido às suas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Silva et al. [21] inicialmente estudaram as ligas TiVNb-(Cr, Ni ou Co), produzidas por fusão a arco elétrico. Estas, em especial a (TiVNb)₈₅Cr₁₅, apresentaram rápida cinética de hidrogenação à temperatura ambiente (25 °C), formando hidretos de estrutura cúbica de face centrada (CFC) com elevada capacidade gravimétrica, em torno de 3,1 – 3,2 %p. de H. Caracterizações estruturais em diferentes níveis de hidrogenação permitiram identificar uma sequência de duas etapas: a liga começa a absorver hidrogênio em solução sólida intersticial CCC, seguida pela formação de um hidreto de estrutura CCC com parâmetro de rede expandido e com um teor de hidrogênio de H/M~1 e subsequente formação de um hidreto com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e capacidade de H/M~2. Outro ponto relevante é a boa ciclabilidade dessas ligas, as quais, após 20 ciclos de absorção/dessorção, mantiveram uma capacidade de armazenamento em torno de 2,77 – 2,88 %p. de H.

Além disso, outros estudos foram realizados com relação à otimização das propriedades de hidrogenação e ao efeito de vários elementos. Strozi et al. [22], [23] estudaram o efeito do controle da razão Cr/(TiVNb). Nesse caso, observou-se que o aumento da porcentagem de Cr até 35 %at. favoreceu a formação da fase CCC. Assim, essas ligas continuaram a absorver em torno de H/M~2 à temperatura ambiente sem nenhuma forma de ativação térmica, apenas um tempo de incubação variando de 0,1 a 2 min. Entretanto, valores maiores que 35 %at. em Cr resultaram na formação de uma elevada fração da fase de Laves do tipo C15 em detrimento da fase CCC. Conseqüentemente, devido à baixa capacidade de absorção de hidrogênio da fase de Laves do tipo C15, houve uma redução da capacidade gravimétrica dessas ligas. Os resultados obtidos mostraram boa concordância com as predições das possíveis fases feitas pelo método de CALPHAD, método termodinâmico computacional que, por

meio de base de dados e princípios da termodinâmica, consegue prever a formação e estabilidade de fases em ligas multicomponentes.

Utilizando o método CALPHAD, Yao et al. [24] avaliaram o efeito da adição de Nb nas propriedades de armazenagem de hidrogênio em ligas TiVCr. Nesse caso, observou-se que houve apenas a formação da fase CCC e, além disso, que o aumento na concentração de Nb até 10 %at., ao mesmo tempo que resultou na diminuição da capacidade gravimétrica de 3,62 %p. para 2,79 %p., também resultou na melhora da ciclabilidade da liga. Logo, percebe-se que a otimização de propriedades resulta na necessidade do design composicional de ligas multicomponentes, já que cada elemento pode contribuir de forma distinta para o desempenho do material. Nesse contexto, por meio do design computacional, Silva et al. [9] reportaram a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, a qual apresentou uma combinação otimizada de propriedades à temperatura ambiente, incluindo uma capacidade gravimétrica de 2,4 – 3,0 %p. de H com cinética rápida, sem a necessidade de ativação térmica, além de alta capacidade de reversibilidade nos ciclos de absorção/dessorção.

Por último, outra liga com boa reversibilidade comparável à liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ é a liga equiatômica do sistema TiVNbCr, objeto de estudo deste trabalho, a qual apresenta frações atômicas iguais de cada elemento, sendo composta por formadores de hidretos (Ti, V e Nb) e um elemento não formador de hidreto (Cr) [25]. Essa liga, reportada por Nygard et al. [26], foi produzida por fusão a arco elétrico e depois exposta ao ar por 5 dias. Em termos de propriedades de armazenagem de hidrogênio, tem-se que essa liga multicomponente CCC não necessitou de um processo de ativação térmico para absorver hidrogênio, porém apresentou um tempo de incubação de 6 h para então formar o hidreto $TiVNbCrH_8$ de estrutura CFC com $H/M \sim 2$, apresentando uma cinética rápida à temperatura ambiente e pressão moderada ($\sim 23,6$ bar). Nessas mesmas condições, essa liga apresentou boa reversibilidade, com uma capacidade gravimétrica reversível de 1,96 %p..

De forma geral, os estudos indicam que as ligas do sistema TiVNbCr são majoritariamente compostas de uma única fase CCC e apresentam ótimas propriedades de armazenagem de hidrogênio, caracterizadas pela formação de

um hidreto intermediário CCC com H/M~1 seguido de um hidreto CFC com H/M~2, além de cinética rápida, boa ciclabilidade e reversibilidade, com variações devido às diferentes composições.

3.3.2 Processamento por fusão a arco elétrico e microestrutura

Atualmente, o método mais utilizado para a produção de ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio é por meio da fusão a arco elétrico [9], [25], [26], [27]. Esse processo consiste na fusão dos elementos utilizando um arco elétrico sob atmosfera controlada de argônio. A solidificação rápida do material, promovida pelo contato com um cadinho de Cu, pode dificultar a homogeneidade microestrutural entre a superfície e o centro da liga. Assim, para reduzir heterogeneidades, repete-se o ciclo de fusão e solidificação algumas vezes. Comparado com outros processos, ele é relativamente simples, fácil de operar e permite um controle preciso da composição e pureza. No entanto, é um processo que necessita de temperaturas elevadas, o que pode levar à perda de materiais com baixa temperatura de fusão e ebulição [25], [27].

As fases e microestruturas formadas dependem dos elementos constituintes da liga multicomponente. No caso do sistema TiVNbCr, especificamente a de composição equiatômica, a microestrutura usual é dendrítica com baixo grau de segregação, como exemplificado na Figura 5 [26].

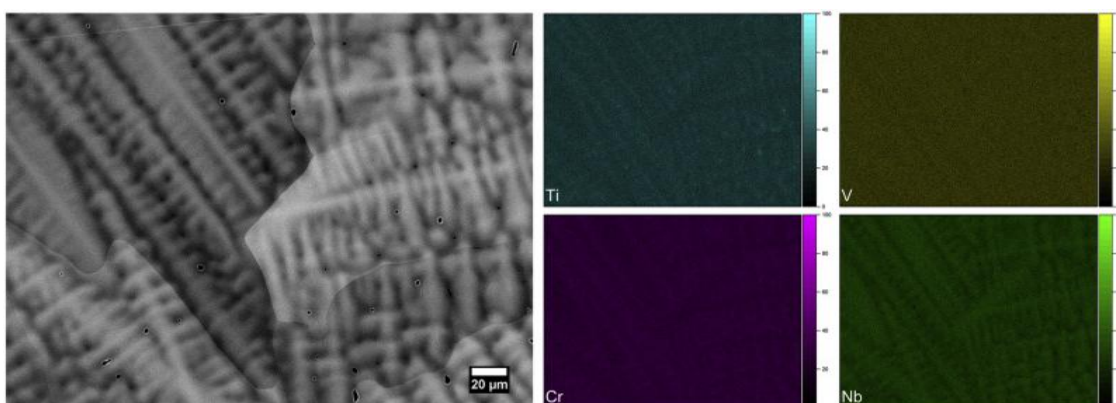


Figura 5: Micrografia e correspondente mapeamento elemental por EDS da liga TiVNbCr equiatômica produzida por fusão a arco elétrico [26].

A análise da microestrutura e mapeamento elemental por EDS da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 5) demonstram uma pequena segregação de Ti e Cr

para as regiões interdendríticas, enquanto as regiões dendríticas apresentam maior teor de Nb. Além disso, essa liga apresenta uma única estrutura cristalina, CCC com parâmetro de rede de 3,1243 Å. Enquanto, após a hidrogenação, obtém-se o hidreto de estrutura CFC com parâmetro de rede de 4,9369 Å [26].

3.4 Degradação do desempenho de armazenagem de hidrogênio

Algumas das etapas do processo de absorção de hidrogênio, ilustradas na Figura 3, estão associadas à superfície do material, como as etapas de fisiossorção, quimiossorção e a difusão dos átomos de hidrogênio da superfície para o interior do material. Dessa forma, a performance de ligas para armazenagem de hidrogênio está diretamente ligada ao estado superficial e estrutural do material. A exposição dessas ligas ao ar e a outras impurezas gasosas, decorrentes da sua produção, manuseio, armazenamento e aplicação, pode resultar na degradação do seu desempenho, exemplificada por perdas na capacidade gravimétrica e/ou alterações na cinética de absorção/dessorção [10], [28]. Esses efeitos decorrem de diferentes tipos de interações entre o material e as impurezas, os quais podem ser classificados em quatro tipos [29].

O primeiro tipo de interação é denominado envenenamento (*poisoning*), sendo causado pela adsorção de impurezas na superfície do material, tais como H₂O, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, N₂, NH₃, CH₃SH e H₂S. Essas impurezas podem formar camadas superficiais, como camadas passivadoras de óxidos, capazes de desativar sítios de dissociação de hidrogênio, além de impedirem sua difusão na liga, levando à perda na capacidade de armazenamento de hidrogênio [10], [16], [28], [29], [30], [31]. O segundo tipo é denominado retardamento (*retardation*), sendo associado a cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio mais lentas, embora preserve, em grande parte, a capacidade de armazenagem de hidrogênio do material [28], [29]. O terceiro tipo é denominado reação (*reaction*), sendo associado a uma reação entre o material e a impureza, que usualmente resulta na formação de hidretos estáveis e irreversíveis das impurezas associados à perda da capacidade de armazenamento de hidrogênio [28], [29]. Por último, o quarto tipo de interação, denominado inócua (*innocuous*), ocorre na presença de elevadas concentrações de impurezas, como gases

inertes. Nessas condições, pode ocorrer o fenômeno conhecido como *inert gas blanketing*, no qual o gás inerte forma uma camada que inibe a difusão do hidrogênio até a superfície do material, dificultando a cinética de absorção [32].

A degradação do desempenho causada por esses mecanismos de interação material-impureza também pode ser acelerada pelo uso de altas temperaturas e ciclagem prolongada, resultando na sinergia com outros mecanismos de degradação, como amorfização da liga, aprisionamento de hidrogênio, decrepitação e desproporcionamento [28].

Zohra et al. [28] detalharam os quatro mecanismos de degradação. Assim, tem-se que a decrepitação, redução do tamanho de partículas, apresenta como vantagem o aumento na área superficial, ou seja, aumenta o número de sítios possíveis para a dissociação do hidrogênio na etapa de adsorção. Entretanto, como desvantagem, intensifica-se a propriedade de piroforicidade do material, assim sua combustão a partir da reação com o ar ou outras substâncias pode levar à formação de uma camada passivadora de óxidos, retardando sua cinética. No caso do aprisionamento de hidrogênio, os átomos podem ficar retidos em defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grão presentes na liga, resultando na redução de propriedades como ciclabilidade e reversibilidade. A amorfização da liga, por sua vez, resulta na perda da estrutura cristalina e, conseqüentemente, na redução de sítios intersticiais para absorção de hidrogênio, modificando as propriedades de armazenagem. Por último, o desproporcionamento está relacionado à segregação de fases, formando diferentes hidretos estáveis que resultam novamente em perdas na capacidade gravimétrica e de reversibilidade.

Devido às conseqüências da degradação nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, faz-se necessário o estudo de possíveis soluções para prevenção ou restauração das propriedades. Assim, procedimentos denominados métodos de ativação têm sido desenvolvidos para, além de restaurar a capacidade gravimétrica e a cinética de absorção/dessorção após exposição ao ar ou a outros contaminantes, também auxiliar as ligas que apresentam dificuldades no primeiro contato com o hidrogênio, ou seja, na primeira absorção [33].

3.5 Métodos de ativação e seus mecanismos

3.5.1 Ativação térmica

A ativação térmica consiste em um tratamento térmico no qual o material usualmente é aquecido por um determinado tempo sob vácuo dinâmico e/ou sob pressão de hidrogênio, sendo o método de ativação convencional mais empregado, além da sua variação que envolve a combinação do aquecimento com múltiplos ciclos de absorção-dessorção, para obter melhorias das cinéticas de absorção de hidrogênio e/ou atingir capacidades gravimétricas próximas do teórico do material [16], [33]. Os principais parâmetros utilizados nos processos de ativação térmica, como temperatura, tempo de tratamento e número de ciclos, estão exemplificados na Tabela 1. A partir dela, é possível observar que a maioria dos processos reportados na literatura envolvem temperaturas iguais ou superiores a 300 °C sob vácuo dinâmico por períodos da ordem de 2 – 3 h.

Tabela 1: Parâmetros de processos de ativação térmica em diferentes sistemas.

| Composição da liga | Parâmetros de ativação | Referência |
|---|--|------------|
| Ti ₁₁ V ₃₀ Nb ₂₈ Cr ₃₁ | 400 °C sob vácuo dinâmico por 3 h | [9] |
| TiZrNbMoV | 400 °C sob vácuo dinâmico por 2 h | [34] |
| TiVNbTa | 350 °C sob vácuo dinâmico por 1 – 2 h | [35] |
| TiVFeZr | 450 °C sob vácuo dinâmico por 2 h | [36] |
| TiVZrCrFeNi | 500 °C sob vácuo dinâmico por 2 h | [37] |
| TiVCrZrNb | 350 °C sob vácuo dinâmico por 3 h | [38] |
| TiVZrNbHf | 340 °C sob vácuo dinâmico por 2 h | [39] |
| TiVNb | 355 °C sob vácuo dinâmico por 1 – 2 h | [26] |
| TiFe _{0.85} Mn _{0.15} | 300 °C sob pressão de hidrogênio | [40] |
| TiFe | 397 °C sob pressão de hidrogênio | [33] |
| Ti _{0.96} Zr _{0.04} Mn _{1.43} V _{0.45} Fe _{0.08} | 5 ciclos de aquecimento-absorção-dessorção | [10] |
| TiZrNbTa | 3 ciclos de aquecimento-absorção-dessorção | [16] |
| TiFe _{0.9} Mn _{0.1} | 8 ciclos de aquecimento-absorção-dessorção | [41] |

Silva et al. [9] demonstraram que a exposição da liga multicomponente $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ ao ar por um mês inibiu sua absorção de hidrogênio. Entretanto, após a aplicação de um tratamento de ativação térmica a 400 °C sob vácuo por 3 h, a liga recuperou sua capacidade de armazenamento de hidrogênio e apresentou uma cinética de absorção mais rápida, sem período de incubação, conforme ilustrado na Figura 6, comprovando a eficácia desse método de ativação.

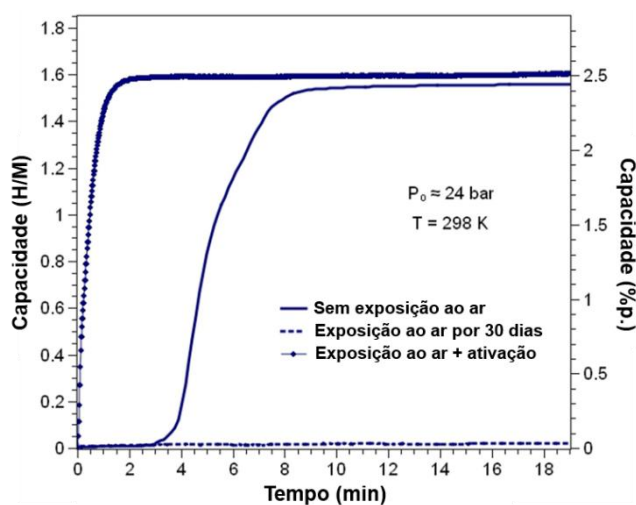


Figura 6: Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ sob diferentes condições [9].

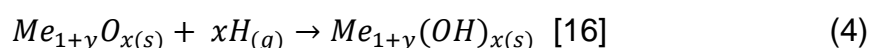
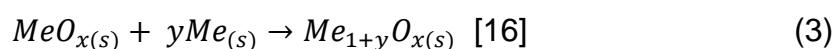
Os mecanismos de funcionamento associados à ativação térmica têm sido objeto de estudo de diversos autores ao longo das últimas décadas. Apesar da falta de consenso na literatura, esses estudos fornecem diferentes perspectivas sobre os mecanismos que podem atuar em diferentes sistemas formadores de hidretos.

Um dos primeiros mecanismos propostos sugere que, durante cada ciclo de aquecimento-absorção-dessorção, a camada de óxido superficial seria removida ou rompida, provavelmente devido à expansão volumétrica associada à formação do hidreto. Essa expansão gera tensões internas que promovem a formação de trincas ou outros defeitos, como aglomerados de vacâncias, discordâncias e falhas de empilhamento, que podem atuar como caminhos de difusão do hidrogênio ou sítios preferenciais de nucleação [16]. Além disso, essa expansão volumétrica poderia provocar a pulverização do material, fenômeno

conhecido como decrepitação. Esse processo resulta na criação de novas superfícies limpas, que atuam como sítios ativos para a dissociação e difusão do hidrogênio, além de reduzir o tamanho das partículas, encurtando as distâncias de difusão do hidrogênio e, conseqüentemente, melhorando a cinética e a capacidade de absorção de hidrogênio [42], [43].

Um segundo mecanismo proposto baseou-se na segregação superficial e na redução química [33]. Zhu et al. [44] observaram que a reativação do TiFe através de ciclos de aquecimento-absorção-dessorção levou à formação de aglomerados metálicos de Fe e à redução parcial do óxido de Ti na superfície. Nesse caso, foi suposto que as espécies metálicas de Fe poderiam atuar como sítios para a dissociação do H_2 , melhorando a cinética de hidrogenação. Além disso, temperaturas elevadas, provenientes do aquecimento externo ou da própria reação de hidrogenação, podem acelerar a segregação superficial e a redução do Ti, o que se correlaciona com uma maior permeabilidade ao hidrogênio na superfície e redução do tempo de incubação.

Um terceiro mecanismo proposto sugere que a ativação térmica poderia funcionar como um procedimento de limpeza, removendo contaminantes superficiais, como oxigênio, ou ainda causar a dissociação de óxidos, formando superfícies com caráter metálico ou formando subóxidos/sub-hidróxidos [10], [12], [16], [43]. De acordo com Zhang et al. [16], os subóxidos são definidos pelo aumento do elemento eletropositivo, reduzindo o número de oxidação comparado com óxidos normais, enquanto os sub-hidróxidos seriam formados a partir dos subóxidos, essas transformações são descritas pelas equações 3 e 4, respectivamente.



onde Me é o metal ou liga metálica.

Exemplificando, Schober et al. [45] relataram a formação de subóxidos $TiFeO_x$ e outros óxidos, como TiO_2 , sem a presença de aglomerados metálicos de Fe após ativação térmica. Assim, os autores atribuíram a melhoria da cinética de absorção à atividade catalítica fornecida pelos óxidos formados, especificamente o subóxido $TiFeO_x$. Essa interpretação foi corroborada por Liu

et al. [12], que relataram que a hidrogenação do subóxido $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ provoca expansão volumétrica, formando trincas que se expandem para além da camada de óxido, ou seja, atuando como caminhos para a difusão do hidrogênio e expondo novas superfícies da liga TiFe, conforme ilustrado na Figura 7.

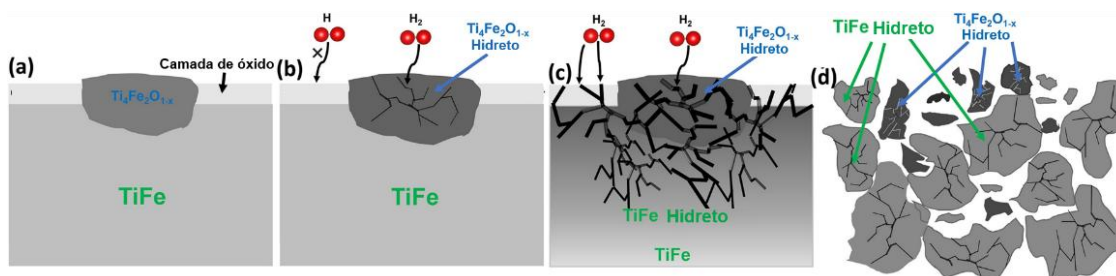


Figura 7: Ilustração do mecanismo de ativação associado à formação de subóxidos [12].

Zhang et al. [16] investigaram a ativação de uma liga equimolar TiZrNbTa, que consistiu em três ciclos de aquecimento-absorção-dessorção. Apesar da ausência de trincas visíveis, a liga ativada apresentou cinética de absorção mais rápida à temperatura ambiente em comparação com a liga não ativada, a qual exigiu uma temperatura de absorção de 442 °C. Análises por XPS revelaram estados de oxidação reduzidos de Ti, Zr, Nb e Ta, juntamente com a diminuição do sinal de O^{2-} enquanto o sinal de OH^- aumentou. Assim, com base nesses resultados, Zhang et al. [16] sugeriram que sub-hidróxidos poderiam aumentar a difusão de hidrogênio ao promover a migração facilitada de átomos de H através dos grupos OH^- em hidróxidos ou ao criar caminhos interfaciais entre diferentes sub-hidróxidos em sistemas multicomponentes. Conseqüentemente, o mecanismo de ativação foi proposto como um processo progressivo de redução dos óxidos superficiais em subóxidos e, posteriormente, em sub-hidróxidos ao longo dos ciclos de ativação. Em contraste, experimentos com metais puros resultaram apenas na formação de subóxidos, indicando um mecanismo de ativação distinto entre metais e ligas multicomponentes.

Por fim, apesar da eficácia do método de ativação térmica, outros métodos vêm sendo estudados, uma vez que a ativação térmica necessita de aquecimentos que podem inviabilizar o uso das ligas em sistemas de armazenagem de grande escala e complexos, como em tanques de combustível.

3.5.2 Adição de elementos

Um dos métodos alternativos de ativação consiste na adição de elementos ou compostos ao material, os quais podem modificar as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio de duas maneiras principais: por meio da substituição de elementos da liga ou pela atuação como catalisadores.

A substituição parcial de elementos, pela adição de metais de transição ou terras-raras, permite, primeiramente, a otimização das propriedades termodinâmicas do sistema metal-H. Especificamente, essa abordagem pode promover a redução da força de ligação metal-H, diminuindo a entalpia de formação do hidreto, também denominada como a barreira termodinâmica da reação de hidrogenação e, conseqüentemente, facilitando o ajuste das condições de pressão e temperatura para a absorção/dessorção de hidrogênio [46], [47]. Um dos exemplos mais comuns é a adição de Ni ao Mg, que resulta na redução da entalpia de hidrogenação de -75 kJ/mol para $-64,5$ kJ/mol e na diminuição da temperatura de dessorção [48].

Além disso, a substituição parcial de elementos também pode influenciar no parâmetro de rede de uma liga metálica. O aumento desse parâmetro induz à ampliação dos sítios intersticiais, o que pode reduzir a energia necessária para a acomodação do hidrogênio, aprimorando a cinética do processo [49]. Kandavel et al. [49] estudaram a substituição parcial de Ti por Zr na liga $Ti_{1.1}CrMn$ e relataram uma cinética de absorção de hidrogênio mais rápida, além do aumento da capacidade gravimétrica de 1,9 para 2,2 %p. de H na liga $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1.1}CrMn$. Essa melhoria foi correlacionada ao maior raio atômico do Zr e à sua maior afinidade química pelo hidrogênio.

No caso da atuação como catalisadores, o principal mecanismo responsável pela melhoria da cinética de absorção de hidrogênio baseia-se na adição de elementos ou compostos com propriedades catalíticas, ou seja, que facilitam a dissociação e recombinação do H_2 , reduzindo a energia de ativação do processo [50]. Além dos catalisadores tradicionais de metais de transição, como o paládio (Pd), outros catalisadores incluem não metais, compostos e óxidos [47]. Embora camadas superficiais de óxidos sejam frequentemente associadas à inibição da dissociação e difusão do hidrogênio, alguns

catalisadores de óxidos metálicos podem atuar como sítios heterogêneos que promovem melhorias na cinética do hidrogênio. Recentemente, óxidos de alta entropia (HEOs) emergiram como catalisadores promissores. Wang et al. [51] observaram uma redução da energia de ativação com a adição de 10 %p. de CrMnFeCoNi-O a ligas de Mg, resultando em uma cinética de absorção aprimorada, atingindo aproximadamente 6,5 %p. de H em 10 min a 150 °C. Esses resultados foram atribuídos à presença de sítios ativos para a dissociação e difusão do hidrogênio fornecidos pelos HEOs, além do elevado grau de desordem da rede cristalina, que pode alterar a configuração intersticial, facilitando a acomodação do hidrogênio e reduzindo a energia de ativação.

Outro mecanismo sugerido para o aprimoramento da cinética de absorção do hidrogênio e da resistência à oxidação envolve a introdução de uma fase secundária [41]. Ha et al. [46] investigaram os efeitos da adição de Ce em ligas $Ti_{50}Fe_{48}V_2$ e observaram que as partículas de Ce formam facilmente CeH_2 . A expansão volumétrica associada à formação desse hidreto induz a geração de trincas que se propagam pela matriz de TiFe, expondo novas superfícies altamente reativas ao hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 8. Nesse caso, sugere-se que as fases secundárias podem ser mais reativas ao hidrogênio e mais suscetíveis à fragmentação devido à diferença de dureza em relação à matriz, acelerando assim a difusão do hidrogênio [52].

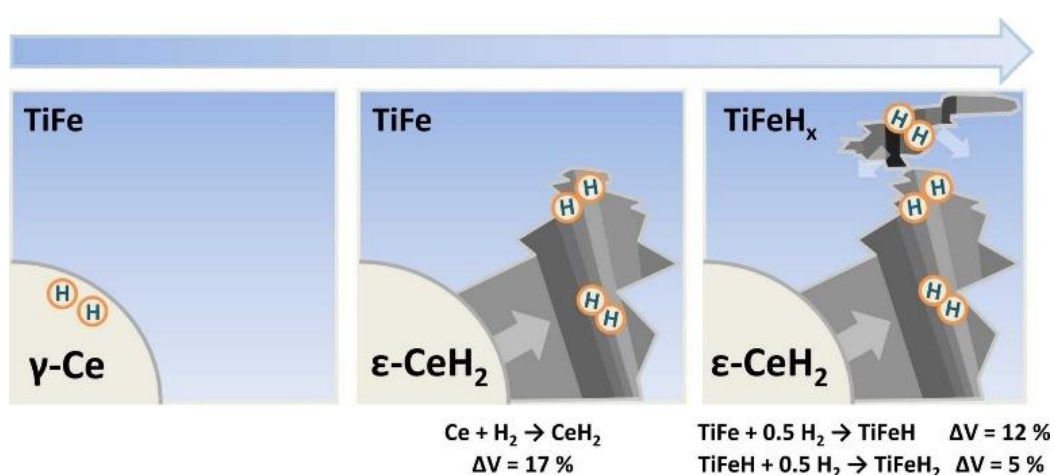


Figura 8: Representação esquemática da absorção de hidrogênio na liga $Ti_{50}Fe_{48}V_2$ dopada com Ce [46].

Alternativamente, Dangwal et al. [53] atribuíram a melhoria da cinética de absorção em temperatura ambiente, em uma liga bifásica (C14 + 4 % em volume de BCC), à presença de contornos de interfase C14/BCC, que atuam como caminhos de difusão do hidrogênio e como sítios ativos para nucleação heterogênea.

Por último, Wang et al. [54] relataram aumento da resistência à oxidação em ligas TiVMn dopadas com Zr_8Ni_{21} . A adição de 10 %p. de Zr_8Ni_{21} preservou cerca de 93 % da capacidade gravimétrica de hidrogênio da liga após 90 dias de exposição ao ar, enquanto a liga não dopada perdeu cerca de 80 % de sua capacidade inicial após apenas um dia. O mecanismo proposto, nesse caso, envolve dois efeitos principais. Primeiro, a formação da fase Laves C14, como fase secundária, a qual facilita a hidrogenação por fragmentação e geração de trincas que se estendem da superfície até além da camada de óxido, expondo novas superfícies para a dissociação e difusão do H_2 . Segundo, a oxidação preferencial do Zr, que resulta na formação do ZrO_2 , protege a fase BCC majoritária contra oxidação, diferentemente da liga não dopada.

Apesar das melhorias nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio e resistência à oxidação, a principal desvantagem da adição de elementos ou compostos está relacionada com a perda da capacidade gravimétrica, observada em alguns casos. Além disso, o custo relativo e a abundância dos elementos ou compostos também são características importantes que devem ser consideradas nesse processo [47], [55].

3.5.3 Tratamentos mecânicos

A segunda rota de ativação alternativa consiste na aplicação de tratamentos mecânicos, ou seja, em submeter o material formador de hidreto a processos de deformação plástica capazes de induzir modificações microestruturais e superficiais associadas a melhorias na performance de armazenagem de hidrogênio. Alguns dos processos mecânicos estudados incluem moagem de alta energia (HEBM) [56] e outras técnicas de deformação plástica severa, como torção sob alta pressão (HPT) [57], prensagem em canal angular igual (ECAP) [58], laminação a frio [59] e limagem [60].

Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar o funcionamento desse método de ativação. Os primeiros mecanismos reportados envolvem o refinamento microestrutural e a formação de defeitos. Em outras palavras, o refino dos grãos está diretamente associado ao aumento da densidade de contornos de grão, regiões que fornecem caminhos para difusão do hidrogênio, facilitando seu transporte da superfície para o interior do material e até mesmo através das camadas de óxido, além de poderem atuar como sítios de nucleação heterogênea para a formação da fase hidreto. Adicionalmente, esses tratamentos podem promover a formação de uma alta densidade de defeitos como trincas, discordâncias, vacâncias e falhas de empilhamento, que também podem contribuir da mesma forma que os contornos de grãos, facilitando a difusão do hidrogênio [57], [61], [62]. Edalati et al. [58] compararam diferentes rotas de processamento e os tamanhos de grão resultantes com a pressão necessária para a primeira hidrogenação do TiFe exposto ao ar, como ilustrado na Figura 9. A partir dos resultados, foi observada a correlação entre a redução do tamanho de grão e a maior formação de defeitos com a facilidade de ativação, exemplificada pela diminuição da pressão necessária para a ativação da liga.

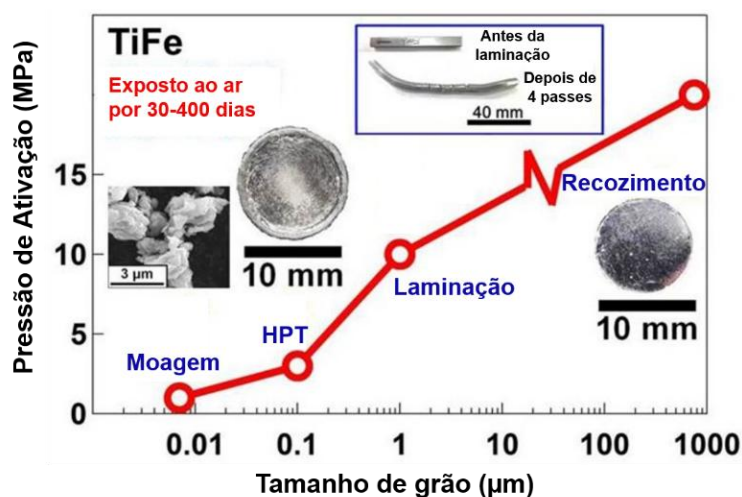


Figura 9: Efeito do tamanho de grão na pressão de ativação do TiFe processado por diferentes técnicas [58].

Outro mecanismo proposto envolve a modificação da superfície do material. Uma elevada razão de superfície/volume, obtida, por exemplo, pela redução do tamanho de partículas, pode encurtar o caminho de difusão do

hidrogênio e aumentar a quantidade de sítios ativos para sua dissociação e difusão, melhorando assim a cinética de hidrogenação do material [50], [61]. Asseli et al. [60] investigaram o efeito da limagem de cavacos de Mg e observaram que esse processo induz a formação de uma morfologia serrilhada dependente da ferramenta de corte. Cavacos com maior área superficial atingiram aproximadamente 7 %p. de H a 350 °C e 20 bar de H₂ após 24 h, com um curto tempo de incubação de 20 min, enquanto cavacos grossos atingiram apenas cerca de 5 %p. de H, com um tempo de incubação de 8 h.

Outra forma de modificação superficial ocorre por meio da segregação superficial. Edalati et al. [63] investigaram a cinética de absorção de hidrogênio do TiFe processado por HPT e sugeriram um mecanismo de ativação em duas etapas. Primeiro, a alta densidade de defeitos gerada durante o HPT atua como caminhos preferenciais para a difusão do hidrogênio. Segundo, a difusão aprimorada através dos contornos de grão promove a segregação superficial, formando regiões ricas em Fe, que podem atuar como catalisadores da dissociação do hidrogênio. Trincas formadas na interface entre as regiões ricas em Fe e a região circundante também servem como caminhos para a difusão do hidrogênio da superfície para o interior do material. Adicionalmente, a formação de textura, observada na laminação a frio, é outra modificação sugerida como benéfica para o desempenho de ligas para armazenagem de hidrogênio [64].

Apesar das melhorias nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, a aplicação de tratamentos mecânicos depende da escalabilidade de produção e dos custos de fabricação, que incluem equipamentos, demanda energética, múltiplas etapas, tempo de processamento e custos adicionais provenientes do uso de aditivos [18].

3.5.4 Revestimento superficial

O revestimento superficial de materiais para armazenagem de hidrogênio constitui uma estratégia de ativação que, além de auxiliar na cinética de absorção de hidrogênio, também pode auxiliar na prevenção da contaminação da liga quando exposta ao ar ou a outros contaminantes. Esse método pode ser dividido em duas categorias: revestimento polimérico e de partículas metálicas.

O conceito da aplicação de revestimentos poliméricos baseia-se no desenvolvimento de uma camada protetora capaz de prevenir a contaminação da liga, ou seja, capaz de controlar a interação entre o material e o ambiente, prevenindo a formação de óxidos e proporcionando outros benefícios, como cinética de absorção de hidrogênio e ciclabilidade aprimorada. Esses efeitos decorrem das propriedades intrínsecas de permeabilidade de gases de polímeros, que possibilitam a criação de uma barreira seletiva permeável ao hidrogênio, mas de baixa permeabilidade a outros gases, como o oxigênio [65].

Exemplificando, Yuan et al. [65] utilizaram polimetilmetacrilato (PMMA) para revestir a liga $Mg_{95}Ni_5$ por meio de moagem mecânica. A incorporação de 10 %p. de PMMA melhorou a cinética de absorção de hidrogênio, atingindo 3,37 %p. de H em 60 min a 200 °C, em comparação com 2,08 %p. de H para a liga não revestida. Esse resultado foi atribuído à dupla funcionalidade do PMMA: (i) sua permeabilidade seletiva, com uma razão de permeabilidade H_2/O_2 de 42,9 a 35 °C [55], e (ii) seu efeito de dispersão durante o processo de revestimento por moagem, que promoveu a redução do tamanho de partícula, aumento da área superficial e elevada densidade de defeitos. Essas modificações facilitaram a dissociação e a difusão do hidrogênio, além de melhorarem a dessorção térmica ao reduzir a temperatura de dessorção em cerca de 100 °C.

Com relação à resistência à oxidação, Zadorozhnyy et al. [66] estudaram o comportamento do TiFe revestido com politetrafluoretileno (PTFE) por moagem. A incorporação de 10 %p. de PTFE preservou a cinética do hidrogênio apesar da redução na capacidade gravimétrica de hidrogênio. Além disso, durante os ciclos de absorção/dessorção, a camada de PTFE continuou a recobrir as partículas metálicas pulverizadas, conseqüentemente, o material apresentou resistência à oxidação mesmo após 24 h de exposição ao ar.

No caso do revestimento com partículas metálicas, o princípio de funcionamento é semelhante ao revestimento polimérico, ou seja, de utilizar o revestimento como uma barreira contra impurezas. A maioria dos estudos concentra-se em revestimentos de paládio (Pd) [67], [68], [69] devido à sua elevada atividade catalítica, alta permeabilidade ao hidrogênio e efeito de barreira contra impurezas, como o oxigênio [67]. No entanto, devido ao seu alto

custo e à baixa abundância [70], outros metais também têm sido utilizados, como níquel (Ni), cobre (Cu), ferro (Fe), entre outros.

Zaluski et al. [71] estudaram os efeitos da incorporação de Pd por moagem em diferentes ligas, como Mg_2Ni , $LaNi_5$ e $FeTi$. A adição de 1 %p. de Pd aumentou a taxa de hidrogenação, permitindo uma absorção mais rápida a temperaturas e pressões mais baixas (40 °C/15 bar), sem apresentar um tempo de incubação. Nesse caso, foi proposto que as partículas de Pd atuam como catalisadores, auxiliando na dissociação do H_2 e sua subsequente difusão para o interior do material, efeito conhecido como *hydrogen spillover*.

Adicionalmente, Suwarno et al. [72] propuseram múltiplos caminhos para a absorção de hidrogênio ao estudar ligas TiV revestidas com nanopartículas de Pd, Pd/Pt e Ni, conforme ilustrado na Figura 10A. No caminho 1, a dissociação e a difusão do H_2 ocorrem diretamente na superfície da liga. Nos caminhos 2 e 3, a dissociação do H_2 ocorre na superfície das nanopartículas, especialmente quando impurezas estão quimissorvidas na superfície da liga. A diferença está na etapa subsequente de difusão: no caminho 2, o hidrogênio difunde-se através do volume do material, enquanto no caminho 3 a difusão ocorre ao longo da interface liga/nanopartícula. Conseqüentemente, as nanopartículas podem atuar como caminhos alternativos para a difusão do hidrogênio através da camada de óxido superficial, como evidenciado pela redução do tempo de incubação para absorção de hidrogênio a 475 °C, conforme ilustrado na Figura 10B [55].

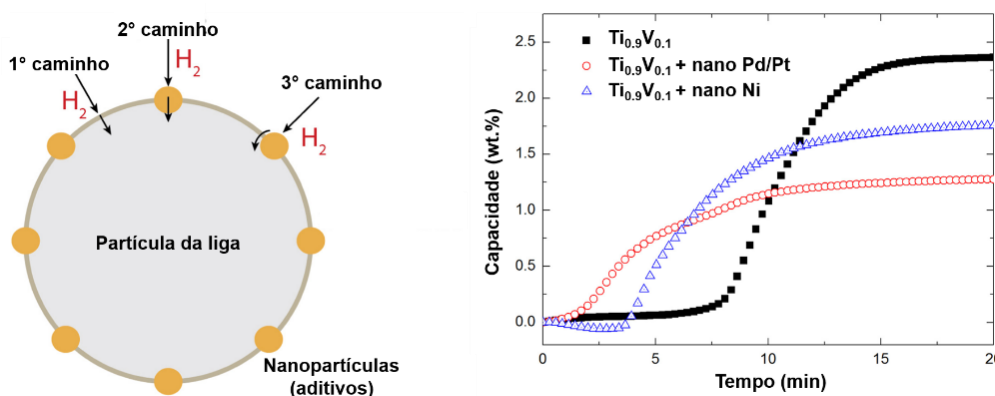


Figura 10: (a) representação esquemática dos caminhos de absorção de hidrogênio em ligas com deposição de nanopartículas e (b) curvas de cinética de absorção de hidrogênio de TiV não revestido e revestido com nanopartículas de Ni ou Pd/Pt a 475 °C [72].

O segundo mecanismo diz respeito à formação de um revestimento metálico que inibe a oxidação superficial. Heller et al. [68] estudaram os efeitos do recozimento do TiFe revestido com uma camada fina de Pd. Uma camada de Pd com espessura de 20 nm forneceu proteção contra oxidação até 200 °C em ar e O₂, enquanto uma camada de apenas 4 nm apresentou regiões oxidadas ao longo dos contornos de grão do Pd devido à difusão de Ti e Fe em direção à superfície. Esses resultados mostraram que a espessura do revestimento influencia fortemente a resistência à oxidação, prevenindo a formação de Fe₂O₃ e TiO₂ por exemplo. Além disso, a melhoria da cinética também pode ser atribuída à remoção parcial dos óxidos superficiais durante o próprio processo de deposição, e não apenas à inibição da formação de óxidos [69].

Apesar das melhorias observadas na cinética de absorção de hidrogênio, ciclabilidade e resistência à oxidação, algumas limitações ainda permanecem. Em alguns casos, o revestimento polimérico ou por partículas metálicas pode reduzir a capacidade gravimétrica de hidrogênio. Além disso, esse método de ativação depende de diversos fatores intrínsecos ao material do revestimento, além dos métodos de deposição, como seletividade do polímero (permeabilidade H₂/O₂), estabilidade térmica, seletividade do revestimento metálico, custo, abundância, dispersão, homogeneidade do revestimento, densidade de defeitos e espessura da camada [55], [69], [73].

3.5.5 Método de ativação por laser pulsado (PLA)

Dentre as diferentes abordagens de ativação, um método recentemente desenvolvido foi o da Ativação por Laser Pulsado (PLA). Esse método consiste na varredura da amostra por um laser pulsado, sendo uma alternativa mais rápida e fácil comparada aos outros métodos convencionais, como exemplificado pelo tempo de processamento de 3 minutos para a varredura do laser, em comparação com a ativação térmica, que pode demandar várias horas [15]. Além disso, esse método elimina etapas adicionais, como tratamentos mecânicos ou o uso de materiais como recobrimento ou aditivos, que podem encarecer um processo de produção.

3.5.5.1 Laser: Fundamentos

A sigla LASER representa, em inglês, a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. A principal vantagem do laser em relação a outras fontes é o fornecimento de luz coerente, monocromática e direcional, que é decorrente do processo de absorção, inversão de população e emissão estimulada, envolvidos na ação laser [74].

A luz, como radiação eletromagnética, apresenta um aspecto dual de onda e partícula, em que, nesse segundo caso, atua na forma de fóton (uma unidade quântica de luz). Assim, na escala atômica, um átomo contém elétrons orbitando seu núcleo em estados quantizados de energia. Quando a energia do fóton for suficiente para transferir um elétron do seu estado fundamental para um estado excitado de energia, ocorrerá absorção de luz, ilustrada na Figura 11A. Em seguida, o elétron tende a retornar ao seu estado fundamental emitindo calor ou, em alguns casos, emitindo um fóton sem qualquer estímulo externo, correspondendo à emissão espontânea, Figura 11B [75].

Entretanto, para se obter a amplificação da luz, é necessário ocorrer o fenômeno de emissão estimulada, em que um átomo excitado, ao interagir com um fóton de mesma energia da transição que ocorreria espontaneamente, retorna ao seu estado fundamental, emitindo um fóton sem absorver o fóton incidente, gerando assim a emissão de dois fótons idênticos (mesmo comprimento de onda e em fase), os quais vão seguir estimulando outros átomos excitados, como exemplificado na Figura 11C. Para que a emissão estimulada seja dominante, é necessário que o número de átomos no estado excitado seja superior ao número de átomos no estado fundamental, evitando que os fótons emitidos sejam absorvidos e atuem para estimular a emissão. Assim, a inversão de população precisa ser sustentada para que ocorra predominância da emissão estimulada e, conseqüentemente, resulte na ação laser [75].

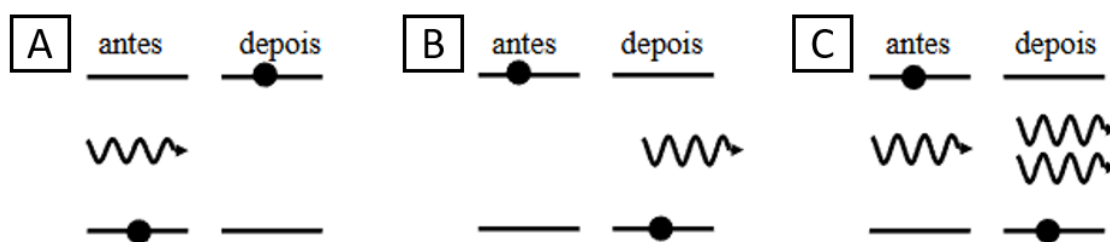


Figura 11: Esquema dos fenômenos de: (a) Absorção, (b) Emissão espontânea e (c) Emissão Estimulada [75].

Esse mecanismo é alcançado no dispositivo do laser por meio de três elementos básicos: o bombeio, o meio ativo e a cavidade. O bombeio corresponde a uma fonte de energia que estimula os elétrons de um meio ativo, ocorrendo a emissão espontânea. Os fótons liberados são então refletidos por uma das extremidades da cavidade do dispositivo, espelho altamente refletor, para interagir com os átomos excitados, gerando a emissão estimulada, uma vez que o meio ativo é escolhido para proporcionar a inversão de população. Em seguida, um feixe de luz característico do laser é liberado pela outra extremidade da cavidade, correspondendo a um espelho parcialmente refletor. O funcionamento e os principais componentes do laser estão representados na Figura 12 [75], [76].

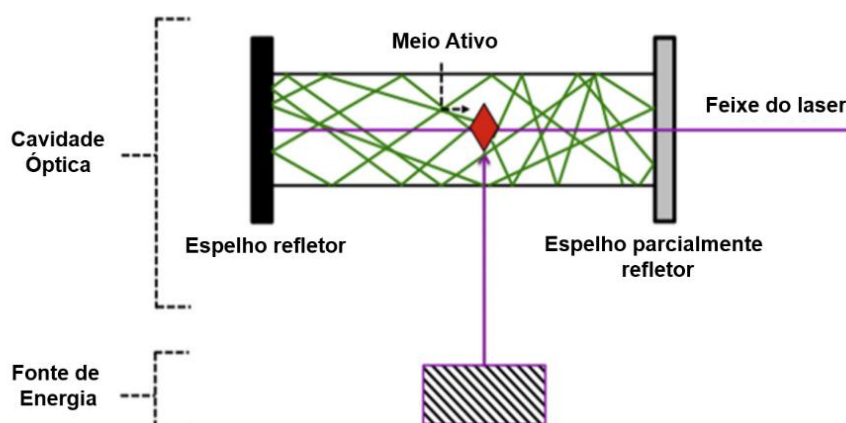


Figura 12: Esquema do Laser e seus principais componentes [76].

Os tipos de laser podem ser classificados de acordo com o meio ativo utilizado: sólido, semiconductor, líquido ou na forma de gás. No caso do método de ativação por laser pulsado, foi utilizado um dispositivo com meio ativo sólido

de Nd:YAG (Óxido de Ítrio e Alumínio dopado com Neodímio) com emissão característica no comprimento de onda de 1064 nm [15]. Além disso, o laser também pode ser classificado de acordo com o tipo de operação, contínua ou pulsada. No caso do laser pulsado, este pode ser advindo de dois métodos, chamado de travamento de modos (modelocking) ou por meio do método de Q-switch, que é comumente utilizado nos lasers de Nd com pulsos de nanossegundos. Nesse caso, um obturador inserido na cavidade do laser bloqueia a saída do feixe até atingir um nível de inversão de população, em seguida, com a abertura da cavidade, a energia acumulada sai na forma de pulsos curtos de alta intensidade energética [76].

3.5.5.2 Laser: Aplicações

Atualmente, o laser é utilizado em várias aplicações. No cotidiano, são utilizados em leitores de código de barras, fibras ópticas para comunicação, procedimentos de correção da retina e córnea ocular, quebra de cálculo renal, tratamento dental, dentre outras aplicações [74].

Enquanto no setor industrial, o laser é utilizado em diversos procedimentos de corte, perfuração, manufatura aditiva, soldagem e tratamentos superficiais de materiais sólidos nas indústrias automobilística, naval e aeroespacial [74]. Algumas dessas aplicações podem ser explicadas devido ao feixe de laser apresentar alta intensidade energética, logo sua absorção resulta em aquecimento, que pode levar à fusão do material, ablação, texturização, limpeza superficial, dentre outras consequências. De modo geral, essas modificações podem afetar a microestrutura e as propriedades do material, tais como rugosidade, dureza e resistência à corrosão [77], [78].

No caso da ativação da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, exposta ao ar por 30 dias e em seguida submetida ao método PLA, além da restauração da propriedade de armazenagem de hidrogênio, evidencia-se, por outros métodos de caracterização como MEV, Figura 13, e XPS, Figura 14, modificações superficiais que podem estar relacionadas com a restauração da capacidade de armazenagem de hidrogênio devido à ação laser [15].

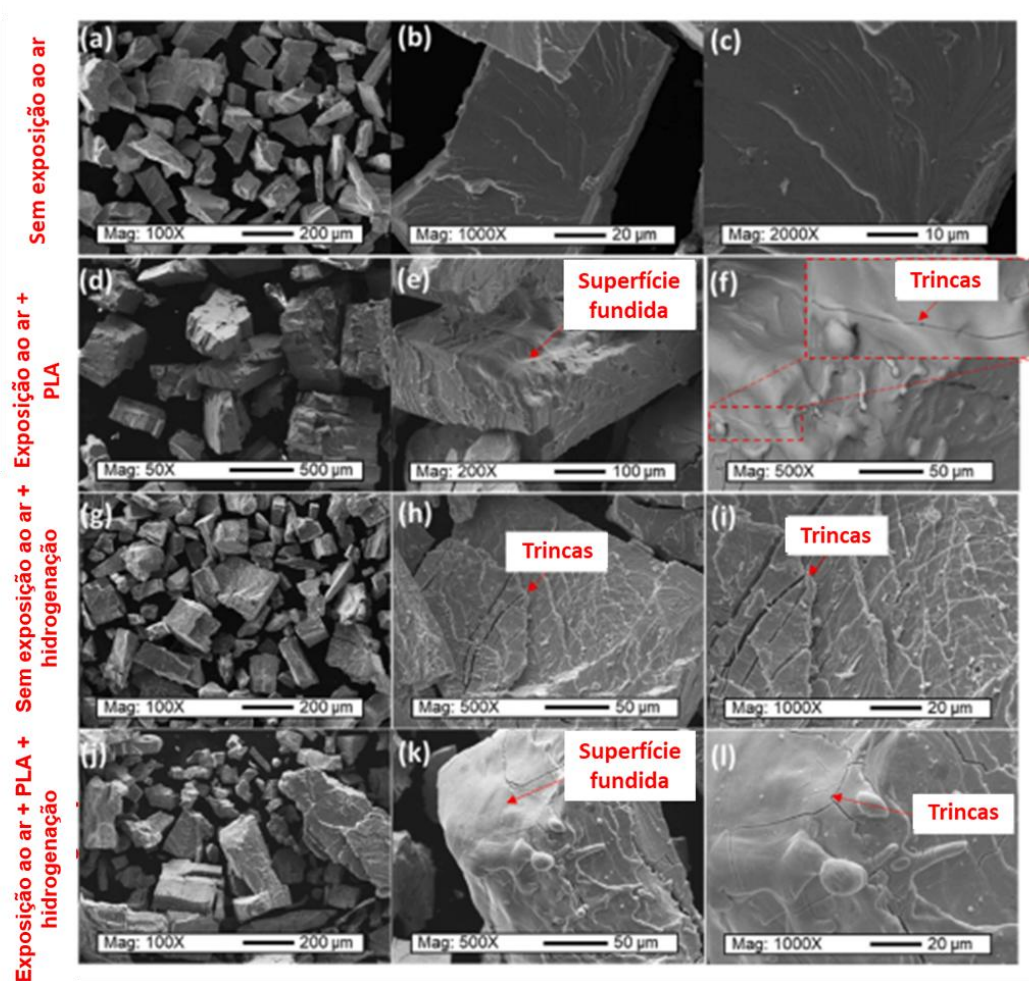


Figura 13: Micrografias de MEV-SE das amostras da liga do sistema TiVNbCr submetidas a diferentes condições [15].

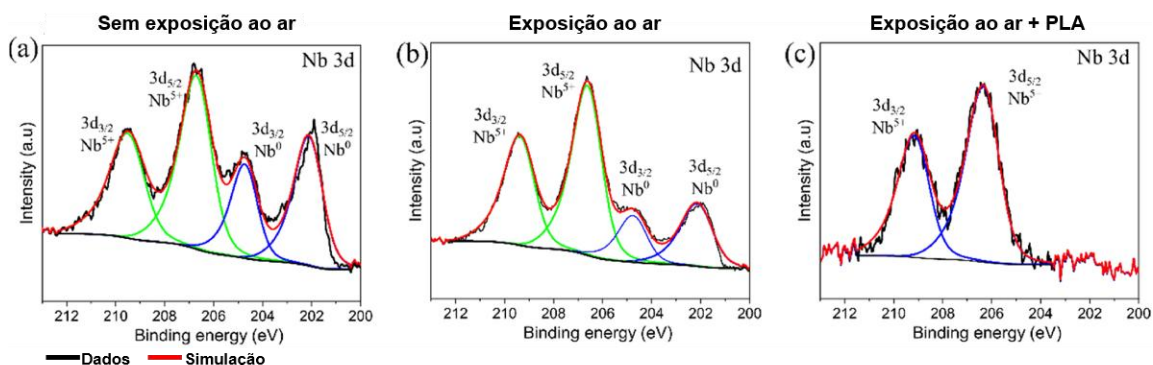


Figura 14: Espectros de XPS do Nb das amostras da liga do sistema TiVNbCr submetidas a diferentes condições [15].

A partir das micrografias (Fig.13), observou-se que o método PLA modificou a superfície das amostras, as quais adquiriram bordas arredondadas, advindas do processo de fusão e solidificação rápida, além de microtrincas, identificadas nas regiões refundidas (Fig. 13E-F), que podem ser benéficas para a ativação do material. Adicionalmente, por meio da caracterização superficial por XPS (Fig. 14), observou-se que, em vez de remover os óxidos superficiais e contaminantes, o tratamento por PLA aumentou a fração de óxidos de Ti, Nb, Cr e V sem apresentar nenhum sinal dos elementos em seus estados metálicos, diferentemente do observado nas amostras sem e com exposição ao ar [15].

Óxidos superficiais são conhecidos por atuar como barreiras à difusão do hidrogênio. No entanto, neste caso, apesar do aumento desses óxidos após o tratamento por PLA, a liga recuperou suas propriedades de absorção de hidrogênio, como ilustrado na Figura 1. O mecanismo de funcionamento desse método de ativação ainda não foi completamente entendido, porém diversas hipóteses têm sido propostas.

A hipótese principal envolve a formação de microtrincas, que podem expor novas superfícies e facilitar a difusão do hidrogênio da superfície para o interior do material. Esses defeitos geralmente são formados devido a tensões de tração associadas às altas taxas de resfriamento na região refundida [78] ou também à formação da fase hidreto, associada à expansão volumétrica. Contudo, Santosh et al. [79] também sugeriram que diferentes tipos de óxidos, como TiO_2 e $TiFeO_3$ em um sistema binário TiFe, devido aos seus diferentes coeficientes de expansão, podem induzir tensões internas que levam à formação de trincas, facilitando assim a difusão do hidrogênio. Dessa forma, ligas multicomponentes também podem apresentar comportamento semelhante, conforme sugerido por Zhang et al. [16], não apenas devido à presença de diferentes óxidos, mas também em função dos elementos da liga com diferentes tamanhos atômicos, que podem distorcer a rede cristalina da liga, gerando defeitos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho para estudar as mudanças físico-químicas causadas pela técnica de ativação por laser pulsado (PLA) foram separados em dois grupos.

O primeiro grupo corresponde aos metais Titânio, Vanádio, Nióbio e Cromo puros (pureza > 99,0 %), adquiridos comercialmente, que foram caracterizados na forma *bulk* (chapas metálicas) e, especificamente, o Ti e o Nb, também na forma de pós (-325 mesh, Alfa Aesar), devido à maior facilidade de formação de hidretos nesses materiais. O segundo grupo corresponde à liga TiVNbCr equiatômica, produzida a partir de metais puros (pureza > 99,7 %), adquiridos comercialmente, por fusão a arco elétrico em um forno Edmund Bühler GmbH, localizado no laboratório de hidrogênio em metais LH2M do DEMa/UFSCar, sob atmosfera inerte de argônio, conforme detalhado no item 4.2.1. Essa liga também foi caracterizada na forma *bulk* e, após sua cominuição manual, na forma de pós.

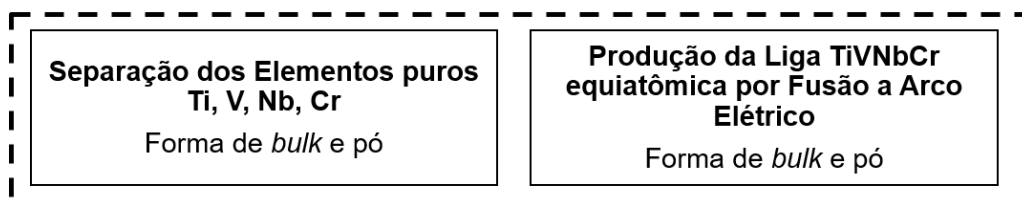
O manuseio e armazenamento dos dois grupos de amostras foram realizados dentro de uma *glove box* marca MBraum modelo LABmaster, equipamento que mantém uma atmosfera controlada de argônio e com concentrações de O₂ e H₂O abaixo de 0,5 ppm, também disponível no laboratório de hidrogênio em metais LH2M do DEMa/UFSCar.

4.2 Métodos

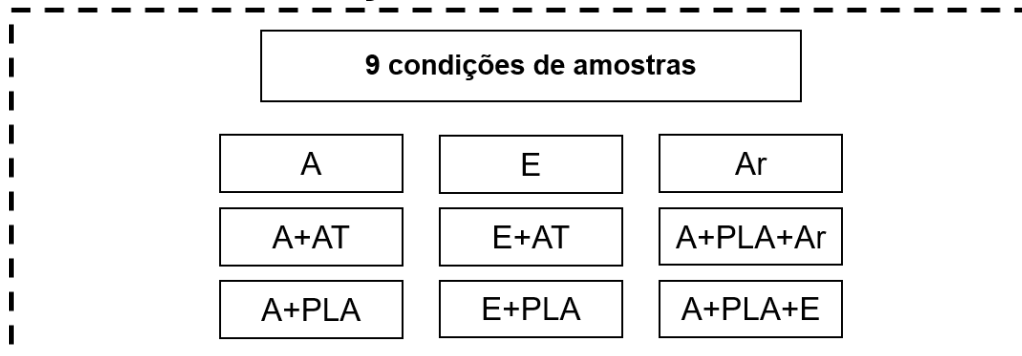
O fluxograma da Figura 15 apresenta uma visão geral da metodologia utilizada neste trabalho, iniciando com a produção da liga TiVNbCr equiatômica e separação dos metais puros em *bulk* (chapas metálicas) e pós para subsequente preparação das amostras em condições de estudo diferentes, detalhadas no item 4.2.2.4. A etapa final foi de caracterização das amostras, que inclui sua caracterização estrutural e superficial, além da caracterização das suas propriedades de armazenagem de hidrogênio. Os dados obtidos foram analisados de forma a correlacionar as diferenças estruturais e superficiais entre as amostras nas diferentes condições estudadas, visando a avanços no

conhecimento dos mecanismos da ativação por laser pulsado (PLA) de ligas para armazenagem de hidrogênio.

ETAPA 1 - MATERIAIS



ETAPA 2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS



ETAPA 3 - CARACTERIZAÇÃO

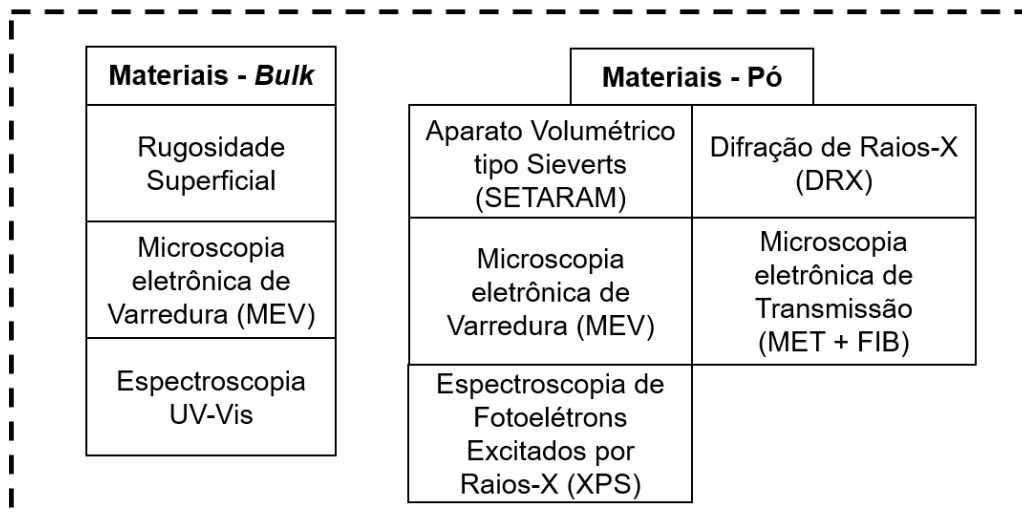


Figura 15: Fluxograma da metodologia do projeto de mestrado. As siglas das condições das amostras representam: “A” – como fundida (“*as-cast*”), “A + AT” – *as-cast* + ativação térmica, “A + PLA” – *as-cast* + ativação por laser pulsado, “E” – expostas à água, “E + AT” – expostas à água + ativação térmica, “E + PLA” – expostas à água + ativação por laser pulsado, “A + PLA + E” – *as-cast* + ativação por laser pulsado + expostas à água, “Ar” – expostas ao ar, “A + PLA + Ar” – *as-cast* + ativação por laser pulsado + expostas ao ar.

4.2.1 Produção da liga TiVNbCr equiatômica por fusão a arco elétrico

A produção e preparação da liga equiatômica TiVNbCr por forno a arco elétrico foi separada em três etapas.

A primeira etapa está relacionada com a preparação das matérias-primas, metais puros (pureza > 99,7 %) em formas variadas sendo lingotes cilíndricos, chapas metálicas e pedaços irregulares, as quais foram cortadas com uma serra e limadas (lima de aço) ao ar até atingirem a massa necessária para a formação da liga. Em seguida, para garantir maior pureza dos elementos, apenas o vanádio, adquirido oxidado, foi submetido a um tratamento de decapagem que consiste na imersão em uma solução de 5% de HCl em água deionizada com subsequente limpeza com álcool isopropílico. Além disso, antes do processo de fusão, todos os metais foram limpos em um equipamento de ultrassom com álcool isopropílico.

A segunda etapa está relacionada com o processo de fusão a arco elétrico. O forno Edmund Bühler GmbH, esquematizado na Figura 16, consiste em uma câmara sob atmosfera inerte de argônio, em que as matérias-primas são fundidas a partir da formação de um arco elétrico, produzido pela diferença de potencial (DDP) entre o eletrodo de Tungstênio (W) e o cadinho de Cobre (Cu), o qual contém um sistema de arrefecimento com água.

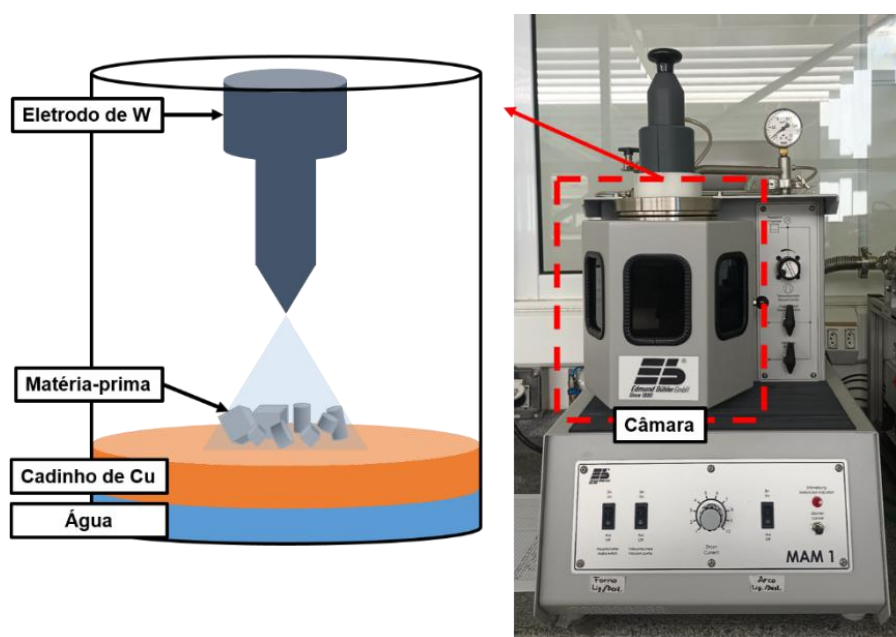


Figura 16: Esquema do forno a arco elétrico. Inclui fotografia do dispositivo no LH2M.

Antes de cada fusão, um *getter* de titânio foi fundido com o objetivo de diminuir ainda mais o teor de oxigênio na atmosfera do forno. Além disso, para obtenção de uma amostra de aproximadamente 10 g de composição química homogênea, o botão fundido foi invertido e submetido ao processo de fusão por seis vezes. Após a preparação da liga, ela foi transferida para uma *glove box* e transformada em pó, processo que consiste em fragmentar a amostra em duas etapas: a primeira etapa utilizando um pistilo e cuba de aço e a segunda etapa utilizando um pistilo e almofariz de ágata para refino das partículas.

4.2.2 Preparação das amostras em diferentes condições

Os dois grupos de materiais foram analisados em diferentes condições de estudo, como descrito no fluxograma (Fig. 15). Assim, para preparação das amostras, estas foram submetidas aos processos de exposição à água, exposição ao ar, ativação térmica, PLA e à combinação desses processos, consistindo no total em 9 condições diferentes, detalhadas no item 4.2.2.4.

4.2.2.1 Exposição à água e ao ar

O processo de exposição à água, representado pela sigla 'E', consiste em colocar as amostras dentro de um béquer contendo água deionizada durante 24h, em temperatura e pressão ambientes. Após o tempo determinado, essas amostras passam pelo processo de filtragem, limpeza com álcool isopropílico e secagem. Enquanto o processo de exposição ao ar, representado pela sigla 'Ar', consiste em deixar as amostras expostas ao ar por 30 dias em um frasco sem tampa em um ambiente com ar-condicionado para manter uma temperatura controlada.

4.2.2.2 Ativação térmica

O processo de ativação térmica, representado pela sigla 'AT', consiste em um tratamento térmico de aquecimento a 390 °C sob vácuo dinâmico por 2 h realizado em 300 mg dos materiais estudados. Em seguida, as amostras são

resfriadas sob vácuo até temperatura ambiente e caracterizadas por diferentes técnicas de caracterização.

O processo de ativação foi realizado em um aparato volumétrico do tipo Sieverts, marca SETARAM, modelo PCT-Pro, disponível no laboratório de hidrogênio em metais LH2M do DEMa/UFSCar. O equipamento, esquematizado na Figura 17, é composto de um sistema de alimentação de hidrogênio, sistema de exaustão e evacuação para controle da atmosfera dentro do porta-amostras, sistema de alimentação de hélio para calibração do volume, diversas válvulas e volumes, medidores de pressão e um sistema de aquecimento no qual o porta-amostras fica contido com termopares para controle térmico.

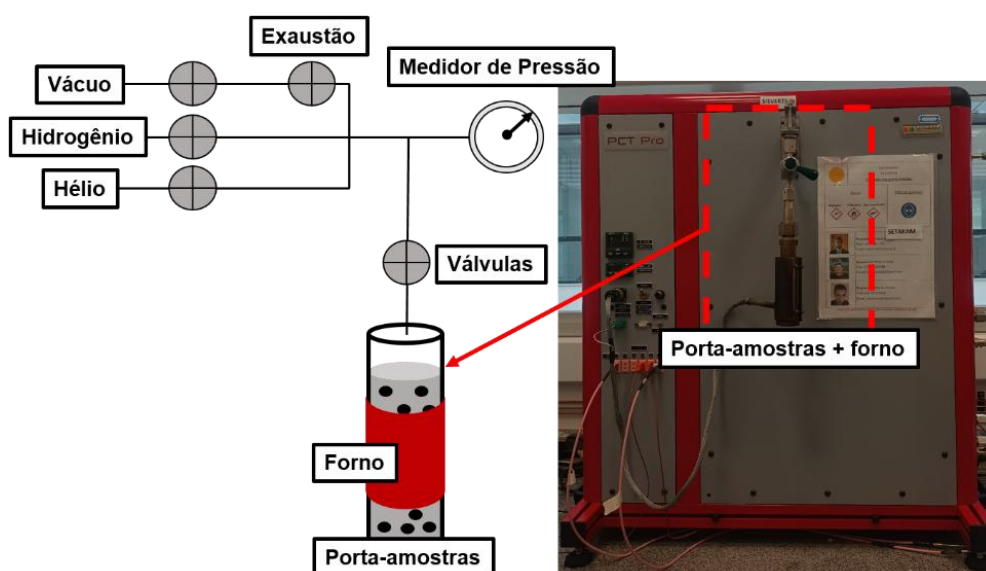


Figura 17: Esquema do dispositivo volumétrico do tipo Sieverts. Inclui a fotografia do dispositivo no LH2M.

4.2.2.3 Processo de Ativação por Laser Pulsado

O processo de ativação por laser pulsado (PLA) consistiu no escaneamento ao ar das amostras na forma *bulk* e das amostras na forma em pó, utilizando em torno de 300 mg de massa distribuída uniformemente em um porta-amostra aberto de alumina com uma área aproximada de 2 cm². A área das amostras foi escaneada pelo laser por quatro vezes com uma velocidade constante de 5 mm/s além disso antes de cada escaneamento as amostras na forma em pó eram misturadas para que o laser atingisse outras partículas e regiões. Neste processo foi utilizado um laser de Nd:YAG (do inglês Neodymium-

doped Yttrium Aluminum Garnet), disponível no Instituto de Física de São Carlos IFSC da USP, de pulsos de 10 ns, taxa de repetição de 10 Hz, e comprimento de onda em 1064 nm, operando com 0.8 W de potência média, sendo a área do feixe no foco de aproximadamente $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. O aparato experimental, esquematizado na Figura 18, conta com uma lente focal ($f = 10 \text{ cm}$) e estágios de translação x-y controlados por computador, que permitem deslocar a amostra em relação ao feixe focalizado.

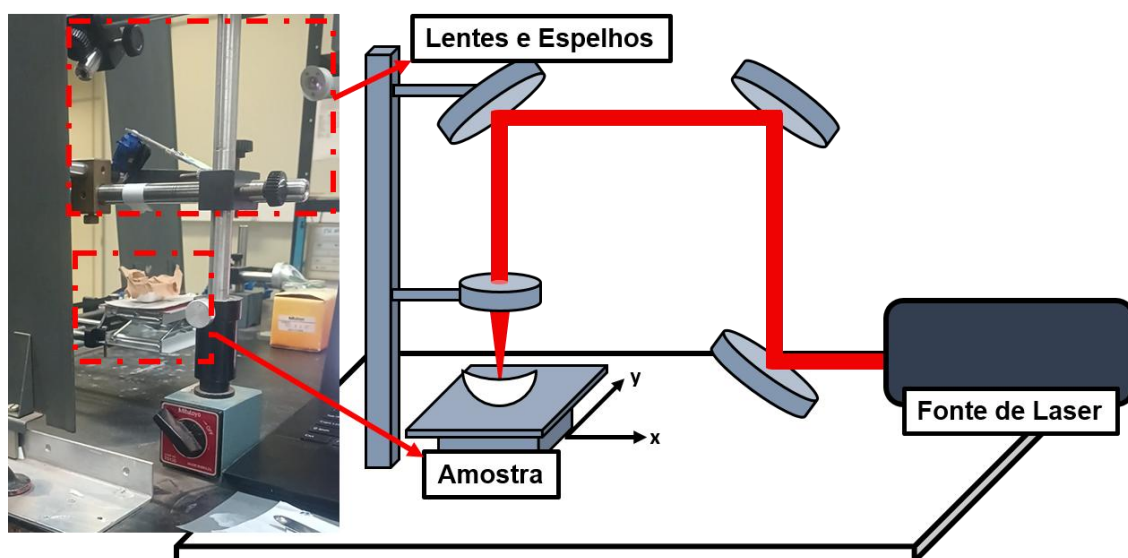


Figura 18: Esquema do aparato experimental do processo de PLA, que consiste em um laser de Nd:YAG (1064 nm, 10 ns e taxa de repetição de 10 Hz), focalizado na superfície da amostra, enquanto é deslocada em velocidade constante por estágios de translação em x-y. Inclui fotografia do dispositivo no IFSC/USP.

4.2.2.4 Condições das amostras analisadas

Os materiais, na forma *bulk* e na forma em pó, foram caracterizados em 9 condições diferentes, detalhadas a seguir. Além disso, para facilitar a compreensão das siglas utilizadas na designação das condições das amostras, os seus respectivos significados foram resumidos na Tabela 2.

1. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida representam o conjunto de amostras designado como: A.
2. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida submetidos a um procedimento de ativação térmica a 390 °C sob vácuo

dinâmico por 2 h representam o conjunto de amostras designado como: A + AT.

3. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida submetidos ao processo PLA representam o conjunto de amostras designado como: A + PLA.
4. Os metais puros e a liga TiVNbCr submetidos a um procedimento de exposição à água por um período de 24 horas representam o conjunto de amostras designado como: E.
5. Os metais puros e a liga TiVNbCr submetidos a um procedimento de exposição à água por um período de 24 horas e, em seguida, a um procedimento de ativação térmica a 390 °C sob vácuo dinâmico por 2 h representam o conjunto de amostras designado como: E + AT.
6. Os metais puros e a liga TiVNbCr submetidos a um procedimento de exposição à água por um período de 24 horas e, em seguida, ao processo PLA representam o conjunto de amostras designado como: E + PLA.
7. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida submetidos ao processo PLA e, em seguida, ao procedimento de exposição à água representam o conjunto de amostras designado como: A + PLA + E.
8. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida submetidos ao processo de exposição ao ar por 30 dias representam o conjunto de amostras designado como: A + Ar.
9. Os metais puros como recebidos e a liga TiVNbCr como fundida submetidos ao processo PLA e, em seguida, ao processo de exposição ao ar representam o conjunto de amostras designado como: A + PLA + Ar.

Tabela 2: Significados das siglas utilizadas na designação das condições das amostras.

| Nomenclatura | Processo/Condição |
|--------------|---|
| A | como recebida/como fundida (“ <i>as-cast</i> ”) e armazenada em uma <i>glove box</i> |
| E | Imersa em água por 24 h |
| Ar | Exposta ao ar por 30 dias |
| AT | Ativação térmica – 390 °C sob vácuo dinâmico por 2 h |
| PLA | Ativação por laser pulsado |
| H* | Cinética de absorção de hidrogênio à pressão inicial de 25 bar de H ₂ sob temperatura ambiente por 1 h |

*Sigla utilizada após caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio das amostras.

4.2.3 Caracterização das amostras em diferentes condições

4.2.3.1 Caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio

A avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio das amostras em diferentes condições, além da verificação dos métodos de ativação foram realizadas por meio de cinéticas de absorção de hidrogênio, processo representado pela sigla ‘H’, que consiste em submeter as amostras sólidas a uma atmosfera controlada de hidrogênio e, com a variação de pressão em função do tempo, determinar a quantidade de hidrogênio absorvida.

Esse ensaio foi realizado à temperatura ambiente, utilizando pressão inicial de 25 bar de hidrogênio por 1 h em um aparato volumétrico do tipo Sieverts, marca SETARAM, modelo PCT-Pro, disponível no laboratório de hidrogênio em metais LH2M do DEMa/UFSCar. Além disso, os hidretos formados nessa etapa foram caracterizados estruturalmente por meio das técnicas de DRX e MEV/EDS.

4.2.3.2 Caracterização estrutural e superficial das amostras

A identificação das fases presentes nas amostras, em cada condição analisada, foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), usando o difratômetro da marca Anton Paar modelo XRDynamic 500, com tubo de Mo (radiação $\text{MoK}\alpha - 0,7093 \text{ \AA}$), disponível nas instalações do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. Os dados foram coletados no modo Debye-Scherrer (transmissão) na faixa de 2θ entre 10 a 50° com passo $0,02^\circ$ e analisados pelo método de refinamento de Rietveld, utilizando o software GSAS-II. No caso das amostras de Ti, devido à indisponibilidade do difratômetro com tubo de Mo, foi utilizado o difratômetro da marca D8 Advance Eco Bruker com tubo de Cu (radiação $\text{CuK}\alpha - 1,5406 \text{ \AA}$) no modo Bragg-Brentano (Reflexão).

As superfícies das amostras, especificamente suas microestruturas, morfologias e composição química, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio XL30 Philips FEG, com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) também disponível nas instalações do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. A preparação metalográfica das amostras *bulk* consistiu no seu lixamento em uma politriz da marca Arotec e modelo Aropol 2V, seguindo a ordem de lixas d'água de granulometria 120 até 1200.

A rugosidade média (RA) das superfícies das amostras *bulk* foi determinada a partir de um rugosímetro digital da marca Mitutoyo e modelo SJ-201P. Nesse ensaio, mede-se o valor médio das amplitudes coletadas por uma ponta de diamante que percorre a superfície do material em um deslocamento de 0,8 mm. Para esse estudo, as superfícies das amostras foram padronizadas utilizando uma lixa d'água de granulometria 600 com a finalidade de estudar os efeitos na rugosidade causadas por diferentes condições de estudo.

Adicionalmente, para verificação das hipóteses relacionadas à presença de óxidos, as amostras nas diferentes condições foram caracterizadas através de três técnicas. Primeiro, pela técnica de espectroscopia UV-Vis para determinar o espectro de reflexão das amostras nas diversas condições,

utilizando o equipamento UV-Vis Shimadzu 1800, disponível no Instituto de Física de São Carlos IFSC da USP. Em seguida, empregou-se a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), utilizando o equipamento da marca Thermo Scientific modelo ESCALAB QXi com uma fonte de radiação de $AlK\alpha$, disponível nas instalações do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. Os espectros de alta resolução foram coletados utilizando uma energia de passagem (*pass energy*) de 200 eV com incrementos de 0,1 eV e analisados pelo software CasaXPS após calibração da energia de ligação pelo pico de C1s em 284,8 eV. Em ambas as técnicas, UV-Vis e XPS, as superfícies das amostras *bulk* foram padronizadas da mesma forma que na caracterização da rugosidade, ou seja, utilizando uma lixa d'água de granulometria 600.

Por último, amostras na forma de lamelas preparadas pela técnica de Feixe de Íons Focalizados (FIB), utilizando o microscópio da marca Thermo Scientific modelo Scios, no qual a superfície do material analisado foi protegida com um recobrimento de carbono seguido de platina, foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no microscópio da marca Thermo Scientific modelo Talos F200X com detectores de espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (EDS), também disponível nas instalações do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural da liga TiVNbCr equiatômica

A micrografia e o difratograma da liga TiVNbCr equiatômica na condição como fundida (A - “as-cast”), obtida por fusão a arco elétrico, estão ilustrados na Figura 19.

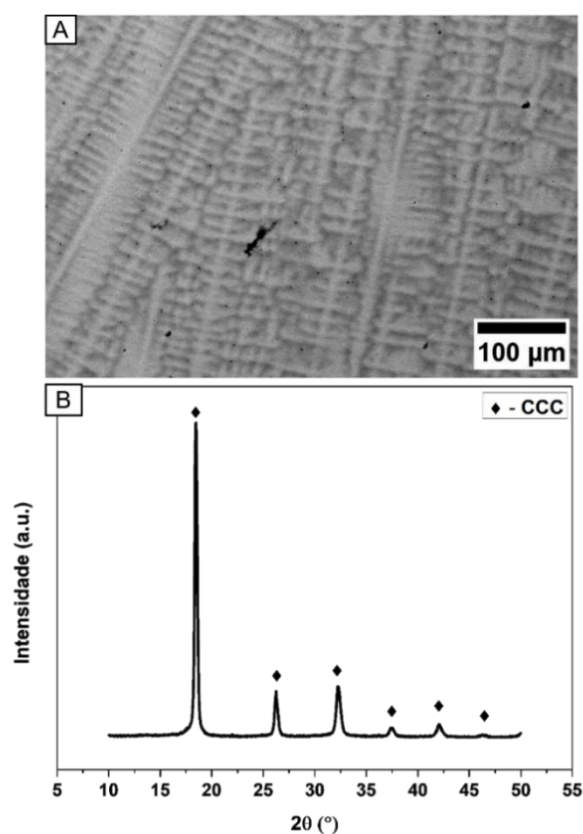


Figura 19: Caracterização estrutural da liga TiVNbCr equiatômica como fundida: (a) micrografia de MEV-BSE de sua microestrutura e (b) difratograma.

A liga TiVNbCr equiatômica como fundida apresentou uma microestrutura dendrítica (Fig. 19A) após 6 refusões no forno a arco elétrico, sendo uma microestrutura usual de ligas multicomponentes produzidas por esse processo devido ao resfriamento rápido gerado pelo cadinho de cobre contendo um sistema de resfriamento de água [27]. Além disso, a partir do difratograma (Fig. 19B) foi possível confirmar a presença da fase CCC com um parâmetro de rede de $a = 3,1295 \text{ \AA}$, de acordo com o refinamento de Rietveld. Essa fase CCC é a que permite a formação de hidretos, diferentemente da fase laves C15 [22], não observada no difratograma.

Em seguida, foi realizado um mapeamento elementar, ilustrado na Figura 20, e a medição da composição química em diferentes regiões da amostra, Tabela 3, por meio do EDS.

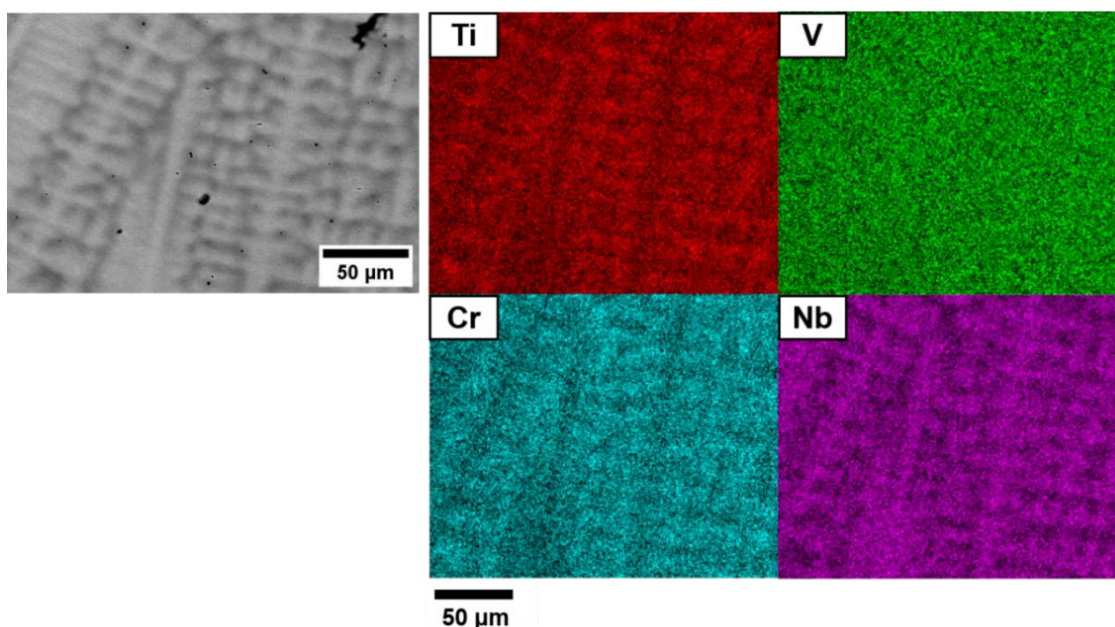


Figura 20: Micrografia de MEV-BSE e correspondente mapeamento elementar por EDS da liga TiVNbCr equiatômica como fundida.

Tabela 3: Composição química da liga TiVNbCr equiatômica como fundida.

| Composição geral (%at.) | Ti | V | Cr | Nb |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|
| TiVNbCr (nominal) | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| TiVNbCr (médio) | 26,0 ± 0,0 | 25,5 ± 0,1 | 25,1 ± 0,1 | 23,4 ± 0,1 |
| TiVNbCr (dendrítico) | 24,8 ± 0,5 | 26,1 ± 0,4 | 23,1 ± 1,2 | 25,9 ± 0,8 |
| TiVNbCr (interdendrítico) | 27,0 ± 0,4 | 25,0 ± 0,3 | 26,6 ± 1,4 | 21,4 ± 0,8 |

Através do mapeamento elementar (Fig. 20), constatou-se que a microestrutura dendrítica apresentou uma distribuição homogênea dos elementos com uma pequena microsegregação, com maior concentração de Ti e Cr na região interdendrítica e maior concentração de Nb na região dendrítica, similar ao observado em [26]. Essa diferença na concentração de elementos pode ser confirmada pelas composições químicas em diferentes regiões, obtidas a partir de 6 medidas em cada região, exemplificadas na Tabela 3. Além disso,

ressalta-se que a composição química média obtida foi considerada uma boa aproximação da composição almejada, sendo assim, essa liga foi utilizada na produção das amostras em diferentes condições.

5.2 Propriedades de Armazenagem de Hidrogênio

As propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga TiVNbCr equiatômica e dos metais puros, Ti e Nb, na forma em pó, em diferentes condições foram investigadas através de medidas de cinética de absorção de H₂ em temperatura ambiente, apresentadas nas Figuras 21 e 22. Além disso, ressalta-se que foram caracterizados apenas os metais puros Ti e Nb devido à maior facilidade de formação de hidretos nesses materiais.

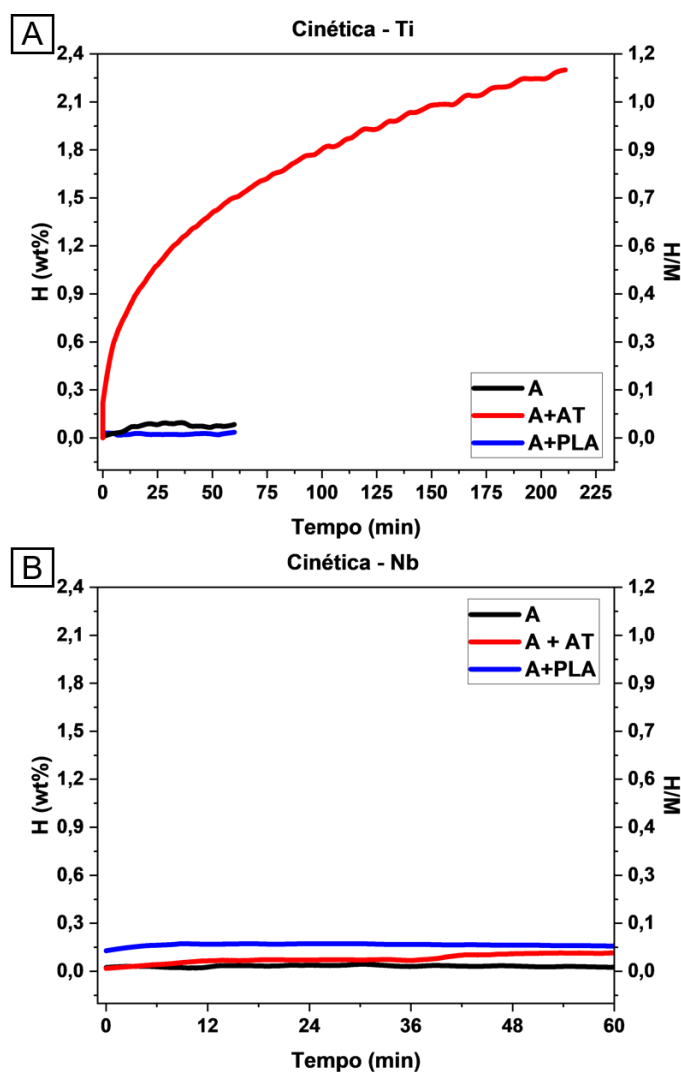


Figura 21: Curvas de cinética de absorção de H₂ a 25 bar e temperatura ambiente de amostras em diferentes condições: (a) de Titânio e (b) de Nióbio.

Através dos resultados de cinética de absorção de hidrogênio dos metais puros (Fig. 21), primeiramente, observa-se que as amostras de Titânio absorveram hidrogênio apenas após o procedimento de ativação térmica, que consiste no aquecimento da amostra a 390 °C sob vácuo dinâmico por 2 h, apresentando uma cinética lenta, atingindo ~1,1 H/M (~2,2 %p.), metade da sua capacidade máxima de absorção, após 3 h. Já as amostras de Nióbio, mesmo após os diferentes procedimentos de ativação, não absorveram hidrogênio. Em ambos os casos, a reação do hidrogênio com o Ti ou Nb usualmente é facilitada ao submeter as amostras a maiores temperaturas e/ou pressões, além de outros processos de ativação, como por moagem reativa sem uso de bolas (processo que se enquadra nos tratamentos mecânicos) e pelo método de aquecimento combinado com ciclagens de absorção/dessorção [80], [81], [82], [83]. Para a liga TiVNbCr equiatômica, diferentes respostas foram observadas, conforme ilustrado na Figura 22.

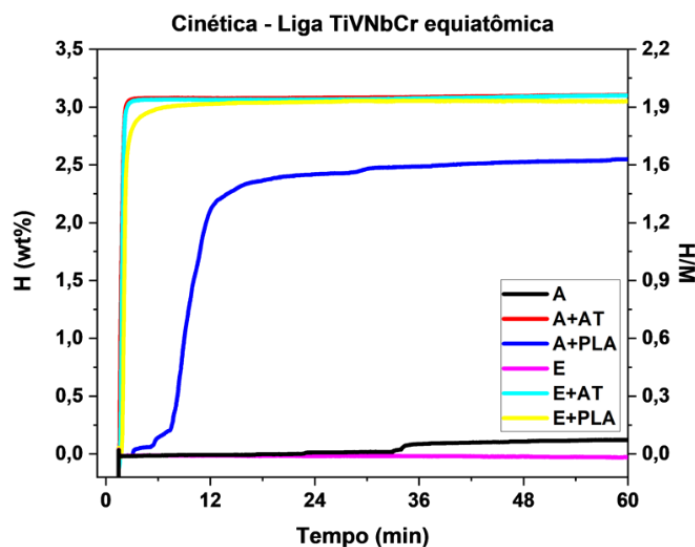


Figura 22: Curvas de cinética de absorção de H₂ a 25 bar e temperatura ambiente da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições.

A cinética de absorção de hidrogênio da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 22) como fundida (A) não absorve hidrogênio dentro de 1 h. Este resultado está de acordo com Nygard et al. [26], que mostraram que a liga equiatômica apresenta um tempo de incubação em torno de 6 h para então dar início à

absorção de hidrogênio. Esse mesmo comportamento ocorreu para a condição da amostra exposta à água (E), implicando que essa exposição está associada à degradação da performance de absorção de hidrogênio da amostra. Posteriormente, foi observado que, após a ativação térmica, ambas as amostras, A+AT e E+AT, apresentaram o mesmo comportamento de cinética rápida, atingindo aproximadamente sua capacidade máxima de absorção de ~2,0 H/M (~3,0 %p.) em torno de 1 minuto.

Por último, observa-se que o processo de ativação por PLA também restaurou totalmente a capacidade de armazenamento da liga após exposição em água (E+PLA). Enquanto que, no caso da amostra A+PLA, a ativação por PLA não permitiu a restauração completa da sua capacidade de armazenamento de hidrogênio, absorvendo em torno de ~1,65 H/M (~2,6 %p.) após 6 minutos de incubação. Nesse caso, o comportamento pode estar relacionado à ausência de interação do feixe de laser com todas as partículas, podendo haver partículas que não foram expostas a radiação, pois, durante o procedimento de PLA, as partículas de pó se movem quando o laser é varrido sobre a amostra. Essa movimentação de partículas foi mais acentuada nas amostras dos metais puros, Ti e Nb, provavelmente devido ao tamanho fino dos pós, o que pode ter afetado a PLA.

Assim, a partir da análise dos resultados, observou-se que a ativação térmica foi efetiva para a ativação do Ti e da liga TiVNbCr equiatômica, enquanto que a ativação por PLA foi efetiva apenas para a liga TiVNbCr equiatômica.

5.2.1 Caracterização estrutural e superficial das amostras em diferentes condições

As mudanças estruturais e superficiais foram primeiramente estudadas através dos difratogramas de raios-x dos metais puros, Ti e Nb, e da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições, ilustrados nas Figuras 23 e 24.

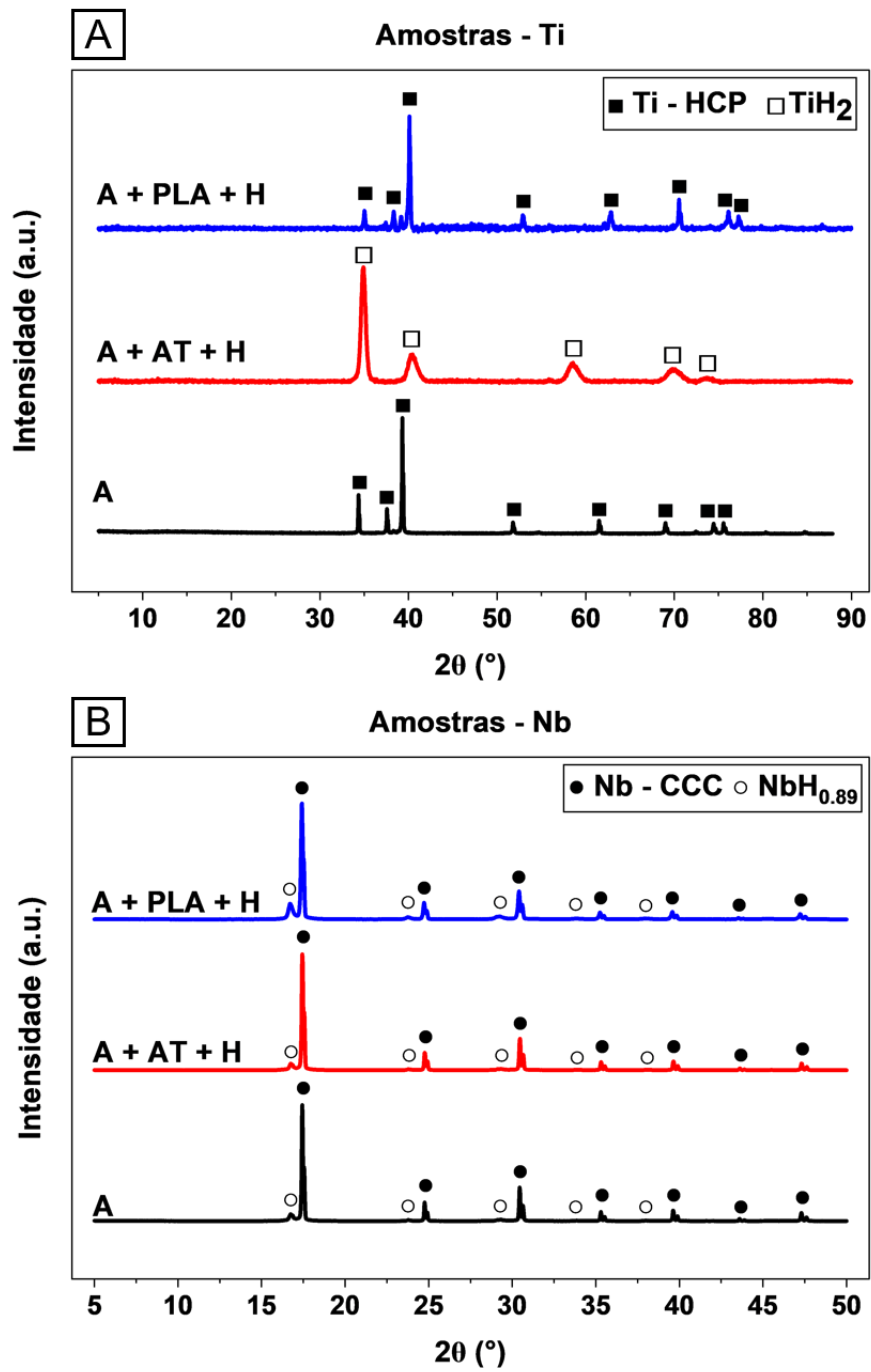


Figura 23: Difratomogramas dos metais puros em diferentes condições: (a) de Nióbio e (b) de Titânio.

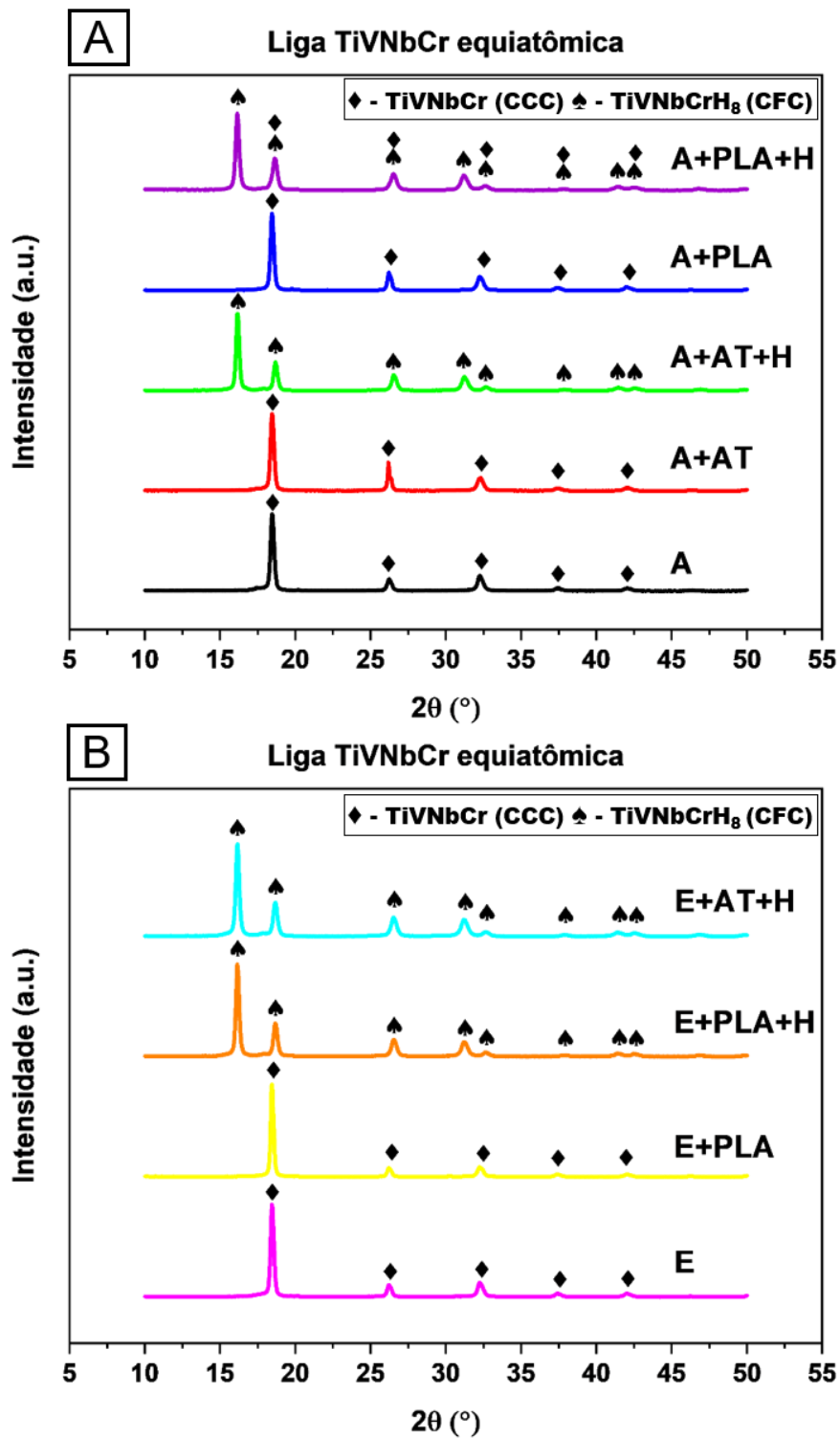


Figura 24: Difractogramas da liga TiVNbCr equiatômica: (a) como fundida (A) em diferentes condições e (b) exposta à água (E) em diferentes condições.

De acordo com os difratogramas (Fig. 23 e 24), observou-se que não houve mudanças na estrutura cristalina relacionadas com as condições de exposição à água, ativação térmica ou ativação por laser pulsado (PLA) nos materiais analisados. A única mudança de fase que ocorre é decorrente da formação do hidreto (condição H), ou seja, após a cinética de absorção de hidrogênio.

Assim, comprovou-se que, no caso do Titânio (Fig. 23A), houve a formação do hidreto TiH_2 após a ativação térmica, o qual apresenta um parâmetro de rede aproximado de $a = 4,4512 \text{ \AA}$. Esse difratograma indica uma transformação completa da amostra em hidreto. Entretanto, pelas curvas de cinética, essa amostra atingiu apenas metade da sua capacidade de armazenamento de hidrogênio, gerando uma inconsistência entre os resultados de cinética e os dados de difração de raios-X, já que não foi possível identificar os picos correspondentes ao Ti - HCP. Desta forma, embora seja comprovado que a ativação térmica é capaz de promover a hidrogenação do titânio, o experimento de cinética de absorção deve ser repetido visando reavaliar o teor de hidrogênio absorvido pela amostra.

No caso do Nióbio (Fig. 23B), em todas as condições foi identificado, além do Nb - CCC, o hidreto ortorrômbico $NbH_{0.89}$, mesmo para a amostra na condição inicial A. Assim, a identificação do $NbH_{0.89}$ pode estar relacionado com uma contaminação da matéria-prima disponível originalmente e não com uma possível hidrogenação das amostras após os procedimentos de ativação. Esse resultado é condizente com os resultados de cinética obtidos anteriormente, nos quais o método PLA não permitiu a absorção de hidrogênio pelas amostras dos metais puros, Ti e Nb, na condição A+PLA.

Por fim, no caso dos difratogramas da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 24), comprovou-se a formação do hidreto CFC após os procedimentos de ativação térmica e de PLA. A partir do refinamento de Rietveld, foram apenas identificadas a fase CCC, que apresenta um parâmetro de rede de $a = 3,1309 \text{ \AA}$, e a fase CFC, relacionada com a formação do hidreto, a qual apresenta um parâmetro de rede de $a = 4,3761 \text{ \AA}$. Especificamente, no caso da liga na condição A+PLA+H,

foram identificadas as duas fases, já que não houve transformação total da amostra no hidreto CFC.

Em seguida, micrografias de MEV-SE, ilustradas nas Figuras 25 e 26, foram obtidas para maior entendimento das mudanças superficiais causadas pelas diferentes condições estudadas.

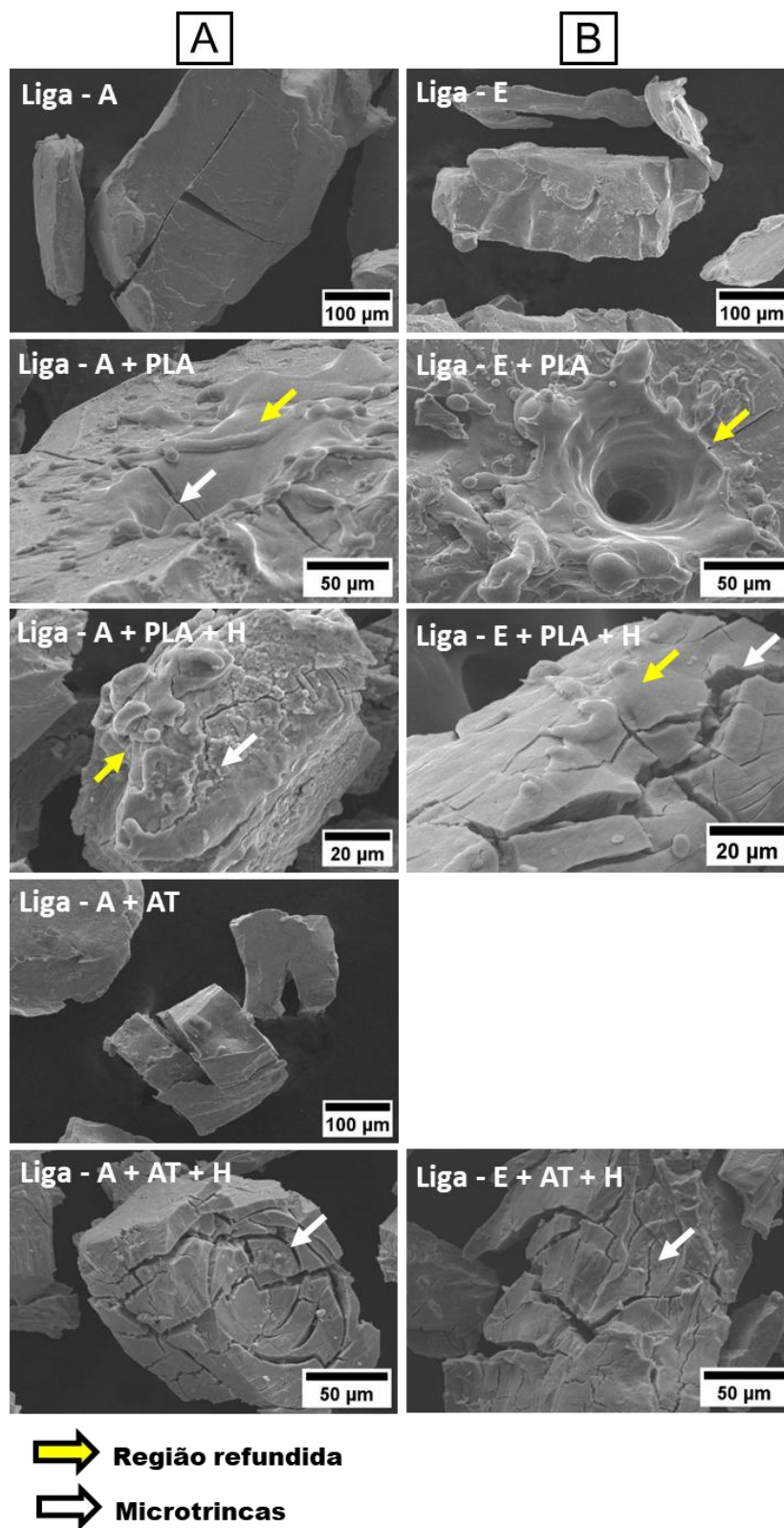


Figura 25: Micrografias de MEV-SE da liga TiVNbCr equiatômica: (a) como fundida (A) e (b) exposta à água (E) em diferentes condições.

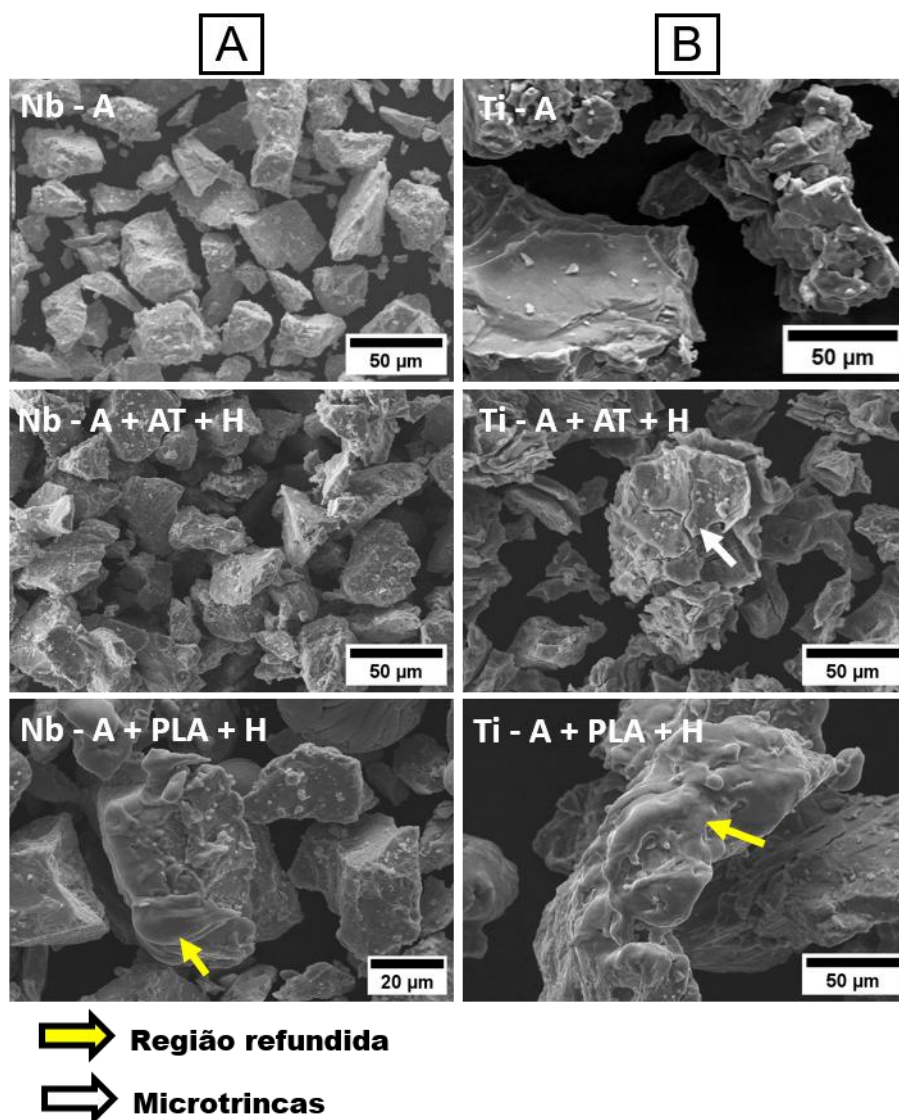


Figura 26: Micrografias de MEV-SE dos metais puros: (a) nióbio e (b) titânio em diferentes condições.

Através das micrografias da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições (Fig. 25A-B), primeiramente observa-se que há uma distribuição larga de tamanho de partículas, já que sua fragmentação foi feita de modo manual e sem peneiramento. Além disso, as partículas apresentam morfologias irregulares, sendo uma delas superfícies planas ‘panquecas’ devido à deformação do material. Esse comportamento, mais dúctil que outros do sistema TiVNbCr, como $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, é provavelmente devido à diferente composição

química e a ausência da fase de Laves C15 de maior fragilidade na microestrutura [9], [22].

Adicionalmente, percebem-se características semelhantes entre as micrografias dos metais puros (Fig. 26A-B) e da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 25A-B), sendo detalhadas em seguida. Nas amostras hidrogenadas (condição H), observa-se a formação de defeitos como trincas, exemplificadas pelas setas em branco, devido à expansão volumétrica causada pela mudança de estrutura cristalina que, no caso da liga TiVNbCr equiatômica, ocorre da estrutura cristalina CCC para CFC. Dentre essas amostras, as apenas ativadas termicamente não apresentaram mudanças superficiais, apesar do processo auxiliar na absorção de H₂ como observado nas curvas de cinéticas de absorção de H₂ da amostra de Titânio (Fig. 21A) e da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 22).

Em contrapartida, as amostras ativadas por PLA tiveram suas superfícies modificadas, sendo fundidas e solidificadas rapidamente, resultando num aspecto de material refundido com gotículas, exemplificado pelas setas de coloração amarela. Além disso, esse processo de PLA pode gerar buracos (Fig. 25 - condição E+PLA) com a superfície ao redor apresentando uma aparência refundida, provavelmente devido à característica de incidência do laser de forma pulsada e não contínua. Por último, observa-se uma diferença no grau de refusão entre os materiais testados, sendo maior no caso da Liga TiVNbCr equiatômica e do Titânio comparado às amostras de Nióbio, provavelmente devido à maior temperatura de fusão deste último.

Adicionalmente, as mudanças superficiais também foram caracterizadas através da rugosidade superficial em amostras volumosas (*bulk*) em três condições distintas, a saber A, E e A+PLA, sendo as imagens das superfícies das amostras e os valores de rugosidade ilustrados respectivamente na Figura 27 e Tabela 4.

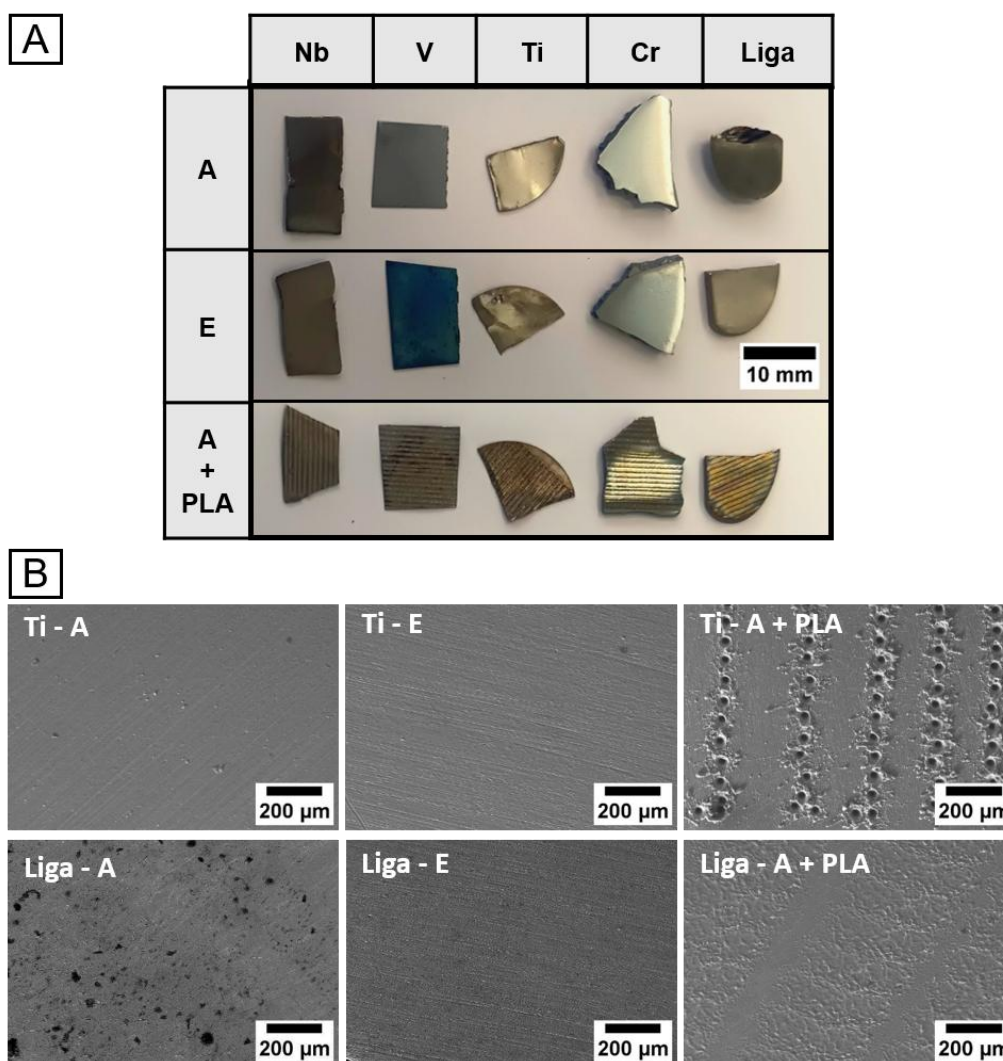


Figura 27: (a) Imagens das amostras *bulk* da liga TiVNbCr equiatômica e seus metais puros em diferentes condições e (b) micrografias de MEV-SE das amostras *bulk* de Ti e da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições.

Tabela 4: Rugosidade média (RA) das amostras *bulk* da liga TiVNbCr equiatômica e dos metais puros em diferentes condições.

| Rugosidade – RA (μm) | A | E | A+PLA |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Liga | $0,23 \pm 0,02$ | $0,29 \pm 0,02$ | $0,65 \pm 0,02$ |
| Ti | $0,25 \pm 0,02$ | $0,29 \pm 0,02$ | $0,36 \pm 0,02$ |
| V | $0,28 \pm 0,02$ | $0,35 \pm 0,02$ | $0,40 \pm 0,02$ |
| Nb | $0,38 \pm 0,02$ | $0,34 \pm 0,02$ | $0,47 \pm 0,02$ |
| Cr | $0,27 \pm 0,02$ | $0,33 \pm 0,02$ | $0,34 \pm 0,02$ |

Os resultados de rugosidade, Tabela 4, demonstram o mesmo comportamento para cada elemento/liga: $RA_A \leq RA_E < RA_{A+PLA}$. A rugosidade do laser é maior, provavelmente devido à superfície fundida e solidificada, além da formação de buracos, sendo visualmente perceptível o caminho do laser (Fig. 27 - condição A+PLA). Essa maior rugosidade pode estar relacionada com um aumento da área superficial do material, o que poderia aumentar a quantidade de sítios ativos para adsorção de hidrogênio.

Em seguida, têm-se as amostras expostas à água (E), as quais têm rugosidade maior, porém, muito próxima das amostras como recebidas/fundida (A), levando em consideração a sensibilidade do equipamento de $\pm 0.02 \mu\text{m}$. Assim, nessas duas condições, além da rugosidade advinda do lixamento, comum para ambas as amostras, o aumento da rugosidade provavelmente pode ser relacionado ao aumento na quantidade de óxidos superficiais, detalhado na seção 5.2.2. Além disso, suas micrografias (Fig. 27 – condição A e E) não apresentaram diferenças visuais, contendo apenas riscos na direção do lixamento. A única diferença percebida foi no caso do Vanádio, que apresentou mudança na coloração devido à sua oxidação quando exposto à água.

5.2.2 Caracterização de óxidos superficiais

Após caracterização estrutural e superficial das amostras em diferentes condições, foram utilizadas outras técnicas de caracterização para avaliação de hipóteses de mecanismos de ativação associados à presença de óxidos. Nesse contexto, amostras da liga TiVNbCr equiatômica e dos metais puros, na forma *bulk*, em três condições distintas, a saber A, E e A+PLA, foram caracterizadas de forma qualitativa através da espectroscopia UV-Vis, técnica que permitiu a obtenção de espectros de refletância, apresentados nas Figuras 28 e 29.

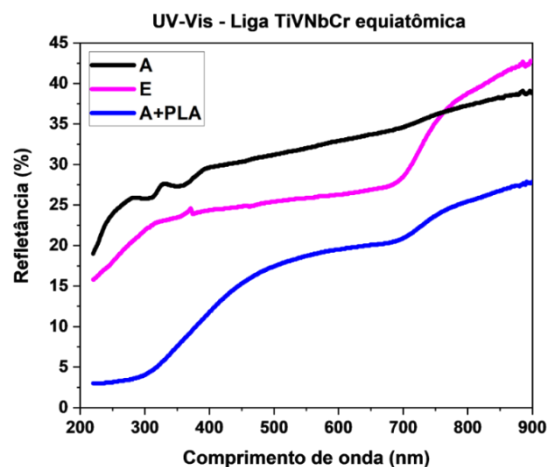


Figura 28: Medidas de Refletância por UV-Vis de amostras na forma *bulk* da liga TiVNbCr equiatômica em três condições.

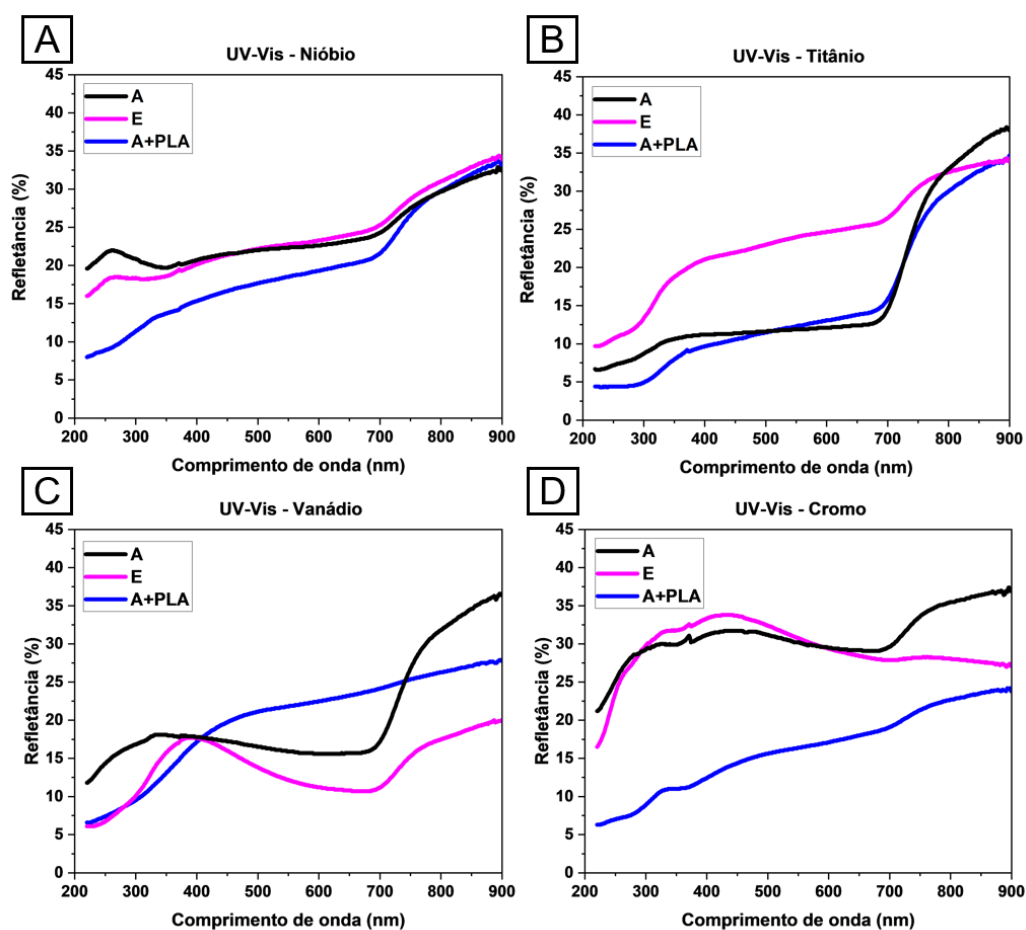


Figura 29: Medidas de Refletância por UV-Vis de amostras na forma *bulk*, em três condições, dos metais puros: (a) Nióbio, (b) Titânio, (c) Vanádio e (d) Cromo.

A partir das curvas das medidas de refletância da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições (Fig. 28), observa-se uma diminuição gradual da refletância de acordo com a diminuição do comprimento de onda decorrente do processo de absorção dos metais na região do UV. A exposição à água (Fig. 28) causa uma diminuição acentuada centrada em 700 nm. Na amostra A+PLA, além dessa diminuição em 700 nm, há também uma redução pronunciada em 300 nm, resultando em menores valores de refletância para essa região espectral.

A fim de esclarecer as mudanças causadas tanto pela exposição à água quanto pelo processo de PLA, os espectros de reflexão dos metais puros, nessas diferentes condições, também foram analisados (Fig. 29), sendo possível observar comportamentos distintos para cada elemento. O Nb é o único elemento puro que não apresenta grandes alterações na refletância quando exposto à água ou ao PLA. Para o Ti, não há mudança qualitativa no espectro, embora um aumento na refletância seja observado para amostra exposta à água. As maiores alterações ocorrem para o V e Cr. Para o V, a refletância na região de 700 nm é reduzida quando exposta à água e elevada após a irradiação a laser. Já o Cr, a região de 700 nm praticamente não é alterada para exposição à água, enquanto é reduzida para exposição ao laser.

A literatura é escassa no que diz respeito às propriedades ópticas dos metais investigados neste trabalho. A formação de óxidos pela irradiação do laser, poderia ocasionar transições eletrônicas no espectro UV-Vis, porém a banda observada em 700 nm, não foi identificada e não está relacionada com os possíveis óxidos dos metais constituintes da liga. Por exemplo, para íons V^{5+} a transferência de cargas de $O \rightarrow V$, resulta em bandas em 280 e 340nm, 410nm e 440 nm para as coordenações tetraedral, piramidal quadrada e octaedral distorcida, respectivamente. Já o Ti^{4+} tem transições em 218 e 325 nm [84]. Assim, por meio dos espectros obtidos, não foi possível identificar a presença de óxidos específicos na superfície dos materiais analisados em diferentes condições. Conseqüentemente, foi necessário a utilização de técnicas complementares para um melhor entendimento da presença de óxidos superficiais.

Nesse caso, amostras da liga TiVNbCr equiatômica na forma de pós, nas condições A, E, A+PLA, e E+PLA, foram caracterizadas por XPS, técnica que permite a obtenção dos espectros de alta resolução dos metais constituintes da liga, apresentados na Figura 30. Além disso, a quantificação das componentes de cada espectro das amostras em diferentes condições está ilustrada na Tabela 5.

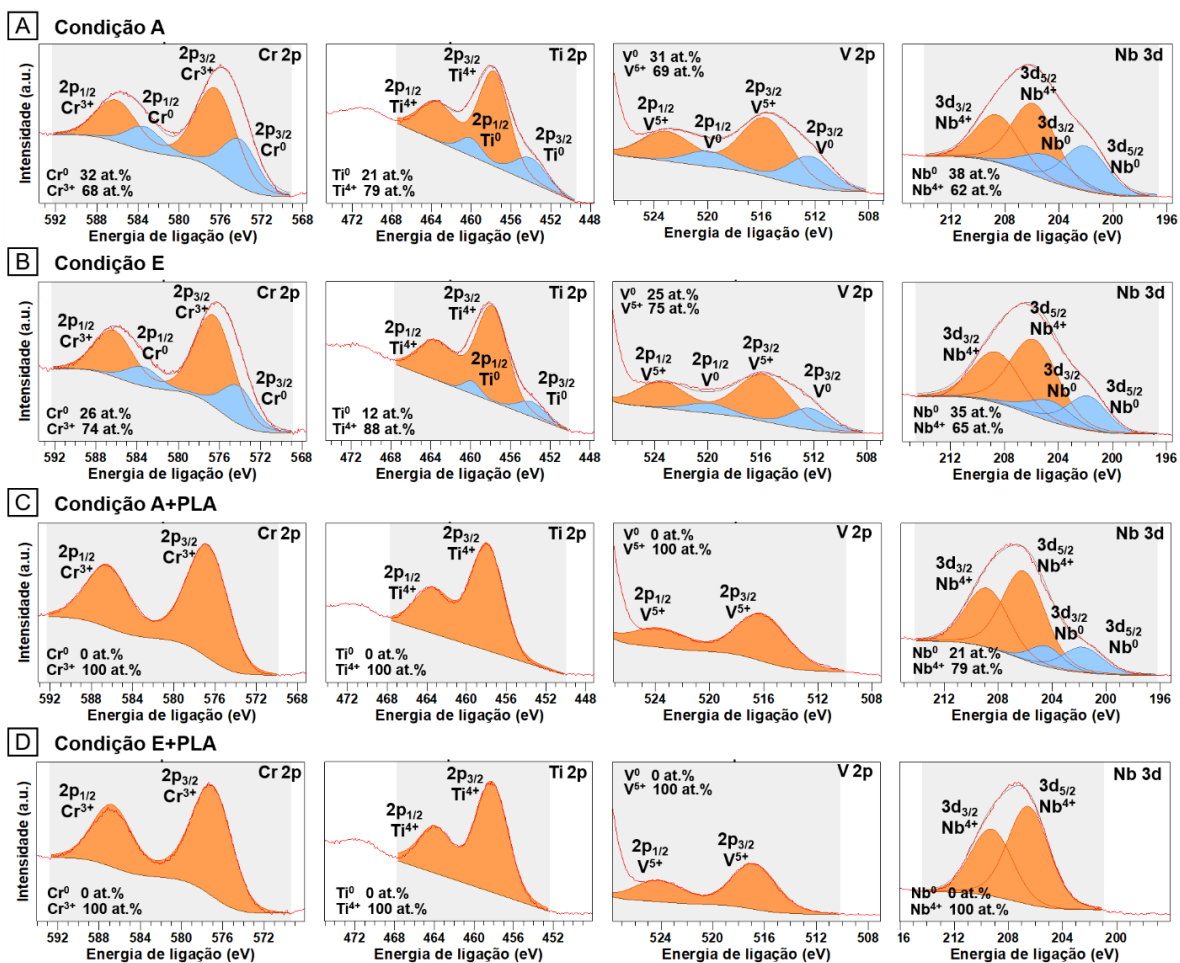


Figura 30: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb referentes às amostras, na forma em pó, da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A, (b) E, (c) A+PLA e (d) E+PLA.

Tabela 5: Quantificação das componente dos espectros de XPS de alta resolução das amostras, na forma em pó, da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições

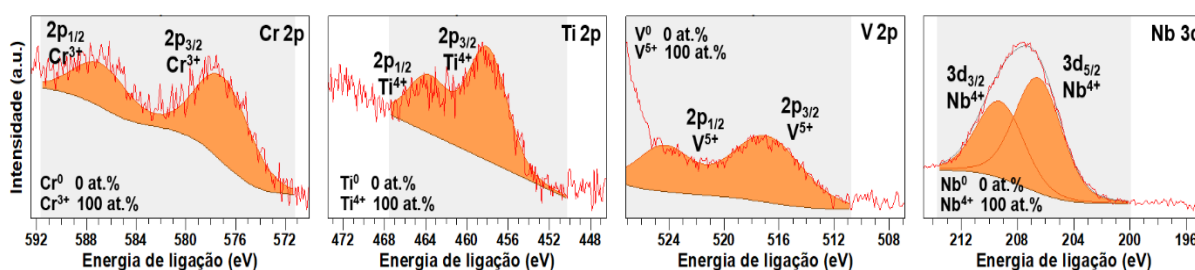
| Quantificação (%at.) | Cr ⁰ | Cr ³⁺ | Ti ⁰ | Ti ⁴⁺ | V ⁰ | V ⁵⁺ | Nb ⁰ | Nb ⁴⁺ |
|----------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| A | 32 | 68 | 21 | 79 | 31 | 69 | 38 | 62 |
| E | 26 | 74 | 12 | 88 | 25 | 75 | 35 | 65 |
| A+PLA | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 21 | 79 |
| E+PLA | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |

A partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições A (Fig. 30A) e E (Fig. 30B) combinado com a quantificação das suas componentes (Tabela 5), observa-se primeiramente que ambas as superfícies são compostas pelas mesmas componentes de metais em seu estado metálico, Cr⁰, Ti⁰, V⁰ e Nb⁰, e dos metais em seus estados oxidados, Cr³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺ e Nb⁴⁺, sendo respectivamente associados aos óxidos Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₅ e NbO₂. Sendo a principal distinção entre as amostras A e E, o aumento na proporção de óxidos após exposição à água em todos os espectros. Exemplificando, no caso do Ti⁴⁺, tem-se um aumento de 79 %at. para 88 %at. Assim, comprova-se que o processo de exposição à água promove a oxidação da liga, resultando no aumento de óxidos superficiais.

Em seguida, a partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições A+PLA (Fig. 30C) e E+PLA (Fig. 30D) combinado com a quantificação das suas componentes (Tabela 5), observa-se que, após o tratamento com o método PLA, a maioria das componentes são referentes aos óxidos metálicos, Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₅ e NbO₂, com exceção do espectro de Níobio (Nb 3d) na condição A+PLA, que ainda manteve 21 %at. de Nb⁰, sendo esse residual associado com a irradiação parcial da amostra e conseqüentemente com a restauração parcial da capacidade de armazenagem de hidrogênio da liga nessa condição. Esses resultados indicam que o processo de PLA pode promover a completa oxidação da superfície, como observado por Silva et al. [15].

Adicionalmente, visando complementar os resultados anteriores, amostras da liga TiVNbCr equiatômica e dos seus metais puros, na forma *bulk*, foram caracterizadas na condição exposta à água seguida do processo de PLA (E+PLA), condição que apresentou o melhor desempenho de absorção de hidrogênio após ativação por PLA, através de espectros de XPS de alta resolução, ilustrados na Figura 31. Ressalta-se que a escolha de realizar o XPS dos metais puros na forma *bulk* deve-se ao maior controle de incidência do laser na superfície das amostras, quando comparada com a movimentação das partículas observada em amostras constituídas na forma em pó.

A Liga TiVNbCr equiatômica – condição E+PLA



B Elementos puros – condição E+PLA

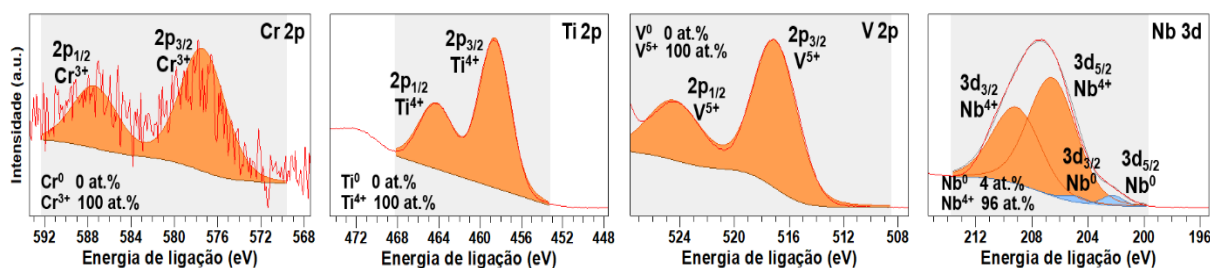


Figura 31: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb referentes às amostras *bulk* na condição E+PLA: (a) da liga TiVNbCr equiatômica e (b) dos metais puros Cr, Ti, V e Nb.

A partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras da liga TiVNbCr equiatômica e dos metais puros, na forma *bulk*, na condição E+PLA (Fig. 31), observa-se que ambas as amostras apresentam completa oxidação da superfície, com exceção do Nióbio puro, que ainda apresentou cerca de 4 at.% de Nb⁰. Além disso, verifica-se que os óxidos presentes nos metais puros Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₅ e NbO₂ são os mesmos presentes na superfície da liga TiVNbCr equiatômica, tanto na forma *bulk* (Fig. 31A) quanto em pó (Fig. 30D).

Esses resultados indicam que o método PLA promove modificações superficiais semelhantes na liga TiVNbCr equiatômica e nos metais puros. O diferencial entre ambas as amostras estaria relacionado com a coexistência dos diferentes óxidos na superfície da liga, sendo uma possível explicação do porquê o método de ativação por PLA foi eficaz apenas na liga TiVNbCr equiatômica. Nesse caso, um possível mecanismo de funcionamento do método PLA poderia estar associado à presença dos óxidos que, devido a diferentes coeficientes de expansão térmica, poderiam induzir a formação de trincas na camada de óxidos formada, as quais poderiam atuar como caminhos para a difusão do hidrogênio, auxiliando nas reações de absorção, como proposto por Silva et al. [15] e Santosh et al. [79].

Por fim, amostras da liga TiVNbCr equiatômica em três condições distintas, A, E e E+PLA foram preparadas por FIB para a caracterização estrutural por MET e EDS das regiões superficiais, além da obtenção de curvas de fração atômica em função da distância da superfície (*line scan*), como ilustrado na Figura 32.

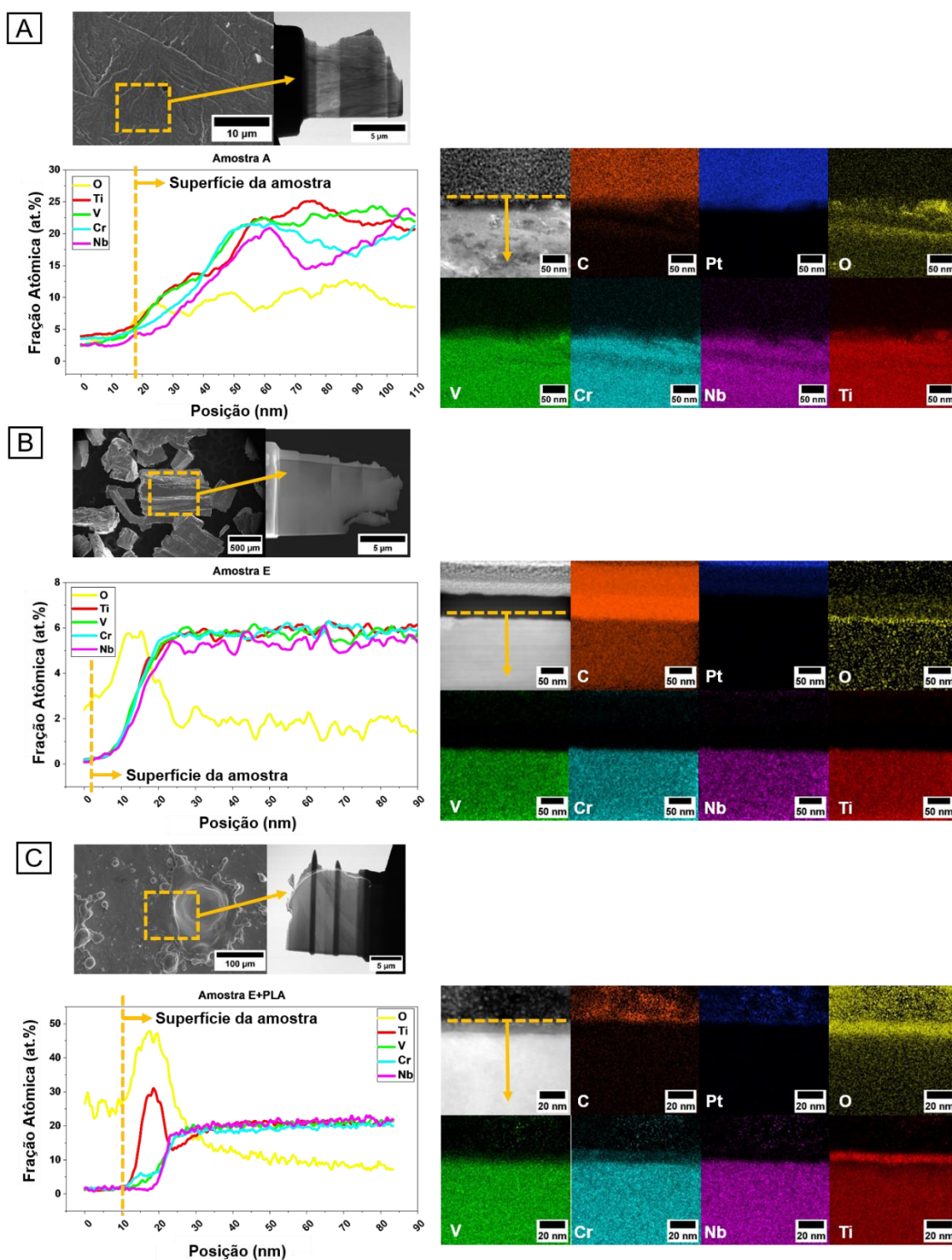


Figura 32: Micrografias de MEV-SE, mapeamento elemental por EDS e curvas de fração atômica em função da distância da superfície (seta amarela) de amostras de FIB da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A, (b) E e (c) E+PLA.

Primeiramente, as curvas de fração atômica em função da distância da superfície das amostras em diferentes condições (Fig. 32) foram analisadas de forma qualitativa. Essa abordagem foi adotada devido aos valores obtidos das frações atômicas dos metais constituintes da liga TiVNbCr equiatômica não atingirem valores próximos do nominal de 25 %at., por causa da presença do oxigênio e de outros elementos computados como carbono e platina, utilizados na proteção da superfície da amostra analisada. Apesar disso, as curvas se mantêm próximas, sendo indicativo de uma liga equiatômica. Em seguida, foram analisadas as diferenças entre as amostras em diferentes condições.

A partir do mapeamento elementar da região superficial da amostra de FIB da liga TiVNbCr equiatômica na condição A (Fig. 32A) observou-se uma distribuição homogênea dos metais constituintes da liga, com uma pequena contaminação pelo oxigênio no interior da amostra, como evidenciado pela variação das curvas de fração atômica dos metais Ti, V, Nb e Cr em relação à curva do oxigênio. No caso da amostra de FIB da liga TiVNbCr equiatômica na condição E (Fig. 32B), diferentemente da condição A, observou-se a presença de uma camada de oxigênio na superfície, indicativo de que o processo de exposição à água promoveu a formação de óxidos superficiais, corroborando com os resultados de XPS (Fig. 30B).

Por último, a partir do mapeamento elementar da região superficial da amostra de FIB da liga TiVNbCr equiatômica na condição E+PLA (Fig. 32C), retirada da superfície de um buraco criado pela incidência do laser pulsado, novamente observou-se a presença de uma fina camada de oxigênio, em torno de 10 nm. Porém, diferentemente da amostra na condição E, essa camada continha em maior quantidade Titânio e Oxigênio como demonstrado pela curva de fração atômica em função da distância da superfície da amostra. Esse resultado demonstra a possível formação de uma camada de óxido após incidência do laser, corroborando com os resultados de XPS (Fig. 30). Além disso, fica evidente que o óxido formado é rico em Ti e pobre nos demais elementos nessa região refundida, refutando a hipótese do mecanismo de funcionamento do método PLA relacionado com a formação de trincas na camada de óxido pela coexistência dos diferentes óxidos na superfície,

concentrações de oxigênio, acima de 60 %at., seria possível a formação do TiO_2 (representado pela cor verde na Figura 33), que foi o óxido observado por XPS.

De modo geral, óxidos são conhecidos por atuarem como barreiras à difusão do hidrogênio, dificultando a absorção de hidrogênio. Porém, Aranda et al. [85] demonstraram que, ao produzir ligas multicomponentes em atmosfera ambiente rica em oxigênio e nitrogênio, tem-se a formação do oxinitreto de titânio (TiN_xO_y), fase que não impediu a absorção de hidrogênio. Além disso, determinados óxidos podem atuar como catalisadores, auxiliando na cinética de absorção de hidrogênio e na redução da temperatura necessária para dessorção, como no caso do TiO_2 quando adicionado ao MgH_2 [86]. Assim, a presença do óxido rico em Ti observado após incidência do laser poderia estar relacionada com um possível mecanismo de funcionamento do método PLA que permitiu a restauração das propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga TiVNbCr equiatômica após exposição à água.

5.3 Resistência da ativação por PLA à exposição ao ar e à água

Por último, a resistência ao envelhecimento da amostra da liga TiVNbCr equiatômica após o PLA foi investigada através de medidas de cinética de absorção de H em temperatura ambiente após as amostras ativadas por PLA serem expostas novamente ao ar e a água, como apresentado na Figura 34.

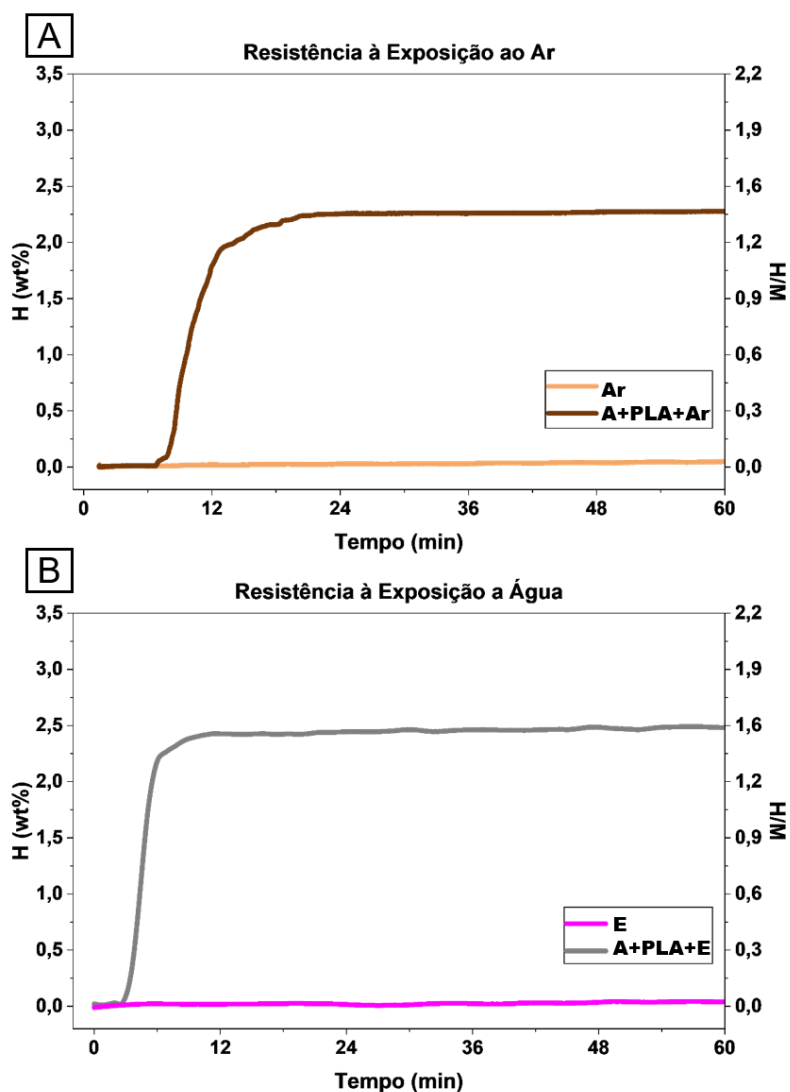


Figura 34: Curvas de cinética de absorção de H₂ a 25 bar e temperatura ambiente da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições: (a) expostas ao ar e (b) expostas à água.

Alguns comportamentos foram observados a partir dos resultados de cinética de absorção de hidrogênio da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 34), primeiramente que as amostras da liga como recebida (A) expostas ao ar por 30 dias (condição Ar) ou expostas à água por 24 h (condição E) não absorvem hidrogênio dentro de 1 h, à temperatura ambiente e 25 bar, sendo processos associados à degradação da performance de absorção de hidrogênio da liga.

Nesse contexto, conforme demonstrado na seção 5.2, o método PLA foi eficaz tanto na 1^o absorção de hidrogênio da liga (condição A+PLA) quanto na

restauração total da capacidade de armazenamento da liga após exposição em água (condição E+PLA). Porém, a partir das curvas de cinética das amostras da liga TiVNbCr equiatômica submetidas ao PLA e, em sequência, aos processos de degradação da performance, exposição ao ar e à água (condições A+PLA+Ar e A+PLA+E), observou-se que não houve perdas significativas na cinética ou capacidade gravimétrica da liga. Em ambas as condições, as curvas são semelhantes aos resultados obtidos para a amostra A+PLA (Fig. 22), absorvendo em torno de 1.4 – 1.6 H/M (2.3 – 2.6 %p.) após aproximadamente 4 – 8 minutos de incubação. Assim, comprova-se que a ativação por PLA, além de ser um método de ativação, também é um método de ativação que aumenta a resistência ao envelhecimento, uma vez que a liga não perdeu sua capacidade de absorção mesmo após a longa exposição à água e ao ar, preservando cerca de 70 – 80 % da sua capacidade original de armazenamento de hidrogênio.

5.3.1 Caracterização estrutural e superficial das amostras em diferentes condições

As mudanças estruturais e superficiais foram investigadas através dos difratogramas de raios-x da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições, ilustrados na Figura 35.

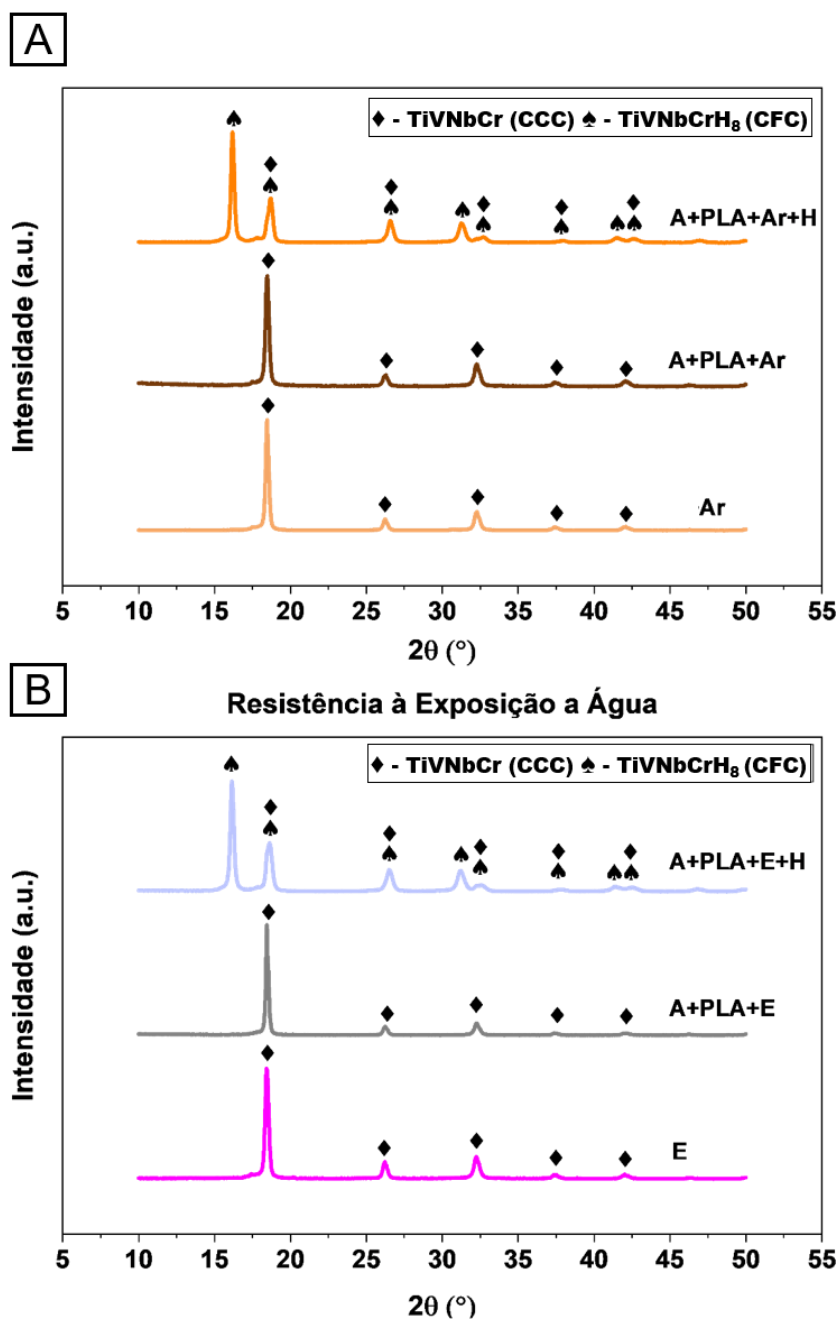


Figura 35: Difratogramas da liga TiVNbCr equiatômica em diferentes condições: (a) expostas ao ar e (b) expostas à água.

De acordo com os difratogramas da liga TiVNbCr equiatômica (Fig. 35), observou-se que não houve mudanças na estrutura cristalina relacionadas com as condições de exposição ao ar, exposição à água e ativação por laser pulsado (PLA) nos materiais analisados. A única mudança de fase que ocorre na liga é da fase CCC para a fase CFC decorrente da formação do hidreto (condição H),

ou seja, após a cinética de absorção de hidrogênio. Especificamente, no caso das amostras nas condições A+PLA+Ar e A+PLA+E+H, foram identificadas as duas fases, já que não houve transformação total da amostra no hidreto CFC.

Em seguida, as superfícies das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições A+PLA e A+PLA+E foram comparadas através dos espectros de XPS de alta resolução dos metais constituintes da liga, ilustrados na Figura 36.

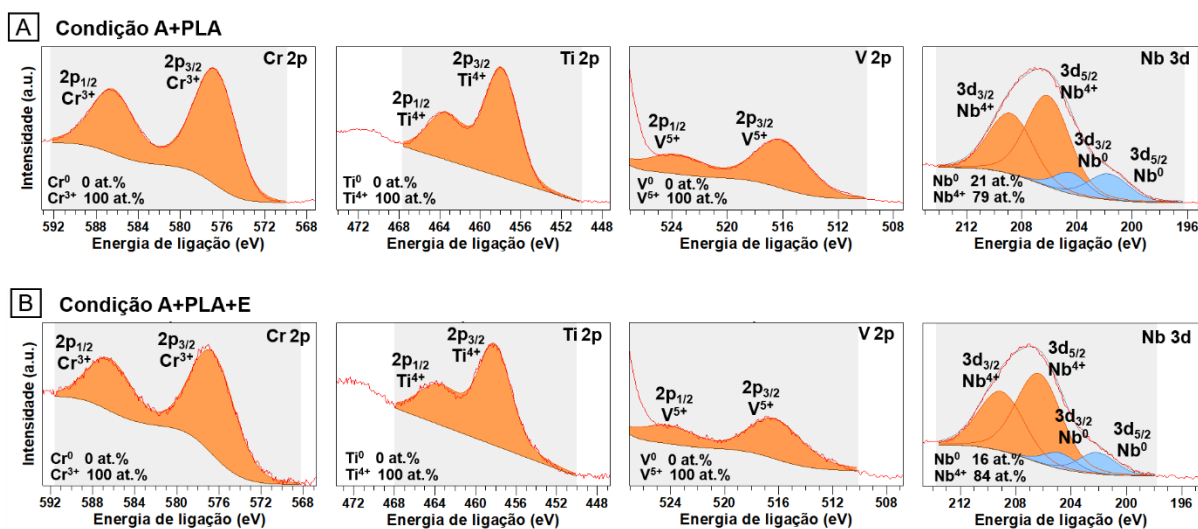


Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução do Cr, Ti, V e Nb das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições: (a) A+PLA e (b) A+PLA+E.

A partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras da liga TiVNbCr equiatômica nas condições A+PLA (Fig. 36A) e A+PLA+E (Fig. 36B) observa-se, primeiramente, que ambas as superfícies são semelhantes, contendo os mesmos óxidos Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 e NbO_2 , além de uma pequena fração de Nb^0 , que após exposição à água, diminui de 21 at.% para 16 at.%. Sendo esse residual associado com a irradiação parcial da amostra e consequentemente com a restauração parcial da capacidade de armazenagem de hidrogênio da liga nas condições A+PLA e A+PLA+E.

Nesse caso, como não foram observadas mudanças significativas nem do estado de oxidação nem da quantidade de óxidos após exposição à água, a permanência da ativação após PLA poderia ser associada com a formação da camada de óxido de titânio na região refundida (Fig. 32C), que poderia atuar como uma barreira protetora contra contaminantes durante exposição à água.

Hipótese semelhante à proposta por Wang et al. [54], que relataram a preservação de cerca de 90% da capacidade gravimétrica de ligas TiVMn dopadas com Zr_8Ni_{21} após exposição ao ar por 90 dias, atribuída à oxidação preferencial do Zr, resultando na formação de uma camada protetora de ZrO_2 .

Assim, a partir dos resultados, ressalta-se que a formação do óxido de Ti na superfície da região refundida da liga TiVNbCr equiatômica, decorrente da interação laser-metal em atmosfera rica em oxigênio durante o método PLA, seria benéfico tanto para a reativação de ligas expostas à água ou ao ar, promovendo a recuperação da atividade superficial, quanto para a proteção da superfície em exposições subseqüentes ao ambiente, preservando cerca de 70 – 80% da capacidade gravimétrica, no caso da liga TiVNbCr equiatômica.

6 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa de mestrado, foi investigado o processo de ativação por laser pulsado (PLA) de uma liga equiatômica do sistema Ti-V-Nb-Cr para armazenagem de hidrogênio. Com base nos resultados experimentais, as seguintes conclusões foram estabelecidas:

Primeiramente, os resultados reforçam o potencial do método PLA como uma estratégia promissora para a ativação e proteção superficial de ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio. Resumindo, o método PLA auxiliou tanto na 1^o absorção de hidrogênio (A+PLA) quanto após exposição à água (E+PLA), condição que apresentou o melhor desempenho, atingindo a máxima capacidade gravimétrica de 3 %p. de H em 1 minuto. Além de preservar cerca de 70 – 80 % da capacidade gravimétrica original da liga após serem ativadas por PLA e subsequentemente expostas ao ar ou água.

Em segundo, análises superficiais indicam que o PLA gerou modificações superficiais, decorrentes da refusão superficial induzida pelo laser, as quais podem estar relacionadas com possíveis mecanismos de funcionamento do método PLA. Sendo estas modificações a formação de trincas, aumento da rugosidade, advinda das regiões refundidas, e oxidação da superfície.

Especificamente na região refundida, ficou evidenciada a formação de uma camada de aproximadamente 10 nm de um óxido de titânio (TiO_x), o qual apresenta importância sendo relacionado com possíveis mecanismos de funcionamento do método PLA que ainda estão em aberto. Nesse caso, uma primeira hipótese seria que o óxido de titânio poderia atuar como catalisador, facilitando a adsorção e dissociação das moléculas de hidrogênio. Uma segunda hipótese seria que esse óxido poderia atuar como uma possível barreira protetora contra outros contaminantes que, em conjunto com microtrincas ou até uma possível permeabilidade ao hidrogênio desse óxido, preservaria a capacidade de armazenagem da liga frente à exposição ao ar ou à água após ativação por PLA.

Por fim, deve-se levar em consideração que a ativação de ligas para armazenagem de hidrogênio e os seus mecanismos de funcionamento são

questões complexas, sendo necessários estudos adicionais nesse tema para entender o papel do óxido de titânio.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos resultados experimentais e nas conclusões apresentadas, sugerem-se, nessa seção, as seguintes ideias para trabalhos futuros:

- Identificação precisa do óxido de titânio formado após aplicação do método PLA e investigação da sua influência nas propriedades de armazenagem de hidrogênio e resistência à oxidação.
- Investigação da influência dos parâmetros do processamento com laser e do material, tais como velocidade de varredura, potência, duração dos pulsos, foco, tipo de laser e tamanho de partícula, a fim de otimizar os parâmetros para obtenção de cinéticas e capacidade gravimétrica otimizadas.
- Validação do método PLA em diferentes ligas com e sem titânio, a fim de verificar a efetividade do método em um escopo mais amplo de materiais e investigar uma possível influência do titânio nesse método.
- Investigação do método PLA como uma forma alternativa de dessorção de hidrogênio em ligas para armazenagem de hidrogênio.
- Análise da ciclabilidade de ligas para armazenagem de hidrogênio após aplicação do método PLA.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. A. A. Rusman e M. Dahari, “A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 28, p. 12108–12126, jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.244.
- [2] K. Calvin *et al.*, “IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.”, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), jul. 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [3] A. Melo, A. Nascimento, N. Guimarães, e C. Kniess, “Como estão o alcance das metas do ODS 7 da Agenda 2030 no Estado de São Paulo, Brasil?”, *Periódico Técnico e Científico Cidades Verdes*, v. 10, dez. 2022, doi: 10.17271/23178604102820223370.
- [4] L. Zhang *et al.*, “A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies”, *Fuel*, v. 355, p. 129455, jan. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129455.
- [5] M. Marinelli e M. Santarelli, “Hydrogen storage alloys for stationary applications”, *Journal of Energy Storage*, v. 32, p. 101864, dez. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101864.
- [6] D. J. Durbin e C. Malardier-Jugroot, “Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 34, p. 14595–14617, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.058.
- [7] G. Zepon, B. H. Silva, C. Zlotea, W. J. Botta, e Y. Champion, “Thermodynamic modelling of hydrogen-multicomponent alloy systems: Calculating pressure-composition-temperature diagrams”, *Acta Materialia*, v. 215, p. 117070, ago. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.117070.
- [8] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, e M. Felderhoff, “Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage”, *Energy Environ. Sci.*, v. 14, n. 10, p. 5191–5227, out. 2021, doi: 10.1039/D1EE01543E.
- [9] B. Hessel Silva, W. J. Botta, e G. Zepon, “Design of a Ti–V–Nb–Cr alloy with room temperature hydrogen absorption/desorption reversibility”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 84, p. 32813–32825, out. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.032.
- [10] M. Schülke, H. Paulus, M. Lammers, G. Kiss, F. Réti, e K.-H. Müller, “Influence of surface contaminations on the hydrogen storage behaviour of metal hydride alloys”, *Anal Bioanal Chem*, v. 390, n. 6, p. 1495–1505, mar. 2008, doi: 10.1007/s00216-007-1797-7.
- [11] L. Serrano *et al.*, “Development of Ti-V-Nb-Cr-Mn high entropy alloys for hydrogen storage”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 945, p. 169289, jun. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.169289.
- [12] H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, e Z. Z. Fang, “The mechanistic role of Ti₄Fe₂O₁- phases in the activation of TiFe alloys for hydrogen

- storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 82, p. 32011–32024, set. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.016.
- [13] V. Charbonnier, H. Enoki, K. Asano, H. Kim, e K. Sakaki, “Tuning the hydrogenation properties of $Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x$ laves phase compounds for high pressure metal-hydride compressors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 73, p. 36369–36380, out. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.143.
- [14] J. R. Johnson e J. J. Reilly, “Reaction of hydrogen with the low-temperature form (C15) of titanium-chromium ($TiCr_2$)”, *Inorg. Chem.*, v. 17, n. 11, p. 3103–3108, nov. 1978, doi: 10.1021/ic50189a027.
- [15] B. H. Silva, J. M. P. Almeida, A. C. Hernandez, R. V. Gonçalves, e G. Zepon, “Pulsed laser activation method for hydrogen storage alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 53, p. 885–890, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.143.
- [16] C. Zhang, Y. Wu, L. You, X. Cao, Z. Lu, e X. Song, “Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 781, p. 613–620, abr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.120.
- [17] D. Openshaw, W. T. Lang, L. Goldstone, J. Wildsmith, B. Freeman, e G. Bagnato, “Hydrogen storage methods by lithium borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 69, p. 1188–1198, jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.109.
- [18] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, e A. Trattner, “A review on metal hydride materials for hydrogen storage”, *Journal of Energy Storage*, v. 72, p. 108456, nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [19] B. Rathi, S. Agarwal, K. Shrivastava, M. Kumar, e A. Jain, “Recent advances in designing metal oxide-based catalysts to enhance the sorption kinetics of magnesium hydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 53, p. 131–162, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.031.
- [20] G. Scarpati, E. Frasci, G. Di Ilio, e E. Jannelli, “A comprehensive review on metal hydrides-based hydrogen storage systems for mobile applications”, *Journal of Energy Storage*, v. 102, p. 113934, nov. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.113934.
- [21] B. H. Silva, C. Zlotea, Y. Champion, W. J. Botta, e G. Zepon, “Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 865, p. 158767, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158767.
- [22] R. B. Strozi, B. H. Silva, D. R. Leiva, C. Zlotea, W. J. Botta, e G. Zepon, “Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 932, p. 167609, jan. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167609.
- [23] R. B. Strozi *et al.*, “Effects of the Chromium Content in $(TiVNb)_{100-x}Cr_x$ Body-Centered Cubic High Entropy Alloys Designed for Hydrogen Storage Applications”, *Energies*, v. 14, n. 11, maio 2021, doi: 10.3390/en14113068.
- [24] J.-Y. Yao *et al.*, “Effect of Nb on hydrogen storage properties of Ti–V–Cr-based alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 328, p. 130011, dez. 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.130011.

- [25] L. Luo *et al.*, “High-entropy alloys for solid hydrogen storage: a review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 50, p. 406–430, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.146.
- [26] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. H. Sørby, M. Sahlberg, e B. C. Hauback, “Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys”, *Acta Materialia*, v. 175, p. 121–129, ago. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.002.
- [27] S. Arun, N. Radhika, e B. Saleh, “Advances in Vacuum Arc Melting for High Entropy Alloys: A Review”, *Vacuum*, v. 226, p. 113314, maio 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2024.113314.
- [28] F. T. Zohra, C. J. Webb, K. E. Lamb, e E. MacA. Gray, “Degradation of metal hydrides in hydrogen-based thermodynamic machines: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 64, p. 417–438, abr. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.03.228.
- [29] G. D. Sandrock e P. D. Goodell, “Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 104, n. 1, p. 159–173, dez. 1984, doi: 10.1016/0022-5088(84)90452-1.
- [30] G. D. Sandrock e P. D. Goodell, “Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, Co and H₂O”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 73, n. 1, p. 161–168, set. 1980, doi: 10.1016/0022-5088(80)90355-0.
- [31] M. W. Davids, M. Lototsky, A. Nechaev, Q. Naidoo, M. Williams, e Y. Klochko, “Surface modification of TiFe hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 16, p. 9743–9750, ago. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.036.
- [32] G. Sandrock, “A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 293–295, p. 877–888, dez. 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
- [33] L. Schlapbach e T. Riesterer, “The activation of FeTi for hydrogen absorption”, *Appl. Phys. A*, v. 32, n. 4, p. 169–182, dez. 1983, doi: 10.1007/BF00820257.
- [34] I. Kunce, M. Polanski, e J. Bystrzycki, “Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 18, p. 9904–9910, jun. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.067.
- [35] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M. H. Sørby, e B. C. Hauback, “Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 55, p. 29140–29149, nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.223.
- [36] V. Aranda, D. Leiva, J. Huot, W. Botta, e G. Zepon, “Hydrogen storage properties of the TiVFeZr multicomponent alloy with C14-type laves phase structure”, *Intermetallics*, v. 162, p. 108020, nov. 2023, doi: 10.1016/j.intermet.2023.108020.
- [37] I. Kunce, M. Polanski, e J. Bystrzycki, “Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 27, p. 12180–12189, set. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.071.

- [38] A. Bouzidi *et al.*, “Hydrogen Storage Properties of a New Ti-V-Cr-Zr-Nb High Entropy Alloy”, *Hydrogen*, v. 3, n. 2, p. 270–284, jun. 2022, doi: 10.3390/hydrogen3020016.
- [39] G. Ek *et al.*, “Elucidating the Effects of the Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys”, *Inorg Chem*, v. 60, n. 2, p. 1124–1132, jan. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03270.
- [40] P. Modi e K.-F. Aguey-Zinsou, “Titanium-iron-manganese (TiFe_{0.85}Mn_{0.15}) alloy for hydrogen storage: Reactivation upon oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 31, p. 16757–16764, jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.005.
- [41] H. Leng, Z. Yu, J. Yin, Q. Li, Z. Wu, e K.-C. Chou, “Effects of Ce on the hydrogen storage properties of TiFe_{0.9}Mn_{0.1} alloy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 37, p. 23731–23736, set. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.194.
- [42] S. Srivastava e R. K. Upadhyaya, “Investigations of AB₅-type hydrogen storage materials with enhanced hydrogen storage capacity”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 12, p. 7114–7121, jun. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.111.
- [43] E. H. Kisi, C. E. Buckley, e E. M. Gray, “The hydrogen activation of LaNi₅”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 185, n. 2, p. 369–384, jul. 1992, doi: 10.1016/0925-8388(92)90484-Q.
- [44] H. Y. Zhu, J. Wu, e Q. D. Wang, “Reactivation behaviour of TiFe hydride”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 215, n. 1, p. 91–95, nov. 1994, doi: 10.1016/0925-8388(94)90823-0.
- [45] T. Schober, “On the activation of FeTi for hydrogen storage”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 89, n. 1, p. 63–70, jan. 1983, doi: 10.1016/0022-5088(83)90249-7.
- [46] T. Ha *et al.*, “Crucial role of Ce particles during initial hydrogen absorption of AB-type hydrogen storage alloys”, *Nano Energy*, v. 112, p. 108483, jul. 2023, doi: 10.1016/j.nanoen.2023.108483.
- [47] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, e O. M. Popoola, “Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [48] X. Chen *et al.*, “Hydrogen storage in Mg₂Ni(Fe)H₄ nano particles synthesized from coarse-grained Mg and nano sized Ni(Fe) precursor”, *RSC Adv.*, v. 8, n. 34, p. 18959–18965, maio 2018, doi: 10.1039/C8RA01963K.
- [49] M. Kandavel, V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.-A. Nazri, e J.-M. Tarascon, “Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 14, p. 3754–3761, jul. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.04.042.
- [50] L. Ren *et al.*, “Nanostructuring of Mg-Based Hydrogen Storage Materials: Recent Advances for Promoting Key Applications”, *Nano-Micro Lett.*, v. 15, n. 1, p. 93, abr. 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01041-5.
- [51] L. Wang, L. Zhang, F. Wu, Y. Jiang, Z. Yao, e L. Chen, “Promoting catalysis in magnesium hydride for solid-state hydrogen storage through

- manipulating the elements of high entropy oxides”, *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 12, n. 12, p. 5038–5050, dez. 2024, doi: 10.1016/j.jma.2024.01.030.
- [52] P. Jain, C. Gosselin, N. Skryabina, D. Fruchart, e J. Huot, “Hydrogenation properties of TiFe with Zr7Ni10 alloy as additive”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, p. 375–380, jul. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.104.
- [53] S. Dangwal e K. Edalati, “Significance of interphase boundaries on activation of high-entropy alloys for room-temperature hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 50, p. 626–636, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.327.
- [54] K. Wang, X. Chen, Q. Xiang, B. Liu, e Q. Tao, “Enhancing the oxidation resistance in Ti–V–Mn hydrogen storage alloy by adding Zr8Ni21”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 179, p. 151738, out. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.151738.
- [55] R. Bardhan, A. M. Ruminski, A. Brand, e J. J. Urban, “Magnesium nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials”, *Energy Environ. Sci.*, v. 4, n. 12, p. 4882–4895, nov. 2011, doi: 10.1039/C1EE02258J.
- [56] H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, e Z. Horita, “Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling”, *Acta Materialia*, v. 88, p. 190–195, abr. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.052.
- [57] E. I. L. Gómez *et al.*, “Synthesis of Nanostructured TiFe Hydrogen Storage Material by Mechanical Alloying via High-Pressure Torsion”, *Advanced Engineering Materials*, v. 22, n. 10, p. 2000011, 2020, doi: 10.1002/adem.202000011.
- [58] K. Edalati, E. Akiba, e Z. Horita, “High-pressure torsion for new hydrogen storage materials”, *Sci Technol Adv Mater*, v. 19, n. 1, p. 185–193, 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1435131.
- [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*, v. 43, n. 5, p. 2913–2918, fev. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.054.
- [60] A. A. C. Asselli, S. F. Santos, e J. Huot, “Hydrogen storage in filed magnesium”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 586–594, dez. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.109.
- [61] M. Dornheim *et al.*, “Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites”, *Scripta Materialia*, v. 56, n. 10, p. 841–846, maio 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.003.
- [62] K. Edalati, H. Shao, H. Emami, H. Iwaoka, E. Akiba, e Z. Horita, “Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 21, p. 8917–8924, jun. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.146.
- [63] K. Edalati, J. Matsuda, M. Arita, T. Daio, E. Akiba, e Z. Horita, “Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 103, n. 14, p. 143902, out. 2013, doi: 10.1063/1.4823555.

- [64] D. R. Leiva *et al.*, “Magnesium-Nickel alloy for hydrogen storage produced by melt spinning followed by cold rolling”, *Mat. Res.*, v. 15, p. 813–817, 2012, doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000096>.
- [65] J. G. Yuan, Y. F. Zhu, L. Q. Li, Y. Wu, e S. X. Zhou, “Preparation and hydrogen storage property of Mg-based hydrogen storage composite embedded by polymethyl methacrylate”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 35, p. 22366–22372, ago. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.122.
- [66] M. Yu. Zadorozhnyy *et al.*, “Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics”, *International Journal of Energy Research*, v. 40, n. 2, p. 273–279, 2016, doi: 10.1002/er.3461.
- [67] Y. Qian *et al.*, “Hydrogen Absorption Performance and O₂ Poisoning Resistance of Pd/ZrCo Composite Film”, *Materials*, v. 16, n. 8, abr. 2023, doi: 10.3390/ma16083159.
- [68] E. M. B. Heller, J. F. Suyver, A. M. Vredenberg, e D. O. Boerma, “Oxidation and annealing of thin FeTi layers covered with Pd”, *Applied Surface Science*, v. 150, n. 1, p. 227–234, ago. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00248-2.
- [69] T. R. Somo, M. W. Davids, M. V. Lototskyy, M. J. Hato, e K. D. Modibane, “Improved Hydrogenation Kinetics of TiMn_{1.52} Alloy Coated with Palladium through Electroless Deposition”, *Materials (Basel)*, v. 14, n. 8, p. 1833, abr. 2021, doi: 10.3390/ma14081833.
- [70] S. Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, e H. Kitagawa, “Hydrogen in Palladium and Storage Properties of Related Nanomaterials: Size, Shape, Alloying, and Metal-Organic Framework Coating Effects”, *ChemPhysChem*, v. 20, n. 10, p. 1158–1176, 2019, doi: 10.1002/cphc.201900109.
- [71] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Ström-Olsen, e R. Schulz, “Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, n. 2, p. 295–300, fev. 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)01358-6.
- [72] S. Suwarno, M. Williams, J. K. Solberg, e V. A. Yartys, “Effect of nanoparticle (Pd, Pd/Pt, Ni) deposition on high temperature hydrogenation of Ti-V alloys in gaseous flow containing CO”, *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 27, n. 1, p. 93–98, fev. 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2017.01.003.
- [73] S. Thangarasu e T. H. Oh, “Impact of Polymers on Magnesium-Based Hydrogen Storage Systems”, *Polymers (Basel)*, v. 14, n. 13, p. 2608, jun. 2022, doi: 10.3390/polym14132608.
- [74] P. W. Milonni e J. H. Eberly, *Laser Physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [75] S. C. Zilio, “Óptica moderna: fundamentos e aplicações”, Portal de Livros Abertos da USP. Acesso em: 27 de dezembro de 2025. [Online]. Disponível em: <https://www.livrosabertos.abcd.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/view/96/80/396>
- [76] P. Franck, P. W. Henderson, e K. O. Rothaus, “Basics of Lasers: History, Physics, and Clinical Applications”, *Clin Plast Surg*, v. 43, n. 3, p. 505–513, jul. 2016, doi: 10.1016/j.cps.2016.03.007.

- [77] J. M. Vazquez-Martinez *et al.*, “Nanosecond Pulsed Laser Irradiation of Titanium Alloy Substrate: Effects of Periodic Patterned Topography on the Optical Properties of Colorizing Surfaces”, *Coatings*, v. 9, n. 10, out. 2019, doi: 10.3390/coatings9100658.
- [78] G. D. Gautam e A. K. Pandey, “Pulsed Nd:YAG laser beam drilling: A review”, *Optics & Laser Technology*, v. 100, p. 183–215, mar. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2017.09.054.
- [79] A. Santhosh *et al.*, “Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications”, *J. Mater. Chem. A*, v. 11, n. 35, p. 18776–18789, set. 2023, doi: 10.1039/D3TA02205F.
- [80] I. Wyrębska *et al.*, “Spontaneous room temperature reaction of titanium and its alloys with hydrogen during self-shearing reactive milling”, *Chemical Engineering Journal*, v. 485, p. 149673, abr. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.149673.
- [81] W. Luo, T. Kuji, J. D. Clewley, e T. B. Flanagan, “The thermodynamic properties of the niobium–hydrogen system measured by reaction calorimetry”, *J. Chem. Phys.*, v. 94, n. 9, p. 6179–6189, maio 1991, doi: 10.1063/1.460404.
- [82] S. B. Gabriel, G. Silva, K. C. G. Candioto, I. D. Santos, P. A. Suzuki, e C. A. Nunes, “Niobium hydrogenation process: Effect of temperature and cooling rate from the hydrogenation temperature”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 29, n. 1, p. 134–137, jan. 2011, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.09.006.
- [83] R. M. Haag e F. J. Shipko, “The Titanium-Hydrogen System²”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, n. 20, p. 5155–5159, out. 1956, doi: 10.1021/ja01601a005.
- [84] I. Hannus, T. Tóth, D. Méhn, e I. Kiricsi, “UV–vis diffuse reflectance spectroscopic study of transition-metal (V, Ti) containing catalysts”, *Journal of Molecular Structure*, v. 563–564, p. 279–282, maio 2001, doi: 10.1016/S0022-2860(01)00439-2.
- [85] V. Aranda, W. J. Botta, e G. Zepon, “Gas Shielded Arc Melting: Fast and scalable process to produce multicomponent alloys for hydrogen storage applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 193, p. 152253, nov. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.152253.
- [86] V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, e Yu. V. Kosarchyn, “Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH₂”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 11, p. 7289–7298, fev. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.019.