

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

LIGAS MULTICOMPONENTES PRODUZIDAS A PARTIR DE CAVACOS DE TI  
E/OU MATERIAIS COM PUREZA COMERCIAL PARA ARMAZENAGEM DE  
HIDROGÊNIO

Mariana de Brito Ferraz

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**

LIGAS MULTICOMPONENTES PRODUZIDAS A PARTIR DE CAVACOS DE Ti  
E/OU MATERIAIS COM PUREZA COMERCIAL PARA ARMAZENAGEM DE  
HIDROGÊNIO

Mariana de Brito Ferraz

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

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.799625/2022-00

São Carlos-SP

2026

## VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2022) e Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2019).



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Mariana de Brito Ferraz, realizada em 20/02/2026.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Kátia Regina Cardoso (UNIFESP)

Prof. Dr. Ricardo Floriano (UNICAMP)

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

Ao meu Deus, por ser meu sustento, todos os dias! Sem dúvidas, Ele quem sonhou este sonho para mim.

À minha mãe, por ser minha maior incentivadora, intercessora e apoio incondicional. Agradeço a toda a minha família, que acreditou em mim e me deu todo amor para seguir, especialmente aos meus sobrinhos, que são absolutamente tudo para mim e à minha avó, que é minha aliada desde sempre.

Ao meu orientador, professor Guilherme Zepon, por ser incansável em ensinar, apoiar e acreditar em mim, muitas vezes, mais do que eu mesma. Meu muito obrigada. A sua jornada como professor e pesquisador tem impactado muitas vidas!

Ao meu amor, Clément Carpéné, por todo suporte, não só nos momentos mais difíceis, mas no dia a dia, tornando toda a rotina mais leve. Por compartilhar o fardo comigo e me entender mais do que qualquer outra pessoa no mundo.

Agradeço imensamente aos amigos que fiz ao longo dessa linda jornada que foi o doutorado. Todo o meu carinho a vocês: Audrey, Bruno, Ligia, Gabriela, Jéssica, Otavio e todos os outros colegas do LH<sub>2</sub>M e LCE.

Aos meus amigos da vida toda, que estão comigo em diferentes fases da minha vida: Talita, Pamela, Gustavo e Gesiane. Vocês são insubstituíveis.

Ao PPGCEM, ao DEMa, ao LH<sub>2</sub>M e ao LCE, pela excelente infraestrutura e pelos membros técnicos, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Claudia Zlotea, por ter me recebido durante meu intercâmbio, e ao ICMPE-CNRS, pelo apoio científico ao longo desse período.

Ao Instituto Serrapilheira, pelo apoio financeiro para a realização do estágio no exterior – número do auxílio Serra-1709-17362.

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

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar ligas multicomponentes para armazenamento de hidrogênio por meio da formação de hidretos metálicos, utilizando sucata de ligas de titânio (Ti Grau 2 – ASTM F67 e Ti6Al4V-ELI – ASTM F136) e elementos metálicos de pureza comercial, visando à obtenção de materiais mais sustentáveis quanto ao impacto ambiental das matérias-primas. Inicialmente, o sistema Ti-V-Nb-Cr foi estudado com a substituição do Ti de alta pureza por sucata de Ti6Al4V-ELI, resultando na liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , cuja fase majoritária apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A presença de Al e o menor teor de Ti elevaram a pressão de equilíbrio e reduziram a estabilidade do hidreto em comparação à liga de referência  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ , produzida com elementos de alta pureza. Ainda assim, a liga reciclada apresentou capacidade de armazenamento de 2,7 %p. de H à temperatura ambiente e melhor estabilidade cíclica. Visando reduzir a pegada de carbono, o vanádio foi eliminado da composição, por apresentar a maior emissão de  $CO_2$  equivalente no sistema Ti-V-Nb-Cr. Foram então desenvolvidas ligas do sistema Ti-Nb-Cr a partir de sucatas de Ti Grau 2 e Ti6Al4V-ELI. As ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentaram microestruturas predominantemente CCC, com fração de fase de Laves C15, e capacidades entre 2,25 e 2,5 %p. de H. As emissões de  $CO_2$  associadas às matérias-primas foram reduzidas em aproximadamente 30% com a retirada do V. Por fim, investigou-se a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , produzida com sucata de Ti6Al4V-ELI e elementos comerciais. A liga formou fase de Laves C14 e apresentou capacidade de 1,2 %p. de H, com excelente reversibilidade à temperatura ambiente. Apesar da menor capacidade, a emissão associada às matérias-primas foi de 1,3 kg  $CO_2$ -eq, representando reduções de 89% e 80% em relação aos sistemas Ti-V-Nb-Cr e Ti-Nb-Cr, respectivamente.

**Palavras-chave:** Armazenamento de hidrogênio; Hidreto metálico; Liga multicomponente; Cavacos de ligas de titânio.

## ABSTRACT

### MULTICOMPONENT ALLOYS PRODUCED FROM Ti SCRAPS AND/OR COMMERCIAL PURE MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE

This work aims to investigate multicomponent alloys for hydrogen storage through the formation of metal hydrides, using titanium alloy scrap (Ti Grade 2 – ASTM F67 and Ti6Al4V-ELI – ASTM F136) and commercially pure metallic elements, with the goal of obtaining more sustainable materials in terms of the environmental impact of raw materials. Initially, the Ti-V-Nb-Cr system was studied by replacing high-purity Ti with Ti6Al4V-ELI scrap, resulting in the  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  alloy, whose major phase exhibits a body-centered cubic (BCC) structure. The presence of Al and the lower Ti content increased the equilibrium pressure and reduced hydride stability compared to the reference alloy  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ , produced from high-purity elements. Nevertheless, the recycled alloy showed a hydrogen storage capacity of 2.7 wt.% H at room temperature and improved cyclic stability. To further reduce the carbon footprint, vanadium was eliminated from the composition, as primary V presents the highest CO<sub>2</sub>-equivalent emissions in the Ti-V-Nb-Cr system. Alloys from the Ti-Nb-Cr system were then developed using Ti Grade 2 and Ti6Al4V-ELI scrap. The  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  and  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  alloys exhibited predominantly BCC microstructures, with a fraction of C15Laves phase, and hydrogen storage capacities between 2.25 and 2.5 wt.% H. CO<sub>2</sub> emissions associated with raw materials were reduced by approximately 30% after removing V from the composition. Finally, the  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  alloy, produced from Ti6Al4V-ELI scrap and commercial elements, was investigated. This alloy formed a C14 Laves phase and exhibited a hydrogen storage capacity of 1.2 wt.% H, with excellent reversibility at room temperature. Despite the lower capacity, the emissions associated with its raw materials were only 1.3 kg CO<sub>2</sub>-eq, corresponding to reductions of 89% and 80% compared to the Ti-V-Nb-Cr and Ti-Nb-Cr systems, respectively.

**Keywords:** Hydrogen storage; Metal hydride; Multicomponent alloy; Ti-based alloy scraps.

## **PUBLICAÇÕES**

- FERRAZ, M.B.; ZLOTEA, C.; BOTTA, WJ; ZEPON, G. Hydrogen Storage Properties of the  $Ti_{18}V_{24}Nb_{23}Cr_{33}Al_2$  Multicomponent Alloy Using  $Ti_6V_4Al$  Alloy Scraps as Feedstock Material, ACS Sustainable Resource Management, 2025.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
PUBLICAÇÕES.....	iii
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	vi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 CAPÍTULO 2 – Estudo de liga do sistema TiVNbCr a partir de Ti reciclado	11
2.1 Introdução.....	15
2.2 Revisão Bibliográfica .....	16
2.2.1 Armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos .....	16
2.2.2 Termodinâmica de sistemas Metal-Hidrogênio.....	19
2.2.3 Ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio.....	24
2.3 Materiais e Métodos.....	32
2.3.1 Matérias-primas .....	32
2.3.2 Caracterização estrutural.....	32
2.3.3 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio .....	33
2.4 Resultados e Discussão .....	34
2.4.1 Caracterização estrutural da sucata de Ti6Al4V .....	34
3 CAPÍTULO 3 – LIGAS DO SISTEMA Ti-Nb-Cr UTILIZANDO SUCATAS DE Ti6Al4V (ASTM F136) E Ti GRAU 2 (ASTM F67) .....	48
3.1 Introdução.....	48
3.2 Revisão Bibliográfica .....	48
3.3 Design de ligas a serem investigadas .....	51
3.4 Materiais e Métodos.....	58
3.5 Resultados e Discussão .....	60
3.6 Conclusões .....	73
4 CAPÍTULO 4 – LIGA (Ti <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> ) <sub>1</sub> (Fe <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Cr <sub>0.33</sub> ) <sub>2</sub> PRODUZIDA A PARTIR DE SUCATAS DE Ti e OUTROS ELEMENTOS DE BAIXA PUREZA .....	76

4.1	Introdução .....	76
4.2	Revisão Bibliográfica .....	77
4.3	Materiais e Métodos.....	84
4.4	Resultados e Discussão .....	86
4.5	Conclusões .....	97
5	CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES .....	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>CCC</b>	Cúbico de corpo centrado
<b>CFC</b>	Cúbico de face centrada
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
<b>EBSD</b>	Difração de Elétrons Retroespalhados
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura
<b>ATG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>M</b>	Metal
<b>H</b>	Hidrogênio
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>MH<sub>x</sub></b>	Hidreto metálico
<b>PCI</b>	Isotermas de pressão e composição
<b>PCT</b>	Pressão-Composição-Temperatura
<b>P<sub>eq</sub></b>	Pressão de equilíbrio para a reação de hidrogenação
<b>α</b>	Fase α
<b>β</b>	Fase β
<b>δ</b>	Fase de δ
<b>ONU</b>	Organização das Nações Unidas
<b>VTM</b>	Vanádio-titânio-magnetita
<b>VBSC</b>	Carvão-pedra contendo vanádio
<b>GWP</b>	Potencial de Aquecimento Global
<b>LMC</b>	Liga multicomponente
<b><i>c<sub>i</sub></i></b>	Fração atômica de um elemento <i>i</i>
<b><i>c<sub>H</sub></i></b>	Teor de hidrogênio
<b><i>n<sub>H</sub></i></b>	Número de mols de hidrogênio
<b><i>n<sub>M</sub></i></b>	Número de mols de átomos de metal

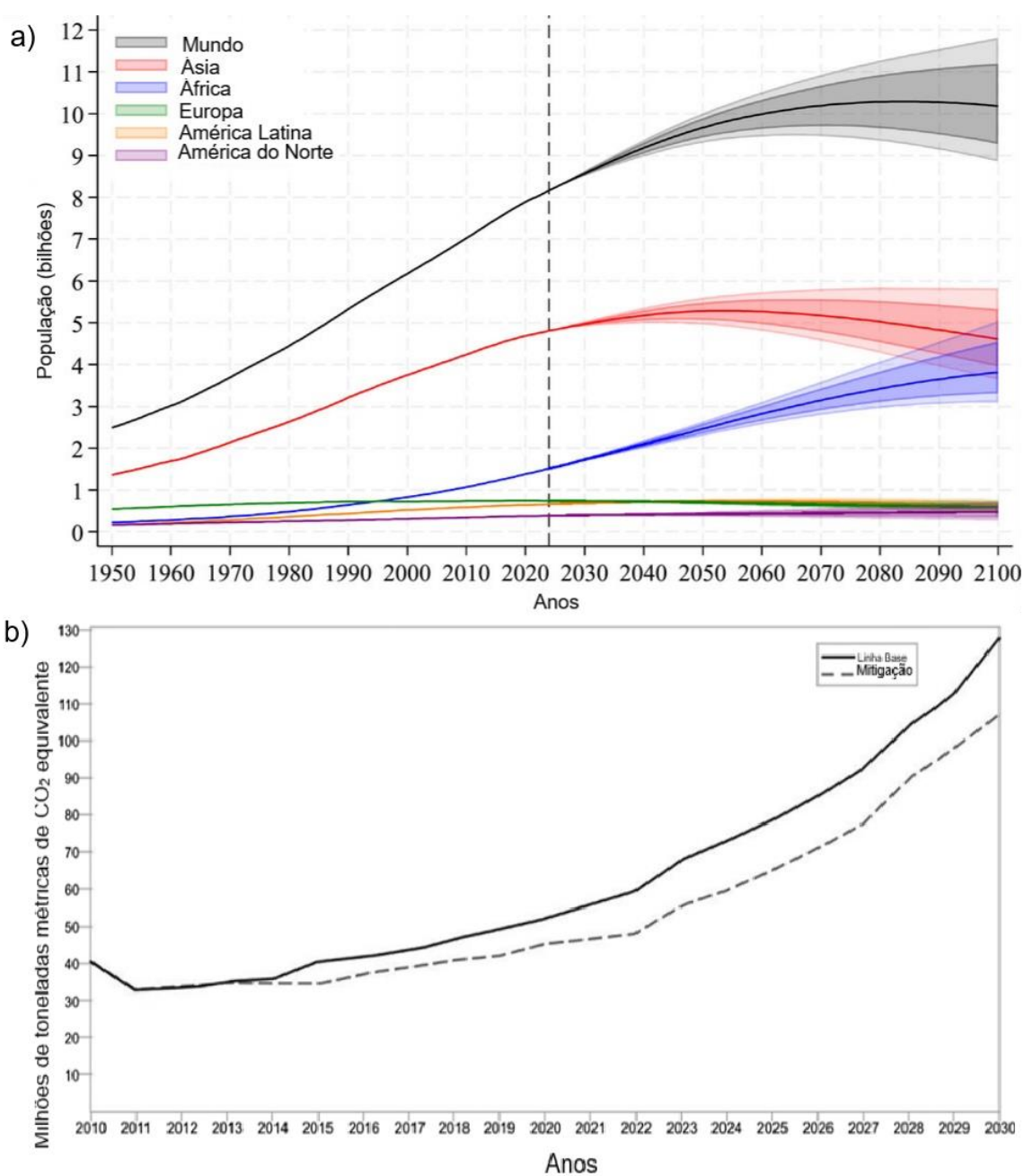
## 1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A demanda por energia continua a crescer paralelamente ao aumento da população mundial, impulsionando o desenvolvimento econômico e acelerando a expansão da civilização. Reconhecer essa tendência é fundamental, considerando seu impacto sobre a prosperidade global e a necessidade de garantir a sustentabilidade ambiental [1]. Quase 90% do consumo industrial de energia provém de combustíveis fósseis. Esses recursos, cuja alta densidade energética sustenta a expansão econômica e a industrialização, também geram sérias preocupações ambientais. Entre elas, destacam-se o esgotamento de recursos naturais, os danos ecológicos e a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que contribuem significativamente para o aquecimento global e as mudanças climáticas [2,3,4].

Embora os combustíveis fósseis tenham sido uma fonte de energia altamente eficiente desde a Revolução Industrial, tornou-se evidente que sua utilização contínua é insustentável no século XXI, devido às emissões nocivas e ao impacto ambiental associado [5]. De acordo com Qureshi et al. [6], estima-se que cerca de 36 bilhões de toneladas de  $\text{CO}_2$  sejam liberadas anualmente na atmosfera para atender à demanda energética, sendo que mais de 90% dessas emissões derivam de combustíveis fósseis, valor que tende a aumentar ainda mais no futuro. Não apenas  $\text{CO}_2$  é emitido, mas também outros gases nocivos, como óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) [7], ozônio ( $\text{O}_3$ ), monóxido de carbono, chumbo, cinzas e fuligem [8]. Esses gases, ao serem emitidos e, conseqüentemente retidos na atmosfera, acabam por contribuir para o aumento da temperatura global, o que resulta em condições climáticas extremas, elevação do nível do mar e outros problemas ambientais que colocam os ecossistemas e o bem-estar humano em risco.

O mundo enfrenta o aumento da insegurança energética, conflitos geopolíticos e instabilidade econômica devido ao esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, soma-se a isso o crescimento populacional, que exerce um papel central nas projeções de consumo energético e emissões de gases de efeito estufa [9]. Segundo estimativas da ONU [10], a população mundial deve atingir 10,3 bilhões em 2084, um aumento de 2,1 bilhões em relação a 2024. As

**Figura 1.1** a e b ilustram essas projeções, mostrando tanto o crescimento populacional quanto o consequente aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, que reforça ainda mais a urgência de desenvolver e adotar fontes de energia renováveis e ambientalmente amigáveis [11], visando promover um desenvolvimento sustentável.

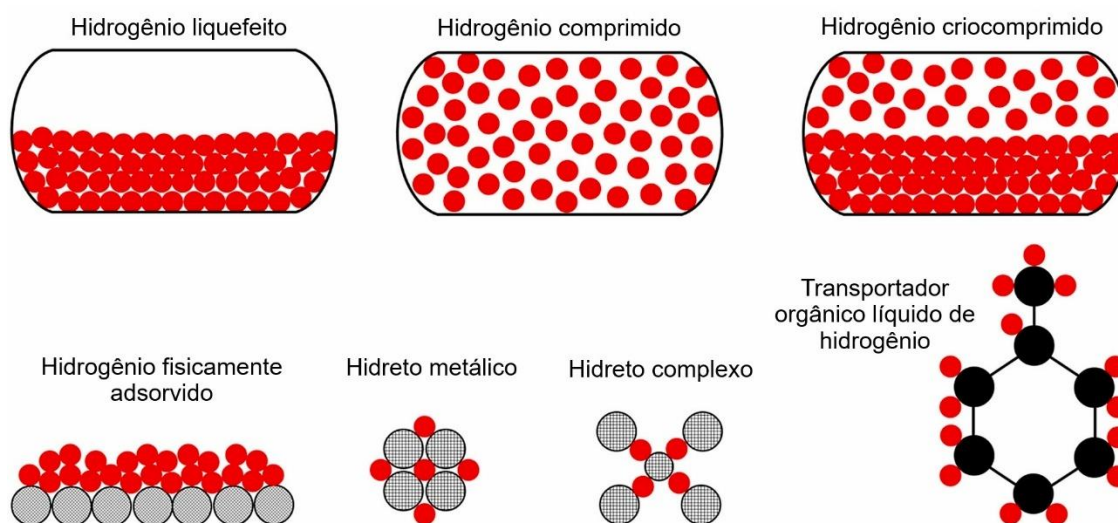


**Figura 1.1:** (a) As linhas contínuas representam estimativas até 2023 e a projeção mediana de 2024 a 2100. A área mais clara mostra os limites probabilísticos superior e inferior de 95%. A área mais escura mostra os limites probabilísticos superior e inferior de 80% [10] e; (b) Emissões nacionais de gases de efeito estufa no Brasil (milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente). Adaptado de [12].

Fontes de energia renováveis, como a solar, eólica e hidrelétrica, diferentemente dos combustíveis fósseis, oferecem um suprimento abundante e sustentável de energia, com impacto ambiental significativamente menor. Ao adotar fontes de energia sustentáveis, é possível reduzir a dependência de recursos energéticos convencionais em processo de esgotamento, melhorar a qualidade do ar, promover a segurança energética e gerar novas oportunidades de emprego. Tornar prioritária a transição para fontes de energia renováveis é essencial para minimizar os impactos das mudanças climáticas e garantir a sustentabilidade para as gerações futuras [13-15]. Buscando uma alternativa sustentável, o hidrogênio se apresenta como um portador de energia promissor, pois é o elemento mais abundante no mundo e possui alta concentração energética por unidade de massa, com uma densidade de energia de 120 MJ/kg H<sub>2</sub> [16]) – quase três vezes mais que a gasolina –, posicionando-o como um dos combustíveis com maior densidade energética [17]. A produção de hidrogênio pode ser realizada por diferentes vias, incluindo energia renovável, como eletrólise da água, oferecendo as vantagens de se reduzir a dependência de uma única fonte de energia e contribuir positivamente para a sustentabilidade energética [18].

De modo geral, o hidrogênio pode ser armazenado e transportado com maior facilidade do que a eletricidade, o que reforça seu potencial como um portador de energia versátil [12,13]. No entanto, apesar desse potencial, desafios relacionados ao armazenamento e ao transporte seguros ainda limitam a expansão da economia do hidrogênio. O armazenamento eficiente é essencial para possibilitar o uso da energia do hidrogênio onde e quando for necessário [21]. Os principais métodos de armazenamento de hidrogênio incluem o

hidrogênio comprimido, o hidrogênio liquefeito, o hidrogênio crio-comprimido, o hidrogênio fisicamente adsorvido, os hidretos metálicos, os hidretos complexos, transportadores orgânicos líquidos de hidrogênio (LOHC) ou hidretos orgânicos líquidos, conforme apresentado esquematicamente na **Figura 1.2**. Alguns métodos se destacam mais que outros. Entre eles, os hidretos metálicos merecem destaque, pois podem alcançar densidades volumétricas de armazenagem muito superiores às obtidas pelos métodos de compressão, por exemplo, permitindo o armazenamento de grandes quantidades de hidrogênio em volumes reduzidos [22]. Além disso, como as condições de operação (pressão e temperatura empregadas) na armazenagem no estado sólido em hidretos são menos severas do que as da compressão ou da liquefação do gás, o uso de hidretos metálicos se apresenta como uma alternativa potencialmente mais segura [23].



**Figura 1.2:** Ilustração dos principais métodos de armazenamento de hidrogênio (Adaptado de [22]).

Hidretos metálicos são originados pela interação química do hidrogênio com metais e ligas metálicas. O hidrogênio se dissocia em átomos na superfície do metal e, em seguida, difunde-se para o interior, onde é quimissorvido na estrutura do metal ou da liga, resultando na formação do hidreto [22,24]. Com isso, ocorre uma expansão da rede cristalina entre 20 e 30% do volume original

[25]. A formação do hidreto através da reação do metal com o gás libera energia, caracterizando-a como uma reação exotérmica. Para que o hidrogênio seja liberado, é necessário fornecer energia externa, promovendo a dessorção, que pode ser induzida pela diminuição da pressão ou pelo aumento da temperatura [26]. Diversos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de novos materiais para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Elementos de baixa densidade, como o Mg, por exemplo, sempre despertou grande interesse na busca por materiais armazenadores de hidrogênio, pois apresenta elevada capacidade gravimétrica (a capacidade de armazenagem do  $\text{MgH}_2$  é de 7,6 %p. de H). No entanto, possui a desvantagem de formar um hidreto altamente estável, que exige temperaturas elevadas para a dessorção [30,31]. Além do Mg, compostos intermetálicos também foram e continuam sendo amplamente investigados, pois apresentam boas propriedades reversíveis de armazenamento de hidrogênio em condições próximas às ambientais. No entanto, materiais como o  $\text{LaNi}_5$ , apresentam baixa capacidade gravimétrica devido à presença de elementos pesados, por exemplo [33].

As ligas de alta entropia, ou mais genericamente ligas multicomponentes, foram inicialmente estudadas por Cantor et al. [31] e Yeh et al. [32], marcando o início de uma nova área de pesquisa no desenvolvimento e nas aplicações de ligas metálicas. Estudos recentes têm se concentrado nesse tipo de liga justamente por sua extensa faixa de composição, que permite ajustar as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio por meio do controle preciso da composição [5-14].

Até o momento, a maioria dos estudos sobre ligas multicomponentes para armazenamento de hidrogênio emprega o processo de fusão a arco como rota de produção, usando metais de alta pureza como matéria-prima para obter a composição da liga [10,15,18-20]. Há diferentes processos obrigatórios para obter um metal de alta pureza, como mineração e concentração de minério, fundição ou separação e refino [40]. Ao longo dos processos, a concentração de metal aumenta no produto final e os subprodutos são separados. O refino de um metal requer uma grande quantidade de energia e, muitas vezes, são necessários estágios de fusão com controle preciso. Esses processos

geralmente requerem calor e eletricidade, dependendo de combustíveis fósseis [41]. Por exemplo, um dos principais métodos de produção de esponjas de titânio, um dos principais elementos usados em ligas multicomponentes para armazenamento de hidrogênio, é o processo Kroll. Gao et al. [42] investigaram os impactos ambientais e energéticos da produção de esponjas de titânio por meio do processo Kroll na China, um dos maiores produtores do mundo. Suas descobertas revelaram que o processo consome aproximadamente 423 GJ por tonelada de esponja de titânio produzida [42], o que é aproximadamente 18 vezes mais do que a energia consumida para produzir uma tonelada de aço e ferro [43], demonstrando que a produção primária de Ti é muito intensiva em energia. De acordo com Zeng [44], a reciclagem de metais estratégicos contribui significativamente para a conservação de materiais e energia.

No setor metalúrgico, a extração primária e o refino são responsáveis pela maior parte das emissões de gases de efeito estufa, especialmente de CO<sub>2</sub>, conforme relatado por Raabe [45]. Esses processos normalmente envolvem a redução de minérios de óxidos por meio de agentes à base de combustíveis fósseis, como o coque, ou por eletrólise, que frequentemente depende de eletricidade gerada a partir de fontes fósseis. Em conjunto, tais processos geram anualmente vários bilhões de toneladas de subprodutos, respondendo por cerca de 40% das emissões industriais de gases de efeito estufa e até 10% do consumo total de energia mundial [45], o que evidencia seu significativo impacto ambiental. O titânio exemplifica bem esse desafio. Embora seja o décimo elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorra em mais de 100 minerais, apenas alguns possuem relevância econômica. As principais fontes são o rutilo (TiO<sub>2</sub>) e a ilmenita (MTiO<sub>3</sub>), sendo o rutilo preferido por conter maior teor de TiO<sub>2</sub>. No entanto, a produção de TiCl<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> a partir do rutilo é altamente intensiva em energia, depende em grande parte de combustíveis fósseis e está associada a emissões consideráveis de gases de efeito estufa, elevado consumo de água e geração significativa de resíduos, incluindo subprodutos perigosos. As etapas críticas incluem a cloração do rutilo, a purificação do TiCl<sub>4</sub> e a oxidação para obtenção de TiO<sub>2</sub>, todas exigindo elevado aporte energético [46]. De acordo com Raabe et al. [47], o uso de elementos secundários, em vez de primários, na

síntese de ligas pode reduzir significativamente o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa associadas à extração e à produção de metais. Segundo Moskalyk e Alfantazi [48], o vanádio quase nunca ocorre como mineral independente, estando presente em mais de 70 minerais. As fontes primárias contêm apenas cerca de 1% de vanádio, e a extração convencional a partir da magnetita vanádio-titânio (VTM) – o recurso de vanádio mais importante – e do carvão-pedra contendo vanádio (VBSC), que normalmente possui entre 0,13 e 1,2 %p. de vanádio, gera grandes quantidades de resíduos sólidos e apresenta desafios no tratamento de efluentes e emissões gasosas [49].

Nuss e Eckelman [41] apresentaram uma análise abrangente dos impactos ambientais de 63 metais, considerando uma avaliação *cradle-to-gate*, isto é, desde a extração das matérias-primas (“do berço”) até a saída do produto da fábrica (“ao portão”), sem incluir as etapas de uso e o descarte final. O estudo avaliou o uso cumulativo de energia, o potencial de aquecimento global, as implicações para a saúde humana e os danos aos ecossistemas, abrangendo as etapas de mineração, purificação e refino desses metais. O estudo também relatou que todos os metais apresentam impactos tanto nas emissões de gases de efeito estufa quanto no consumo de energia. Além disso, estimou-se que, em 2008, as emissões globais diretas e indiretas de gases de efeito estufa para a produção de metais alcançaram 3,4 Gt de CO<sub>2</sub> equivalente por ano, enquanto o consumo primário de energia foi de 49 EJ por ano, correspondendo a aproximadamente 9,5% do uso global. A **Figura 1.3** apresenta uma tabela periódica, disponível no estudo de Nuss e Eckelman [41], que ilustra as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à produção de cada elemento químico. Observa-se que o ródio (Rh) apresenta a maior emissão específica de CO<sub>2</sub> – cerca de 35.100 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg – relacionada aos seus processos de obtenção, enquanto o manganês (Mn) exibe a menor emissão, aproximadamente 1 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg. Neste contexto, “eq” indica que as emissões de diferentes gases de efeito estufa são convertidas em uma quantidade equivalente de CO<sub>2</sub>, com base em seu potencial de aquecimento global, permitindo a comparação em uma única unidade.

Contribuição para o aquecimento global (kg CO <sub>2</sub> -eq/kg)																						
H																	He	0.9				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne	
7.1	122															1.5						
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	5.4															8.2						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
	1.0	5,710	8.1	33.1	2.4	1.0	1.5	8.3	6.5	2.8	3.1	205	170	0.3	3.6							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
	3.2	15.1	1.1	12.5	5.7		2,110	35,100	3,880	196	3.0	102	17.1	12.9	21.9							
Cs	Ba	La-Lu*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
	0.2		131	260	12.6	450	4,560	8,860	12,500	12,500	12.1	376	1.3	58.9								
Fr	Ra	Ac-Lr**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt														
*Group of Lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
		11.0	12.9	19.2	17.6		59.1	395	46.6	297	59.6	226	48.7	649	125	896						
**Group of Actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
			74.9		90.7																	

**Figura 1.3:** Potencial de Aquecimento Global (GWP) *cradle-to-gate* por quilograma de cada elemento (kg CO<sub>2</sub>-eq por kg) (Adaptado de [41]).

Ligas de titânio, devido às suas propriedades atrativas, têm sido amplamente utilizadas nos setores aeroespacial, automobilístico e biomédico, incluindo implantes dentários, próteses e substituições articulares, como as de quadril [60,61,62]. Entre as ligas de titânio mais empregadas nessas aplicações destacam-se o Ti Grau 2 e o Ti6Al4V-ELI, produzidos de acordo com as normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) F67 e F136, respectivamente. Essas ligas apresentam elevada biocompatibilidade, baixa densidade, excelente resistência à corrosão, que é uma característica essencial para o uso em dispositivos médicos, além de boa ductilidade [53]. As **Tabela 1.1** e **Tabela 1.2** apresentam as especificações químicas de acordo com as normas ASTM F136 e ASTM F67, respectivamente.

**Tabela 1.1:** Requerimento químico conforme norma ASTM F136 [54].

<b>Elemento</b>	<b>Composição, %p.</b>
Nitrogênio, máx	0,05
Carbono, máx	0,08
Hidrogênio, máx	0,012
Ferro, máx	0,25
Oxigênio, máx	0,13
Alumínio	5,5 – 6,5
Vanádio	3,5 – 4,5

**Tabela 1.2:** Requerimento químico conforme norma ASTM F67 [55].

<b>Elemento</b>	<b>Composição, %p.</b>			
	<b>Grau 1</b>	<b>Grau 2</b>	<b>Grau 3</b>	<b>Grau 4</b>
Nitrogênio, máx	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, máx	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio, máx	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro, máx	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio, máx	0,18	0,25	0,35	0,40

Dispositivos biomédicos como implantes, próteses e órteses, são amplamente fabricados por usinagem, o que gera uma grande quantidade de cavacos metálicos que normalmente não são reaproveitados. Esses resíduos são, em geral, vendidos como sucata de baixo valor agregado, uma vez que dificilmente podem ser reutilizados na fabricação de ligas de titânio destinadas a aplicações que exigem altos requisitos mecânicos e de pureza, como os exigidos na indústria biomédica ou aeroespacial. Há poucas informações disponíveis na literatura referentes ao fluxo de ligas de Ti e suas sucatas. De acordo com Takeda et al. [56], as sucatas que apresentam alta qualidade, são refundidas e transformadas em lingotes. Já os resíduos de baixa qualidade são aproveitados,

em geral, como Fe-Ti e, a maior parte da sucata restante é comercializada a nível internacional, não tendo informações claras disponíveis. Além disso, estudos relatam que, durante o processo de reciclagem de ligas de Ti, ocorre um aumento inevitável nas concentrações de impurezas, especialmente de O e Fe. A quantidade de Fe pode ser parcialmente controlada por meio de uma separação adequada da sucata, enquanto o teor de O é inevitável durante a refusão, pois os óxidos presentes na superfície da liga se dissolvem ao longo desse processo. Logo, para tentar controlar a quantidade de O nos lingotes, mistura-se sucatas de alta e baixa qualidade. Estudos indicam que, para tornar viável o uso em larga escala de sucatas de Ti, é fundamental estabelecer tecnologias eficazes para a remoção do oxigênio, principal impureza dessas ligas, além de desenvolver composições que possam acomodar certos teores desse elemento sem comprometer suas propriedades. Como pode ser visto, a reciclagem de cavacos de ligas de Ti visando aplicações estruturais é desafiadora devido ao aumento dos teores de O e Fe na sucata, que podem prejudicar as propriedades mecânicas finais ou deixar o processo de reciclagem custoso.

Alguns autores já exploraram diferentes estratégias para usar materiais de sucata para produzir ligas de armazenamento de hidrogênio, como materiais à base de Mg e TiFe. Esses estudos demonstraram propriedades promissoras de armazenamento de hidrogênio e uma possível contribuição para a redução dos custos dos materiais. Em 2017, Hardian et al. [57] investigaram o potencial do uso de resíduos de magnésio para a produção de  $MgH_2$ , considerando que os custos de produção ainda representam uma barreira significativa para a aplicação prática de materiais para armazenamento de hidrogênio. Os autores combinaram ligas de Mg-Al provenientes de resíduos e empregaram diferentes rotas de síntese por moagem mecânica, variando o tipo de equipamento, o tempo de moagem e os aditivos (grafite ou  $Nb_2O_5$ ). Após caracterização e testes de armazenagem de hidrogênio, o estudo demonstrou que esses resíduos podem, de fato, ser utilizados para produzir  $MgH_2$  de alto desempenho. Notavelmente, a liga processada no moinho de alta energia Simoloyer-CM08 por 120 minutos com 5%p. de grafite apresentou a maior capacidade de

armazenamento de hidrogênio, aproximadamente 6 %p., com cinética rápida e reversibilidade total mesmo após 40 ciclos de absorção/dessorção. Em contraste, a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não apresentou efeito significativo nas propriedades de armazenamento de hidrogênio.

Baseando-se no conceito de valorização de resíduos para materiais sustentáveis de armazenamento de hidrogênio, Shang et al. [58] investigaram o uso de sucata industrial, especificamente aços C45 e 316L e em conjunto com a liga de Ti Grau 2, para a produção de TiFe como material de armazenagem de hidrogênio, visando reduzir os impactos ambientais associados à síntese do TiFe. A liga foi sintetizada por manufatura aditiva seguida de fundição por sucção. Foram preparadas duas composições: TiFe (C45-Gr2) e TiFe (316-Gr2). Após ativação, ambas as ligas absorveram hidrogênio com sucesso, atingindo capacidades de armazenamento de 1,61 %p. e 1,50 %p de H, respectivamente. A análise das curvas Pressão-Composição-Isoterma (PCI) revelou que a presença de impurezas alterou a estabilidade termodinâmica sem suprimir a capacidade de armazenamento de hidrogênio. O estudo concluiu que a seleção de diferentes aços e ligas de Ti permite a modificação eficaz das propriedades, estratégia que pode ser estendida a outras fontes alternativas de aços e ligas de titânio, contribuindo assim para a redução da pegada ambiental e dos custos na produção de ligas formadoras de hidretos metálicos para armazenagem de hidrogênio.

Nosso grupo de pesquisa do laboratório de hidrogênio em metais (LH<sub>2</sub>M) do DEMa-UFSCar tem desenvolvido ligas multicomponentes (LMCs) visando propriedades otimizadas para armazenagem de hidrogênio em temperatura ambiente. As ligas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e de fase de Laves do tipo C14 são as que apresentaram resultados mais promissores até o momento, sendo capazes de armazenar hidrogênio reversivelmente em temperatura ambiente e pressões também próximas a 1 atm. Porém, as ligas estudadas até o momento foram produzidas a partir de elementos metálicos de elevado grau de pureza, o que pode inviabilizar o aumento da escala de produção quando os impactos ambientais e o custo destas matérias-primas são considerados. Assim, o presente trabalho visa investigar o uso de matérias

primas de pureza comercial e/ou sucatas na produção destas ligas, baseadas em sistemas já conhecidos, para armazenagem de hidrogênio. As ligas foram produzidas por fusão à arco, caracterizadas estruturalmente e tiveram as propriedades de armazenagem de hidrogênio avaliadas e comparadas com as ligas equivalentes produzidas com matérias-primas de elevada pureza. No **Capítulo 2**, será apresentado um estudo da viabilidade de utilizar sucatas de Ti6Al4V (ASTM F136) provenientes da indústria biomédica como matéria-prima para ligas de armazenamento de hidrogênio. No capítulo em questão, a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , derivada do sistema  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  originalmente produzido com elementos puros [36], foi sintetizada por fusão em arco, combinando Ti reciclado com outros elementos de alta pureza. As análises por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma microestrutura composta predominantemente por uma solução sólida CCC. A liga apresentou capacidade de armazenamento de hidrogênio de cerca de 2,75 %p., com reversibilidade à temperatura ambiente e boa estabilidade cíclica, mantendo a maior parte da capacidade reversível após 20 ciclos de absorção/dessorção, com perda mínima de desempenho. Esses resultados confirmam que o uso de sucata de ligas de titânio de baixa qualidade, como cavacos de usinagem altamente oxidados, não apenas reduz o impacto ambiental, mas também mantém o desempenho das ligas para armazenagem de hidrogênio, demonstrando o potencial dessa abordagem para o desenvolvimento de sistemas mais sustentáveis. No **Capítulo 3**, calcularam-se as emissões de  $CO_2$  associadas à liga-base –  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  – estudada anteriormente, durante o processo de seleção das novas ligas a serem investigadas. Constatou-se que o vanádio apresenta as maiores emissões de  $CO_2$  entre os elementos Ti, V, Nb e Cr [41]. Diante disso, este capítulo teve como objetivo projetar ligas de estrutura CCC que pudessem ser produzidas a partir de sucatas de ligas de titânio, sem a adição de vanádio primário, visando à redução do impacto ambiental. Considerando esses fatores, foi selecionado o sistema Ti-Nb-Cr [39], já conhecido na literatura. As ligas desse sistema foram sintetizadas utilizando dois tipos de sucata de ligas de titânio: cavacos de usinagem de titânio comercialmente puro Ti Grau 2 (ASTM F67) combinados

com Nb e Cr de alta pureza, e cavacos de usinagem de Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) combinados com Nb e Cr de pureza comercial. Os resultados mostraram que a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  produzida a partir de elementos primários emite aproximadamente 8,7 kg de  $CO_2$  equivalente por quilograma de liga, em comparação com 12,5 kg  $CO_2$ -eq/kg para a liga contendo vanádio, uma redução de cerca de 30% com a eliminação do vanádio. Além disso, a substituição do titânio primário por titânio reciclado reduz ainda mais as emissões. A liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  exibiu predominantemente uma estrutura CCC, com pequena fração de fase C15, e capacidade de armazenamento de hidrogênio de 2,25% em peso. Já a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  (resultante da utilização de sucatas de Ti6Al4V-ELI e de elementos de pureza comercial), que também formou majoritariamente estrutura CCC, aproximadamente 2,5 %p. de H. Além disso, em relação as propriedades cíclicas, a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  atingiu capacidade máxima de ~2,25 %p. de H no primeiro ciclo, reduzindo-se para cerca de 1 %p. nos ciclos subsequentes. De forma semelhante, a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou capacidade inicial de ~2,5 %p. de H, que decaiu para aproximadamente 1 %p. após os primeiros ciclos, porém, recuperando a capacidade do primeiro ciclo quando a dessorção foi realizada sob vácuo e a 390°C. A análise dos resultados apresentados neste capítulo demonstra que é viável o projeto de ligas a partir de matérias-primas com menor impacto ambiental que, simultaneamente, apresentam propriedades promissoras para o armazenamento de hidrogênio.

Através dos estudo reportado por Nuss e Eckelman [41], constatou-se que os elementos Cr, Mn e Fe são elementos primários que apresentam baixos níveis de emissão de  $CO_2$  equivalente se comparados os demais elementos tipicamente utilizados em LMC para armazenagem de hidrogênio, como Ti, V, e Nb, por exemplo. Assim, no **Capítulo 4** investigou-se uma LMC com estrutura de fase de Laves do tipo C14, rica nestes elementos e baseada na liga  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$ , também desenvolvida em nosso grupo de pesquisa, a qual apresentou excelentes propriedades de armazenagem de hidrogênio com 1,7 %p. de H de capacidade com excelente reversibilidade em temperatura ambiente [59]. No presente estudo, esta liga foi produzida utilizando

cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) combinados com Fe, Cr e Mn comerciais, de baixo custo, de fornecedores para a indústria siderúrgica de aço. Apenas o zircônio de elevada pureza foi utilizado como matéria-prima para a produção da liga, devido a indisponibilidade de alternativas comerciais de baixa pureza. O uso de cavaco de Ti como matéria-prima na produção desta liga reduziu as emissões de CO<sub>2</sub> equivalente de cerca de 2.4 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg (liga produzida com elementos metálicos puros) para aproximadamente 1.3 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg (liga produzida com cavaco de Ti), correspondendo a uma redução de quase 50%. A composição da liga resultante foi Ti<sub>15</sub>Zr<sub>17</sub>Fe<sub>22</sub>Mn<sub>21</sub>Cr<sub>22</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>, que também apresentou a fase de Laves C14 como fase majoritária. Essa liga apresentou uma capacidade total de armazenagem de aproximadamente 1,2 %p. de H e excelente capacidade reversível à temperatura ambiente, da ordem de 1 %p. de H. Neste capítulo, foi possível demonstrar a viabilidade da produção de ligas com estrutura de Laves C14 utilizando elementos de baixa emissão de carbono, com propriedades promissoras para a armazenagem de hidrogênio.

Por fim, no **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões deste trabalho, incluindo a comparação das ligas estudadas, em termos de emissões de CO<sub>2</sub> associadas ao processo de produção com outras formas de armazenamento e uso de energia, como baterias de íon-lítio e combustíveis fósseis. Adicionalmente, são propostas sugestões para trabalhos futuros.

## **2 CAPÍTULO 2 – ESTUDO DE LIGA DO SISTEMA TiVNB,Cr A PARTIR DE TI RECICLADO**

### **2.1 Introdução**

As LMCs têm atraído grande interesse para aplicações em armazenamento de hidrogênio devido ao seu amplo campo composicional, que aumenta significativamente as chances de descobrir novos materiais formadores de hidretos metálicos com propriedades otimizadas. Estudos recentes têm se concentrado nesse tipo de liga justamente por sua extensa faixa de composição, que permite ajustar as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio por meio do controle preciso da composição [5-14]. Embora a tabela periódica ofereça uma grande variedade de elementos, o projeto prático de ligas para armazenamento de hidrogênio deve considerar certas restrições termodinâmicas – sendo a principal delas a entalpia de formação de hidretos, que determina a afinidade do elemento pelo hidrogênio. Na área de hidretos metálicos, os elementos são classificados em dois grupos: elementos do tipo A e elementos do tipo B [23]. Os elementos do tipo A, como Ti, V, Zr, Nb e Hf, por exemplo, apresentam entalpias de formação de hidreto mais baixas e formam fases hidrogenadas com facilidade, tornando-os fortes candidatos para serem a base ligas para armazenagem de hidrogênio. Em contraste, elementos do tipo B, como Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co e Mo, possuem entalpias mais altas, sendo menos propensos à formação de hidretos. A pressão de equilíbrio de um determinado sistema de liga depende fortemente do equilíbrio entre esses dois tipos de elementos. Portanto, a seleção dos elementos interfere diretamente no comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio.

O sistema multicomponente Ti-V-Nb-Cr vem despertando grande interesse da comunidade científica devido a capacidade de formar uma estrutura monofásica CCC em uma grande faixa de composição e permitindo o fino ajuste das propriedades termodinâmicas de absorção/dessorção de hidrogênio através do ajuste composicional. As ligas pertencentes a esse sistema (bem como outras investigadas para o armazenamento de hidrogênio) são geralmente produzidas a partir de elementos primários de alta pureza, o que pode representar um fator

limitante devido aos impactos ambientais associados ao processo de purificação desses metais, além do elevado custo financeiro envolvido.

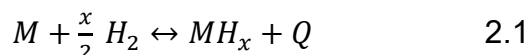
Seguindo a estratégia de investigar o sistema Ti-V-Nb-Cr e com o objetivo de reduzir o impacto ambiental associado às matérias-primas para a produção de LMCs para armazenamento de hidrogênio, este capítulo tem o objetivo de investigar as propriedades de armazenagem de hidrogênio de uma liga baseada na composição  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  produzida usando sucatas de liga Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) provenientes do setor biomédico como matéria-prima. Estes dispositivos biomédicos, como parafusos e próteses, são normalmente fabricados por meio da usinagem de barras ou lingotes da liga Ti6Al4V-ELI e, nesses casos, aproximadamente 50% em massa ou mais de cavacos de usinagem podem ser produzidos como subproduto do processo, que geralmente são descartados ou reciclados para aplicações menos nobres. Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes a liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ . Essa composição foi baseada na liga  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  reportada por Strozi et al. [36] devido à sua capacidade de armazenagem de hidrogênio em temperatura ambiente. Devido à presença de Al e V provenientes da sucata da liga Ti6Al4V, a composição final da liga inclui 2 %at. de Al, acompanhada de uma redução no teor de Ti. A microestrutura da liga e as propriedades de armazenagem de hidrogênio foram comparadas com as apresentadas pela liga  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  produzida apenas com elementos de alta pureza, conforme reportado por Strozi et al. [36].

## **2.2 Revisão Bibliográfica**

### **2.2.1 Armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos**

Sabe-se que a energia desempenha um papel fundamental tanto nas atividades econômicas quanto na vida cotidiana das pessoas. Por diversas razões, a questão energética está entre os principais desafios do mundo atual, e estima-se que o consumo global de energia possa dobrar nas próximas décadas, acompanhando o crescimento dos países em desenvolvimento. Portanto, é fundamental conseguir acessar grandes quantidades de energia [60]. Uma das alternativas para esta questão do aumento no consumo de energia, é

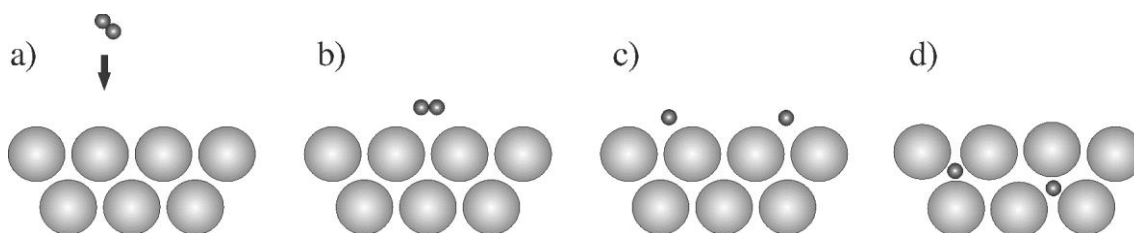
o uso de fontes renováveis, em que o uso acarreta uma baixa na emissão de gases, que reflete na diminuição do efeito estufa, tendo reflexo socioeconômico positivo. Estes benefícios podem ser alcançados através do uso de hidrogênio como transportador de energia alternativa [61]. Essa alternativa mostra-se viável, uma vez que o hidrogênio pode ser obtido por meio de técnicas de eletrólise através de energia limpa, como eólica e solar, já disponíveis atualmente. Através de células à combustível, o hidrogênio pode ser usado para gerar energia elétrica, ou através de motores à combustão para gerar energia térmica. Porém, um problema encontrado é quanto à armazenagem do H<sub>2</sub> [62]. Segundo Züttel [63], 1 kg de gás, a temperatura ambiente, ocupa 11 m<sup>3</sup> de volume e o objetivo é conseguir alcançar uma maior densidade volumétrica, ou seja, ser capaz de armazenar o hidrogênio da forma mais compacta possível, o que resultaria em redução deste volume de gás. Quando em contato com hidrogênio, alguns metais, ligas metálicas ou intermetálicos, reagem originando hidretos metálicos, de acordo com a **Equação 2.1**.



Em que M é um metal puro, uma solução sólida ou um composto intermetálico, MH<sub>x</sub> é o hidreto, x é a proporção de átomos de hidrogênio por metal (H/M) e Q é o calor da reação. A reação de formação do hidreto é exotérmica, ou seja, há liberação de calor na formação do hidreto (absorção de hidrogênio) e absorção de calor do ambiente externo na decomposição do hidreto (dessorção de hidrogênio) [64].

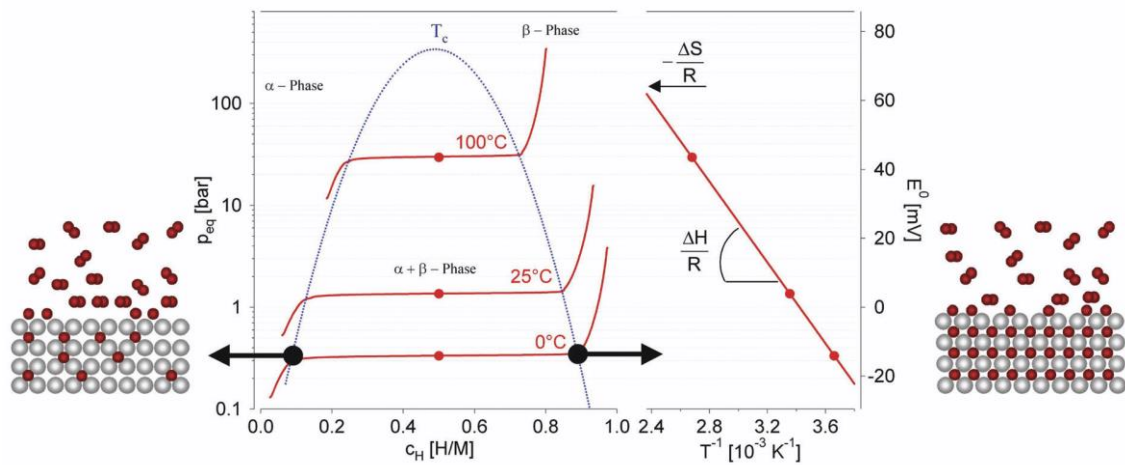
Inicialmente, a molécula de hidrogênio interage com a superfície do metal por força de Van de Waals e, além de ser uma etapa de formação de hidretos metálicos, também é uma forma de armazenar hidrogênio largamente estudada para materiais que apresentam grande área superficial específica, conhecida como adsorção física [72,73]. Nesse processo, há interação de uma molécula de hidrogênio com vários átomos presentes na superfície do sólido. Posteriormente, ocorre a etapa de dissociação das ligações H-H da molécula de H<sub>2</sub> e, em seguida, são originadas as ligações entre o hidrogênio e o metal, do tipo H-M,

conhecida como absorção química. Além disso, exige-se a superação de uma barreira energética razoavelmente maior para as etapas de dissociação e absorção química, quando comparada para adsorção física [64,65]. A **Figura 2.1** apresenta a representação desde processo.



**Figura 2.1:** Representação esquemática do processo de absorção de hidrogênio em compostos metálicos, em que em tem-se a) aproximação das moléculas  $H_2$  da superfície, b) Interação das moléculas de  $H_2$  por forças de Van Der Waals, c) dissociação das moléculas de  $H_2$  para absorção química pelo metal e d) absorção química e difusão do hidrogênio na estrutura do metal (Adaptado de [64]).

A armazenagem de hidrogênio por meio de hidretos metálicos pode possibilitar a redução do volume de gás através do preenchimento dos interstícios da rede cristalina do hidreto metálico. Nessas estruturas, os átomos de hidrogênio podem se encaixar nos sítios octaédricos, tetraédricos ou uma combinação dos dois a depender da composição química e do tipo de hidreto formado. Utiliza-se o controle da pressão e temperatura para absorver e liberar hidrogênio destes materiais. Desta forma, ao se aplicar uma pressão de hidrogênio acima da pressão de equilíbrio, pressão na qual a fase solução sólida (com baixo teor de hidrogênio) e a fase hidreto (com elevado teor de hidrogênio) coexistem em equilíbrio termodinâmico, os metais são carregados de hidrogênio (vide **Figura 2.2**). Para cada temperatura, há uma determinada pressão de equilíbrio e, de forma análoga, ao submeter o material a uma pressão abaixo da pressão de equilíbrio, o hidrogênio é liberado [11].



**Figura 2.2:** Curva Pressão-Composição-Temperatura (PCT) para absorção de hidrogênio num composto intermetálico. A solução sólida (fase  $\alpha$ ), a fase hidreto (fase  $\beta$ ) e a região que as duas fases coexistem são mostradas (Adaptado de [63]).

## 2.2.2 Termodinâmica de sistemas Metal-Hidrogênio

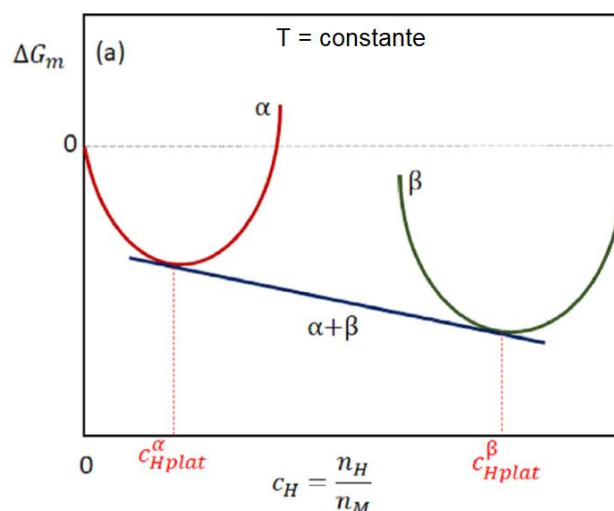
Pode-se considerar, do ponto de vista termodinâmico, a condição de Para-Equilíbrio (PE), em que é assumido que a mobilidade dos átomos de metais é limitada e, os átomos de hidrogênio tem alta mobilidade, suficiente para que o mesmo potencial químico do hidrogênio seja alcançado em todas as fases presentes no sistema [66]. Este modelo é aceitável para ser utilizado no trabalho em questão, pois serão estudadas, majoritariamente, ligas monofásicas, que possuem elevado ponto de fusão e baixa mobilidade dos átomos metálicos em temperaturas baixas/moderadas tipicamente aplicadas (entre temperatura ambiente e 300 °C).

Ao considerar uma liga monofásica composta por  $n$  elementos metálicos, as frações atômicas ( $c_i$ ) de cada elemento permanecem iguais em todas as fases que possam se formar ao longo da hidrogenação. Por outro lado, o teor de hidrogênio ( $c_H$ ) presente nas fases influencia diretamente a energia livre de Gibbs do sistema, sendo essa influência descrita pelos potenciais químicos do hidrogênio e do metal ( $M$ ) nas fases formadas. Ressalta-se que, ao se considerar o potencial químico do metal nas possíveis fases do sistema em condição de equilíbrio de pressão (PE), o termo “metal” refere-se ao conjunto de todos os

elementos metálicos constituintes da liga, uma vez que as composições das fases, em termos de  $c_i$ , são idênticas. Portanto, a variação dos potenciais químicos do metal nas possíveis fases formadas, para uma dada liga, será somente função de  $c_H$ . A **Equação 2.1** nos mostra definição de  $c_H$  expressa em H/M.

$$c_H = \frac{n_H}{n_M} \quad 2.2$$

Em que  $n_H$  é o número de mols de hidrogênio e  $n_M$  é o número de átomos de metal na fase. A **Figura 2.3** mostra a dependência da energia livre de Gibbs de duas possíveis fases,  $\alpha$  e  $\beta$ , com o  $c_H$ .



**Figura 2.3:** Ilustração de curvas de energia livre de Gibbs de fases  $\alpha$  e  $\beta$  genéricas em função de  $c_H$  para um sistema M-H em condições de para-equilíbrio para uma dada temperatura (Adaptado de [66]).

Como é possível notar na **Figura 2.3**, por ser considerado a condição de Para-Equilíbrio, a energia livre de Gibbs das fases  $\alpha$  e  $\beta$  dependem apenas do  $c_H$ , e são descritas de acordo com a **Equação 2.3**.

$$\Delta G_m(c_H) = \Delta H_m(c_H) - T\Delta S_m(c_H) \quad 2.3$$

Em que  $\Delta G_m$  representa a mudança entre a energia livre de Gibbs e o estado de referência. Em geral, para sistemas simples M-H, o estado de referência considerado é  $H_2$  a 1 atm e o metal (M) na forma estável. No caso do estudo de LMCs com estrutura CCC, pode-se adotar como referência a fase com estrutura CCC (tipicamente denominada de fase  $\alpha$ ) com  $c_H = 0$ . As **Equações 2.4** e **2.5** definem a entalpia e entropia de mistura de hidrogênio em cada uma das fases, respectivamente.

$$\Delta H_m(c_H) = H(MH_{c_H}) - H(M^{CCC}) - \frac{c_H}{2} H^0(H_2) \quad 2.4$$

$$\Delta S_m(c_H) = S(MH_{c_H}) - S(M^{CCC}) - \frac{c_H}{2} S^0(H_2) \quad 2.5$$

Em que  $H(M^{CCC})$  e  $S(M^{CCC})$  são a entalpia e entropia da liga na forma CCC com  $c_H = 0$  (referência),  $H(MH_{c_H})$  e  $S(MH_{c_H})$  são a entalpia e entropia das fases  $\alpha$  e  $\beta$  com composição  $c_H$  e,  $H^0(H_2)$  e  $S^0(H_2)$  são a entalpia e entropia padrão do gás ( $H_2$ ) com  $P_{H_2} = 1$  atm.

As **Equações 2.6**, **2.7** e **2.8** trazem, respectivamente, as definições do potencial químico do hidrogênio gasoso por mol de H, o potencial químico da fase  $\alpha$  e o potencial químico da fase  $\beta$ .

$$\mu_H^{H_2} = \frac{1}{2} RT \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right) \quad 2.6$$

$$\mu_H^\alpha(c_H) = \frac{d\Delta G_m^\alpha(c_H)}{dc_H} \quad 2.7$$

$$\mu_H^\beta(c_H) = \frac{d\Delta G_m^\beta(c_H)}{dc_H} \quad 2.8$$

As **Equações 2.9** e **2.10** trazem o potencial químico dos átomos de metal nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  com composição  $c_H$  e, por ser considerado a condição de PE termodinâmico, é dependente apenas de  $c_H$ .

$$\mu_M^\alpha(c_H) = \Delta G_m^\alpha(c_H) - c_H \mu_H^\alpha(c_H) \quad 2.9$$

$$\mu_M^\beta(c_H) = \Delta G_m^\beta(c_H) - c_H \mu_H^\beta(c_H) \quad 2.10$$

Na **Figura 2.3** é possível observar que as fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem em comum, sendo representada pela tangente comum entre as curvas de energia livre de Gibbs das duas fases. As diferentes fases estão em equilíbrio quando seus potenciais químicos de hidrogênio e metal são os mesmos. Assim, a condição na qual as duas fases estão em equilíbrio entre si e com o gás hidrogênio é dado pelas **Equações 2.11** e **2.12**, que são representadas pela tangente comum entre as curvas de energia livre de Gibbs e que definem as condições do platô de equilíbrio:

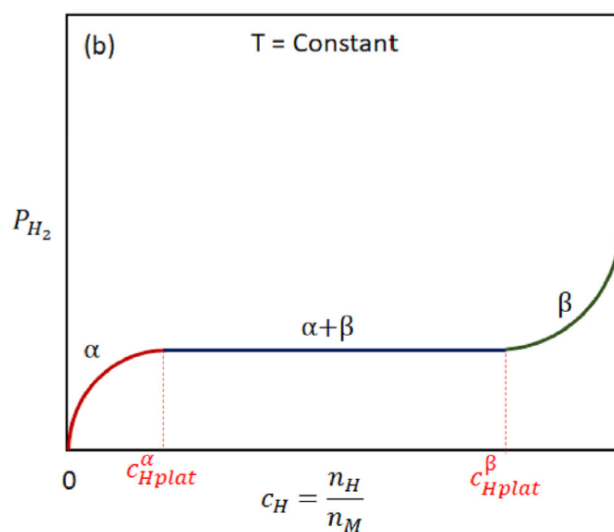
$$\mu_H^{H_2} = \mu_H^\alpha(c_{H \text{ plat}}) = \mu_H^\beta(c_{H \text{ plat}}) \quad 2.11$$

$$\mu_M^\alpha(c_{H \text{ plat}}) = \mu_M^\beta(c_{H \text{ plat}}) \quad 2.12$$

Desta forma, a pressão de platô que é definida pela condição de equilíbrio acima é dada pela **Equação 2.13**:

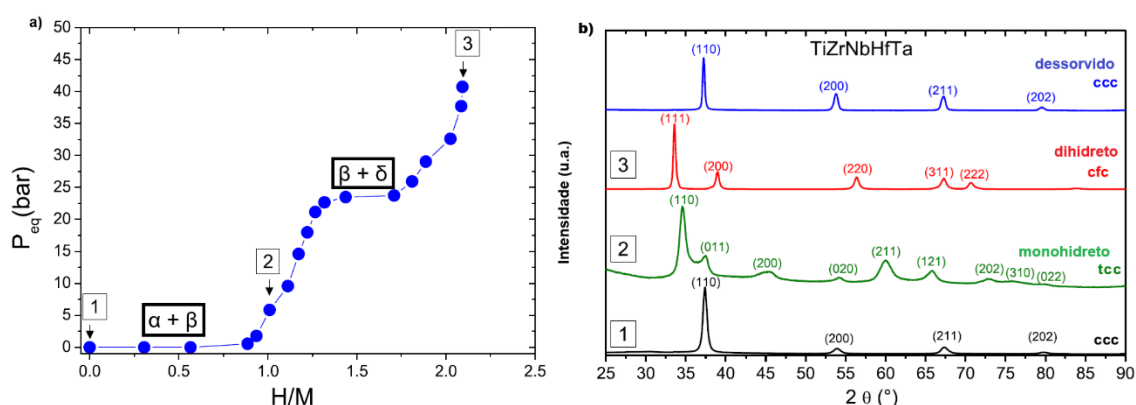
$$\frac{1}{2} RT \ln \left( \frac{P_{\text{plat}}}{P^0} \right) = \frac{\Delta G_m^\beta(c_{H \text{ plat}}^\beta) - \Delta G_m^\alpha(c_{H \text{ plat}}^\alpha)}{c_{H \text{ plat}}^\beta - c_{H \text{ plat}}^\alpha} \quad 2.13$$

A **Figura 2.4** mostra a curva de pressão-composição-isoterma (PCI) para uma dada temperatura. Como pode-se observar, abaixo de  $P_{\text{plat}}$  apenas a fase  $\alpha$  coexiste em equilíbrio com  $H_2$  e o teor de  $c_H$  na fase  $\alpha$  depende de  $P_{H_2}$ . Acima de  $P_{\text{plat}}$  apenas a fase  $\beta$  encontra-se em equilíbrio com o gás  $H_2$  e, analogamente, teor de  $c_H$  na fase  $\beta$  depende de  $P_{H_2}$ . Por fim, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem em equilíbrio entre si e com o gás  $H_2$  apenas na  $P_{\text{plat}}$ .



**Figura 2.4:** Diagrama de Pressão-Composição-Isoterma (PCI) (Adaptado de [66]).

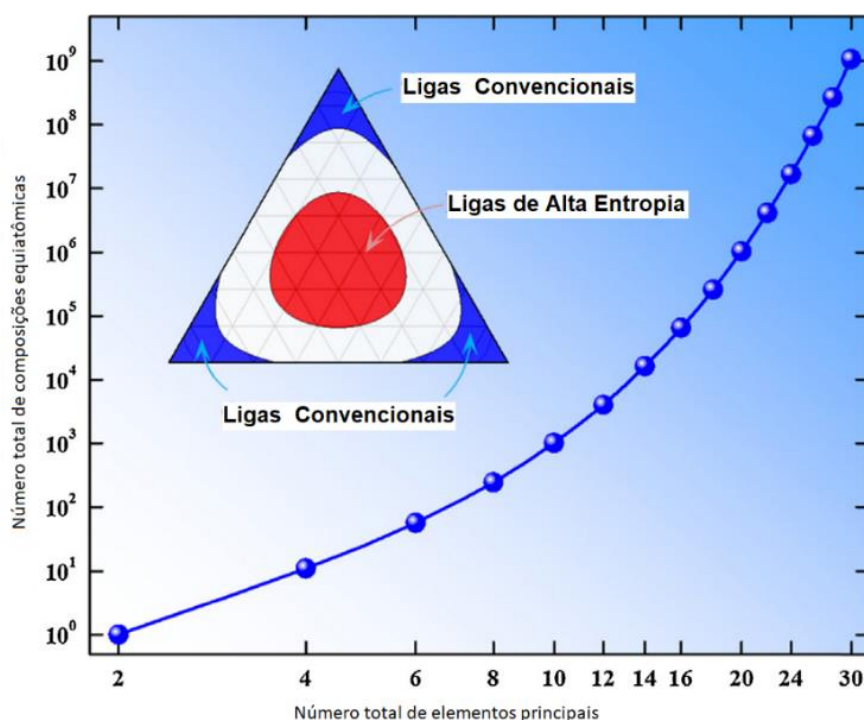
Para ligas CCC, especificamente, a formação de hidretos geralmente ocorre em duas etapas distintas, resultando na formação de três fases ao longo do processo de hidrogenação. O trabalho desenvolvido por Zlotea et al. [67] evidenciou esse comportamento ao estudar a liga TiZrNbHfTa, que apresentou uma transição da fase  $\alpha$ -CCC para a fase  $\beta$ -TCC (tetragonal de corpo centrado) e, posteriormente, formou a fase  $\delta$ -CFC, na qual o hidrogênio ocupa interstícios tetraédricos (estrutura tipo  $CaF_2$ ). Como pode ser observado na **Figura 2.5**, as etapas características da hidrogenação em LMCs CCCs resultam em dois platôs. O primeiro ocorre em baixas pressões e corresponde à coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , enquanto o segundo surge em pressões mais elevadas e está associado ao equilíbrio entre as fases  $\beta$  e  $\delta$ .



**Figura 2.5:** a) Curvas PCI de absorção de hidrogênio para a liga TiZrNbHfTa a 300 °C e b) os padrões de DRX correspondentes em vários estágios da reação de hidrogenação (Adaptado de [67]).

### 2.2.3 Ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio

Ligas convencionais são geralmente baseadas em um elemento principal – como alumínio (Al), titânio (Ti) ou ferro (Fe) – ao qual se adicionam outros elementos em pequenas quantidades para aprimorar suas propriedades e, dessa forma, formam-se famílias de ligas com base nesse elemento principal. Nos últimos anos, ligas formadas por vários elementos principais têm sido amplamente estudadas. Originalmente conhecidas como ligas de alta entropia, são atualmente designadas, de forma mais abrangente, como Ligas Multicomponentes (LCMs) [32]. O grande interesse em LMCs se deve ao grande campo composicional existente e inexplorado para esta classe de ligas, permitindo o design ou descoberta de novas composições de ligas com propriedades superiores ou otimizadas. A **Figura 2.6** mostra o aumento exponencial de ligas possíveis quando é aumentado o número de componentes principais, considerando apenas ligas equiatômicas. Se considerarmos ligas não-equiatômicas, este número rapidamente tende ao infinito com o aumento do número de elementos principais. No caso de ligas para armazenagem de hidrogênio, LMCs abrem caminho para o projeto de ligas com propriedades otimizadas para cada aplicação específica.



**Figura 2.6:** Relação entre o número total de composições equiatômicas e o número de elementos principais (Adaptado de [68]).

Karlsson et al. [33] e Sahlberg et al. [33] sintetizaram a LMC TiVZrNbHf por fusão a arco, a fim de analisar os mecanismos e cinética da formação de hidreto. Em relação à análise estrutural, foi reportada a formação uma estrutura monofásica CCC que, ao ser hidrogenada, sofreu transformação para tetragonal de corpo centrado (TCC). Além disso, apresentou uma capacidade de armazenagem de 1,9 H/M, no qual, segundo os autores, o hidrogênio ocupa sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos na rede cristalina. A liga TiZrNbHfTa foi estudada em um trabalho desenvolvido por Zlotea et al. [69], sendo sintetizada por fusão a arco e por moagem de alta energia. Foi realizada uma modificação na composição equimolar desta liga, em relação à trabalhos anteriores, sendo substituído o V por Ta e, com isso, analisou-se o efeito desta mudança na estrutura cristalina, nas propriedades de armazenagem de hidrogênio e na distorção da rede medida através do parâmetro  $\delta$  ( $\delta = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}$ ), em que  $c_i$  e  $r_i$  são a fração atômica e o raio atômico do  $i$ -ésimo componente, respectivamente, e  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  e o raio atômico médio. A

liga multicomponente solidificou com estrutura monofásica CCC e, ao absorver hidrogênio, exibiu uma única transição de CCC para um monohidreto ( $H/M = 1$ ) com estrutura TCC. Em pressões mais elevadas, a estrutura TCC transforma-se em um dihidreto ( $H/M = 2$ ) com estrutura CFC.

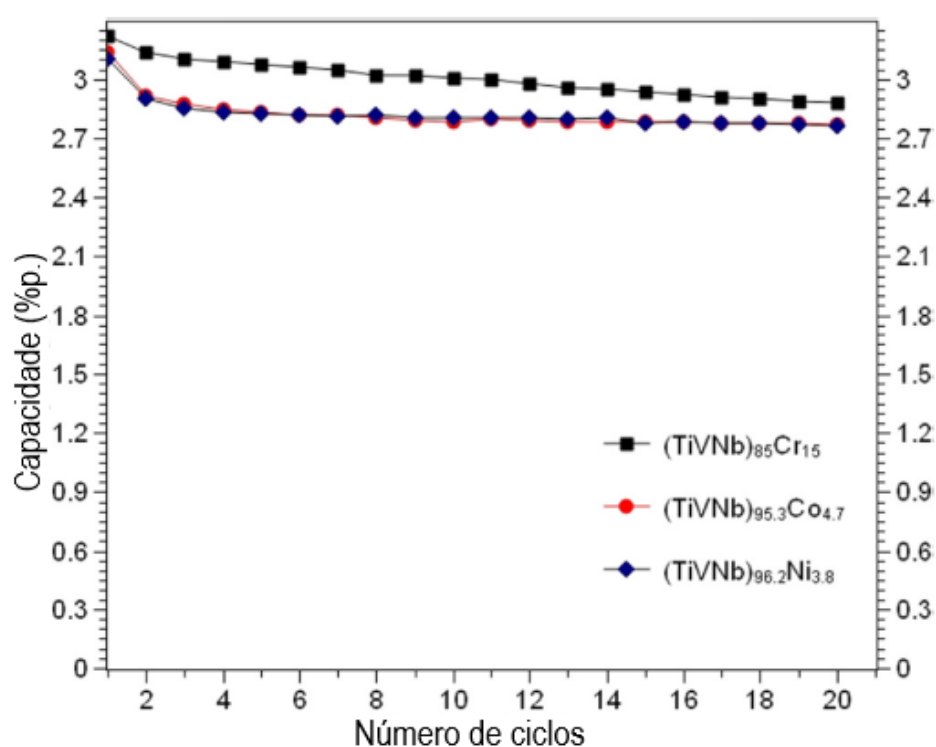
O trabalho de Montero et al. [70] reportou o estudo de ligas multicomponentes em relação à otimização da síntese, nas propriedades estruturais e no comportamento de absorção de hidrogênio. A liga  $Ti_{0.325}V_{0.275}Zr_{0.125}Nb_{0.275}$  foi preparada por dois métodos: fusão a arco e moagem de alta energia sob atmosfera de Ar e sob atmosfera de  $H_2$ , apresentando uma estrutura CCC. Quando analisadas e comparadas, a liga produzida por moagem reativa apresentou melhores propriedades de absorção de hidrogênio, com capacidade de absorção em torno de 2%p. de H. Com isso, foi possível ter uma certificação de que ligas multicomponentes podem ser sintetizadas por moagem reativa, levando a formação direta dos hidretos multicomponentes. Em outro trabalho, Montero et al. [71] sintetizaram por meio da técnica fusão a arco a liga  $Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25}Ta_{0.10}$ , com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais e termodinâmicas, além de seu comportamento de absorção de hidrogênio. Esta liga multicomponente cristalizou com uma estrutura monofásica CCC e, ainda, apresentou absorção/dessorção reversível com capacidade de absorção de 2,5 %p. H ( $H/M = 2$ ), com estrutura CFC, com o hidrogênio ocupando sítios intersticiais tetraédricos. Foi reportado que a absorção pode acontecer em temperatura ambiente e, após os 10 primeiros ciclos, a capacidade cai para cerca de 2,2 %p., mantendo-se assim pelos próximos 10 ciclos. Os autores realizaram uma comparação entre este e outro artigo dos mesmos autores [70], em que a liga era composta apenas por quatro elementos, Ti-V-Zr-Nb, e foi concluído que a adição de 10 %at. de Ta levou ao aumento da capacidade de absorção/dessorção de hidrogênio e a uma melhora na estabilidade cíclica de absorção/dessorção.

Em 2019 Nygård et al. [72] investigaram os sistemas  $TiVNbM$  ( $M = Cr, Zr, Mo, Hf, Ta$ ) com foco na relação entre a concentração de elétrons de valência (VEC) e a estabilidade de ligas de hidreto de alta entropia/multicomponentes. As ligas sintetizadas por fusão em arco formaram soluções sólidas CCC e, após

hidrogenação, hidretos CFC quando a concentração de elétrons de valência (VEC) era menor ou igual à 5. Especificamente, a liga TiVNbCr foi identificada como um material promissor para o armazenamento de hidrogênio, pois apresentou uma capacidade reversível de hidrogênio de 1,96 %p. H à temperatura ambiente (RT) com absorção a 23 bar, sem a necessidade de qualquer ativação, e dessorção sob vácuo dinâmico. Foi ainda reportado pelos autores que, apesar de a liga proposta ainda depender de elementos relativamente caros como V e Nb, os resultados obtidos poderiam servir como um guia para o desenvolvimento de novos hidretos metálicos baseados em LMCs reversíveis à temperatura ambiente, economicamente viáveis, e com maiores capacidades gravimétricas.

Após os resultados reportados por Nygard et. [72], em 2021 Silva et al. [73] estudaram a liga multicomponente  $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$  e outras duas composições  $(\text{TiVNb})_{95.3}\text{Co}_{4.7}$  e  $(\text{TiVNb})_{96.2}\text{Ni}_{3.8}$ , produzidas por meio de fusão a arco e que apresentaram uma única fase CCC e parâmetros de rede iguais a 3.164(1) Å, 3.188(1) Å e 3.191(1) Å, respectivamente. As três ligas apresentaram rápida absorção de hidrogênio quando submetidas à 20 bar de  $\text{H}_2$  em temperatura ambiente, formando primeiro um monohidreto CCC e, em seguida, formando um hidreto CFC. Em relação à ciclagem, apresentada na **Figura 2.7**, observa-se uma variação na capacidade de armazenamento após 20 ciclos, atribuída ao aumento de defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grão, que tendem a reduzir a capacidade de armazenamento de hidrogênio das ligas metálicas, segundo os autores. Observa-se que a liga  $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$  apresentou uma redução, embora baixa, contínua na capacidade ao longo dos ciclos, enquanto as outras duas ligas exibiram um comportamento mais estável. Foi discutido que a diminuição progressiva na capacidade cíclica observada na liga  $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$  pode estar relacionada à transformação incompleta do monohidreto de estrutura CCC em dihidreto de estrutura CFC. Os mesmos autores realizaram um novo estudo sobre a liga  $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$  [74], em 2022, em relação as propriedades de armazenagem de hidrogênio, que foram investigadas por difração de raios X (DRX) em laboratório e em síncrotron, análises de Função de Distribuição de Pares (PDF), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

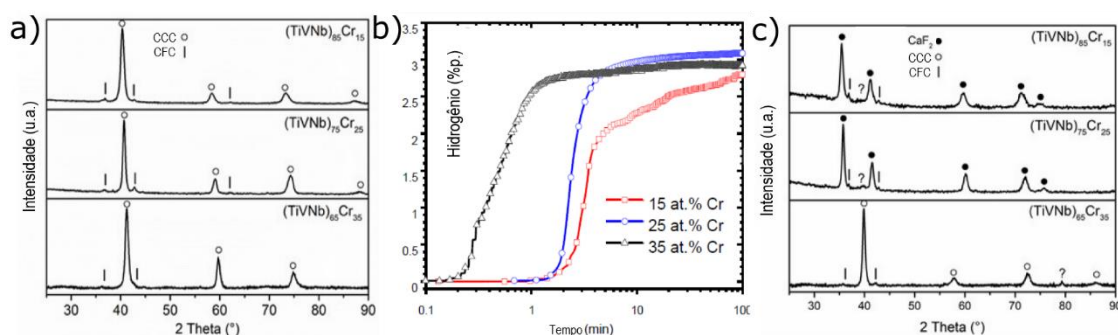
e análises de termodesorção (TDS). A liga, produzida por fusão a arco e com estrutura CCC após fundida, apresentou novamente estágios de absorção de hidrogênio, passando pela formação de um monohidreto (hidreto intermediário CCC), seguido do dihidreto (CFC). Essa sequência de absorção evidenciou a existência de uma lacuna de miscibilidade nas ligas de estrutura CCC. Ainda foi reportado pelos autores que as ligas parcialmente e totalmente hidrogenadas com  $H/M = 0,5, 1,6$  e  $2$ , podem ser razoavelmente descritas por modelos com distribuição atômica aleatória nos sítios cristalográficos metálicos, tanto para as estruturas CCC quanto CFC, sugerindo que a absorção de hidrogênio não induz ordenamento local significativo.



**Figura 2.7:** Capacidade de absorção de hidrogênio em % em massa das ligas  $(TiVNb)_{85}Cr_{15}$ ,  $(TiVNb)_{95.3}Co_{4.7}$  e  $(TiVNb)_{96.2}Ni_{3.8}$  em função do número de ciclos de absorção e dessorção (Adaptado de [73]).

Em 2021, Strozi et al. [75] investigaram as ligas  $(TiVNb)_{100-x}Cr_x$  com  $x = 15, 25$  e  $35$  at. % Cr. Essas ligas foram sintetizadas por meio de fusão em arco

e, conforme previsto pelos cálculos termodinâmicos usando o método CALPHAD, solidificaram majoritariamente como uma solução sólida CCC e com uma pequena fração de uma fase CFC, como é possível observar na **Figura 2.8a**. A análise microestrutural por MEV em modo elétrons retroespalhados (BSE) revelou regiões escuras ricas em Ti nas ligas com 15 e 25 at.% de Cr. Com base nesses resultados, os autores atribuíram a fase CFC observada no DRX a essa região rica em titânio. Sob uma pressão de 20 bar, essas ligas absorveram aproximadamente 3 %p. de H ( $H/M \sim 2$ ) já na primeira absorção, em temperatura ambiente e sem necessidade de ativação, como ilustrado na **Figura 2.8b**. Após a absorção de hidrogênio, a fase CFC permaneceu presente e, para distinguir entre a fase metálica e o hidreto formado, a fase rica em Ti foi identificada como CFC, enquanto a fase hydrogenada correspondente foi designada como tipo  $CaF_2$ , conforme mostrado na **Figura 2.8c**. O estudo concluiu que o Cr pode aumentar efetivamente a pressão de equilíbrio sem reduzir a capacidade de hidrogênio.



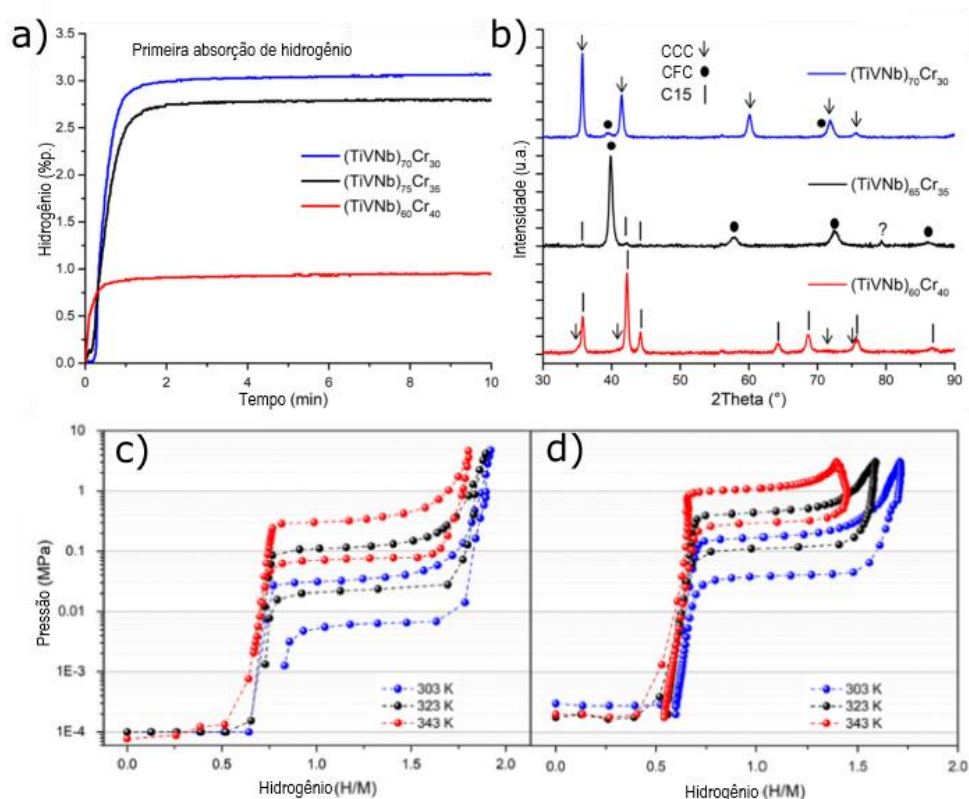
**Figura 2.8:** (a) Padrões de DRX das ligas  $(TiV Nb)_{85}Cr_{15}$ ,  $(TiV Nb)_{75}Cr_{25}$  e  $(TiV Nb)_{65}Cr_{35}$  após a fusão; (b) curvas de cinética de absorção de hidrogênio e (c) padrões de DRX das mesmas ligas após a absorção de hidrogênio (Adaptado de [75]).

Posteriormente, Cheng et al. [76] investigaram a estrutura cristalina, a microestrutura e as propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas multicomponentes do sistema Ti-V-Nb-Cr. Utilizando o método CALPHAD, foram selecionadas as ligas  $Ti_4V_3NbCr_2$ ,  $Ti_3V_3Nb_2Cr_2$  e  $Ti_2V_3Nb_3Cr_2$ , que apresentam diferentes VECs. Após síntese por fusão a arco, as três ligas

exibiram estruturas CCC e, quando hidrogenadas, atingiram capacidades de 3,7%p., 3,4%p. e 3,2%p. de H, com pressões de equilíbrio de 6 bar, 0,06 bar e menor que 0,01 bar, respectivamente. Ainda neste trabalho, as ligas  $Ti_4V_3NbCr_2M$  ( $M = Mn, Fe, Ni$ ) também foram sintetizadas com o objetivo de desestabilizar os hidretos. A adição desses outros metais de transição levou à precipitação da fase de Laves C15. Os autores relataram que o aumento do teor de fase de Laves criou mais caminhos para a dessorção de hidrogênio, facilitando a dissociação dos hidretos. Após a síntese, as ligas contendo Mn, Fe e Ni estabilizaram a fase CCC e apresentaram capacidades de 3,65%p., 3,51%p. e 3,19%p de H, respectivamente. Quando comparadas as pressões de equilíbrio, a liga  $Ti_4V_3NbCr_2$  apresentou um platô de 0,001 MPa, enquanto a adição de Fe, Mn e Ni resultou em um aumento significativo na pressão do platô de absorção de hidrogênio, indicando uma redução na estabilidade dos hidretos. Esse comportamento foi atribuído à presença da fase de Laves, que proporciona múltiplos caminhos para a dessorção de hidrogênio, facilitando a dissociação dos hidretos.

Strozi et al. [36] continuaram sua investigação sobre o sistema  $(TiVNb)_{100-x}Cr_x$ , concentrando-se nas ligas com  $x = 30, 35$  e  $40$ . Os autores empregaram o método CALPHAD para análise termodinâmica e sintetizaram as ligas por meio de fusão à arco. As ligas com 30%at. e 35%at. de Cr apresentaram uma fase majoritária CCC. Em contrapartida, a liga  $(TiVNb)_{60}Cr_{40}$  formou a fase de Laves C15 como fase majoritária. A **Figura 2.9a** exibe a primeira absorção de hidrogênio em temperatura ambiente e com pressão final de 1,5 MPa de  $H_2$  e a **Figura 2.9b** apresenta os padrões de DRX das ligas hidrogenadas. Como é possível observar, as ligas  $(TiVNb)_{70}Cr_{30}$  e  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  absorveram, respectivamente, cerca de 3,0 e 2,75 %p. H, formando hidretos CFC. Já a liga com 40 %at. de Cr, absorveu apenas 0,95 %p. de H, com a menor capacidade atribuída à fase de Laves C15. Foi relatado que o aumento do teor de Cr para além de 35% leva à formação de uma alta fração da fase de Laves do tipo C15, reduzindo significativamente a capacidade de armazenamento de hidrogênio e, por esse motivo, foram geradas curvas de PCIs apenas para as ligas com 30 e 35 %at. de Cr, apresentadas nas **Figura 2.9c** e **Figura 2.9d**, respectivamente.

Depois de cada PCI, as ligas foram aquecidas à 350 °C sob vácuo dinâmico por 3 horas para completa dessorção da liga. Os autores reportaram que há um primeiro platô presente nas curvas de PCI que não pôde ser identificado pois estava abaixo do limite de detecção de pressão do equipamento. Esse platô não detectado experimentalmente, é referente ao equilíbrio fase  $\alpha$  (CCC) com o hidreto intermediário  $\beta$  (CCC). O segundo platô, possível de se observar, refere-se ao equilíbrio da fase  $\beta$  com a hidreto  $\delta$  (CFC). Observa-se a presença de histerese nas curvas PCT de ambas as ligas. Além disso, foi relatado que o aumento do teor de Cr resulta na formação de hidretos menos estáveis. Conseqüentemente, as ligas  $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$  e  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  apresentaram uma capacidade reversível de absorção de hidrogênio de aproximadamente  $\text{H/M} \sim 1$ , próxima à temperatura ambiente. Portanto, segundo os autores, manter o teor de Cr em até 35 at.% favorece a reversibilidade dos processos de absorção e dessorção nessa faixa de temperatura.



**Figura 2.9:** (a) Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio das ligas  $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$ ,  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  e  $(\text{TiVNb})_{60}\text{Cr}_{40}$ . (b) Padrões de DRX obtidos após

o primeiro experimento de hidrogenação de cada liga. Curvas PCT coletadas a 303, 323 e 343 K para as ligas (c)  $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$  e (d)  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  (Adaptado de [36]).

## 2.3 Materiais e Métodos

### 2.3.1 Matérias-primas

A liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  foi produzida usando sucatas (cavacos de usinagem) da liga Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) fornecidas por uma empresa do setor biomédico brasileira. Para remover o fluido lubrificante de usinagem à base de óleo presentes nos cavacos de usinagem, foi realizado um procedimento de limpeza com água e detergente em um limpador de ultrassom. Os cavacos de usinagem foram imersos em água limpa e detergente e deixados no banho ultrassônico por cerca de 15 minutos. Esse processo foi repetido algumas vezes até que as superfícies parecessem visualmente limpas.

Cromo, nióbio e vanádio de alta pureza (>99,5%) foram usados como matérias-primas para obter a composição química desejada. Considerou-se, para a produção da liga, uma massa total de carga de 5,0 g, em que as massas individuais de cada elemento foram obtidas multiplicando-se a fração em massa pelo valor total da carga. Dessa forma, foram utilizados aproximadamente 0,7 g de Ti, 1,70 g de Nb, 1,05 g de V e 1,55 g de Cr. O elemento Al foi incorporado indiretamente por meio da utilização da sucata de Ti6Al4V, contribuindo para a composição final da liga. A liga foi sintetizada usando um forno de arco Edmund Bühler Mini Arc Melter MAM-1 sob uma atmosfera de argônio. Antes de fundir as ligas, um *getter* de titânio foi fundido para reduzir a concentração de oxigênio na câmara de fusão. A liga foi refundida sete vezes para garantir a homogeneidade química.

### 2.3.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V, bem como da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ , foi realizada por meio de DRX usando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance Eco com radiação  $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ . Os dados de

DRX foram tratados pelo refinamento de Rietveld usando o software GSAS II [77]. Além disso, análises de MEV usando o microscópio TESCAN MIRA FEG foram empregadas para analisar os cavacos de usinagem e a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ . A microanálise química foi realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) usando um detector de EDS Bruker Nano XFlash 6|30 acoplado ao MEV. Para as análises de MEV, parte do lingote fundido da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  foi embutida em resina e submetida a lixamento com uma lixa de granulometria variável, passando para um grão mais fino quando a superfície estava uniformemente orientada em uma única direção. Ao atingir o grão mais fino (#1200), a amostra foi polida com uma suspensão de alumina de 1 micron. A amostra foi limpa com álcool isopropílico, seca e fixada em um suporte de alumínio. Para garantir o contato elétrico adequado, foi aplicada tinta prata entre a amostra e o suporte de alumínio.

Os teores de oxigênio e nitrogênio nos cavacos da liga Ti6Al4V foram determinados por absorção de infravermelho e detecção de condutividade térmica usando o analisador LECO ONH-836.

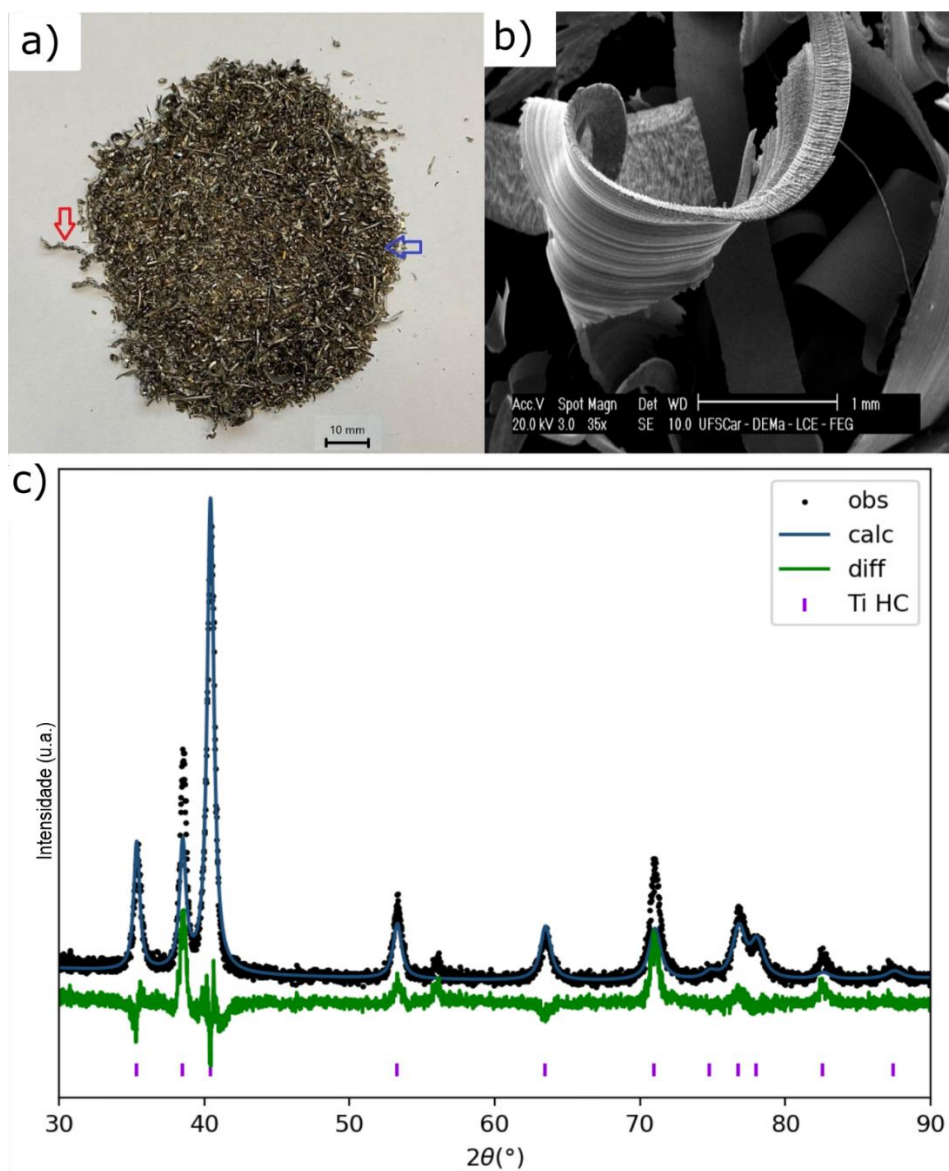
### **2.3.3 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio**

As propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  foram avaliadas por técnicas volumétricas em um aparato Sievert de construção própria disponível no Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est em Thiais-França. A cinética de absorção foi medida com e sem o procedimento de ativação. O procedimento de ativação consistiu em aquecer a amostra da temperatura ambiente até 400 °C, mantendo-a a 400 °C sob vácuo dinâmico por 12 horas e resfriando-a até a temperatura ambiente. Além disso, as medições de pressão-composição-isotermas (PCIs) de absorção e dessorção a 25, 45, 60 e 75 °C foram realizadas em amostras ativadas após um ciclo completo de absorção/dessorção. Ensaio de ciclagem de absorção/dessorção foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), aplicando 75 bar de pressão de  $H_2$  para absorção e dessorção sob vácuo dinâmico por 30 minutos.

## 2.4 Resultados e Discussão

### 2.4.1 Caracterização estrutural da sucata de Ti6Al4V

A **Figura 2.10a** apresenta uma imagem dos cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V usados como matéria-prima neste trabalho após o procedimento de limpeza. O tamanho dos cavacos varia de pedaços muito pequenos, menores que 2 mm, até segmentos encaracolados de 10 mm de comprimento, conforme indicado pela seta vermelha. A **Figura 2.10b** mostra uma imagem MEV de elétrons secundários (SE) que ilustra a morfologia dos cavacos de usinagem, que têm uma superfície áspera de um lado e uma superfície lisa do outro. A **Figura 2.10c** mostra o padrão de DRX dos cavacos de usinagem, indicando que apenas a fase  $\alpha$ -Ti, hexagonal compacta (HCP), está presente. Embora a liga Ti6Al4V seja normalmente empregada com uma microestrutura bifásica  $\alpha+\beta$ , os cavacos de usinagem foram submetidos a processos severos de deformação e ciclo térmico durante o corte, o que pode alterar sua microestrutura.



**Figura 2.10:** (a) Foto dos cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V usados como matéria-prima. (b) Imagem MEV-SE e (c) padrão de DRX e seus respectivos resultados de refinamento Rietveld dos cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V. Os parâmetros de rede da estrutura hexagonal do Ti são  $a = 2,930(8) \text{ \AA}$  e  $c = 4,671(6) \text{ \AA}$ . Além disso, observa-se um pico não indexado a  $56^\circ$ , atribuído a um artefato equipamento de DRX.

A **Tabela 2.1** apresenta a composição química dos cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V. É possível observar uma diferença entre a composição padrão ASTM F136 [78] e a composição real dos cavacos. O teor de Al e V dos cavacos é relativamente menor quando comparado ao teor mínimo permitido pela norma ASTM 136. Além disso, há um teor mais alto de Fe em comparação com o teor

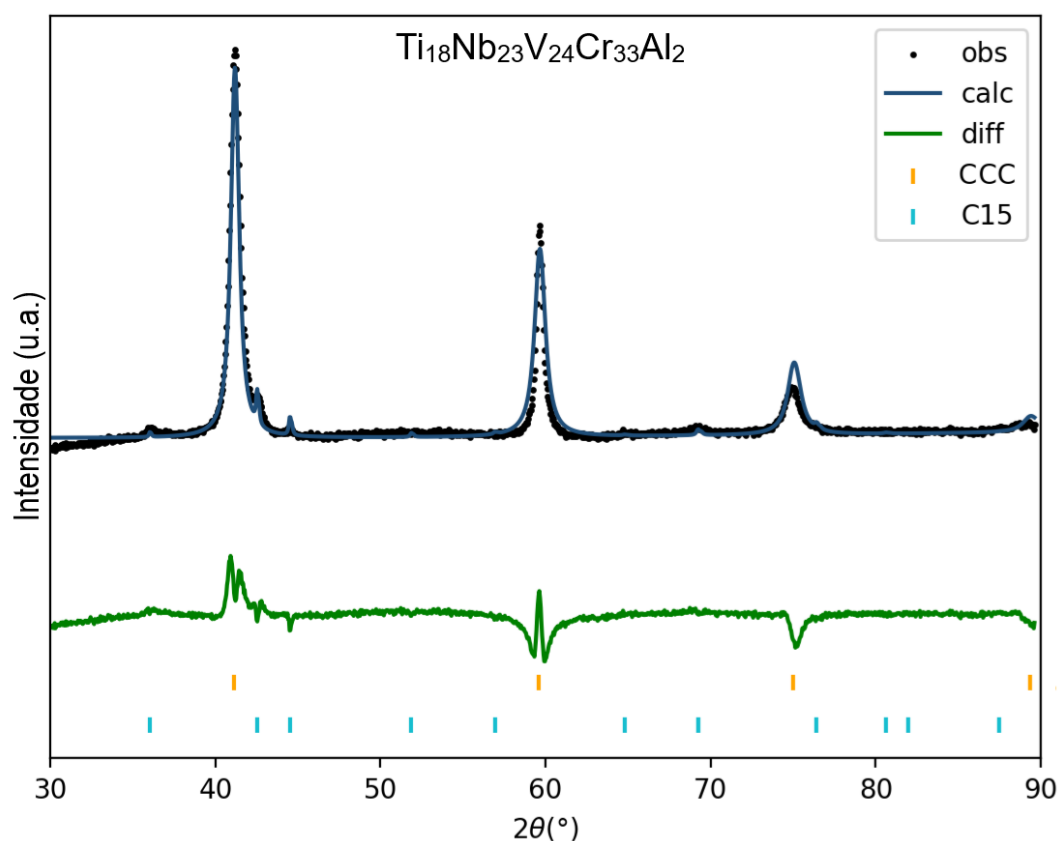
máximo permitido. A contaminação por Fe é, provavelmente, proveniente das ferramentas de usinagem. Pode-se observar que o teor de oxigênio está um pouco acima do teor máximo permitido pela ASTM F136. O aumento do teor de oxigênio provavelmente está relacionado à oxidação da superfície dos cavacos de usinagem durante o processo. O teor de N está abaixo do teor máximo determinado pela norma ASTM F136. Não foi possível medir os teores de C e H.

**Tabela 2.1:** Composição química dos cavacos da liga Ti6Al4V. Os teores de Ti, Al, V e Fe foram medidos por EDS. O e N foram medidos pelo LECO ONH-836.

Elementos	Ti6Al4V	Norma F136 [79]
	EDS (%p.)	%p.
Ti	90,3 ± 0.5	90,75-88,75
Al	5,7 ± 0.2	5,5-6,5
V	2,2 ± 0.2	3,5-4,5
Fe	1,8 ± 0.5	0,25 máx.
<b>LECO (%p.)</b>		
O	0,156	0,13 máx.
N	0,00256	0,05 máx.
C	-	0,08 máx.
H	-	0,012 máx.

#### 2.4.2 Caracterização estrutural da liga $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ após síntese

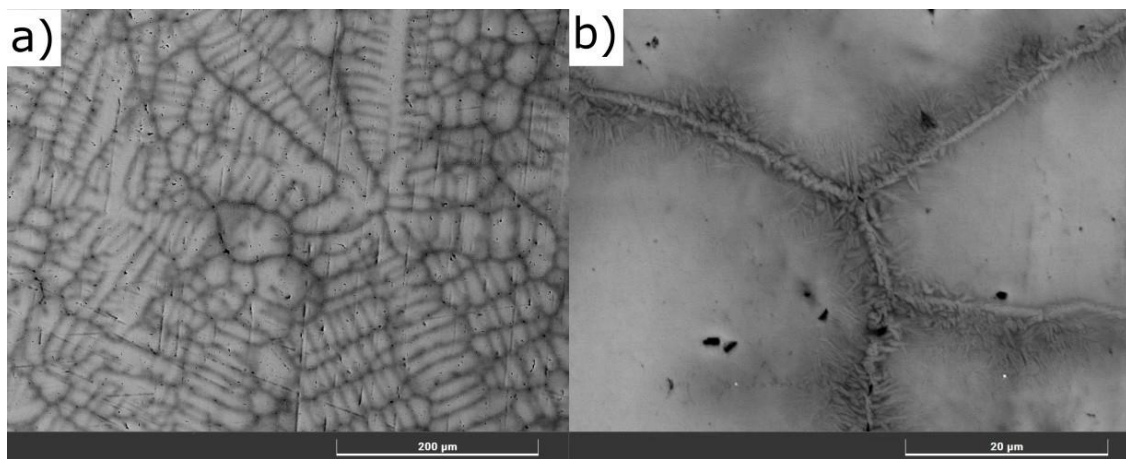
A **Figura 2.11** apresenta o padrão de DRX com os respectivos resultados de refinamento Rietveld para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  como fundida, produzida usando os cavacos de usinagem da liga Ti6Al4V como matéria-prima. A liga apresenta uma fase CCC majoritária com um parâmetro de rede de  $a = 3,099(3)$  Å. Além disso, a liga apresenta uma pequena fração (2,3 %p.) de uma fase de Laves do tipo C15 com um parâmetro de rede de  $a = 7,044(9)$  Å. Esses resultados são muito semelhantes aos resultados relatados por Strozi et al. [36] para a liga  $(TiV Nb)_{65}Cr_{35}$  produzida usando apenas elementos de alta pureza como matéria-prima.



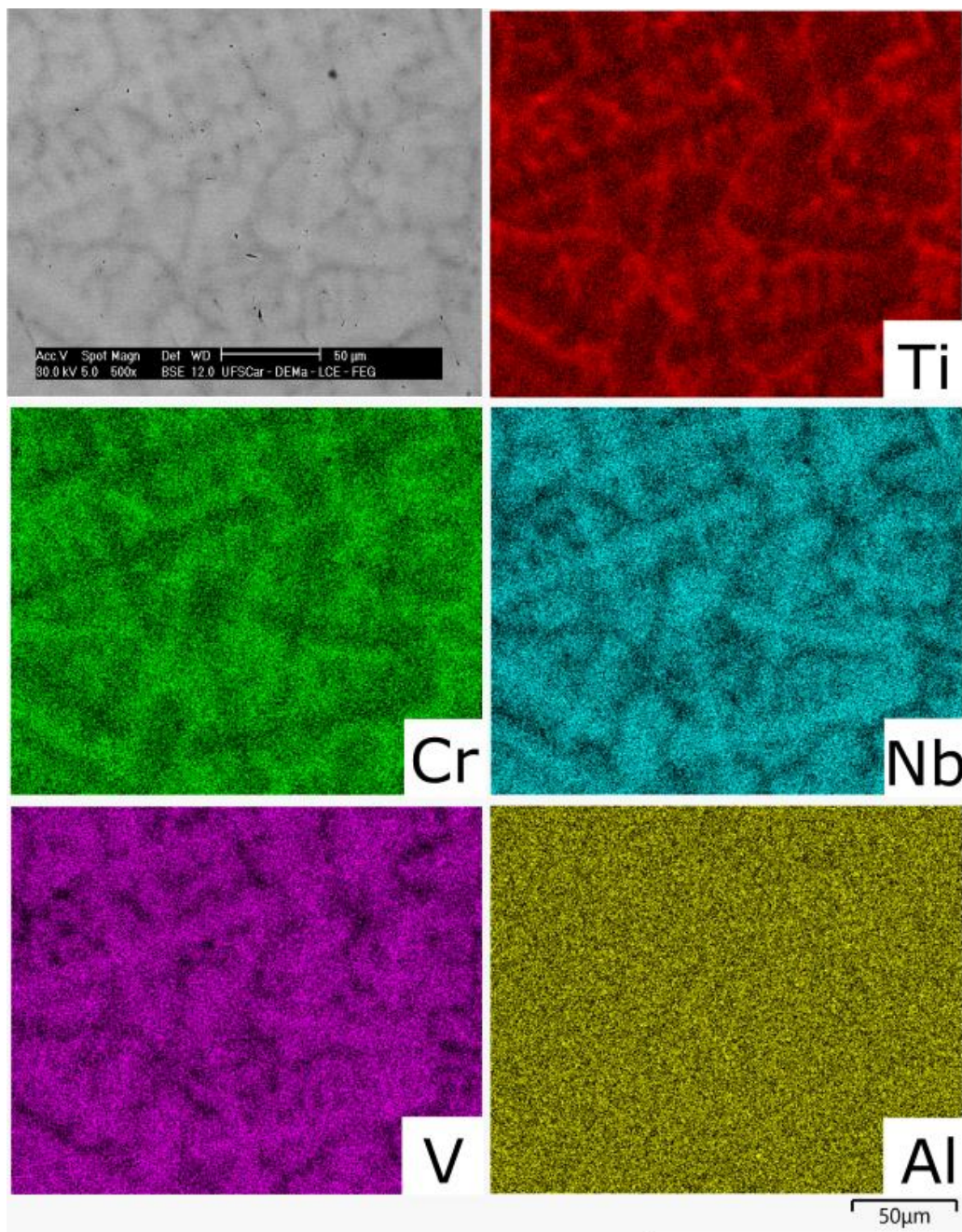
**Figura 2.11:** Padrão de DRX e seus respectivos resultados de refinamento Rietveld da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  como fundida, produzida usando os cavacos de usinagem da liga  $\text{Ti6Al4V}$  como matéria-prima.  $a_{\text{CCC}} = 3,099(3) \text{ \AA}$  e  $a_{\text{C15}} = 7,045(9) \text{ \AA}$ .

A **Figura 2.12** apresenta imagens de MEV com sinal BSE que revelam que a liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ , após fundida, apresenta uma microestrutura dendrítica (região mais clara), conforme mostrado na Figura 2.12 (a), e uma pequena fração de uma fase secundária nas regiões interdendríticas e de contorno de grão (região mais escura), conforme visto na Figura 2.12 (b). A fase dendrítica é a solução sólida CCC, enquanto a fase secundária nas regiões interdendríticas e de contorno de grão corresponde à fase de Laves do tipo C15. Conforme mostrado no mapa EDS apresentado na Figura 2.13, a fase CCC das regiões dendríticas é enriquecida com Nb e V. Em contraste, a fase de Laves tipo C15 é mais rica em Ti e Cr, associada à fase de Laves C15 do tipo  $\text{TiCr}_2$ . A **Tabela 2.2** mostra a composição química da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  como fundida. É possível observar que a composição química geral é muito próxima

da nominal. A composição química das regiões dendríticas e interdendríticas também pode ser observada na **Tabela 2.2**, confirmando que as regiões interdendríticas são ligeiramente mais ricas em Ti e Cr, enquanto a região dendrítica é mais rica em Nb e V. Esses resultados indicam a presença de um gradiente de composição química da região dendrítica para a região interdendrítica. O mapeamento de EDS e as análises quantitativas de EDS indicam que o Al é relativamente bem distribuído nas regiões dendríticas e interdendríticas.



**Figura 2.12:** Imagens de MEV-BSE da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  como fundida, produzida com sucata de liga  $Ti6Al4V$  como matéria-prima. (a) Microestrutura dendrítica; (b) Contorno de grão com uma fase secundária (fase de Laves do tipo C15).



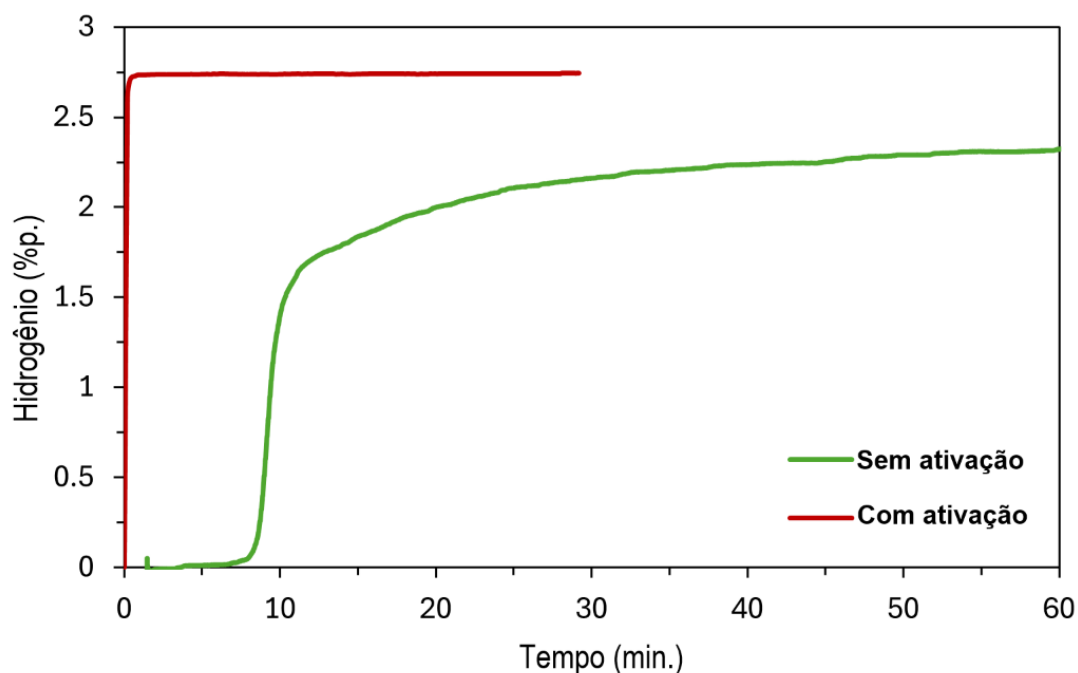
**Figura 2.13:** Mapas de EDS da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  após fundida, produzida com sucata de liga  $Ti_6Al_4V$  como matéria-prima.

**Tabela 2.2:** Composição química medida por EDS da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  após fundida, produzida com sucata de liga  $Ti6Al4V$  como matéria-prima.

Elementos	Geral (% at.)	Dendritas (% at.)	Regiões Interdendritas (% at.)
Ti	18,4 ± 0,1	16,7 ± 0,2	20,3 ± 0,7
Nb	22,7 ± 0,3	24,6 ± 0,1	21,1 ± 0,4
Cr	32,9 ± 0,1	30,8 ± 0,1	34,9 ± 0,4
V	23,8 ± 0,1	26,0 ± 0,1	21,7 ± 0,7
Al	2,2 ± 0,5	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1

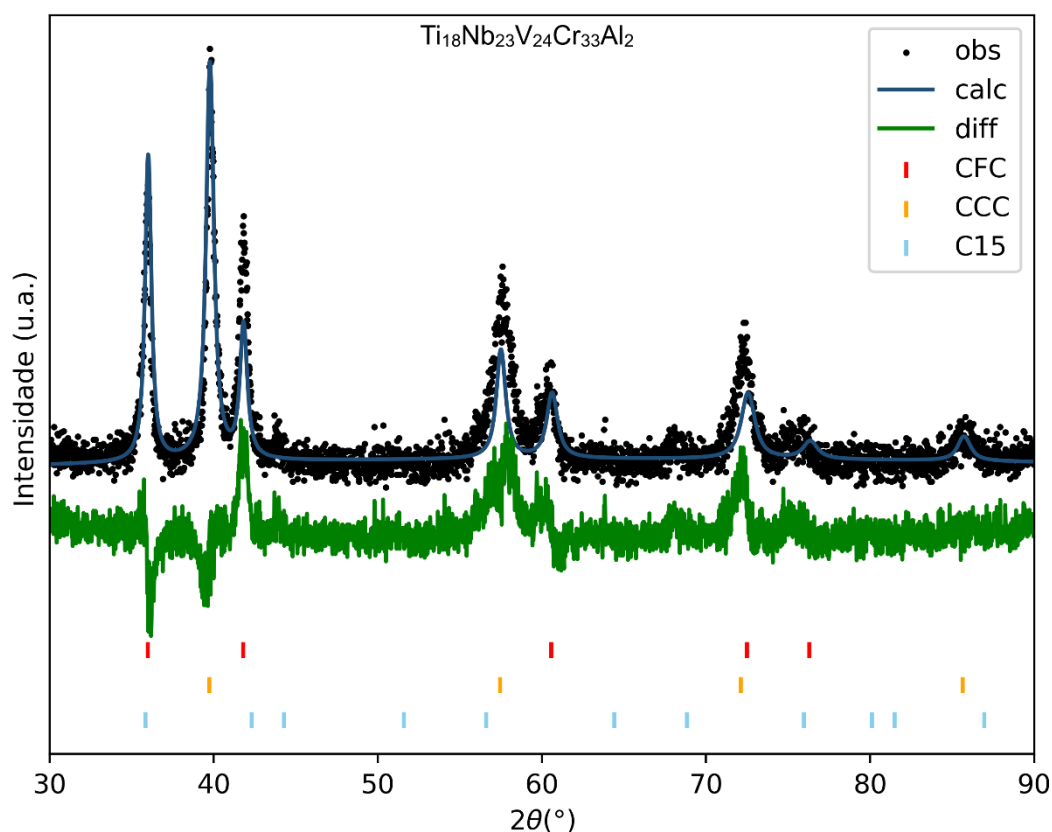
### 2.4.3 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$

A **Figura 2.14** apresenta os resultados da cinética de absorção de hidrogênio em temperatura ambiente para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  como fundida, sem e com o procedimento de ativação. A liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  pode absorver hidrogênio à temperatura ambiente sem nenhum procedimento de ativação. A curva de cinética de absorção de hidrogênio foi submetida a ~ 98 bar de  $H_2$ , tendo como pressão final cerca de 75 bar, apresenta um tempo de incubação de, aproximadamente, sete minutos, seguido por uma absorção de hidrogênio relativamente rápida, atingindo 1,8 %p. de H em 15 minutos. O procedimento de ativação térmica (400°C sob vácuo dinâmico 60 por 12 horas) aumenta a cinética de absorção de H da liga, eliminando o período de incubação e atingindo a capacidade máxima de aproximadamente 2,7 %p. de H em menos de três minutos. Essa capacidade máxima de armazenamento de hidrogênio é muito próxima da observada para o  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  produzido usando elementos de alta pureza reportados em [36].



**Figura 2.14:** Curvas de cinéticas de absorção de hidrogênio em temperatura ambiente para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , sem e com tratamento de ativação. Pressão inicial de absorção de 98 bar.

A **Figura 2.15** apresenta o refinamento Rietveld da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  após a absorção de H, mostrando que um hidreto CFC (estrutura do tipo  $CaF_2$ ) foi formado. O parâmetro de rede do hidreto CFC é  $a = 4,331(5)$  Å, que também é muito próximo do observado para o  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  produzido usando elementos de alta pureza [36]. Além do hidreto CFC, também foi possível detectar uma fração importante de um hidreto CCC intermediário com parâmetro de rede  $a = 3,201(1)$  Å. Sabe-se que a maioria das ligas com estrutura CCC absorve hidrogênio em um processo de várias etapas. Primeiro a liga absorve o hidrogênio por meio de uma solução sólida intersticial. Em seguida, forma-se um hidreto intermediário de CCC (ou tetragonal de corpo centrado) com H/M variando de 0,5 a 1,0. Por fim, forma-se um hidreto CFC com H/M  $\sim 2$  [74]. A detecção do hidreto intermediário CCC no DRX após a remoção da amostra do reator de hidrogênio sugere que o hidreto CFC é relativamente instável, sendo capaz de dessorver espontaneamente parte do hidrogênio em condições ambientais, conforme observado por Strozi et al. [36].



**Figura 2.15:** Padrão de DRX e refinamento Rietveld correspondentes da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  após a absorção de hidrogênio.

A **Figura 2.16a** apresenta as curvas PCIs medidas sob absorção e dessorção para a liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  a 75 °C, 60 °C, 45 °C e 25 °C. Independentemente da temperatura, é possível observar que o hidreto CCC intermediário é formado em baixas pressões, com pressões de platô de equilíbrio abaixo de 0,1 bar, absorvendo aproximadamente 0,8 %p. de H. As curvas PCIs apresentam pressões de platô em que o hidreto CCC intermediário está em equilíbrio com o hidreto CFC. Os platôs de pressão são relativamente inclinados, o que é comum para ligas CCC fundidas com algum gradiente de composição química (conforme observado na **Figura 2.13** e na **Tabela 2.2**) [27]. A 25°C, a pressão de platô de absorção está entre 8 e 11 bar, enquanto a pressão de platô de dessorção é de cerca de 2 bar. O platô de dessorção acima de 1 bar a 25 °C confirma que o hidreto de CFC é de fato instável em condições quase ambientes, conforme relatado por Strozi et al. [75], explicando a dessorção parcial quando

a liga é exposta à pressão ambiente e a presença do hidreto intermediário CCC observado no padrão de DRX da **Figura 2.15**. Também é possível observar na **Figura 2.16a** que, à medida que a temperatura aumenta, a absorção máxima de hidrogênio medida no PCI diminui. À medida que a temperatura aumenta, a pressão de platô de equilíbrio também aumenta. Como a liga apresenta platôs de pressão inclinados, o platô não se completa em temperaturas mais altas quando 100 bar é aplicado, que é a pressão máxima atingível no aparato Sieverts empregado. No entanto, se uma pressão maior fosse aplicada, talvez a mesma capacidade observada a 25 °C pudesse ser medida. O mesmo comportamento foi relatado para ligas semelhantes em [8,17].

A **Figura 2.16b** mostra o gráfico de Van't Hoff para as pressões de platô de absorção e dessorção versus a temperatura recíproca para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , que foram linearizadas para obter tanto a entalpia quanto a entropia de platô usando a conhecida equação de van't Hoff, **Equação 2.14**.

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.14)$$

Em que P é a pressão de equilíbrio do hidrogênio à temperatura T,  $P_o$  é a pressão de referência,  $\Delta H$  variação da entalpia e  $\Delta S$  variação da entropia.

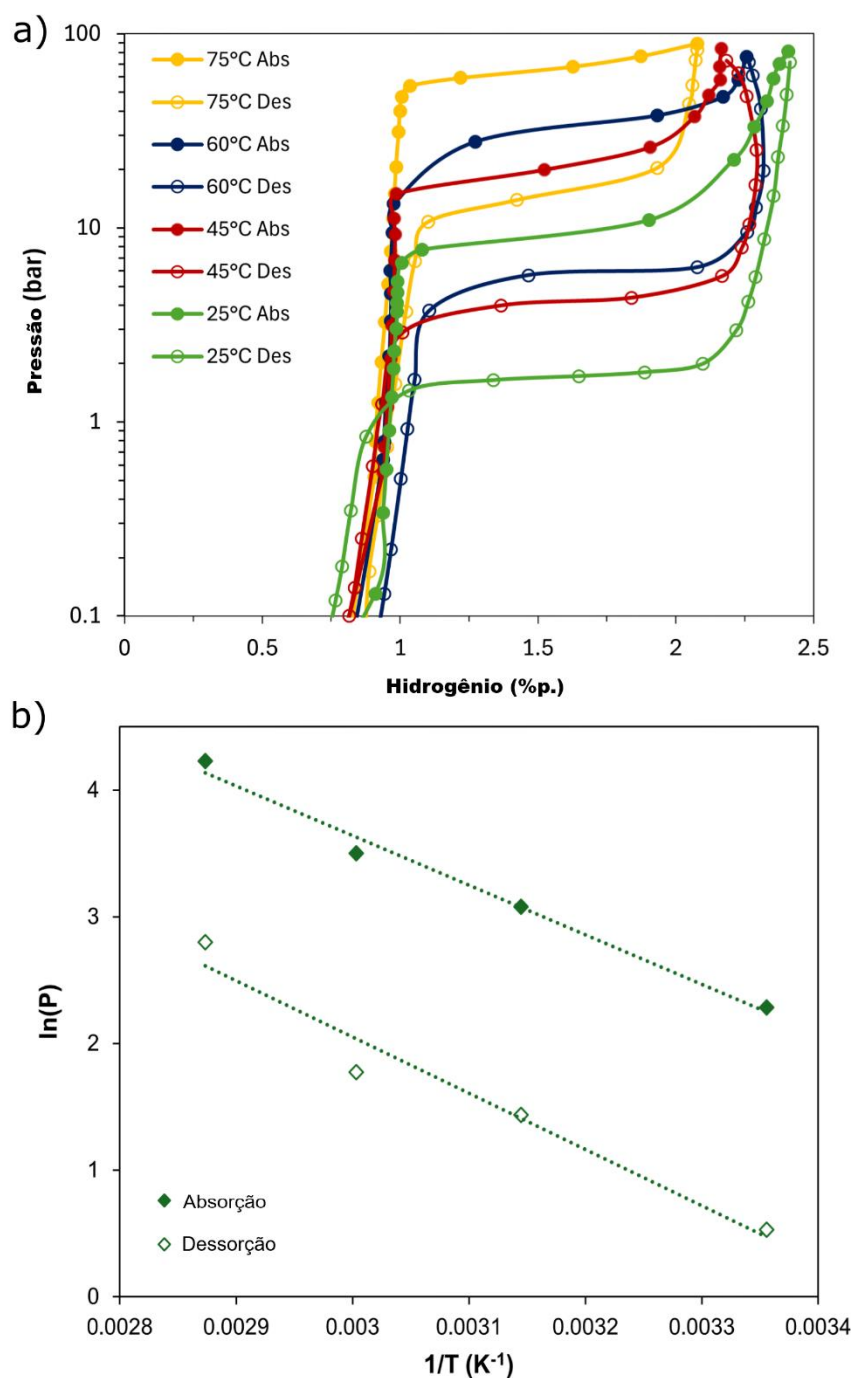
A **Tabela 2.3** apresenta a comparação entre as entalpias de platô e as entropias para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  produzida a partir de sucatas de Ti6Al4V e a liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  produzida a partir de elementos de alta pureza, relatada em [36]. As entalpias de platô para absorção/dessorção são -32,5/+36,9 kJ/mol de  $H_2$  e -39,0/+44,0 kJ/mol de  $H_2$  para as ligas  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  e  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ , respectivamente. Os menores valores absolutos para as entalpias de platô confirmam a menor estabilidade do hidreto de CFC da liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  em comparação com a liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ . Essa menor estabilidade pode ser explicada pelo teor de Al na primeira liga, que foi relatado como um forte desestabilizador de hidretos [37], e pelo seu menor teor de Ti, que é um forte estabilizador de hidretos, conforme relatado em [80]. Em termos de

entropias de platô, ambas as ligas apresentam valores semelhantes em torno de -130 J/K.mol de H<sub>2</sub>.

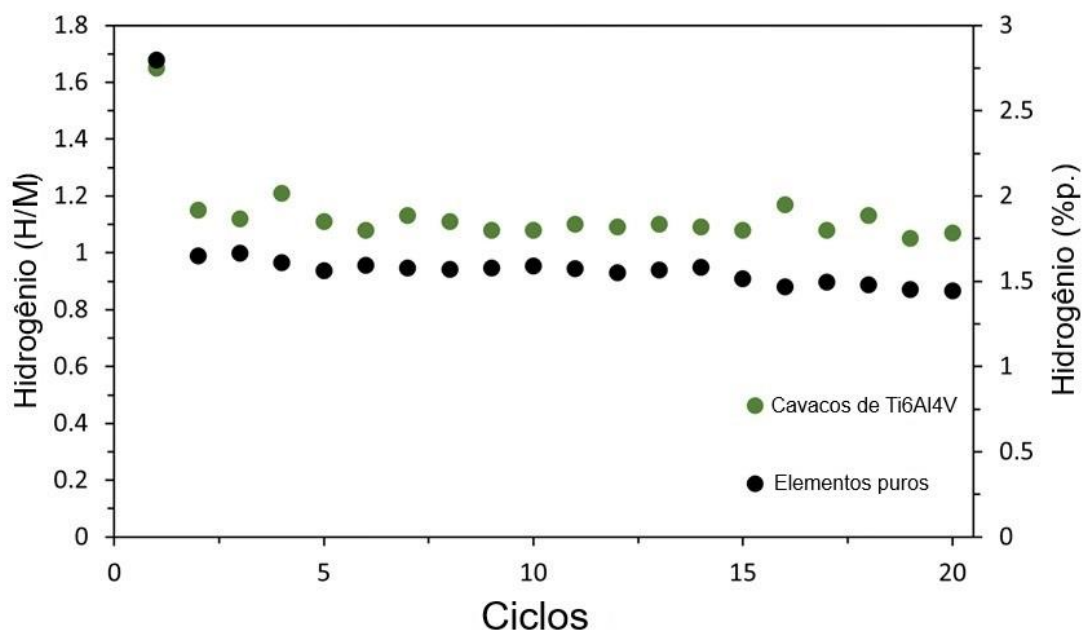
A menor estabilidade do hidreto de CFC para a liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub> pode favorecer a reversibilidade da absorção/dessorção à temperatura ambiente. A **Figura 2.17** apresenta a capacidade máxima de H para a liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub> durante 20 ciclos de absorção. As medidas de absorção foram realizadas à temperatura ambiente e a 75 bar de pressão inicial. Os ciclos de dessorção também foram realizados à temperatura ambiente, submetendo a amostra a um vácuo dinâmico por 15 minutos. No primeiro ciclo de absorção, foi observada uma capacidade máxima de H de 2,7 %p. de H. No segundo ciclo, a capacidade máxima foi de 2,0 %p. de H, pois o hidreto CCC intermediário não pode ser dessorvido à temperatura ambiente, mesmo sob vácuo dinâmico. Ao longo do ciclo, apenas uma pequena redução da capacidade máxima de armazenagem é observada. Vale ressaltar que a capacidade de absorção/dessorção não diminui suavemente do segundo ao vigésimo ciclo devido à pequena variação da temperatura do reservatório e no suporte da amostra durante o teste de ciclagem à temperatura ambiente. A estabilidade da ciclagem da liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub> produzido a partir de sucatas de Ti6Al4V é comparável à da liga (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> produzida a partir de elementos de alta pureza [36], como pode ser observado na **Figura 2.17**. Vale ressaltar que a medida de absorção da liga (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> foi realizada a 15 bar e, portanto, esses resultados não podem ser comparados diretamente entre si.

**Tabela 2.3:** Entalpias e entropias de platô da liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub> produzida a partir de sucatas de Ti6Al4V e da liga (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> produzida a partir de elementos de alta pureza reportados em [36].

Ligas	$\Delta H_{\text{abs}}$ (kJ/mol of H <sub>2</sub> )	$\Delta H_{\text{des}}$ (kJ/mol of H <sub>2</sub> )	$\Delta S_{\text{abs}}$ (J/K.mol of H <sub>2</sub> )	$\Delta S_{\text{des}}$ (J/K.mol of H <sub>2</sub> )
Ti <sub>18</sub> Nb <sub>23</sub> V <sub>24</sub> Cr <sub>33</sub> Al <sub>2</sub>	-32, 5 ± 2,7	36,9 ± 5,3	-127,8 ± 8,0	127,8 ± 16,0
(TiVNb) <sub>65</sub> Cr <sub>35</sub> (14)	-39,0	44,0	-134,0	137,0



**Figura 2.16:** (a) Curvas PCI com círculos preenchidos representando absorção e círculos vazios representando dessorção, respectivamente, e (b) gráfico de van't Hoff das pressões de platô de absorção (círculos preenchidos) e dessorção (círculos vazios) versus a temperatura recíproca para a liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  produzida com material reciclado da liga  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  como matéria-prima.



**Figura 2.17:** Comparação entre a captura máxima de H durante o ciclo de absorção/dessorção à temperatura ambiente para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$  produzida a partir de sucatas de Ti6Al4V e a liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  produzida a partir de elementos de alta pureza, relatada em [36]. Pressão de absorção para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ : 75 bar. Pressão de absorção para a liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ : 15 bar. Dessorção à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico por 15 minutos.

Considerando o simples método utilizado para a preparação dos cavacos da liga Ti6Al4V, simples limpeza com detergente em ultrassom, para sua utilização como matéria-prima para a liga investigada, pode-se mostrar que a reutilização desse tipo de sucata como matéria-prima para uma aplicação nobre, como um meio de armazenamento de hidrogênio – reaproveitando-os de forma eficaz – representa uma contribuição significativa para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis. As propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga sintetizada a partir dos cavacos de Ti6Al4V como matéria-prima são altamente promissoras, atingindo uma capacidade máxima de 1,75 %p. em temperatura ambiente, com propriedades de hidrogênio comparáveis às da liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  produzida a partir de elementos de alta pureza e outras ligas multicomponentes CCC que foram investigadas para aplicações de armazenamento de hidrogênio [8,14,15,18,29]. Além disso, a incorporação de Al

na composição da liga diminuiu a estabilidade do hidreto de CFC formado, favorecendo a reversibilidade da absorção/dessorção à temperatura ambiente. Os resultados sugerem que o reaproveitamento de sucatas de Ti6Al4V como matéria-prima para a produção de ligas multicomponentes representa um primeiro passo promissor para a utilização de materiais recicláveis em aplicações de armazenamento de hidrogênio.

## 2.5 Conclusões

Este capítulo trouxe o estudo da substituição do Ti de alta pureza por sucatas (cavacos de usinagem) de Ti6Al4V na produção da liga baseada na composição  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  para aplicações de armazenamento de hidrogênio. O objetivo principal foi comparar a microestrutura e as propriedades de armazenamento de hidrogênio de duas ligas: a liga  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  produzida por Strozi et al. [36] usando Ti de alta pureza e a liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  produzida usando sucata de Ti6Al4V como matéria-prima. As descobertas revelaram que ambas as ligas apresentaram as mesmas fases primárias, predominantemente CCC, indicando que o uso de sucatas de Ti6Al4V não alterou a estrutura da fase em comparação à liga baseada em Ti primário. A pressão de equilíbrio da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  foi maior devido à presença de Al e ao menor teor de Ti. A liga produzida com sucata exibiu propriedades promissoras de armazenamento de hidrogênio, com uma capacidade de 2,7 %p. H à temperatura ambiente. A menor estabilidade do hidreto CFC da liga  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ , em comparação com a liga  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  [36], reflete-se em seus menores valores absolutos de entalpia de platô. Esse comportamento é atribuído principalmente ao reduzido teor de titânio, um estabilizador essencial de hidretos, e à presença de 2%at. de Al, que atua como um potente desestabilizador, resultando no aumento da pressão de equilíbrio. A liga a partir de material reaproveitado demonstrou maior estabilidade cíclica em relação à liga com elementos de alta pureza [36], sugerindo maior durabilidade. Portanto, esses resultados destacam o potencial do uso de sucatas de Ti como matérias-primas para a produção de materiais mais sustentáveis de armazenamento de hidrogênio sem comprometer o desempenho.

### **3 CAPÍTULO 3 – LIGAS DO SISTEMA Ti-Nb-Cr UTILIZANDO SUCATAS DE Ti6Al4V (ASTM F136) E Ti GRAU 2 (ASTM F67)**

#### **3.1 Introdução**

Como o principal objetivo deste trabalho consiste em desenvolver LMCs para armazenagem de hidrogênio mais sustentáveis a partir de materiais secundários (sucatas), seguiu-se a abordagem adotada no capítulo anterior, que apresentou resultados bastante promissores. No entanto, nesta etapa, optou-se por eliminar o vanádio – elemento de difícil obtenção em pureza comercial e cuja purificação está associada a elevada emissão de CO<sub>2</sub> [41], dentre os elementos da liga estudada no capítulo 2.

Neste capítulo, um novo tipo de sucata de Ti, cavacos de Ti Grau 2 (ASTM F67), foi incorporado ao estudo, com o objetivo de avaliar a viabilidade de utilizar outro material secundário proveniente do processo de usinagem de dispositivos biomédicos. Assim, tomando como referência a liga previamente estudada por Dias et al. [39], que foi produzida com elementos de alta pureza e apresentou boas propriedades de armazenagem de hidrogênio, ligas do sistema Ti-Nb-Cr foram selecionadas por meio de cálculos termodinâmicos computacionais e método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), visando sua produção com sucatas de Ti e elementos de pureza comercial. As composições definidas foram então sintetizadas por fusão a arco, empregando dois tipos distintos de sucata de ligas de titânio: cavacos de usinagem de Ti Grau 2 (ASTM F67) e cavacos de usinagem de Ti6Al4V-ELI (ASTM F136), originando as ligas Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> e Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub>.

#### **3.2 Revisão Bibliográfica**

##### **3.2.1 Ligas multicomponentes do sistema Ti-Nb-Cr para armazenagem de hidrogênio**

Como apresentado no capítulo anterior, ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr têm sido amplamente investigadas devido às suas propriedades promissoras para armazenamento de hidrogênio. Além desse sistema, ligas à base de Ti-V-Cr

também vêm recebendo atenção significativa, sobretudo em função da possibilidade de ajuste de suas propriedades por meio da adição de elementos de liga. Nesse contexto, Jeyaraman et al. [81] estudaram o sistema Ti-V-Cr com adições de Ni e Nb, visando avaliar a influência desses elementos nas propriedades termodinâmicas e na cinética de hidrogenação. Para isso, foram produzidas por fusão a arco três composições:  $(\text{TiVCr})_{95}\text{Ni}_5$ ,  $(\text{TiVCr})_{90}\text{Ni}_{10}$  e  $(\text{TiVCr})_{90}\text{Ni}_5\text{Nb}_5$ . As ligas apresentaram uma solução sólida cúbica de corpo centrado (CCC), acompanhada de precipitados de fases secundárias. Em termos de capacidade de armazenamento de hidrogênio, a liga  $(\text{TiVCr})_{90}\text{Ni}_{10}$  exibiu o melhor desempenho, atingindo 3 %p. de H, enquanto as ligas  $(\text{TiVCr})_{95}\text{Ni}_5$  e  $(\text{TiVCr})_{90}\text{Ni}_5\text{Nb}_5$  absorveram aproximadamente 2,5 %p. de H. Os autores atribuíram a melhora na adsorção de hidrogênio ao aumento do teor de Ni na liga, enquanto a adição de Nb favoreceu a difusão e a dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente, resultando em um desempenho global aprimorado.

De forma semelhante, Ma et al. [82] investigaram as ligas  $\text{Ti}_{32}\text{V}_{40+x}\text{Fe}_{23-x}\text{Mn}_5$  ( $x = 0, 4, 8, 12$  at.%) com o objetivo de compreender os efeitos da razão V/Fe na formação de fases e nas propriedades de armazenamento de hidrogênio. As ligas apresentaram predominantemente estrutura CCC, com parâmetros de rede que diminuiriam proporcionalmente à redução da razão V/Fe. Para composições contendo entre 19 e 23 %at. de Fe, observou-se a formação da fase de Laves C14, cuja presença acelerou a cinética de absorção de hidrogênio, embora tenha reduzido a capacidade total de armazenamento. Além disso, a diminuição da razão V/Fe levou à formação de hidretos progressivamente menos estáveis. A liga  $\text{Ti}_{32}\text{V}_{52}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_5$ , predominantemente CCC, apresentou a maior capacidade de armazenamento, atingindo cerca de 3,6 %p. de H a 25 °C.

Yu et al. [83] também estudaram ligas contendo vanádio, especificamente o sistema  $\text{TiV}_x\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{50-x}$  ( $x = 20, 24, 28$  e  $32$ ), com foco na relação entre estrutura de fases e propriedades de absorção–dessorção de hidrogênio. As ligas com  $x$  entre 20 e 28 apresentaram uma microestrutura bifásica, composta por solução sólida CCC e fase de Laves C14, enquanto a liga com  $x = 32$

estabilizou exclusivamente a fase CCC, exibindo a maior capacidade de absorção, de 3,98 %p. de H<sub>2</sub>. Os autores observaram que o aumento do teor de V elevou a capacidade de absorção e reduziu a inclinação do platô de dessorção, embora tenha diminuído a pressão desse platô. Além disso, o aumento do teor de V promoveu a transformação gradual das duas fases em uma única fase CCC.

Apesar do desempenho promissor dessas ligas, o uso de vanádio é desfavorável do ponto de vista ambiental, uma vez que esse elemento apresenta elevada pegada de carbono associada à sua produção [41]. Embora existam numerosos estudos sobre os sistemas Ti-V-Nb-Cr e Ti-V-Cr, conforme discutido anteriormente, os trabalhos que eliminam completamente o V da composição ainda são escassos, especialmente quando se considera a sustentabilidade como critério de projeto de materiais. Um dos poucos estudos nessa direção foi conduzido por Sakaki et al. [84], que investigaram as propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas Nb<sub>x</sub>(Ti<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>)<sub>1-x</sub> (x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,6). Após a síntese, todas as ligas apresentaram estrutura CCC e foram capazes de absorver aproximadamente 1,8 H/M por meio da formação de uma fase di-hidreto durante o processo de absorção. Observou-se ainda que o aumento do teor de Nb resultou em elevação tanto dos parâmetros de rede quanto das pressões de equilíbrio nos processos de absorção e dessorção.

Mais recentemente, em 2024, Dias et al. [39] investigaram o mesmo sistema Ti-Nb-Cr, porém com redução do teor de Ti e aumento do teor de Nb. Foram sintetizadas as composições Ti<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.0</sub>Cr<sub>1.0</sub>, Ti<sub>0.8</sub>Nb<sub>1.4</sub>Cr<sub>1.0</sub>, Ti<sub>0.6</sub>Nb<sub>1.8</sub>Cr<sub>1.0</sub>, e Ti<sub>0.4</sub>Nb<sub>2.2</sub>Cr<sub>1.0</sub>, correspondentes às composições nominais Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub>, Ti<sub>25</sub>Nb<sub>43.8</sub>Cr<sub>31.3</sub>, Ti<sub>17.7</sub>Nb<sub>52.9</sub>Cr<sub>29.4</sub> e Ti<sub>11.1</sub>Nb<sub>61.1</sub>Cr<sub>27.8</sub>. Todas as ligas cristalizaram predominantemente na fase CCC, com pequenas frações da fase de Laves C15. As capacidades de armazenamento de hidrogênio foram de 2,81; 2,34; 2,20 e 2,14 %p. de H, respectivamente. Os diagramas PCT revelaram um aumento sistemático da pressão de equilíbrio com o incremento do teor de Nb e a redução do teor de Ti, variando de 0,01 bar para a liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> até 1 bar para Ti<sub>11.1</sub>Nb<sub>61.1</sub>Cr<sub>27.8</sub>. Dessa forma, a composição Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> destacou-se por combinar a maior capacidade de armazenamento com a menor pressão de

equilíbrio. Nesse cenário, ligas do sistema Ti-Nb-Cr, livres de vanádio e potencialmente produzidas a partir de sucatas metálicas, emergem como uma rota promissora para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis para armazenamento de hidrogênio.

### **3.3 Design de ligas a serem investigadas**

Este capítulo tem como objetivo projetar ligas com estrutura CCC que pudessem ser produzidas a partir de sucatas de ligas de titânio, sem a adição de vanádio primário, a fim de minimizar o impacto ambiental. Para isso, foram utilizados métodos de termodinâmica computacional associados à cálculos de emissão de CO<sub>2</sub> equivalentes associados às matérias-primas das ligas projetadas.

A estabilidade de fase das ligas investigadas foi avaliada por meio do método CALPHAD, utilizando o software Thermo-Calc 2023a com o banco de dados TCHEA5 para ligas de alta entropia (HEA). Para estimar o efeito da variação composicional na pressão de equilíbrio das ligas produzidas a partir de cavacos de Ti, empregou-se o modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [66] para o cálculo de diagramas PCT de ligas multicomponentes CCC, implementado em um código de fonte aberta em Python reportado por Pedroso et al. [85]. Considerando que este trabalho busca reduzir o teor de V da liga, bem como utilizar cavacos de Ti Grau 2 (ASTM F67) e Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à produção da liga, os cálculos CALPHAD e PCT foram empregados para investigar o efeito da redução de V e do aumento de Al (proveniente da liga Ti6Al4V) na estabilidade de fase e no diagrama PCT das ligas estudadas.

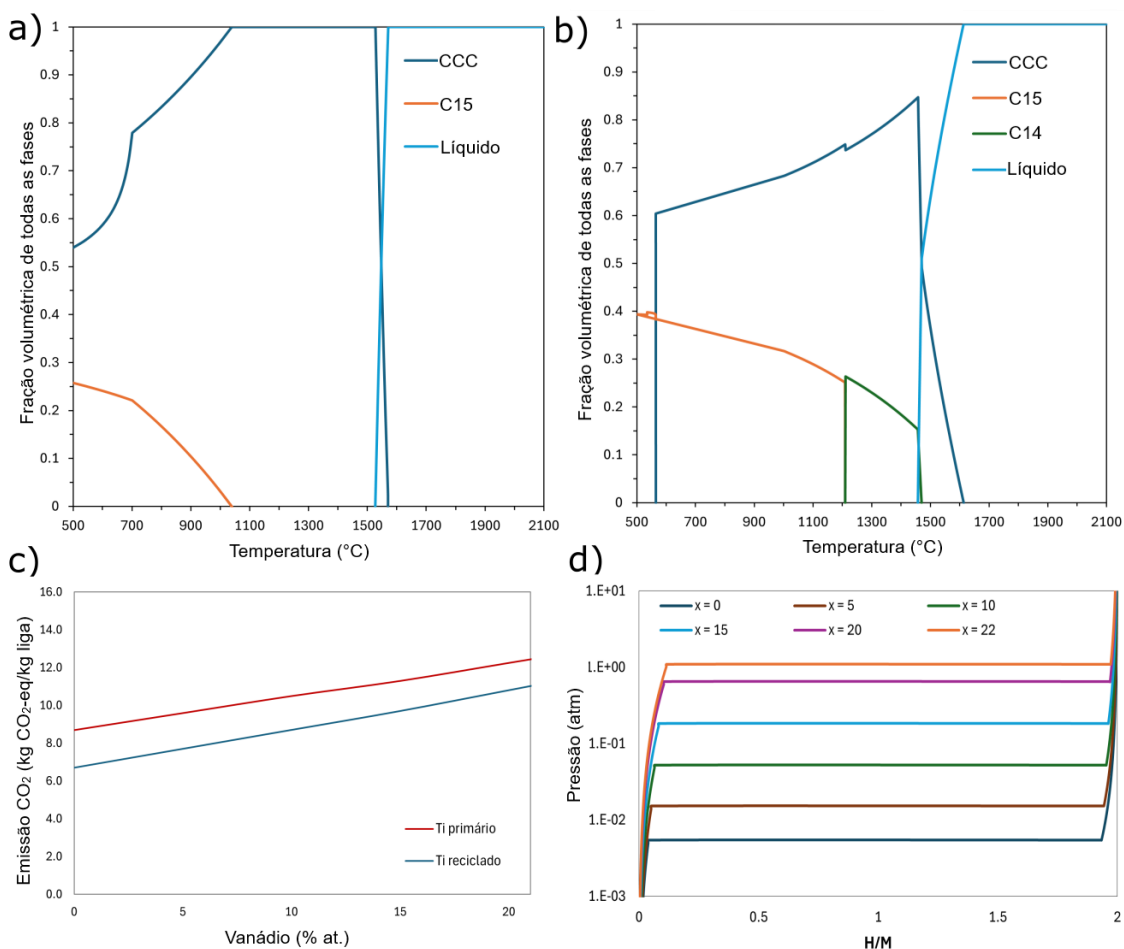
Para abordar os impactos ambientais associados às matérias-primas utilizadas na produção das ligas, é importante estimar as emissões equivalentes de CO<sub>2</sub> decorrentes da alteração da composição química e do uso de materiais secundários como matéria-prima. Nuss e Eckelman [41] reportaram o potencial de aquecimento global (GWP), que representa as emissões equivalentes de CO<sub>2</sub>

desde a extração da matéria-prima até o ponto em que o elemento deixa a instalação de produção. Neste trabalho, para calcular as emissões equivalentes de CO<sub>2</sub> de uma liga (CO<sub>2</sub>-eq/kg de liga), a fração mássica (%p.) de cada elemento foi multiplicada pelo respectivo valor de emissões equivalentes de CO<sub>2</sub> reportado em [41]. Neste estudo, quando cavacos de ligas de Ti são utilizados como matéria-prima, consideramos sua emissão de CO<sub>2</sub> igual a zero.

A **Figura 3.1 (a) e (b)** apresenta os diagramas de fração de fase em equilíbrio em função da temperatura, calculados por CALPHAD, para as composições (TiNb)<sub>66-x</sub>V<sub>x</sub>Cr<sub>33</sub>, com x variando de 0 a 22 at.%. Esse intervalo abrange tanto a composição sem vanádio, reportada por Dias et al. [39], quanto aquela com alto teor de vanádio, (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub>, previamente estudada por Strozi et al. [36]. A **Figura 3.1a** indica que para x = 22 (máximo teor de vanádio), em condições de equilíbrio, a liga solidifica de forma monofásica formando uma solução sólida CCC. Por volta de 1000 °C, a fase de Laves C15 começa a precipitar no estado sólido durante o resfriamento. Em contraste, sem V na composição, a **Figura 3.1b** revela a formação de uma fase de Laves C14 nos estágios finais de solidificação, resultando em uma liga bifásica CCC + Laves-C14. Durante o resfriamento, a fase de Laves tipo C14 se transforma em fase de Laves C15 a aproximadamente 1200 °C. Resultados anteriores de Dias et al. [39], que produziram a liga equiatômica Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> a partir de elementos de alta pureza por fusão a arco, demonstraram que essa liga forma predominantemente a fase CCC, com aproximadamente 3 % em massa de fase de Laves C15. A **Figura 3.1c** ilustra as emissões de CO<sub>2</sub> calculadas para as ligas (TiNb)<sub>66-x</sub>V<sub>x</sub>Cr<sub>33</sub> com teores de V variando de 0 a 22 at.%. A linha vermelha representa as emissões considerando que todos os elementos são provenientes de matérias-primas primárias, enquanto a linha azul representa o caso em que V, Nb e Cr são obtidos de produção primária, mas o titânio provém de material secundário (sucata). Observa-se uma redução clara no impacto ambiental neste último caso, evidenciando os benefícios da reciclagem no desenvolvimento de ligas mais sustentáveis. Especificamente, a liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> produzida a partir de elementos primários apresenta emissão de 8,7 kgCO<sub>2</sub>-eq/kg de liga, em comparação com 12,5 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg de liga para a liga (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> – o que

corresponde a uma redução de aproximadamente 30% quando o vanádio é eliminado. Se o Ti primário for substituído por sucata de Ti, a emissão de CO<sub>2</sub> da liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> é reduzida para 6,7 kg CO<sub>2</sub>.eq/kg, ou seja, 23% menor que a liga produzida apenas com elementos primários.

Além de analisar as fases formadas e os impactos ambientais da liga estudada, também é essencial compreender suas propriedades de armazenamento de hidrogênio, que podem ser avaliadas por meio dos diagramas PCI. A **Figura 3.1d** apresenta os diagramas PCI à 25 °C calculados para a composição (TiNb)<sub>66-x</sub>V<sub>x</sub>Cr<sub>33</sub>, com diferentes valores de V (x = 0, 5, 10, 15 e 22 at.%), utilizando o código aberto [85]. Observa-se que a pressão de platô diminui conforme o teor de vanádio é reduzido. Em outras palavras, com base nas pressões de equilíbrio calculadas, uma liga sem vanádio apresentaria pressões de equilíbrio de aproximadamente 5×10<sup>-3</sup> atm – o mesmo valor relatado anteriormente por Dias et al. [19] – o que pode ser vantajoso dependendo da aplicação pretendida.

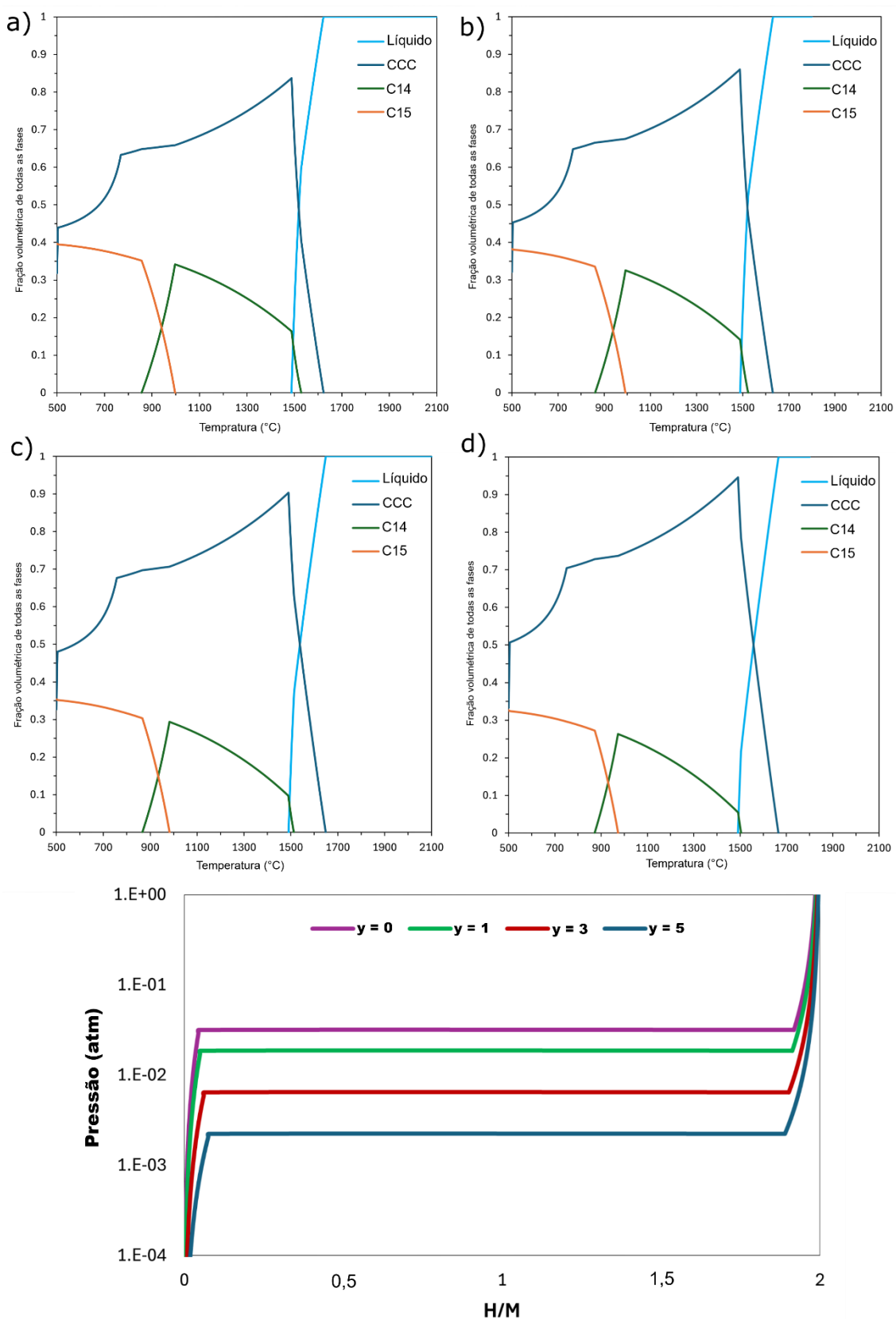


**Figura 3.1:** (a) Diagrama de fração de fase em equilíbrio em função da temperatura para a liga  $(\text{TiNb})_{66-x}\text{V}_x\text{Cr}_{33}$  com alto teor de vanádio ( $x = 22$  at.%) calculados pelo método CALPHAD. (b) Diagrama de fração de fase em equilíbrio em função da temperatura para a liga  $(\text{TiNb})_{66-x}\text{V}_x\text{Cr}_{33}$  isenta de vanádio ( $x = 0$  at.%). (c) Avaliação do impacto ambiental das ligas  $(\text{TiNb})_{66-x}\text{V}_x\text{Cr}_{33}$  com Ti primário e Ti reciclado. (d) Diagramas PCI à 25°C calculadas para ligas com teores de V de 0, 5, 10, 15, 20 e 22 at.% utilizando o modelo e o código reportados em [85].

Dando continuidade às investigações previamente descritas, a composição equiatômica  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  foi selecionada para estudo, pois os cálculos termodinâmicos e as previsões de fase indicaram um comportamento promissor, além de ser ambientalmente mais favorável por não conter o elemento V em sua composição. Essa escolha também é particularmente vantajosa porque Dias et al. [39] investigaram previamente a mesma composição

utilizando apenas elementos primários de alta pureza e obtiveram resultados satisfatórios, permitindo assim uma comparação direta com os dados obtidos no presente trabalho. Além disso, dois tipos distintos de cavacos de ligas de titânio (oriundos de usinagem) serão considerados para a produção da liga: Ti Grau 2 (ASTM F67) que, por ter apenas Ti em sua composição, permite atingir mais precisamente a composição nominal almejada, e Ti6Al4V ELI (ASTM F136), que requer atenção adicional devido à presença de elementos de liga além de Ti. Para considerar esse efeito, foram avaliados os diagramas de fração de fase em equilíbrio versus temperatura (**Figura 3.2 (a–d)**), calculados por CALPHAD, bem como os diagramas PCI à 25 °C (**Figura 3.2e**), assumindo o uso de cavacos de Ti6Al4V. A composição resultante foi expressa como  $(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.04})_{33+(y/2)}\text{Nb}_{33+(y/2)}\text{Cr}_{33-y}$ , com  $y$  variando de 0 a 5. Nas **Figura 3.2 (a) a (d)**, observa-se que as mesmas fases estão presentes para diferentes valores de  $y$ . Durante a solidificação, inicialmente apenas a fase líquida está presente. À medida que a temperatura diminui (em torno de 1550 °C), a quantidade de fase líquida reduz, enquanto as fases CCC e Laves C14 começam a se formar. Posteriormente, a fase CCC é ainda mais reduzida, a fase de Laves C14 desaparece e a fase de Laves C15 se forma. Uma observação importante é que a quantidade da fase C15 diminui conforme  $y$  aumenta, o que significa que, à medida que os teores de Ti (com Al e V) e Nb aumentam e o teor de Cr diminui, a quantidade da fase C15 tende a reduzir. Esse comportamento também foi relatado por Strozi et al. [36]. Na **Figura 3.2e**, os cálculos dos diagramas PCI mostram que, para as ligas  $(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.04})_{33+(y/2)}\text{Nb}_{33+(y/2)}\text{Cr}_{33-y}$ , as pressões de equilíbrio calculadas são aproximadamente 0,03; 0,02; 0,006; e 0,002 atm para  $y = 0, 1, 3$  e  $5$ , respectivamente. Assim, conforme  $y$  aumenta, ou seja, à medida que as quantidades de Ti (com Al e V) e Nb aumentam e a quantidade de Cr diminui, a pressão de equilíbrio é reduzida. Essa tendência é consistente com o esperado, uma vez que o Cr é um elemento não formador de hidreto e, portanto, teores mais baixos de Cr desestabilizam o hidreto, levando a pressões de equilíbrio mais baixas. Essa abordagem foi benéfica, pois permitiu ajustar a composição de modo a ajustar as propriedades de armazenamento de hidrogênio em termos da pressão de platô de equilíbrio.

Após analisar os resultados, a composição com  $y = 5$  ( $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$ ) foi selecionada, pois apresentou uma redução da fase de Laves C15, aumentando a probabilidade de se obter uma fração maior da fase CCC e garantindo que a pressão de equilíbrio é relativamente baixa para permitir a absorção de hidrogênio em temperatura ambiente. Em relação aos aspectos ambientais e ao uso de Ti reciclado no processo de produção, e com base nos valores reportados em [41], a composição selecionada apresenta uma estimativa de emissões de carbono de aproximadamente 7 kg  $\text{CO}_2\text{-eq/kg}$  de liga. Esse valor é próximo ao da liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  e representa uma melhoria significativa em relação à produção da mesma composição utilizando apenas elementos de alta pureza.



**Figura 3.2:** Diagramas de fração de fase em equilíbrio versus temperatura calculados por CALPHAD para as ligas  $(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.04})_{33+(y/2)}\text{Nb}_{33+(y/2)}\text{Cr}_{33-y}$  com

(a)  $y = 0$ , (b)  $y = 1$ , (c)  $y = 3$ , (d)  $y = 5$ ; e (e) Diagramas PCI à 25 °C das ligas  $(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.04})_{33+(y/2)}\text{Nb}_{33+(y/2)}\text{Cr}_{33-y}$  com  $y = 0, 1, 3$  e  $5$  at.% calculados com o modelo e códigos reportados em [85].

### 3.4 Materiais e Métodos

#### 3.4.1 Síntese das ligas

As ligas  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  e  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$  foram projetadas para este trabalho. A liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  foi produzida utilizando cavacos de usinagem de Ti Grau 2 (ASTM F67), enquanto a liga  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$  foi produzida a partir de sucatas de Ti6Al4V ELI (ASTM F136). Para eliminar resíduos de lubrificantes à base de óleo presentes nos cavacos de usinagem, foi realizado um procedimento de limpeza em banho ultrassônico com água e detergente por aproximadamente 15 minutos. Esse processo foi repetido várias vezes até que as superfícies apresentassem aspecto visualmente limpo.

Para a liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$ , foram utilizados cromo e nióbio de alta pureza (>99,5%) como materiais de partida, a fim de alcançar a composição desejada. Em contraste, a liga  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$  foi produzida utilizando cromo comercialmente puro (97,3 % Cr, 1,4 % Al, 1 % Si, 0,4 % Fe e 0,04 % Mn, em fração atômica) e nióbio comercialmente puro (99,49 % Nb e 0,51 % Al, em fração atômica). Considerou-se, para a produção das ligas, uma massa total de carga de 5,0 g, em que as massas individuais de cada elemento foram obtidas multiplicando-se a fração em massa pelo valor total da carga. Dessa forma, foram utilizados, para a liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$ , aproximadamente 1,24 g de Ti, 2,41 g de Nb e 1,35 g de Cr. Para a liga  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$ , foram utilizados, aproximadamente, 1,04 g de Ti, 2,55 g de Nb e 1,40 g de Cr. Os elementos Al e V foram incorporados indiretamente por meio da utilização da sucata de Ti6Al4V, contribuindo para a composição final da liga.

Os materiais de partida foram fundidos em um forno de arco Edmund Bühler Mini Arc Melter MAM 1 sob atmosfera de argônio. Antes da fusão das ligas, utilizou-se um *getter* de titânio para reduzir a concentração de oxigênio na câmara. Cada lingote de liga foi refundido sete vezes para garantir a homogeneidade química.

### 3.4.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos cavacos de usinagem de Ti Grau 2 (ASTM F67) e Ti6Al4V ELI (ASTM F136), bem como das ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , foi realizada por DRX utilizando um difratômetro Bruker D8 modelo Advance Eco com radiação Cu-K $\alpha$ . Os dados de DRX foram analisados por refinamento de Rietveld utilizando o software GSAS II [77]. A análise microestrutural foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio TESCAN MIRA FEG, e a microanálise química foi realizada por EDS utilizando um detector Bruker Nano XFlash 6|30. Os teores de oxigênio e nitrogênio nas sucatas de Ti Grau 2 (ASTM F67) e Ti6Al4V ELI (ASTM F136) foram medidos por absorção infravermelha e detecção por condutividade térmica, utilizando um analisador LECO ONH 836.

### 3.4.3 Propriedades de armazenagem de hidrogênio

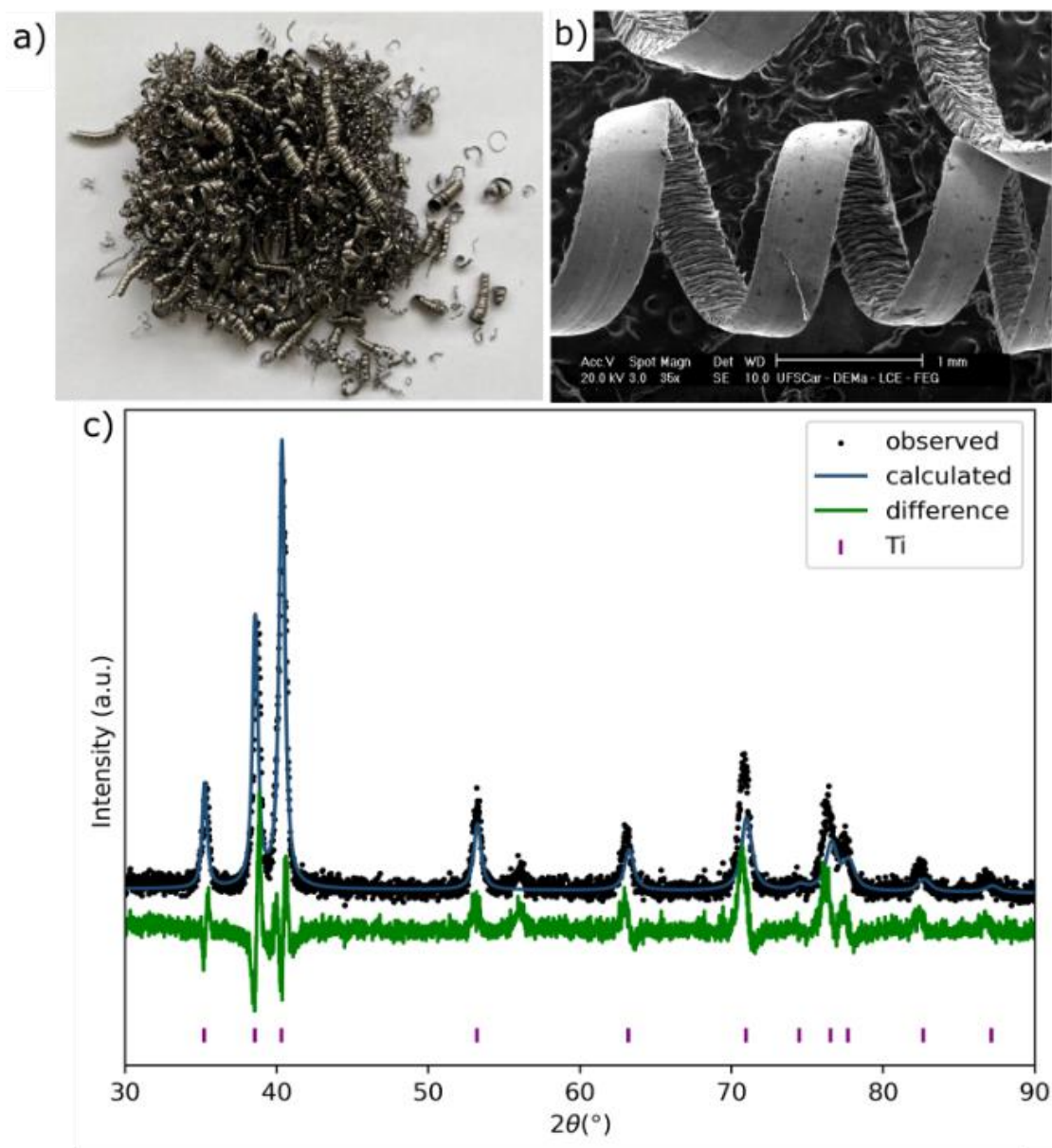
As propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  foram avaliadas utilizando um aparato Siverts marca SETARAM modelo PCT-PRO e um aparato do tipo Sieverts de construção própria disponível no Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est em Thiais-França. Os ensaios de cinética de absorção para ambas as ligas foram realizados após um procedimento de ativação. O procedimento de ativação consistiu em aquecer a amostra da temperatura ambiente até 390 °C sob vácuo dinâmico, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Medidas de curvas PCI foram conduzidas a 25, 50, 100, 125 e 150 °C nas amostras ativadas, após um ciclo completo de absorção/dessorção. Testes de ciclagem foram realizados para avaliar a capacidade reversível de armazenagem. Para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , os ciclos de absorção foram realizados a 50 °C sob 13 bar de H<sub>2</sub>, e os ciclos de dessorção sob vácuo dinâmico (20 min cada) também a 50 °C. Por outro lado, para a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , os ciclos de absorção foram conduzidos à temperatura ambiente (25 °C) sob 40 bar de H<sub>2</sub>, e os ciclos de dessorção sob vácuo dinâmico (20 min cada) também a 25 °C.

## 3.5 Resultados e Discussão

### 3.5.1 Caracterização estrutural das sucatas de ligas de Ti e dos elementos de pureza comercial

A **Figura 3.3 (a)** apresenta a fotografia dos cavacos de usinagem de Ti Grau 2 (ASTM F67). Observa-se que esses cavacos são, em geral, curvados e entrelaçados. A **Figura 3.3 (b)** mostra a imagem de elétrons secundários (SE) obtida por MEV, na qual se observa uma morfologia curva bem definida, coerente com a aparência macroscópica do material. A **Figura 3.3 (c)** apresenta o padrão de DRX com o respectivo refinamento de Rietveld, indicando a presença exclusiva da fase  $\alpha$ -Ti (HCP). Os resultados referentes aos cavacos de Ti6Al4V ELI (ASTM F136) foram omitidos desta seção por já terem sido apresentados no capítulo anterior. A composição química das sucatas de Ti Grau 2 (ASTM F67) foi avaliada por EDS e por absorção infravermelha e detecção por condutividade térmica, sendo comparada à composição estabelecida na norma da liga original, conforme apresentado na **Tabela 3.1**. As sucatas de Ti Grau 2 apresentaram composição semelhante à especificada pela norma ASTM F67, especialmente em relação aos teores de Ti, O e N.

A **Tabela 3.2** apresenta a composição do Nb e do Cr de pureza comercial utilizados para produzir a liga à base de sucatas de Ti6Al4V ELI. Como pode ser observado, o Nb comercial contém aproximadamente 0,5 at.% de Al, enquanto o Cr comercial inclui quatro elementos adicionais, resultando em um teor total de impurezas de cerca de 3 at.%.



**Figura 3.3:** Figura 3.3 – (a) Fotografia; (b) imagem de MEV (SE); e (c) padrão de DRX com refinamento de Rietveld dos cavacos de Ti Grau 2 (ASTM F67).

**Tabela 3.1:** Análise composicional por EDS dos cavacos de liga de Ti Grau 2 (ASTM F67) e determinação do teor de oxigênio (O) utilizando a técnica de fusão em gás inerte e quantificação por absorção no infravermelho com detecção por condutividade térmica, empregando o equipamento LECO ONH-836.

<b>Cavacos Ti Norma ASTM 67</b>		
<b>Grau 2 [55]</b>		
<b>Elementos</b>	<b>EDS (%p.)</b>	<b>%p.</b>
Ti	100	<i>balanço</i>
Al	-	-
V	-	-
Fe	-	0,2 <i>máx.</i>
<i>LECO (%p.)</i>		
O	0,184	0,18 <i>máx.</i>
N	0,0135	0,03 <i>máx.</i>
C	-	0,08 <i>máx.</i>
H	-	0,015 <i>máx.</i>

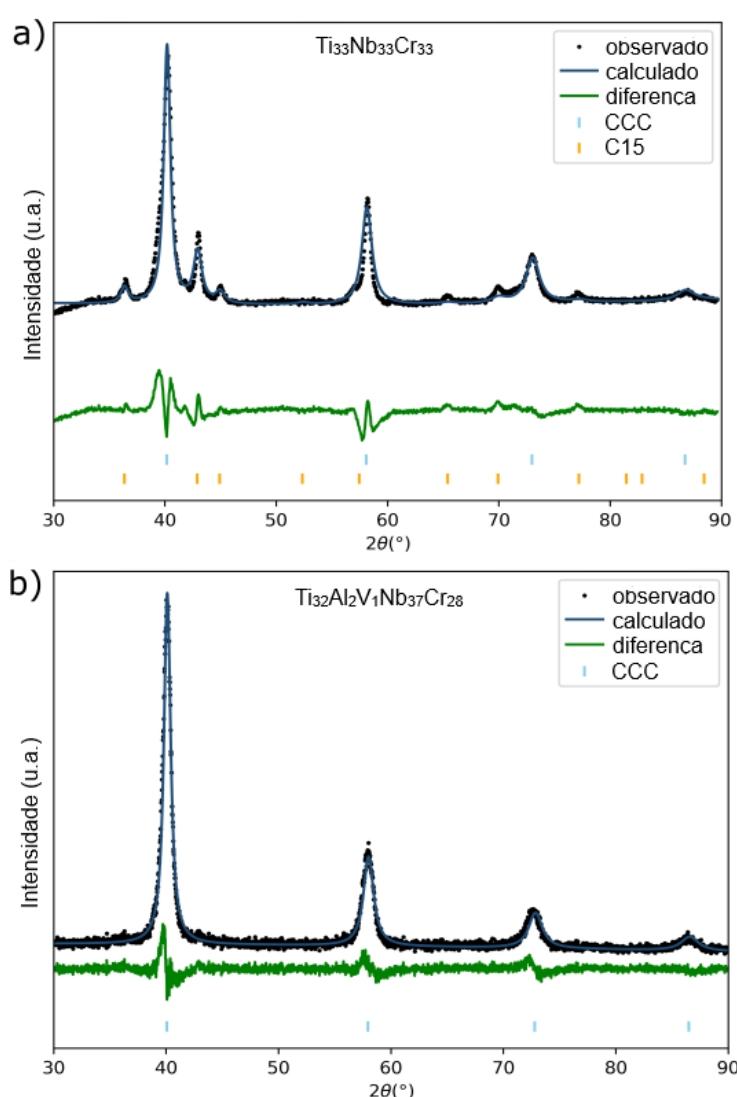
**Tabela 3.2:** Análise composicional por EDS do Cr e do Nb de pureza comercial utilizados na síntese da liga à base de sucatas de Ti6Al4V ELI.

<b>EDS</b>	
<b>Elementos</b>	<b>%at.</b>
<b>Nb</b>	<b>Nb</b> 99,49 ± 0,20
	<b>Al</b> 0,51 ± 0,20
	<b>Cr</b> 97,27 ± 0,62
<b>Cr</b>	<b>Al</b> 1,36 ± 0,24
	<b>Si</b> 0,7 ± 0,16
	<b>Fe</b> 0,38 ± 0,50
	<b>Mn</b> 0,04 ± 0,06

### 3.5.2 Caracterização estrutural das ligas

A **Figura 4** mostra os padrões de DRX das duas ligas investigadas. Na **Figura 4a**, a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  apresenta uma fase CCC dominante, com parâmetro de rede de  $a = 3,169(1) \text{ \AA}$  com uma fração de 30 % em massa da fase secundária de fase de Laves do tipo C15, com parâmetro de rede de  $a = 6,972(4)$

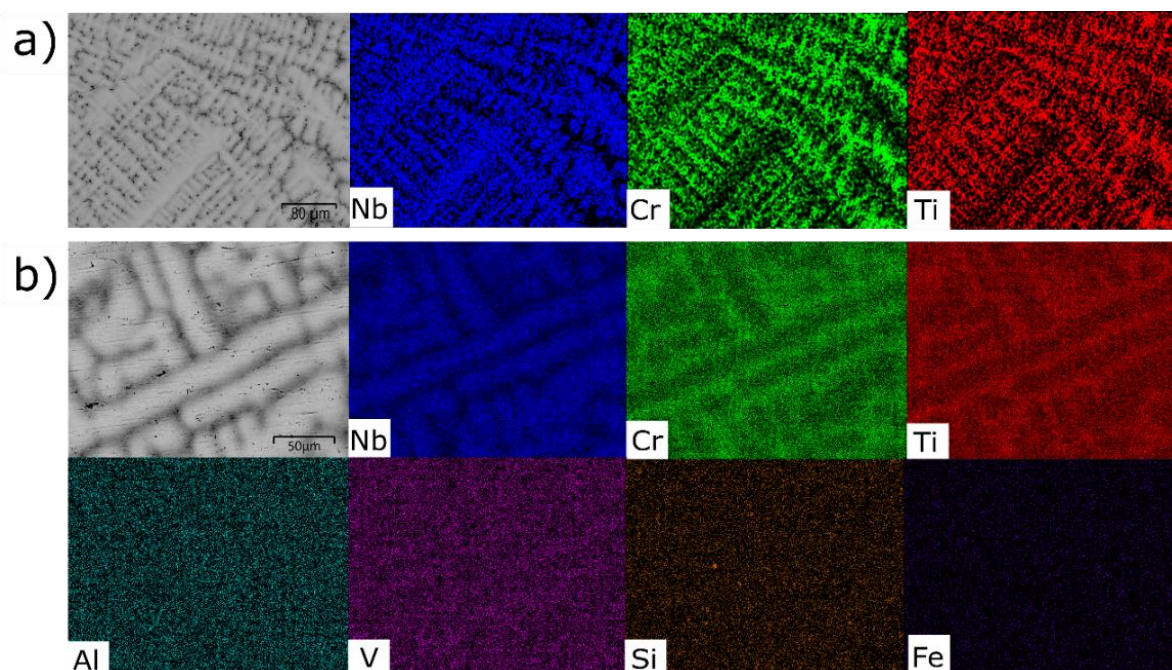
Å. Assim, utilizar Ti secundário levou a uma maior fração da fase de Laves C15 quando comparado aos resultados reportados por Dias et al. [39]. Em contraste, na **Figura 4b**, a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou uma fase majoritária CCC, com parâmetro de rede de  $a = 3,180(0)$  Å, assim como uma fração minoritária da fase de Laves do tipo C15 (3 % em massa), com parâmetro de rede  $a = 6,974(0)$  Å. A menor fração da fase de Laves C15 observada na liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  é atribuída principalmente ao seu menor teor de Cr quando comparado à liga equiatômica.



**Figura 3.4:** Padrões de DRX e resultados do refinamento de Rietveld das ligas (a)  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e (b)  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , ambas na condição como fundida.

Após a preparação metalográfica, as microestruturas das ligas foram analisadas por MEV e EDS. As **Figura 3.5 (a)** e **(b)** mostram que ambas as ligas apresentam regiões dendríticas e interdendríticas. Na liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  (**Figura 3.5 (a)**), o mapeamento químico revela que as regiões dendríticas são enriquecidas em Nb, correspondendo à fase CCC, enquanto as regiões interdendríticas são ricas em Cr e Ti, onde é identificada a fase de Laves C15 do tipo  $TiCr_2$ . Para a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  (**Figura 3.5 (b)**), observa-se um enriquecimento semelhante de Nb nas regiões dendríticas, provavelmente associado à fase CCC, conforme indicado pelos resultados de DRX. As regiões interdendríticas exibem maiores concentrações de Cr e Ti, também relacionadas à fase de Laves (detectada em pequena quantidade por DRX). Em contraste, Al, V, Si e Fe – presentes em menores proporções – não apresentam uma distribuição preferencial evidente, aparecendo mais uniformemente dispersos por toda a área analisada.

A **Tabela 3.3** apresenta a composição química medida por EDS em diferentes regiões das ligas (são apresentados o valor médio e o desvio padrão obtidos a partir de 6 regiões), juntamente com a composição nominal baseada na composição da sucata de Ti empregada. A composição química medida da liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  é muito próxima da composição nominal. Por outro lado, a composição química da liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou um teor de Al ligeiramente superior ao da composição nominal, devido à contaminação por Al presente tanto no Cr quanto no Nb comercialmente puros utilizados em sua produção.



**Figura 3.5:** Mapeamento químico feito por MEV-EDS das ligas (a)  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e (b)  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ .

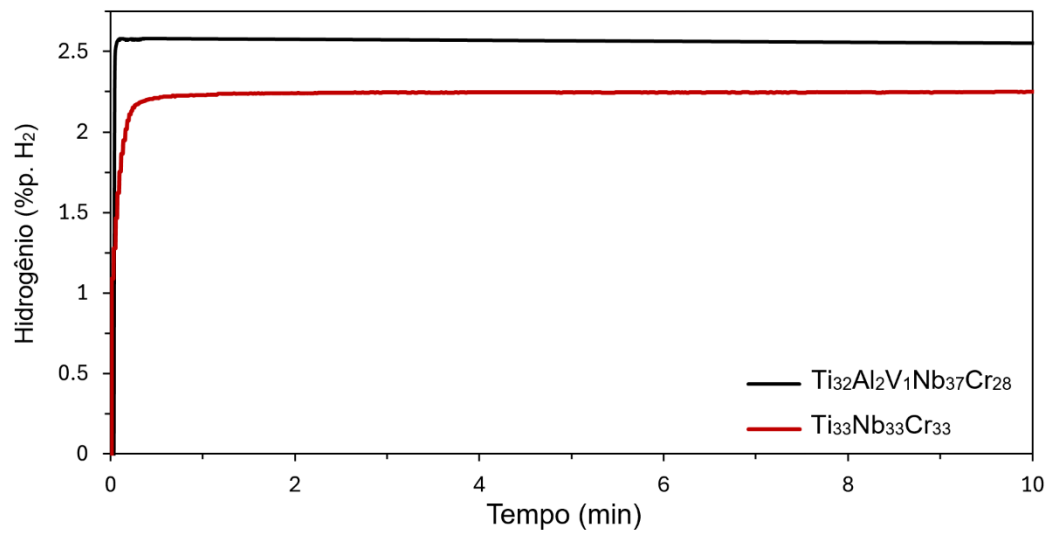
**Tabela 3.3:** Análise de EDS da composição química das ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  (produzida a partir de cavacos da liga de Ti Grau 2) e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  (produzida a partir de cavacos da liga Ti6Al4V ELI e elementos de pureza comercial).

Elementos	$Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$		$Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$	
	Composição Nominal	Composição Experimental	Composição Nominal	Composição Experimental
	% at.			
Ti	33,33	$32,44 \pm 0,10$	32,00	$30,85 \pm 0,13$
Nb	33,33	$35,18 \pm 0,75$	37,00	$36,45 \pm 0,50$
Cr	33,33	$32,38 \pm 0,80$	28,00	$26,59 \pm 0,43$
V	-	-	1,00	$1,45 \pm 0,11$
Al	-	-	2,00	$4,06 \pm 0,16$
Fe	-	-	-	$0,14 \pm 0,06$
Si	-	-	-	$0,46 \pm 0,15$

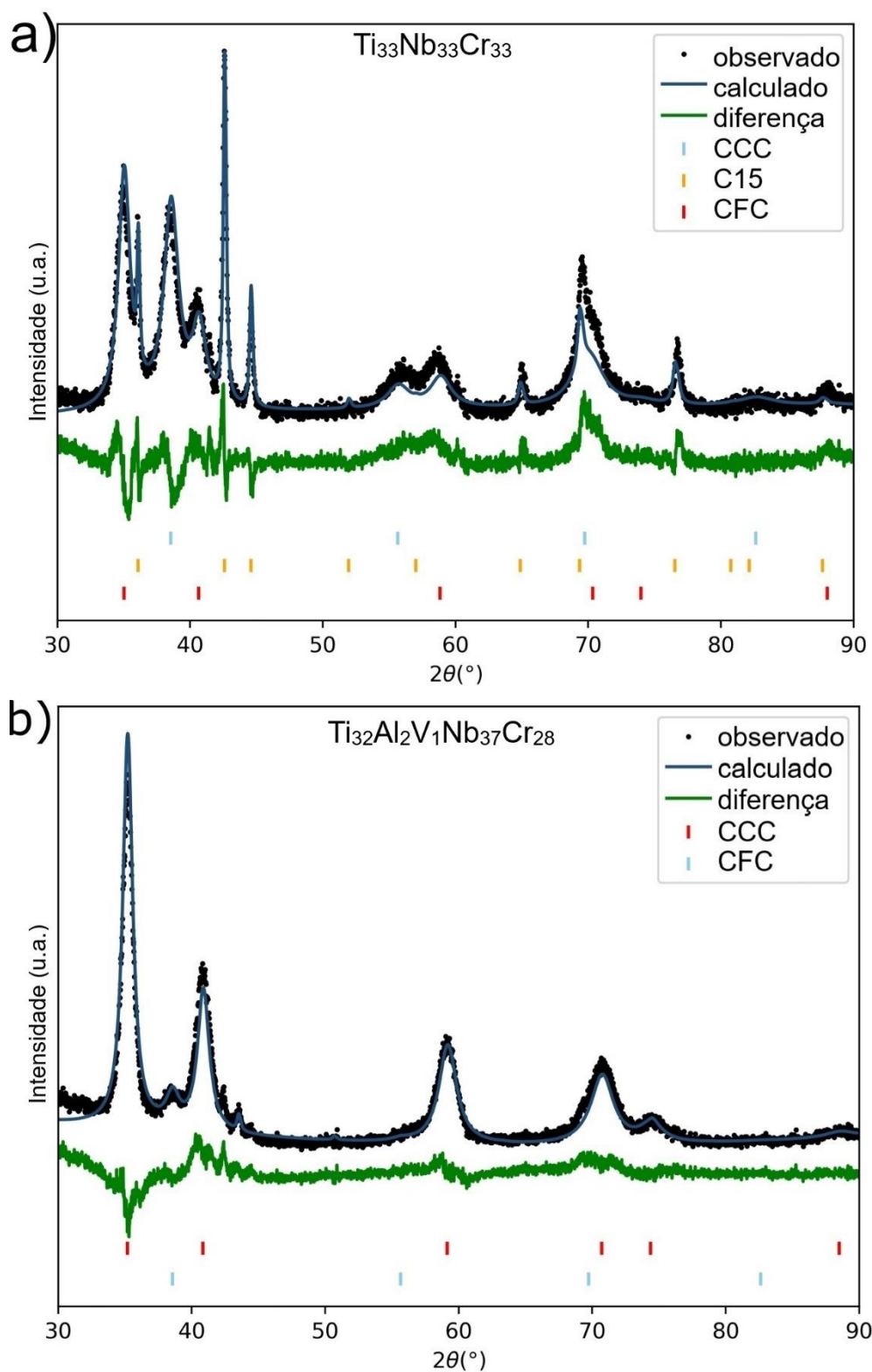
### 3.5.3 Propriedades de armazenagem de hidrogênio das ligas $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ e $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$

As ligas foram inicialmente submetidas a ativação térmica, na qual as amostras foram aquecidas a 390 °C sob vácuo dinâmico e, em seguida, resfriadas até a temperatura ambiente para iniciar a cinética de absorção de hidrogênio. Após essa etapa de ativação, as ligas foram expostas a uma pressão inicial de hidrogênio de 40 bar (ver **Figura 3.6**), a qual diminuiu para 32 bar após a absorção. Ambas as ligas apresentaram cinética de absorção de hidrogênio extremamente rápida, atingindo a capacidade máxima de hidrogênio em menos de 1 minuto. A liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  absorveu aproximadamente 2,25 %p. de H, enquanto a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou capacidade próxima de 2,50 %p. de H. Essa diferença está relacionada à fração consideravelmente maior da fase de Laves C15 na liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , fase que pode não absorver quantidades significativas de hidrogênio, conforme já relatado em [36]. A capacidade de armazenamento de hidrogênio da liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  produzida a partir de cavacos de Ti Grau 2 é 18% menor do que a da mesma composição produzida com elementos primários de elevada pureza (2,75 %p. de H), também devido à maior fração de fase de Laves C15, conforme reportado em [36].

Após a absorção, as ligas foram caracterizadas por DRX, conforme mostrado na **Figura 3.7**. Os resultados revelam que a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  (Figura 6 (a)) contém um dihidreto CFC (H/M ~2, com parâmetro de rede  $a = 4,444(6)$  Å), uma quantidade da fase CCC ( $a = 3,300(4)$  Å), que corresponde à estrutura de monohidreto (H/M ~1), além da fase de Laves C15, cujo parâmetro de rede aumentou ligeiramente de 6,974(0) Å para 7,017(6) Å, sugerindo que essa fase contribui apenas de forma limitada para a absorção de hidrogênio. A Figura 6 (b) mostra o padrão de DRX da liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , indicando que a maior parte da fase CCC foi convertida em um dihidreto CFC com parâmetro de rede de  $a = 4,419(4)$  Å. No entanto, a reflexão 110 da fase CCC ainda é observada, com seu parâmetro de rede aumentando de 3,180(0) Å para 3,291(5) Å, novamente consistente com uma estrutura de monohidreto (H/M ~1).



**Figura 3.6:** Curvas de cinéticas de absorção de hidrogênio em temperatura ambiente (25 °C) para as ligas como fundidas Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> e Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> após tratamento de ativação. Pressão de absorção: 40 bar.



**Figura 3.7:** Padrões de DRX das ligas hidrogenadas: (a)  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , apresentando as fases CFC e C15; e (b)  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , apresentando as fases CFC e CCC (3,291(5) Å).

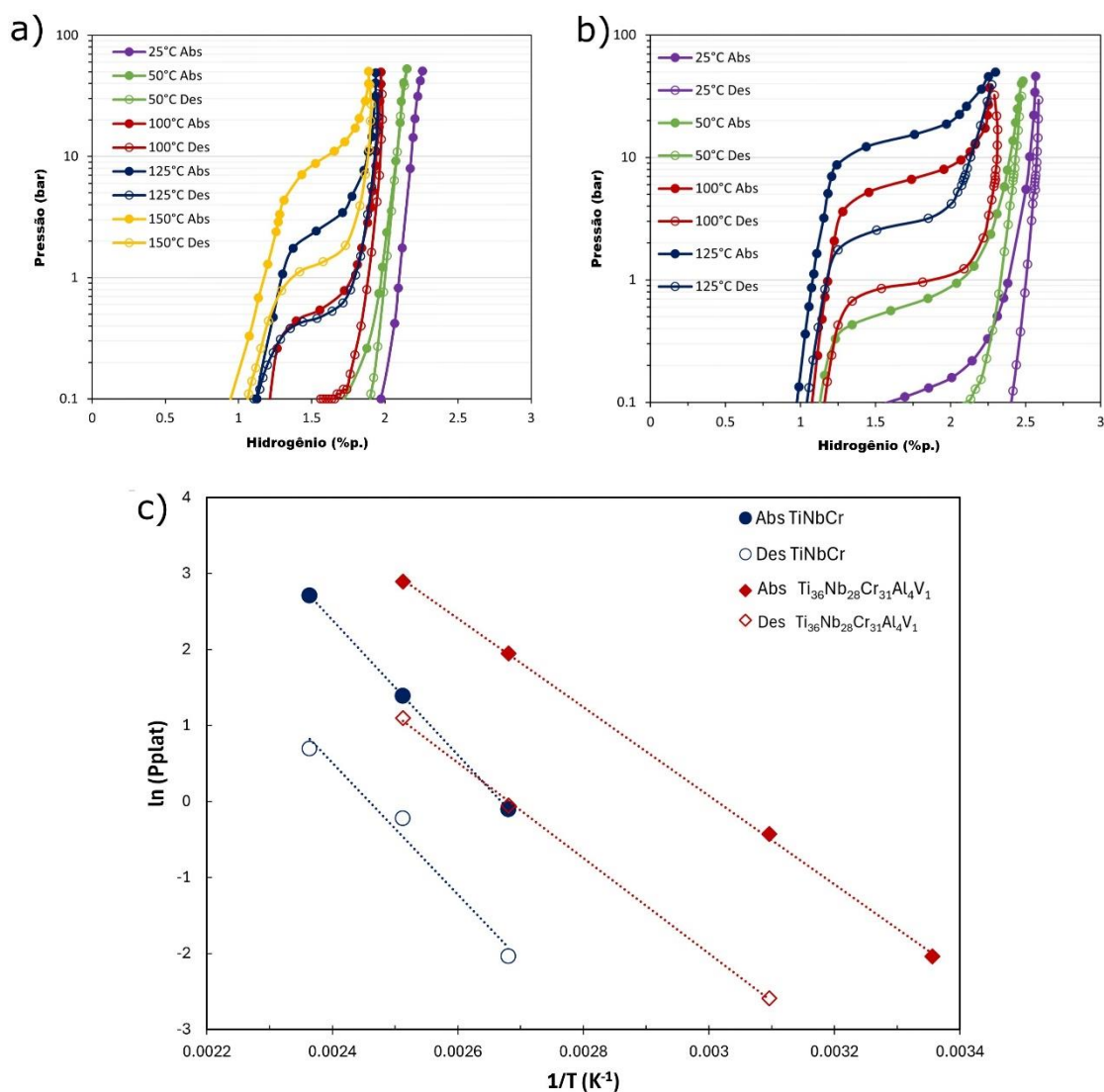
As medidas de diagrama PCI para ambas as ligas foram realizadas para analisar a variação da pressão de equilíbrio com a temperatura, permitindo o cálculo da entalpia e entropia de absorção e dessorção. As **Figura 3.8 (a) e (b)** mostram as curvas PCI das ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  a 25, 50, 100, 125 e 150 °C. Comparando as PCIs, observa-se diferenças claras nos formatos das curvas, nas pressões de equilíbrio e nas capacidades de armazenagem de hidrogênio. A 25°C, a pressão de absorção da liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  foi próxima de 0,02 bar (cerca de uma ordem de grandeza acima do previsto pelos cálculos termodinâmicos). A medição da dessorção não foi possível porque a pressão de equilíbrio ficou abaixo do limite de detecção do equipamento. Em contraste, a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou, a 25°C, uma pressão de equilíbrio inferior a 0,1 bar, aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza acima do valor previsto pela PCI calculada à temperatura ambiente, e cerca de uma ordem de grandeza maior que a da liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ . A dessorção em 25 °C também não foi possível de ser medida pelo mesmo motivo. A 50°C, a pressão de equilíbrio em absorção da liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  permaneceu abaixo de 0,1 bar, e a dessorção não pôde ser medida devido à pressão muito baixa. Já a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou pressão de equilíbrio em absorção de aproximadamente 1 bar e dessorção quase uma ordem de grandeza menor (~0,1 bar). A 100°C, a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  atingiu pressão de equilíbrio de cerca de 0,5 bar para absorção e 0,1 bar para dessorção, enquanto a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresentou 7 bar em absorção e 1 bar em dessorção. A 125°C, a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  mostrou pressão de equilíbrio de cerca de 5 bar em absorção e 0,5 bar em dessorção. A liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  atingiu pressão de equilíbrio de aproximadamente 20 bar em absorção e 3 bar em dessorção; essa foi a maior temperatura testada para essa liga, já que temperaturas superiores levariam a pressões de equilíbrio superiores ao limite máximo de pressão do equipamento. A liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  foi ainda testada a 150°C, apresentando pressão de equilíbrio em absorção de cerca de 10 bar e dessorção próxima de 2 bar. Essas pressões de equilíbrio fornecem apenas uma indicação aproximada, especialmente para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , já que o formato das curvas não permite uma determinação precisa. Os platôs inclinados são característicos de ligas CCC como fundidas contendo gradientes

de composição [27], enquanto a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , com maior fração de fase CCC, apresenta platôs mais definidos. No geral, observa-se uma diferença considerável nas pressões de equilíbrio entre as duas ligas: a  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  apresenta pressões consistentemente menores que a  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , o que pode ser atribuído principalmente ao teor de alumínio nesta última. Conforme relatado anteriormente por Ferreira et al. [37], mesmo pequenas quantidades desse elemento podem aumentar significativamente a pressão de equilíbrio da liga.

Os gráficos de van't Hoff para as pressões de platô de absorção e dessorção são apresentados na **Figura 3.8c**, com os valores correspondentes resumidos na Tabela 5. Para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , as entalpias de absorção e dessorção são -73,9 e 71,4 kJ/mol  $H_2$ , respectivamente, enquanto as entropias são -194,2 e 173,2 J/K·mol  $H_2$ . Em contraste, a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  apresenta entalpias de absorção e dessorção de -52,2 e 48,5 kJ/mol  $H_2$ , com entropias correspondentes de -140 e 146 J/K·mol  $H_2$ . Observa-se que a  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  é mais estável, apresentando valores de entalpia absorção mais negativos. Por outro lado, a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , que contém Al – um elemento que não formador de hidreto – exhibe valores de entalpia de absorção menos negativos, indicando menor estabilidade e, conseqüentemente, pressões de equilíbrio mais altas.

Ensaio de ciclagem de absorção/dessorção foram realizados para ambas as ligas, e os resultados são apresentados na **Figura 3.9**. As ligas foram submetidas a 20 ciclos sob diferentes condições. Para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  (**Figura 3.9a**), a absorção e a dessorção foram realizadas a 50 °C, com 20 min para absorção a 12-13 bar e 20 min para dessorção sob vácuo dinâmico ( $10^{-2}$  bar). Esta liga atingiu sua capacidade máxima de hidrogênio apenas durante a primeira absorção (2,25 %p. de H). As absorções subsequentes apresentaram capacidade menor (~1 %p. de H), sugerindo que o hidrogênio absorvido no primeiro ciclo não foi completamente liberado pela exposição ao vácuo por 20 minutos, estando em concordância com o observado na curva PCI a temperatura ambiente. Para a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$  (**Figura 3.9b**), a absorção (38-40 bar) foi realizada à temperatura ambiente por 20 min. Durante os primeiros dez ciclos, a

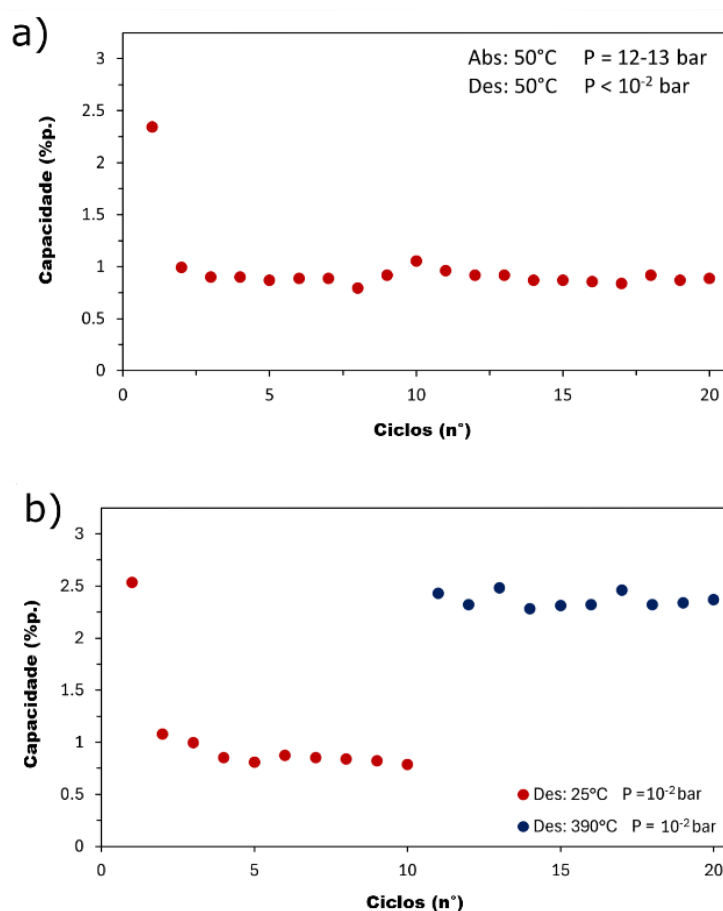
dessorção ocorreu à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico ( $10^{-2}$  bar) por 20 min. A liga apresentou capacidade de absorver cerca de 2,5 %p. de H na primeira absorção, que posteriormente diminuiu para aproximadamente 1 %p. de H nos ciclos subsequentes, comportamento semelhante ao observado para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  inicialmente testada. Nos ciclos 11 a 20, a dessorção foi conduzida a 390 °C sob vácuo dinâmico pelo mesmo período, permitindo que a liga recuperasse com sucesso sua capacidade inicial. Esse resultado indica que, quando altas temperaturas de dessorção são empregadas, a liga CCC pode recuperar sua capacidade inicial de armazenamento de hidrogênio mesmo após vários ciclos.



**Figura 3.8:** Curvas PCI, com círculos preenchidos representando a absorção e círculos vazios representando a dessorção para as ligas (a)  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  e (b)  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$ , e (c) gráfico de van't Hoff dos pressões de platô de absorção (círculos preenchidos) e dessorção (círculos vazios) em função da temperatura recíproca para ambas as ligas.

**Tabela 3.4:** Entalpias e entropias dos platôs para a liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  (produzida usando cavacos de Ti Grau 2) e para a liga  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$  (produzida usando cavacos da liga Ti6Al4V ELI).

Ligas	$\Delta H_{\text{abs}}$ (kJ/mol de $\text{H}_2$ )	$\Delta H_{\text{des}}$ (kJ/mol de $\text{H}_2$ )	$\Delta S_{\text{abs}}$ (J/ K. mol de $\text{H}_2$ )	$\Delta S_{\text{des}}$ (J/ K. mol de $\text{H}_2$ )
$\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$	-73,9	71,4	-194,2	173,2
$\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$	-52,2	48,5	-140,0	146,0



**Figura 3.9:** Capacidade máxima de armazenagem de hidrogênio durante os ciclos de absorção/dessorção para (a) a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , com absorção e dessorção realizadas a 50 °C e dessorção sob vácuo; e (b) para a liga  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , com absorção/dessorção realizadas à temperatura ambiente sob vácuo durante a dessorção nos 10 primeiros ciclos, seguida por absorção à temperatura ambiente e dessorção a 390 °C sob vácuo dinâmico nos ciclos 10-20.

### 3.6 Conclusões

Este capítulo teve como foco o desenvolvimento de ligas CCC mais sustentáveis para armazenamento de hidrogênio, capazes de serem produzidas a partir de cavacos de ligas de Ti sem a adição de vanádio primário, reduzindo assim seu impacto ambiental. O **capítulo 2** foi baseado no sistema Ti-Nb-V-Cr, especificamente na liga já conhecida  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  [36], que apresenta boas

propriedades de armazenamento de hidrogênio. No entanto, essa liga possui uma pegada ambiental de aproximadamente 12,5 kg CO<sub>2</sub>-eq por quilograma de liga. Entre seus elementos constituintes, o vanádio é responsável pelas maiores emissões de CO<sub>2</sub> quanto ao processo de purificação. Por isso, neste capítulo, buscou-se eliminá-lo da composição e avançar os estudos em ligas do sistema Ti-Nb-Cr. Dessa forma, as ligas escolhidas foram produzidas por fusão a arco elétrico, utilizando dois tipos de cavacos de ligas de Ti: cavacos usinados de Ti comercialmente puro Grau 2 (ASTM F67) e Ti6Al4V ELI (ASTM F136). O uso de cavacos de Ti Grau 2 combinado com Nb e Cr de alta pureza resultou na liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub>, enquanto o uso de cavacos de Ti6Al4V com Nb e Cr de pureza comercial resultou na liga Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub>. O uso de Ti reciclado, em vez de Ti primário, reduziu a emissão de CO<sub>2</sub> total da liga em aproximadamente 23% em comparação com a Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> produzida com elementos primários. Ambas as ligas apresentaram microestruturas compostas principalmente por soluções sólidas CCC. A liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> continha cerca de 30% em massa da fase de Laves C15, enquanto a liga Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> era quase totalmente CCC (menos de 3% em massa da fase C15). Essa diferença está relacionada principalmente à composição: o maior teor de Cr na Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> favorece a formação da fase C15, enquanto o maior teor de Nb na Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> ajuda a manter a fase CCC estável. Quanto ao armazenamento de hidrogênio, a liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> absorveu cerca de 2,25 %p. de H, enquanto a Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> absorveu aproximadamente 2,5 %p. de H, ambas formando hidretos CFC. Embora as capacidades de armazenamento de hidrogênio das ligas investigadas tenham sido reduzidas em relação à liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> produzida a partir de elementos primários, o ganho ambiental é expressivo. As emissões de CO<sub>2</sub> associadas à produção das ligas diminuíram de aproximadamente 12,5 para 8,7 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg de liga quando o V foi retirado da composição, correspondendo a uma redução da ordem de 33%. Além disso, verificou-se que as ligas produzidas foram capazes de absorver apenas cerca de 1 %p. de H a partir do segundo ciclo, frente a uma capacidade máxima de 2,5 %p. Ainda assim, os resultados demonstram que ligas CCC produzidas a partir de cavacos de ligas de Ti podem originar materiais eficientes e ambientalmente mais sustentáveis para o

armazenamento de hidrogênio, apresentando apenas uma perda na capacidade. Com isso, este estudo abre caminho para o desenvolvimento de novas ligas que conciliem elevada capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio com menor emissão de CO<sub>2</sub>.

## 4 CAPÍTULO 4 – LIGA $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_1(\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2$ PRODUZIDA A PARTIR DE SUCATAS DE Ti e OUTROS ELEMENTOS DE BAIXA PUREZA

### 4.1 Introdução

Segundo Marques et al. [27], existem três grandes classes de ligas que podem ser exploradas para aplicações de armazenamento de hidrogênio: ligas CCC, ligas leves e ligas intermetálicas multicomponentes. Esta última categoria tem se destacado, especialmente devido às fases de Laves, que em muitos casos formam estruturas monofásicas [86]. Além disso, essas ligas têm se destacado por apresentarem capacidade de armazenar hidrogênio de forma reversível sob condições moderadas, com boa cinética de absorção e, em alguns casos, sem necessidade de ativação prévia [59], [87]. As fases de Laves são classificadas com base em suas estruturas cristalinas, sendo elas: C14 (tipo  $\text{MgZn}_2$ ), C15 (tipo  $\text{MgCu}_2$ ) e C36 (tipo  $\text{MgNi}_2$ ) [86]. No contexto de armazenagem de hidrogênio, as fases de Laves são descritas como compostos  $\text{AB}_2$ , cuja definição se baseia na entalpia de formação dos hidretos binários: os elementos do tipo A apresentam menores valores de entalpia de formação, sendo, portanto, fortes formadores de hidretos, enquanto os elementos do tipo B possuem valores mais elevados, indicando baixa afinidade com o hidrogênio [27,89]. Pensando em explorar essa classe de materiais para armazenamento de hidrogênio, e considerando que, além das ligas CCC, as ligas intermetálicas multicomponentes também são adequadas para essa aplicação, este capítulo avalia a viabilidade de produzir a liga intermetálica baseada na liga  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_1(\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2$  já reportada na literatura [59], de estrutura de fase de Laves do tipo C14, originalmente produzida a partir de elementos puros. Essa composição foi adotada como base porque, de acordo com o trabalho de Nuss et al. [41], a maioria dos elementos presentes, com exceção do titânio, apresenta baixas emissões de  $\text{CO}_2$  associadas ao processo de purificação. Os valores reportados são 8,1; 1,1; 1,5; 1,0 e 2,4  $\text{kg CO}_2\text{-eq/kg}$  para Ti, Zr, Fe, Mn e Cr, respectivamente. Como resultado, essa composição apresenta uma emissão total estimada de 2,4  $\text{kg CO}_2\text{-eq/kg}$ , valor aproximadamente cinco vezes inferior ao da liga-base estudada no **Capítulo 2**  $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$  e três vezes inferior ao da

liga apresentada no **Capítulo 3**  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ . Esses resultados indicam que essa composição constitui uma alternativa ainda mais ambientalmente amigável em comparação às ligas investigadas nos capítulos anteriores. A liga investigada foi produzida a partir de sucata (cavacos de usinagem) da liga Ti6Al4V ELI (ASTM F136) combinada com Fe, Mn e Cr de baixa pureza e baixo custo, matéria-prima tipicamente empregada na indústria siderúrgica de ligas a base de Fe, sendo utilizado somente Zr de alta pureza devido à dificuldade de encontrá-lo em grau comercial de pureza e custo inferior.

## 4.2 Revisão Bibliográfica

### 4.2.1 Armazenagem de hidrogênio em ligas com fase de Laves C14

Ligas compostas por fase de Laves tem atraído grande atenção por suas propriedades de armazenagem de hidrogênio devido à sua cinética rápida e capacidade de armazenamento reversível em temperatura ambiente, muitas vezes sem necessidade de tratamento de ativação. As ligas compostas pela fase de Laves do tipo C14 possuem um mecanismo de armazenamento de hidrogênio distinto das ligas CCC. Por esse motivo, é fundamental compreender a sua estrutura para entender o processo de hidrogenação. As fases de Laves ( $AB_2$ ) representam o maior grupo de intermetálicos e cristalizam em três estruturas: C14 (hexagonal), C15 (cúbica) e C36 (hexagonal). As fases de Laves são estruturas compactadas tetraédricas e todos os seus sítios intersticiais são tetraédricos, ao contrário das estruturas empacotadas tradicionais (CCC, CFC e HCP), que possuem tanto interstícios tetraédricos quanto octaédricos [88].

A fase de Laves C14 apresenta estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial  $P6_3/mmc$ , contendo 12 átomos e quatro fórmulas  $AB_2$  por célula unitária [89]. Nessa estrutura, existem três tipos de sítios intersticiais tetraédricos:  $A_2B_2$ ,  $AB_3$  e  $B_4$ , com 12 sítios  $A_2B_2$ , 4 sítios  $AB_3$  e 1 sítio  $B_4$  por fórmula  $AB_2$ . Além da classificação estrutural dos sítios A (átomos de raios atômicos maiores) e B (átomos de raios atômicos menores), os elementos que os ocupam também são classificados como elementos do tipo A ou B do ponto de vista de suas afinidades com o hidrogênio, sendo os elementos do tipo A geralmente fortes formadores de hidretos, enquanto os do tipo B apresentam

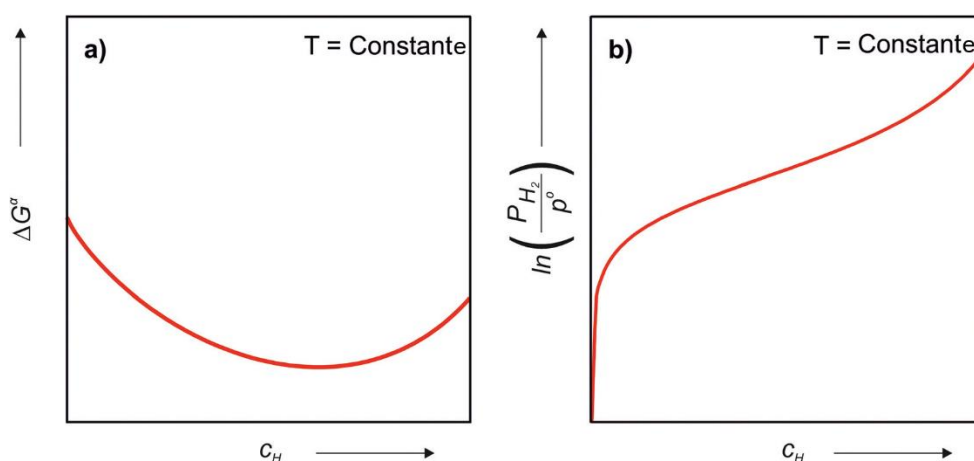
menor afinidade com o hidrogênio, embora haja exceções, como o vanádio, que pode ocupar o sítio B devido ao seu pequeno raio atômico, apesar de ser um bom formador de hidreto. Essa classificação baseia-se na entalpia de formação de hidretos binários [27,89]. Finalmente, diversos fatores geométricos, eletrônicos e termodinâmicos relacionados à composição química influenciam a formação e estabilidade das fases de Laves.

Em teoria, esta classe de ligas poderia armazenar até 17 H/M caso todos os sítios intersticiais fossem ocupados por hidrogênio. No entanto, devido às interações repulsivas entre átomos de hidrogênio vizinhos e à considerável expansão volumétrica, essa capacidade não é alcançável na prática. Assim, o número máximo de átomos de hidrogênio absorvidos por fórmula unitária tipicamente observados é de 3, representando uma capacidade de  $H/M = 1$  [96-98]. Há algumas exceções, como o trabalho desenvolvido por Aranda et al. [93]. Nesse estudo, a liga TiVFeZr foi investigada quanto às suas propriedades de armazenamento de hidrogênio. A amostra, que apresentou exclusivamente a fase de Laves C14 em sua microestrutura, foi capaz de absorver aproximadamente 2,41 %p. de H ( $H/M = 1,5$ ) à temperatura ambiente, sob uma pressão inicial de 20 bar de  $H_2$ . Entre as ligas intermetálicas reportadas na literatura, essa composição apresenta uma das maiores capacidades de absorção de hidrogênio. Segundo os autores, esta maior capacidade é atribuída ao fato dos sítios B da estrutura da fase de Laves C14 serem ocupados por Fe, V e uma fração de Ti (que ocupa tantos os sítios A e B), fazendo com que para esta liga especificamente, parte dos sítios  $AB_3$  também sejam ocupados por hidrogênio em pressões relativamente baixas devido a elevada afinidade do hidrogênio com V e Ti .

Estudos presentes na literatura, que utilizam Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e medidas de difração de nêutrons [96-102], avaliaram a ocupação do hidrogênio nas ligas de fase de Laves C14 e reportaram que os átomos de hidrogênio têm preferência pelos sítios intersticiais do tipo  $A_2B_2$  e  $AB_3$ , nunca ocupando os sítios  $B_4$ . Além disso, foi observado que, em hidretos  $AB_2H_x$ , os átomos de hidrogênio ocupam principalmente os sítios  $A_2B_2$  em concentrações baixas e intermediárias de hidrogênio [96]. Embora existam

limitações, como a impossibilidade de todos os sítios intersticiais serem ocupados simultaneamente por hidrogênio, a diversidade desses sítios contribuiu para as excelentes propriedades de absorção de hidrogênio das fases de Laves. Essa característica torna as ligas de fase de Laves C14 particularmente promissoras como materiais para o armazenamento de hidrogênio.

A fase de Laves C14 normalmente absorve hidrogênio exclusivamente por meio de solução sólida, sem a formação de duas fases em equilíbrio (solução sólida diluída + hidreto rico em H). Como resultado, seus diagramas PCT tipicamente não apresentam um platô de pressão claramente definido. Esse comportamento tem sido observado em várias ligas ricas em C14 [103-105]. Quando a absorção ocorre exclusivamente por solução sólida, não há dois mínimos na curva de energia livre, resultando em uma curva PCI sem platô, como ilustrado na **Figura 4.1**.

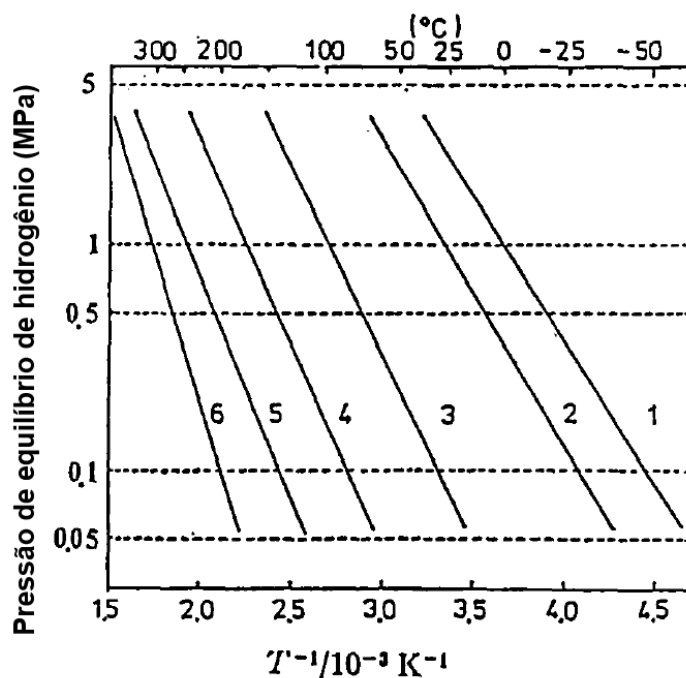


**Figura 4.1:** Representação esquemática de (a) energia livre de Gibbs e (b) pressão de equilíbrio de  $H_2$  em função do teor de hidrogênio na fase  $\alpha$  para um sistema hipotético. As setas indicam a direção de aumento dos valores (Adaptado de [27]).

#### 4.2.2 Ligas multicomponentes com fase de Laves C14 para armazenagem de hidrogênio

Em 1991, Moriwaki et al. [101] investigaram o efeito da composição nas pressões de equilíbrio em ligas armazenadoras de hidrogênio, estudando ligas de fase de Laves C14 de composição  $Ti_{1-x}Zr_xMn_2$ . Além disso, também foi

estudada a substituição parcial de cromo por manganês e outros metais de transição, como em  $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cr_y$  e  $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yM_z$  ( $M = Cu, Ni, etc$ ), com a intenção de aumentar a pressão de equilíbrio de hidrogênio. Neste trabalho, foram testadas as seguintes composições:  $TiMn_{0.6}Cr_{0.94}$ ;  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ ;  $Ti_{0.4}Zr_{0.4}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ ;  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ ;  $Ti_{0.2}Zr_{0.8}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ ;  $ZrMn_{1.5}Cr_{0.5}$ . A **Figura 4.2** mostra a variação da pressão de equilíbrio em função da composição. Os autores observaram um aumento linear dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , acompanhado por uma diminuição proporcional da pressão de equilíbrio conforme o teor de Zr aumentava. Foi ainda relatado que as pressões de equilíbrio podem ser ajustadas de forma eficaz por meio da modificação do parâmetro  $\alpha$  em compostos  $AB_\alpha$  e pela seleção apropriada dos elementos substituintes nos sítios A e B. Concluiu-se que, para ligas com fase de Laves tipo C14 baseadas em  $Ti(Zr)-Mn_2$ , a pressão de equilíbrio pode ser controlada principalmente pela variação da razão entre titânio e zircônio.



**Figura 4.2:** Dependência da pressão de equilíbrio de hidrogênio com a temperatura para diferentes composições de ligas  $Ti(Zr)-Mn$ :  $TiMn_{0.6}Cr_{0.94}$  curva 1;  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$  curva 2;  $Ti_{0.4}Zr_{0.4}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$  curva 3;  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$  curva 4;  $Ti_{0.2}Zr_{0.8}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$  curva 5;  $ZrMn_{1.5}Cr_{0.5}$  curva 6 (Adaptado de [101]).

Young et al. [101], em 2015, investigaram as estruturas de uma série de ligas do tipo  $AB_2$ , nas quais o lantânio substitui o zircônio ( $Ti_{12}Zr_{28.8-x}V_{10}Cr_{7.5}Mn_{8.1}Co_{7.0}Ni_{32.2}La_xAl_{0.4}$ ,  $x = 0$  a 5), e correlacionaram essas variações estruturais com diferentes propriedades de armazenamento de hidrogênio. Foi reportado que todas as ligas apresentaram predominantemente fase de Laves C14, com fases secundárias tais como fase de Laves C15, TiNi e LaNi. Com o aumento da concentração de La, foi observado a redução dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária devido à menor fração de Zr, o que resultou na formação de um hidreto menos estável, com maior pressão de equilíbrio, maior entalpia de dissolução de hidrogênio e menor capacidade de armazenamento de hidrogênio (1,49 %p. H para  $x = 0$  e 1,42 %p. H para  $x = 5$ ), além da variação na quantidade da fase de Laves C15, que inicialmente aumentou e depois diminuiu, afetando diretamente a capacidade.

Em 2022, Yan et al. [101] investigaram a microestrutura e as propriedades de armazenagem de hidrogênio das ligas  $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_{1.1}Cr_{1-x}Mo_xMn$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$  %at.) produzidas por fusão a arco. Todas as ligas estabilizaram com a fase de Laves C14. As capacidades de armazenagem de hidrogênio foram de 1,7; 1,67; 1,66 e 1,54 %p. de H, respectivamente. A composição com  $x = 0,05$  apresentou a maior capacidade de absorção e a maior taxa de dessorção. Além disso, a substituição de Cr por Mo melhorou as cinéticas de absorção e dessorção, sendo que até mesmo pequenas quantidades de Mo já promovem ganho significativo no comportamento cinético. Os autores também relatam que o Mo atua como elemento modificador em ligas  $AB_2$ , aumentando a capacidade de armazenagem devido ao seu raio atômico relativamente grande.

A LMC TiZrNbCrFe foi estudada por Floriano et al. [102], tendo sido sintetizada por fusão a arco e, ao ser caracterizada estruturalmente, observou-se majoritariamente a presença da solução sólida fase de Laves C14, com uma pequena quantidade da fase CCC. Os autores investigaram as propriedades de armazenagem de hidrogênio para diferentes temperaturas, sendo possível constatar que a liga é reversível e absorve cerca 1,9 %p. de H em 473 K. Ao ser hidrogenada, a liga sofreu transformação estrutural, mudando, respectivamente, da fase de Laves C14 e CCC para fase de Laves C14 e hidreto CFC. Por fim, os

autores concluem que a liga investigada apresenta boa capacidade de armazenagem de hidrogênio e é reversível, em temperaturas moderadas.

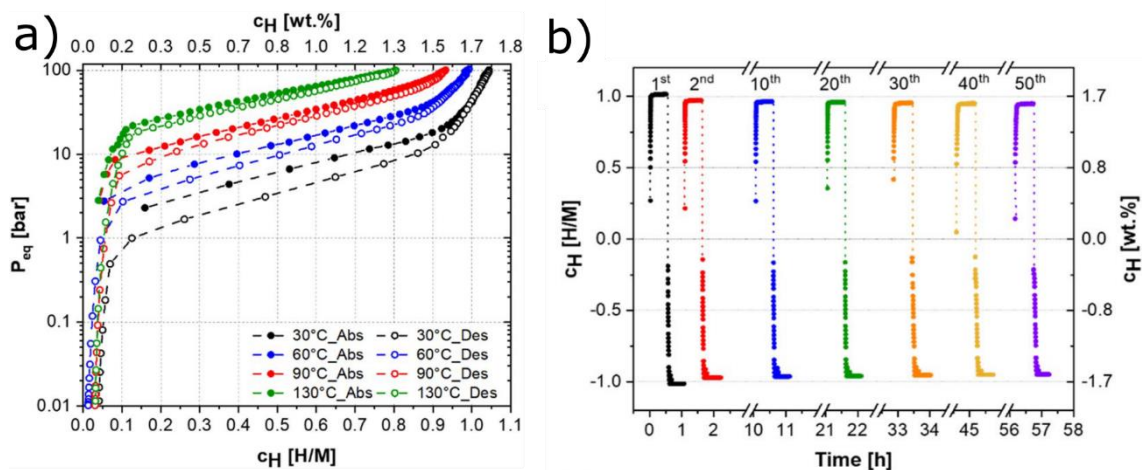
Li et al. [103] investigaram as ligas TiVZrNb quanto às suas propriedades de armazenagem de hidrogênio. No estudo, foram avaliados os efeitos do teor da fase de Laves C14 e da distribuição de Zr nas propriedades de absorção de hidrogênio da liga  $Ti_{32.5}V_{27.5}Zr_{7.5}Nb_{32.5}$  submetida a tratamentos térmicos de 2h, 8h e 72h. A liga como fundida apresentou uma única fase CCC, com microestrutura dendrítica. Com o aumento do tempo do tratamento térmico, foi observada uma transformação da fase CCC para a fase de Laves C14, acompanhada pelo aumento do teor dessa fase. Além disso, as dendritas ricas em Zr se dissolvem gradualmente com o aumento do tempo de tratamento térmico, e a transferência progressiva dos átomos de Zr, elemento de maior raio atômico, da fase CCC para a fase de Laves C14 resulta em uma redução contínua dos parâmetros de rede da fase CCC. O tempo de ativação das ligas diminui com o aumento do tempo do tratamento térmico, isto é, o tempo necessário para atingir a capacidade máxima torna-se menor, efeito associado ao crescimento progressivo da fase de Laves C14. Durante o processo de hidrogenação, ambas as fases absorvem hidrogênio. A fase de Laves C14 permanece inalterada, enquanto a fase CCC se transforma em CFC, dando origem à formação de um dihidreto. O dihidreto metálico da liga tratada termicamente por 72 h apresentou a maior estabilidade. Esse comportamento é atribuído à concentração do elemento Zr nos contornos de grão, o qual apresenta forte afinidade química com os átomos de hidrogênio, dificultando sua liberação.

Em 2022, Ponsoni et al. [87] desenvolveram uma estratégia para o design de ligas multicomponentes com fase de Laves C14 voltadas ao armazenamento de hidrogênio, baseada em termodinâmica computacional. A metodologia proposta para identificar ligas com fase de Laves C14 consistiu em duas etapas principais: (i) cálculos de alto rendimento de fatores eletrônicos e geométricos, visando selecionar muitas composições com tendência à formação da fase C14; e (ii) cálculos CALPHAD dessas ligas, selecionando apenas aquelas previstas para solidificar com estrutura de fase de Laves C14. Parâmetros eletrônicos, como a concentração de elétrons de valência (VEC), considerada o fator mais

relevante, e parâmetros geométricos, como a razão entre os raios atômicos dos elementos do tipo A e B ( $r_A/r_B$ ) e o desajuste de tamanho atômico ( $\delta$ ), foram utilizados para a triagem das composições com maior propensão à formação da fase C14. Além disso, foi desenvolvido um modelo termodinâmico para o cálculo dos diagramas PCT da fase de Laves C14 [87]. A aplicação do método CALPHAD resultou na identificação de 440 ligas potenciais. O modelo termodinâmico permitiu calcular os diagramas PCT a partir da composição das ligas, apresentando boa concordância com dados experimentais, especialmente em relação à pressão de equilíbrio. Esses resultados permitiram selecionar ligas com a fase de Laves C14 promissoras para diversas aplicações em armazenamento de hidrogênio.

Em um trabalho seguinte, Ponsoni et al. [59] realizaram o estudo da liga  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_1(\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2$ , selecionada por meio do uso das ferramentas termodinâmicas computacionais desenvolvidas no trabalho reportado anteriormente em [87]. A liga foi produzida por fusão a arco e apresentou a fase de Laves C14, conforme previsto pelo modelo termodinâmico. Através do MEV, os autores puderam observar que a microestrutura era composta por regiões dendríticas. Foi reportado que Ti e Zr não estavam distribuídos de forma homogênea entre as regiões dendríticas e interdendríticas devido à segregação durante a solidificação, enquanto Fe, Mn e Cr apresentaram distribuição uniforme em ambas as regiões. Além disso, observou-se que a composição química da região interdendrítica era ligeiramente mais rica em Zr e mais pobre em Ti. Em contraste, a composição medida no centro das dendritas mostrou-se ligeiramente mais rica em Ti e mais pobre em Zr. Nos ensaios de armazenamento de hidrogênio, a liga foi capaz de absorver, à temperatura ambiente, aproximadamente 1,7 %p. de H ( $H/M \sim 1$ ). Através dos diagramas PCT, como é possível observar na **Figura 4.3a**, a liga foi capaz de absorver e desorver reversivelmente quantidades significativas de hidrogênio em temperaturas moderadas e na faixa de pressão de 0 a 100 bar. Os autores ainda reportaram que a liga apresentou excelente estabilidade cíclica (vide **Figura 4.3b**), com absorção de hidrogênio de 1,59 %p. de H ( $H/M = 0,94$ ) após 50 ciclos e, após os ciclos de hidrogenação/dessorção, os parâmetros de rede da liga

permanecem inalterados. Por apresentar propriedades promissoras para o armazenamento de hidrogênio, essa liga foi adotada como base para este estudo.



**Figura 4.3:** a) Diagramas PCIs da liga  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$  a 30 °C, 60 °C, 90 °C e 130 °C e b) capacidade de absorção de hidrogênio da liga  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$  ao longo do (a) 1º, 2º, 10º, 20º, 30º, 40º e 50º ciclos de absorção e dessorção (Adaptado de [59]).

### 4.3 Materiais e Métodos

#### 4.3.1 Síntese da liga

A liga sintetizada e baseada na liga  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$  foi produzida a partir de cavacos de usinagem sucatas da liga Ti6Al4V-ELI (ASTM F136) mencionadas nos capítulos anteriores. Para remover o fluido lubrificante residual, realizou-se o mesmo procedimento de limpeza previamente descrito, utilizando água e detergente em um banho ultrassônico. Além disso, foram utilizados Fe, Mn e Cr de pureza comercial na produção da liga. Adicionalmente, foi utilizado zircônio de alta pureza (>99,5%).

Considerou-se, para a produção da liga, uma massa total de carga de 5,0 g, em que as massas individuais de cada elemento foram obtidas multiplicando-se a fração em massa pelo valor total da carga. Dessa forma, foram utilizados aproximadamente 0,61 g de cavaco de Ti6Al4V, 1,35 g de Zr, 1,08 g de Fe (aço 1004), 0,95 g de Mn e 1,01 g de Cr. Os elementos Al e V, presentes em menores

proporções atômicas (2 at.% e menos de 1 at.%, respectivamente), foram incorporados indiretamente por meio da utilização da sucata de Ti6Al4V e da matéria-prima de baixa pureza, contribuindo para a composição final da liga. Em função do cálculo da carga e das matérias-primas empregadas, espera-se obter uma liga com composição nominal final  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ .

A liga foi sintetizada em um forno a arco Edmund Bühler Mini Arc Melter MAM-1 sob atmosfera de argônio. Antes da fusão da liga, um *getter* de titânio foi fundido para reduzir a concentração de oxigênio na câmara. O material foi refundido quatro vezes para assegurar a homogeneidade química.

#### 4.3.2 Caracterização estrutural

Os cavacos de Ti6Al4V ELI (ASTM F136) e a liga produzida  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  foram caracterizados estruturalmente por DRX utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com radiação Cu-K $\alpha$  e analisados por refinamento de Rietveld utilizando o software GSAS II [77]. As análises microestruturais foram realizadas em um MEV TESCAN MIRA FEG, equipado com um detector Bruker Nano XFlash 6|30 para microanálise química via EDS. Os teores de oxigênio e nitrogênio da sucata de Ti6Al4V ELI (ASTM F136) e dos elementos de pureza comercial utilizados na produção da liga (Fe, Mn e Cr) foram determinados por absorção infravermelha e detecção por condutividade térmica, utilizando um analisador LECO ONH 836. Além disso, o teor de carbono (C) presente nos cavacos foi determinado quantitativamente através da técnica de combustão direta e detecção por infravermelho, fazendo uso do equipamento LECO CS-844. Adicionalmente, a análise microestrutural em escala nanométrica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio da marca ThermoScientific modelo Talo F200X. Para essa análise, as amostras foram previamente preparadas por microscopia por feixe de íons focalizado (FIB) no equipamento da marca ThermoScientific modelo Helios 5 CX.

### 4.3.3 Propriedades de armazenagem de hidrogênio

Um aparato do tipo Sieverts marca SETARAM modelo PCT-PRO, disponível no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M), foi utilizado para avaliar as propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga. Os ensaios de cinética de absorção (a 40 bar de H<sub>2</sub>) foram realizadas antes e após um procedimento de ativação, que consistiu em manter a amostra sob vácuo dinâmico por 60 minutos. Curvas PCI experimentais foram obtidas a 30, 60 e 90 °C na amostra previamente ativada, após um ciclo completo de absorção e dessorção. Também foram conduzidos testes de ciclagem para avaliar a reversibilidade de absorção/dessorção de hidrogênio da liga. Esses testes consistiram em submeter a amostra, previamente ativada, a uma pressão de 40 bar de hidrogênio em um reservatório de pequeno volume (~13 cm<sup>3</sup>), permitindo sua estabilização por 20 minutos. As medições de dessorção foram realizadas por meio da redução da pressão de hidrogênio na amostra para valores inferiores a 1 bar, sendo o gás expandido para o maior reservatório do equipamento (~1000 cm<sup>3</sup>) a fim de atingir essas pressões, mantendo-se essa condição por 20 minutos. Esse ciclo foi repetido 50 vezes.

## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Caracterização química e estrutural das matérias-primas empregadas

Para produção da liga com composição nominal Ti<sub>15</sub>Zr<sub>17</sub>Fe<sub>22</sub>Mn<sub>21</sub>Cr<sub>22</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>, além da sucata da liga Ti6Al4V ELI (ASTM F136), cuja microestrutura e composição foram apresentadas no **Capítulo 2**, foram utilizados os elementos Fe (aço 1004), Mn e Cr de pureza comercial, analisados por EDS. Na **Tabela 4.1** há informações das composições medidas por EDS e LECO em %p, tanto do cavaco de Ti quanto dos elementos de pureza comercial. Através do EDS temos que o ferro, proveniente de um aço 1004, apresenta aproximadamente 98,5 %at. Fe, contendo apenas elementos residuais em baixas concentrações, cerca de 0,8 %at. Si e 0,4 %at. Al. O manganês possui cerca de 87,4 %at. Mn, sendo acompanhado por 8,0 %at. Mg, 0,5 %at. Fe e 2,0 %at. S. Já o cromo, também de pureza comercial, apresenta pequenas frações

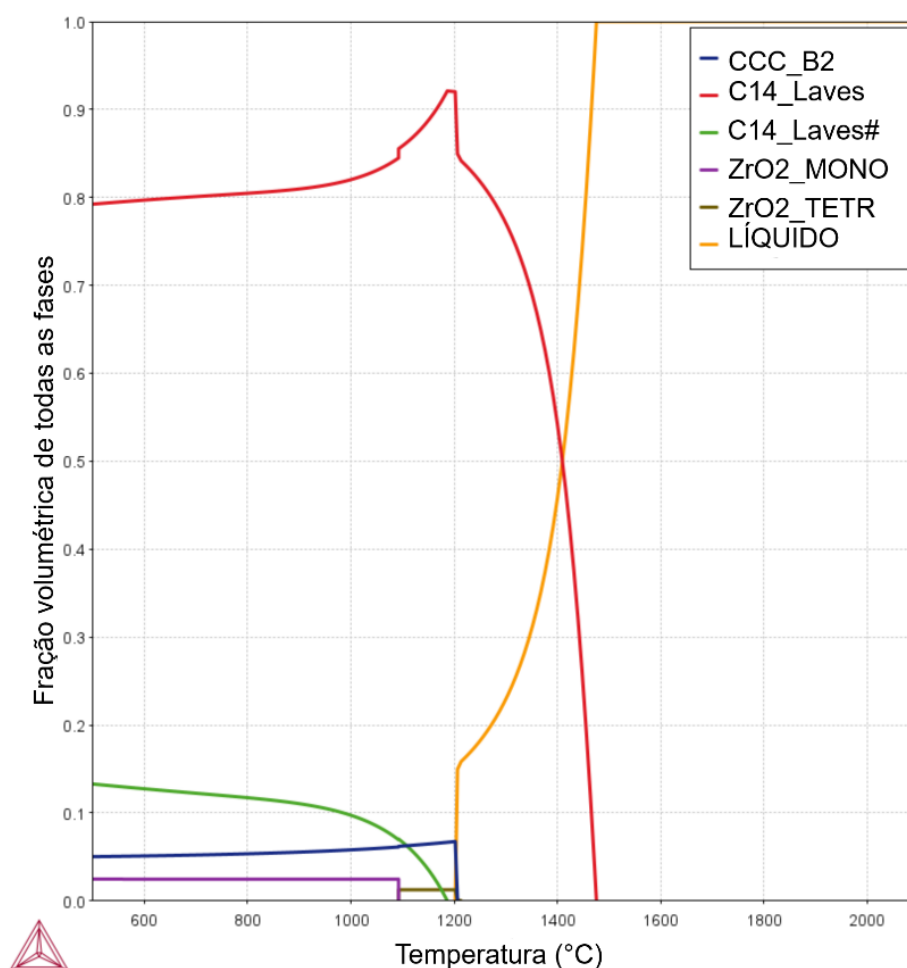
de impurezas, correspondentes a aproximadamente 1,3 %at. Al, 0,7 %at. Si e 0,4 %at. Fe. Além disso, os teores de oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e carbono (C) das matérias-primas utilizadas foram determinados por análises de LECO ONH e CS. Observa-se que o manganês apresenta o maior teor de oxigênio dentre os materiais analisados (1,10 %at., correspondente a ~0,4 %p.). O cromo e o ferro exibem teores significativamente menores de oxigênio, de 0,27 %at. (~0,09 %p.) e 0,05 %at. (~0,015 %p.), respectivamente, enquanto a liga Ti6Al4V apresenta um teor intermediário (0,49 %at., ~0,156 %p.). Os teores de nitrogênio são baixos para todas as matérias-primas, estando abaixo de 0,02

**Tabela 4.1:** Composição química da sucata de Ti6Al4V-ELI (ASTMA F136) e dos elementos de pureza comercial utilizados na produção da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ .

Elementos	Ti6Al4V	Cr	Fe (aço 1004)	Mn
	<i>EDS (%at.)</i>			
Ti	<b>86,3 ± 0,5</b>	-	-	-
Al	<b>9,7 ± 0,2</b>	1,3 ± 0,6	0,4 ± 0,2	-
V	<b>2,0 ± 0,2</b>	-	-	-
Cr	-	<b>97,3 ± 0,6</b>	-	-
Fe	1,5 ± 0,5	0,4 ± 0,5	<b>98,5 ± 0,5</b>	-
Si	-	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Mn	-	-	-	<b>87,4 ± 1,9</b>
Mg	-	-	-	8,0 ± 1,7
S	-	-	-	2,0 ± 0,3
<i>LECO ONH 836 (%at.)</i>				
O	0,49	0,27	0,05	1,10
N	0,01	<0,001	0,02	0,015
H	-	<0,01	-	0,90
<i>LECO CS-844 (%at.)</i>				
C	-	<0,001	0,18	0,06

Com base na composição nominal da liga e nos teores obtidos via LECO dos elementos intersticiais, empregou-se o método CALPHAD, por meio do software Thermo-Calc 2023a, com o objetivo de compreender a microestrutura de equilíbrio da liga. A **Figura 4.4** apresenta o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga  $Ti_{14}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{20}Cr_{22}Al_2V_1O_2$ . Para este cálculo termodinâmico, foi considerado apenas o oxigênio (~2 at.%),

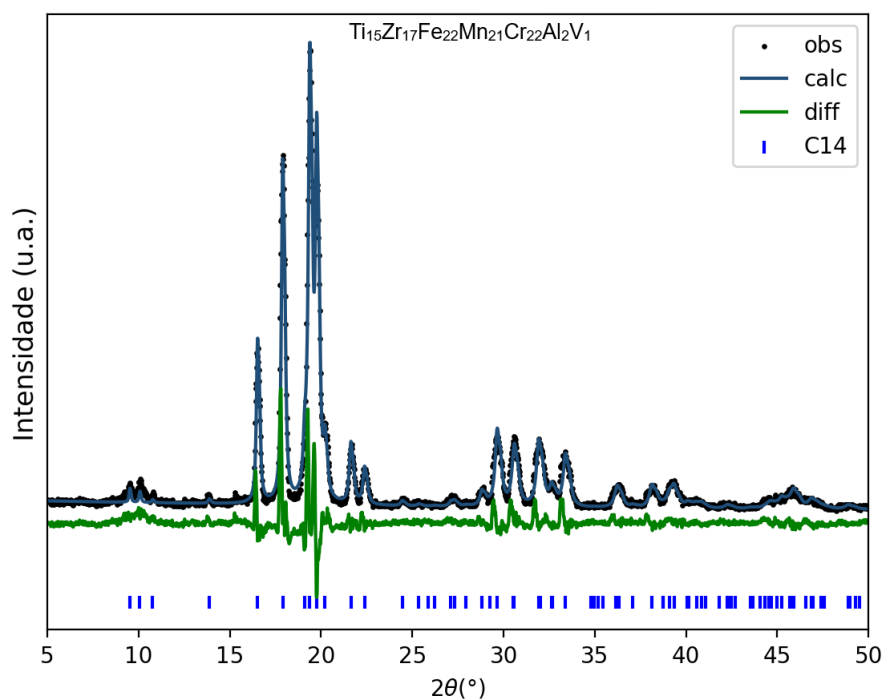
que é o elemento intersticial em maior quantidade, além de uma redução nas frações atômicas de Ti e Mn, elementos que apresentaram os maiores teores de oxigênio, de modo a avaliar se a quantidade de O proveniente das matérias-primas levaria à previsão de formação de óxidos. Os resultados indicam que, inicialmente, ocorre a formação da fase C14, principal fase esperada para essa liga. A partir de aproximadamente 1200 °C, observa-se o surgimento de fases adicionais, incluindo uma segunda fase do tipo C14, uma fase CCC, bem como a formação do óxido de Zr, que se solidifica como ZrO<sub>2</sub> tetragonal e transforma no estado sólido em aproximadamente 1100 °C em ZrO<sub>2</sub> monoclínico.



**Figura 4.4:** Diagrama da fração de fase em equilíbrio em função da temperatura para a liga  $Ti_{14}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{20}Cr_{22}Al_2V_1O_2$ .

#### 4.4.2 Caracterização estrutural da liga $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$

A **Figura 4.5** apresenta o padrão de DRX e os correspondentes resultados do refinamento de Rietveld da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ . Observa-se que a fase predominante é a fase de Laves C14, com parâmetros rede  $a = 4,937(5) \text{ \AA}$  e  $c = 8,086(1) \text{ \AA}$ . A **Tabela 4.2** apresenta a composição química da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$  obtida por MEV-EDS (segunda coluna), medida em 6 regiões diferentes da amostra em baixa magnificação (150x) e na terceira coluna está apresentada a composição esperada, considerando a composição do cavaco de Ti e dos elementos de pureza comercial utilizados. Observa-se uma boa concordância global entre as duas composições, especialmente para os elementos majoritários Ti e Fe, cujos teores medidos estão muito próximos dos valores nominais. Pequenas variações são observadas para Zr, Mn e Cr, sendo o Zr ligeiramente inferior ao valor nominal, enquanto Mn e Cr apresentam teores ligeiramente superiores. Essas diferenças podem estar associadas a perdas durante a fusão. De modo geral, as diferenças observadas entre as composições nominal e experimental não são significativas.



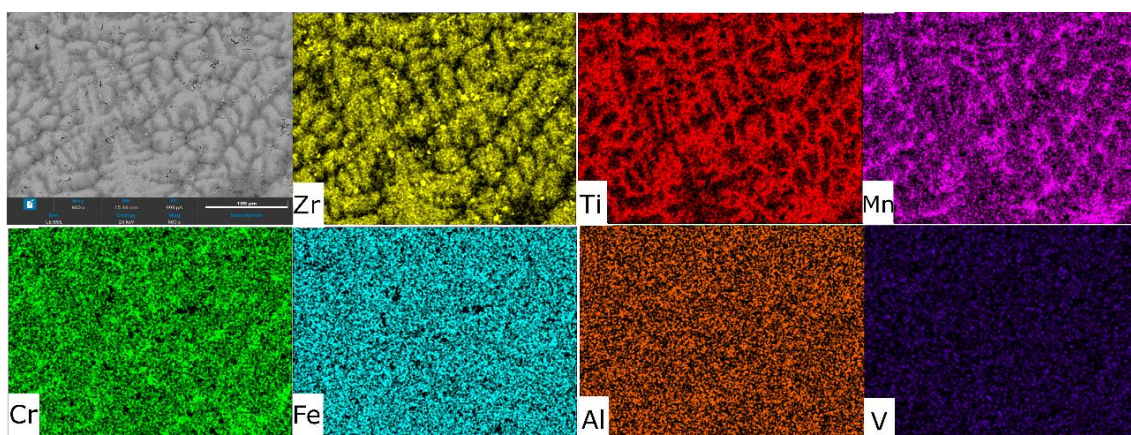
**Figura 4.5:** Padrão DRX e seus respectivos resultados de refinamento Rietveld da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ , com parâmetros rede  $a = 4,937(5) \text{ \AA}$  e  $c = 8,086(1) \text{ \AA}$  da fase principal C14.

**Tabela 4.2:** Composição química da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  medida por MEV-EDS.

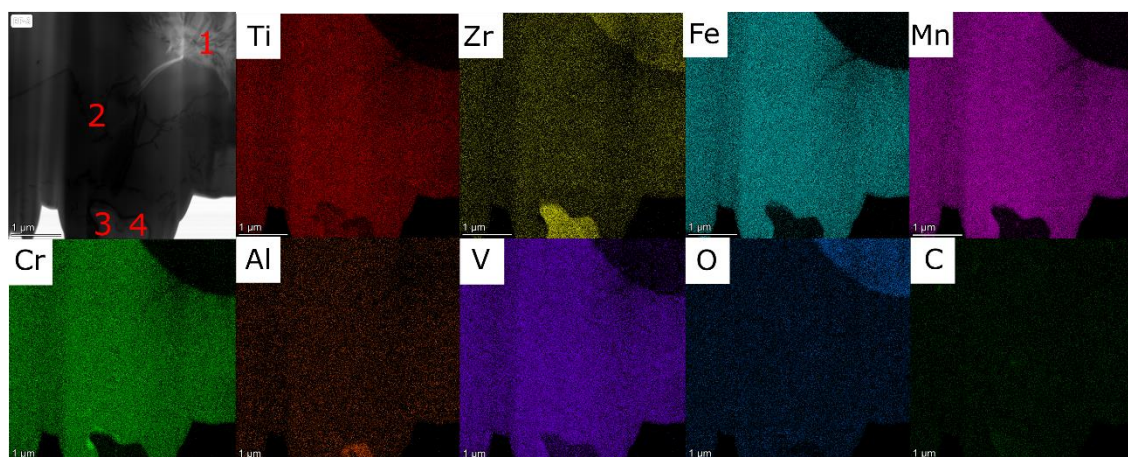
Elementos	EDS (% at.)	Nominal (% at.)
Ti	$14,8 \pm 0,0$	15
Zr	$12,4 \pm 0,0$	17
Fe	$22,2 \pm 0,1$	22
Mn	$23,9 \pm 0,1$	21
Cr	$24,8 \pm 0,0$	22
Al	$1,1 \pm 0,2$	2
V	$0,7 \pm 0,1$	1

A **Figura 4.6** apresenta uma imagem de MEV-BSE da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , na qual se identificam, pelo contraste de tons, regiões dendríticas e interdendríticas, além de áreas mais claras associadas à concentração de algum elemento de maior peso atômico. O mapeamento por EDS mostra que o Zr se concentra nessas regiões mais claras, localizadas na região interdendrítica, e apresenta uma distribuição mais uniforme nas regiões dendríticas. Nas áreas interdendríticas, observa-se a predominância de Ti, enquanto Mn e Cr aparecem apenas em zonas específicas dessa mesma região. Os demais elementos parecem estar distribuídos de maneira relativamente homogênea ao longo de toda a microestrutura. A liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  foi também analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que possibilita análise em escala nanométrica. Na **Figura 4.7** tem-se uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão varredura (METV) em campo claro e o respectivo mapeamento de EDS da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , em que o quadrado vermelho indica a área de aquisição do mapa. O mapeamento por EDS evidencia áreas com diferentes concentrações de Zr, além de Al e O. A região 1

corresponde a um particulado rico em Zr e O, possivelmente associado à presença de óxido de zircônio. Esse resultado está em boa concordância com a previsão obtida pelo método CALPHAD, que indicou a formação de  $ZrO_2$  ao final da solidificação da liga. A região 2 apresenta todos os elementos da liga, caracterizando a matriz. A região 3 contém Zr, Ti, Al, O e C, além de ter alguns particulados de Cr ao redor desta região, enquanto a região 4 é enriquecida em Zr e Al. Os resultados microestruturais evidenciam a presença de variações composicionais ao longo da microestrutura, com a formação de pequenas frações de segundas fases como o  $ZrO_2$ , porém, confirmado a fase de Laves C14 como fase majoritária como identificado por meio de análise de DRX.



**Figura 4.6:** Mapas de EDS da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ . As cores representam os seguintes elementos: Zr (amarelo), Ti (vermelho), Mn (rosa), Cr (verde claro), Fe (azul claro), Al (laranja) e V (roxo).

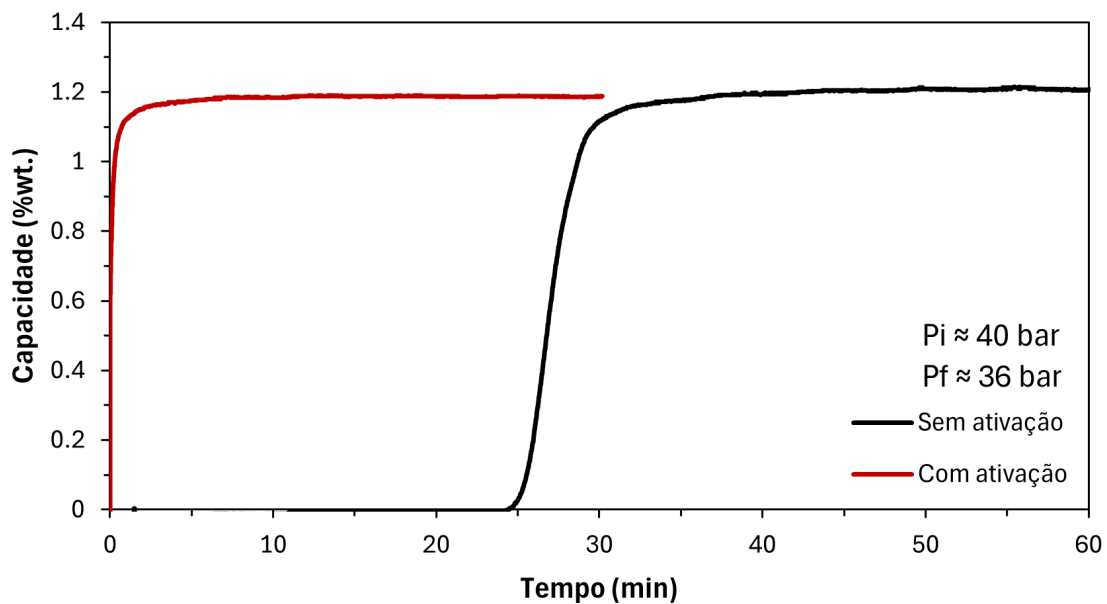


**Figura 4.7:** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão varredura (METV) em campo claro da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , com respectivo mapeamento de EDS. Na imagem em campo claro há indicações das áreas 1, 2, 3 e 4 e as cores representam os seguintes elementos: Ti (vermelho), Zr (amarelo), Fe (azul claro), Mn (rosa), Cr (verde claro), Al (laranja), V (roxo), O (azul escuro) e C (verde escuro).

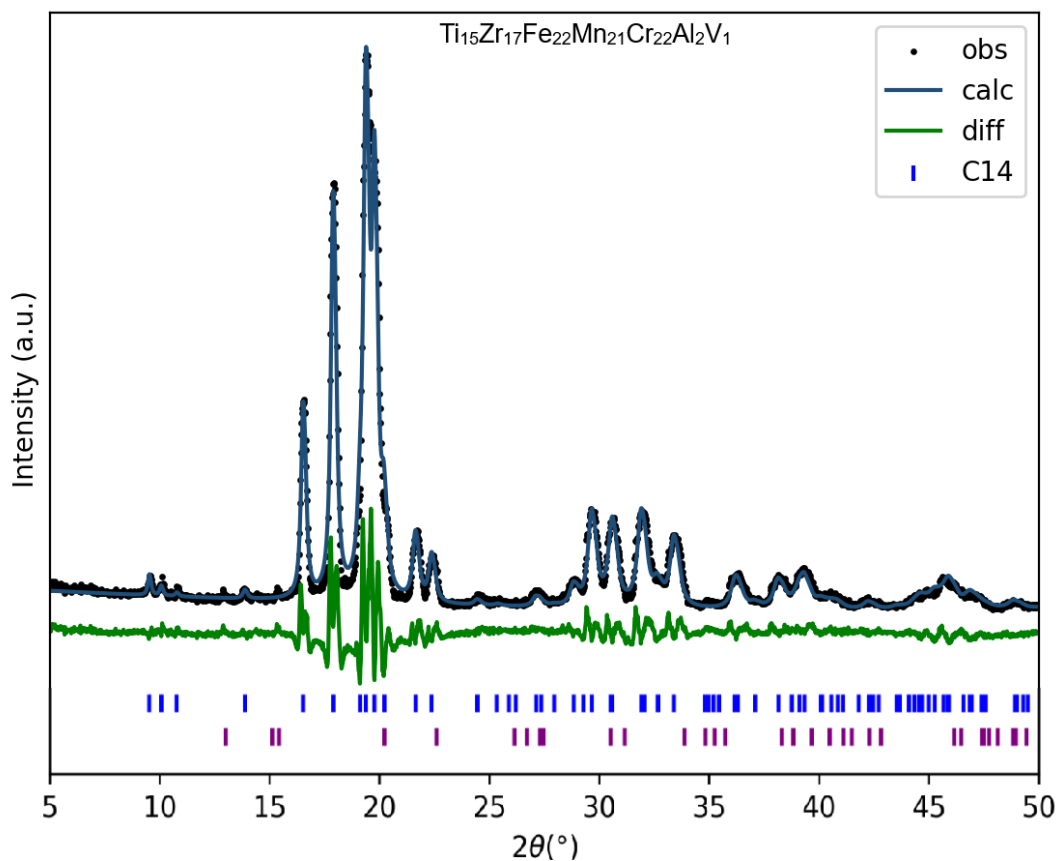
#### 4.4.3 Propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$

As propriedades de armazenamento de hidrogênio da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  foram avaliadas através de curvas de cinética, PCIs e ciclagem. A **Figura 4.8** apresenta as curvas de cinética de absorção de hidrogênio obtidas com ativação prévia (curva vermelha) e sem ativação (curva preta), sob pressão inicial de 40 bar e final de 36 bar. A capacidade de armazenamento de  $H_2$  foi praticamente a mesma para ambas as condições; no entanto, a amostra sem ativação apresentou um tempo de incubação de, aproximadamente, 25 min. Comparando-se a capacidade de armazenamento da liga produzida com sucata de titânio e elementos de pureza comercial com a liga-base (produzida exclusivamente com elementos de alta pureza) reportada em [59], verifica-se que a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  apresentou uma capacidade de armazenamento de aproximadamente 1,2 %p. H, enquanto a liga-base atingiu cerca de 1,7 %p. H. Essa diferença na capacidade pode ser associada ao aumento da pressão de equilíbrio, resultado da presença de elementos não formadores de hidreto, como o Al [37], bem como a variação composicional ao longo da microestrutura, como observado por meio das imagens de MEV. Dessa forma, para que a liga atinja maiores capacidades de absorção de hidrogênio, torna-se necessária a aplicação de pressões mais elevadas. Após o ensaio de cinética de absorção de hidrogênio, a amostra foi removida do porta amostra e submetida ao ensaio de DRX, cujo resultado está apresentado na **Figura 4.9**, no qual se observa uma expansão nos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ . Esse comportamento indica a retenção de hidrogênio na liga, que não foi completamente desorvido após a retirada da amostra do aparato, isto é,

quando a amostra deixou de estar sob pressão de hidrogênio e, para a completa dessorção do hidrogênio da amostra, provavelmente seria necessário submeter a amostra a altas temperaturas.



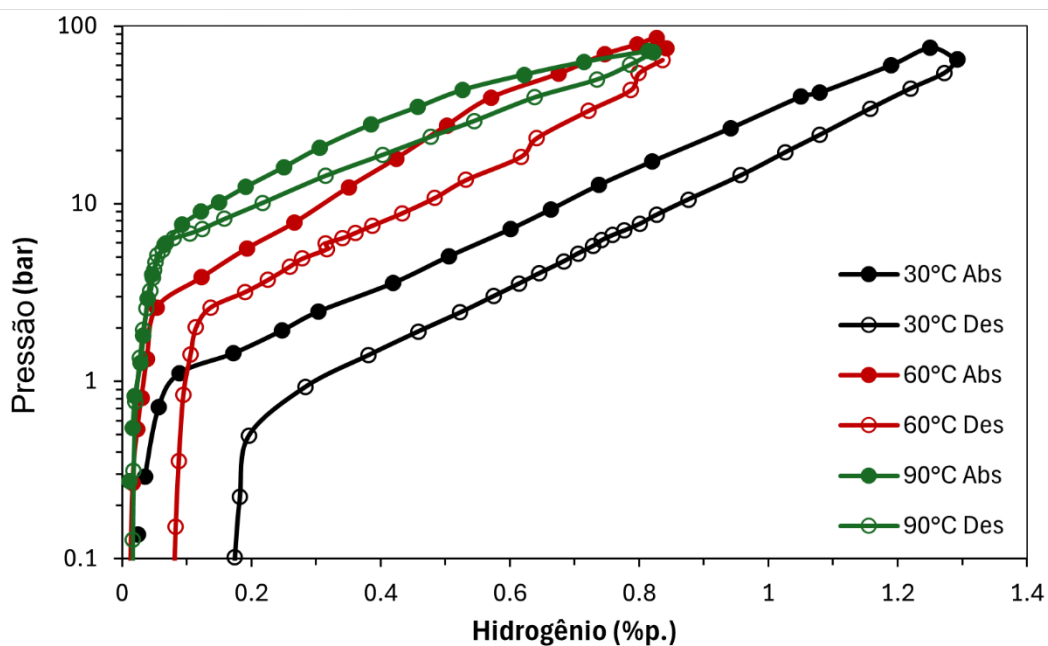
**Figura 4.8:** Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio, em temperatura ambiente, para a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  antes (preto) e após (vermelho) o tratamento de ativação. Pressão inicial de absorção: 40 bar.



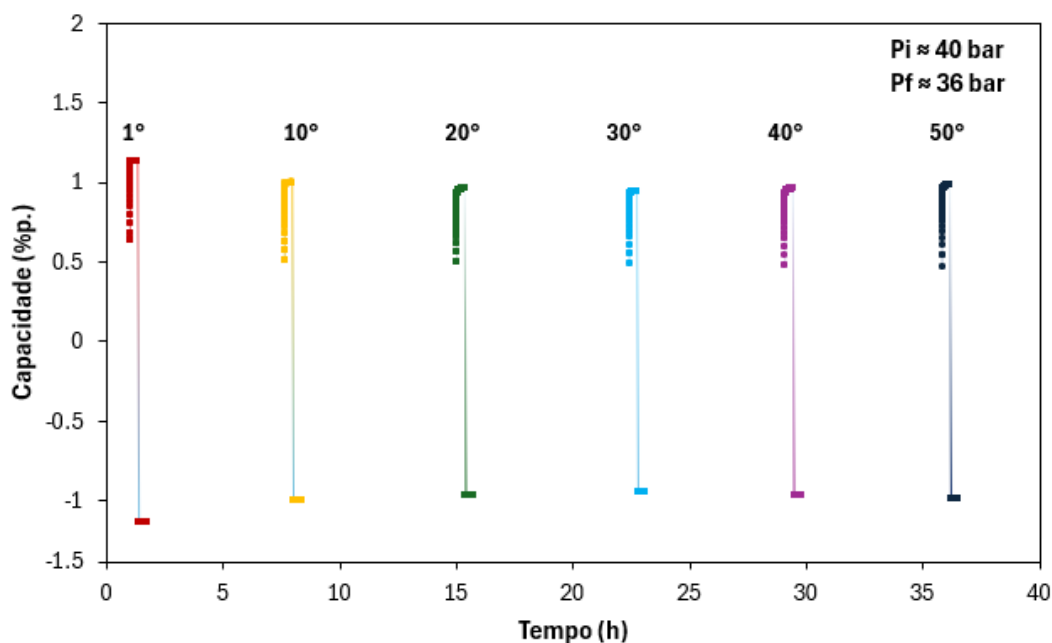
**Figura 4.9:** Padrão DRX e seus respectivos resultados de refinamento Rietveld da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$  hidrogenada com parâmetros de rede  $a = 4.941(3) \text{ \AA}$  e  $c = 8.100(9) \text{ \AA}$ .

A **Figura 4.10** apresenta o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ , avaliado por meio de medições PCI realizadas a 30 °C, 60 °C e 90 °C, até uma pressão máxima de aproximadamente 80 bar. Cabe destacar que a mesma amostra foi utilizada em todas as medições, realizadas nas quatro temperaturas. Após cada experimento de PCI, a amostra foi submetida a vácuo dinâmico por 20 minutos na respectiva temperatura. A 30 °C, quando exposta à pressão máxima de hidrogênio, a amostra absorveu aproximadamente 1,3 % p. de H, sendo observado que cerca de 0,2 % p. de hidrogênio permanece retido ao final do experimento, isto é, em torno de 0,1 bar. Já a 60 °C, a capacidade de absorção foi de aproximadamente 0,84 % p., com retenção inferior a 0,1 % p. de hidrogênio após o processo de dessorção. Por sua vez, a 90 °C, a amostra atingiu cerca de 0,82 % p. de  $\text{H}_2$ , sendo que

praticamente todo o hidrogênio absorvido foi desorvido ao final do ensaio. É possível observar que não há a presença de platô definido nas curvas PCI. A liga também foi submetida a 50 ciclos de hidrogenação e desorção. No primeiro ciclo, após o processo de ativação, a amostra foi exposta a uma pressão inicial de 40 bar de hidrogênio em um reservatório de pequeno volume, permanecendo nessa condição por 20 minutos. A etapa de desorção foi realizada por meio da redução da pressão para valores inferiores a 1 bar, obtida pela expansão do hidrogênio para o maior reservatório do equipamento, mantendo-se essa condição por 20 minutos. Esse procedimento seguiu o protocolo realizado para a liga base [59]. Pode-se observar, na **Figura 4.11**, que no primeiro ciclo a amostra absorveu cerca de 1,14 %p. de H; a partir do segundo ciclo, a capacidade reduziu para aproximadamente 1,0 %p. de H, oscilando entre 0,95 e 1,0 %p. de H ao longo dos 50 ciclos realizados. A redução da capacidade do primeiro para o segundo ciclo é consistente com a quantidade de hidrogênio retido observada na PCI a 30 °C, da ordem de ~0,2 %p de H. Além disso, a liga base foi capaz de ciclar por 50 ciclos praticamente sem perda de capacidade, utilizando-se uma pressão inicial de 52 bar e final de 48 bar, em temperatura ambiente. Por sua vez, a liga produzida com Ti reciclado apresentou absorção reversível de aproximadamente 1,0 %p. de H ao longo dos 50 ciclos (com pressão inicial de 40 bar e final de 36 bar), também em temperatura ambiente, evidenciando excelente reversibilidade.



**Figura 4.10:** Curvas de Pressão-Composição-Isoterma (PCI), com círculos preenchidos representando a absorção e círculos vazios representando a dessorção para a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ .



**Figura 4.11:** Curvas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  nos 1º, 10º, 20º, 30º, 40º e 50º ciclos dos ensaio de ciclagem de absorção/dessorção de hidrogênio.

A partir destes resultados, é possível concluir que o uso de sucatas de ligas de Ti e elementos de baixa pureza e baixo custo podem ser utilizados para produção de ligas de fase de Laves C14 com excelentes propriedades de armazenagem e com a capacidade a absorver hidrogênio reversivelmente a temperatura ambiente sem a necessidade de procedimentos de ativação. Ao comparar as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , estudada neste capítulo, com aquelas das ligas analisadas nos capítulos anteriores, observa-se que a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , apresentada no **Capítulo 2**, apresentou capacidade máxima de 2,7 %p., cerca de 4% inferior à da liga de referência produzida com elementos puros. As ligas  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , estudadas no **Capítulo 3**, apresentaram capacidades de absorção de hidrogênio de aproximadamente 2,25 %p. e 2,5 %p., correspondendo a reduções de cerca de 20% e 10%, respectivamente, em relação à liga base produzida com elementos puros. Por sua vez, a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  apresentou uma redução de aproximadamente 30% na capacidade de armazenamento de hidrogênio, uma vez que sua pressão de equilíbrio é superior à da liga base. Ainda assim, os resultados indicam que essa liga apresenta potencial para atingir cerca de 1,2 %p. de H quando submetida a pressões de absorção da ordem de 80 bar. Apesar de apresentar maior redução dentre as ligas estudadas, essa liga se destaca do ponto de vista ambiental, uma vez que é composta exclusivamente por elementos associados a baixas emissões de  $CO_2$  em seus processos de obtenção, configurando-se como a alternativa mais sustentável entre as ligas avaliadas. Assim, a perda em capacidade de armazenamento é compensada pelos ganhos.

#### 4.5 Conclusões

A liga estudada neste capítulo foi baseada na liga  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Mn_{0.33}Fe_{0.33}Cr_{0.33})_2$  [59], originalmente produzida com elementos de alta pureza. A partir disso obteve-se a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ , sintetizada utilizando Ti secundário na forma cavacos de usinagem de Ti6Al4V ELI, elementos comerciais de Fe, Mn e Cr, além de Zr de elevada pureza. Como

consequência das matérias-primas empregadas, a liga produzida apresentou uma composição química distinta, caracterizada pela presença de Al e V, além de elementos intersticiais em baixas concentrações. Ainda assim, foi possível obter a fase de interesse (C14), que apresentou excelentes propriedades de armazenamento de hidrogênio, com capacidade de até 1,2 %p. de H, cinética de absorção rápida, dispensa de etapa de ativação e excelente ciclabilidade em temperatura ambiente. Devido à diferença nas pressões de equilíbrio entre a liga-base e a liga produzida, observa-se uma variação na capacidade de armazenamento de hidrogênio, sendo que a liga sintetizada com sucata de Ti apresentou menor capacidade de absorção de hidrogênio. Ressalta-se, contudo, que ajustes composicionais podem ser realizados com o objetivo de controlar a pressão de equilíbrio, preservando o bom desempenho global do material. Além disso, ao se comparar a liga base com a liga produzida a partir de Ti reciclado em termos de emissões de CO<sub>2</sub>, observa-se uma redução de quase 50% na quantidade de CO<sub>2</sub> associada à produção dos elementos constituintes da liga, considerando que o Ti é o principal contribuinte para as emissões nesse sistema. Desta forma, os benefícios ambientais e econômicos associados ao aproveitamento de um material que seria descartado tornam essa abordagem altamente vantajosa para uma aplicação de elevado valor agregado.

## 5 CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

### 5.1 Discussão Geral

Com o objetivo de produzir ligas ambientalmente amigáveis e capazes de armazenar hidrogênio, esta tese de doutorado investigou as características estruturais e as propriedades de armazenamento de hidrogênio de ligas produzidas utilizando alternativas a elementos metálicos primários de elevada pureza, como é convencional, mas de materiais secundários, em especial duas sucatas de ligas de titânio: Ti Grau 2 (ASTM F67) e Ti6Al4V-ELI (ASTM F136). As ligas multicomponentes selecionadas fazem parte de duas classes amplamente estudadas para armazenamento sólido de hidrogênio: ligas de estrutura CCC e ligas de fase de Laves C14. Como ponto de partida, foram escolhidas três composições já reportadas na literatura e reconhecidas por suas boas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio:  $(\text{TiV Nb})_{65}\text{Cr}_{35}$  [36],  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  [39] e  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_1(\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2$  [59]. Entretanto, como a matéria-prima utilizada neste trabalho não era idêntica à empregada nas composições originais, a composição final das ligas produzidas apresentou pequenas variações, resultando nas ligas  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ ,  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$ ,  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$  e  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ .

A seleção das composições seguiu uma lógica progressiva. A primeira liga base foi escolhida exclusivamente por suas propriedades favoráveis de armazenamento de hidrogênio. Para a segunda, além do desempenho de absorção de hidrogênio, considerou-se também o impacto ambiental associado à produção dos elementos constituintes, especialmente a emissão de  $\text{CO}_2$  no processo de purificação e produção do elemento primário. Essa análise levou à escolha de uma composição isenta de vanádio, já que esse era o elemento com maior emissão de  $\text{CO}_2$  entre os presentes na primeira liga. Por fim, decidiu-se explorar também a classe das ligas de fase de Laves C14, conhecidas por apresentarem boa reversibilidade durante os ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio. Nesse caso, buscou-se priorizar uma liga composta por elementos com menor emissão de  $\text{CO}_2$  associada ao seu processo de extração e produção.

Nas seções seguintes, serão apresentados de forma conjunta os impactos da utilização de sucatas, bem como de elementos de menor pureza, nas

propriedades de ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio, bem como os potenciais ganhos do ponto de vista de sustentabilidade no emprego de matérias primas secundárias, sucatas, como matéria-prima para produção destes materiais.

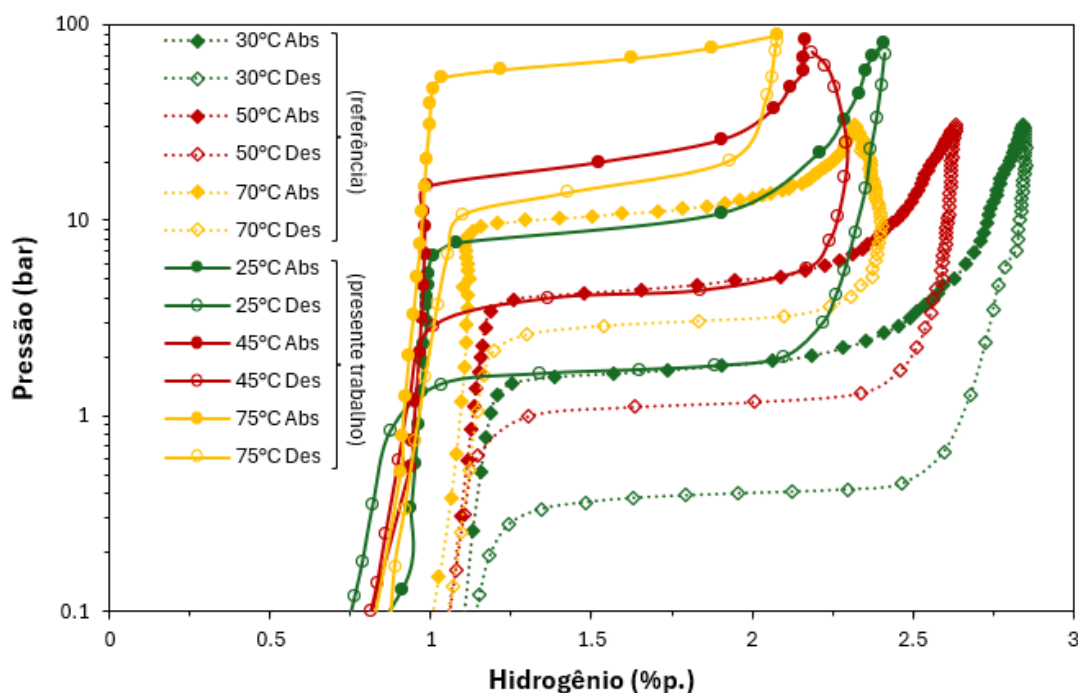
### **5.1.1 Efeito das impurezas nas propriedades armazenagem de hidrogênio para as ligas $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ , $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ e $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$**

Como foram utilizadas matérias-primas recicladas e/ou de pureza comercial, torna-se importante sumarizar os impactos da presença de impurezas nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, provenientes tanto das sucatas das ligas de Ti empregadas quanto de elementos intersticiais, como o oxigênio. Um trabalho desenvolvido por Nakamura et al. [104], estudou a liga  $Ti_{1,0}V_{1,1}Mn_{0,9}$ , que apresentou estrutura CCC, analisando as diferentes concentrações de oxigênio. A primeira amostra continha cerca de 0,530% p. de O e, a segunda, 0,051% p. de O. Nas curvas de PCI foram observados dois platôs referentes à formação de monohidreto e dihidreto. Os autores reportaram que a pressão de equilíbrio para o primeiro platô foi quase a mesma para as duas amostras. No segundo platô, identificou-se uma diferença significativa na pressão de equilíbrio, sendo que a liga com menor teor de oxigênio apresentou valores inferiores aos da liga com maior teor de oxigênio. A amostra com maior concentração de oxigênio apresentou, a 0 °C, uma pressão de equilíbrio para a formação do dihidreto CFC aproximadamente 6,7 vezes superior à observada para a amostra com menor teor de oxigênio. Com isso, os autores concluíram que o aumento do teor de oxigênio modifica as propriedades de hidrogenação devido ao efeito do O dissolvido na fase principal, evidenciado pelo aumento da pressão de equilíbrio do segundo platô na liga com maior concentração de oxigênio. Em outro trabalho [105], os autores investigaram o efeito do teor de oxigênio nas propriedades de armazenamento de hidrogênio do intermetálico TiFe e concluíram que o oxigênio dissolvido na fase TiFe é capaz de desestabilizar o hidreto TiFe-H, promovendo alterações na termodinâmica no sistema [105].

Além do teor de oxigênio, pequenos teores de Al também estão presentes nas matérias-primas empregadas neste estudo, tanto na sucata da liga Ti6Al4V e como no cromo e Fe (aço 1004) de pureza comercial. Ferreira et al. [37] investigaram o sistema  $(\text{TiVNb})_{100-x}(\text{CrAl})_x$  ( $x = 10, 20, 30$  e  $40$  at.%) com foco nos efeitos da adição de Cr e Al sobre a microestrutura, bem como sobre as propriedades termodinâmicas e de armazenamento de hidrogênio. As ligas apresentaram estabilização da fase CCC, e foi reportado que a adição equimolar de Cr e Al à liga TiVNb reduz progressivamente a entalpia de absorção de hidrogênio, de  $-67$  kJ/mol  $\text{H}_2$  ( $x = 0$ ) para  $-49$  kJ/mol  $\text{H}_2$  ( $x = 10$ ) e  $-34$  kJ/mol  $\text{H}_2$  ( $x = 20$ ), indicando uma expressiva desestabilização termodinâmica dos hidretos. A comparação entre os sistemas TiVNb-Cr, TiVNb-Al e TiVNb-(Cr/Al) demonstrou que a adição simultânea de 10 at.% de Cr e 10 at.% de Al promove uma desestabilização termodinâmica mais intensa, inclusive superior à obtida com elevados teores de Cr isoladamente, evidenciando que o Al exerce influência mais significativa do que o Cr.

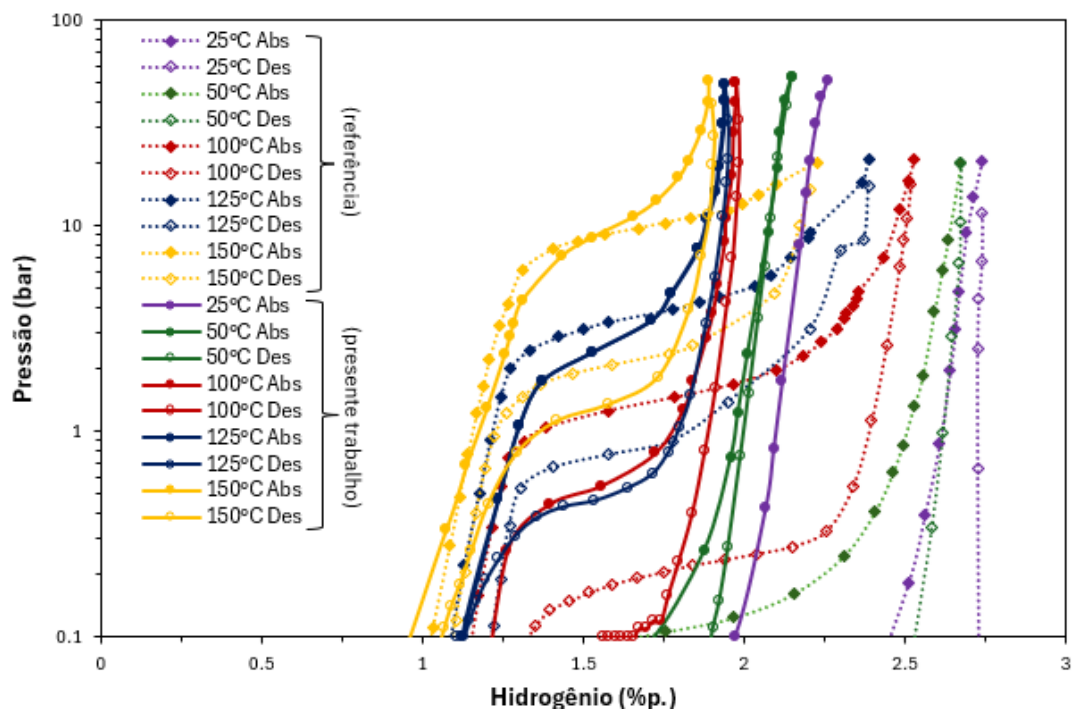
As ligas estudadas ao longo desta tese apresentaram oxigênio proveniente das matérias-primas utilizadas, com teores de 0,184 %p. e 0,156 %p. para os cavacos de Ti Grau 2 e Ti6Al4V ELI, respectivamente. Dessa forma, as ligas  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$  e  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$ , produzidas a partir de Ti6Al4V, devem conter teores relativamente superiores de oxigênio em sua composição se comparados com as ligas produzidas a partir de elementos primários de elevada pureza. O mesmo se aplica à liga  $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}$ , sintetizada utilizando cavacos de Ti Grade 2. No caso da liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ , produzida com cavacos da liga Ti6Al4V e outros elementos comerciais, o teor de oxigênio deve ser ainda mais elevado, sendo majoritariamente associado à presença de Mn que apresentou um teor de oxigênio em torno de  $\sim 0,4$  %p. Assim, de forma semelhante ao observado por Nakamura et al. [104], as ligas aqui investigadas apresentaram pressões de equilíbrio superiores às das ligas-base produzidas exclusivamente com elementos de alta pureza e, possivelmente, com menor concentração de intersticiais. Adicionalmente, as ligas  $\text{Ti}_{18}\text{Nb}_{23}\text{V}_{24}\text{Cr}_{33}\text{Al}_2$ ,  $\text{Ti}_{32}\text{Al}_2\text{V}_1\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{28}$  e  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ , que foram produzidas a partir do Ti6Al4V ELI, que contém Al em sua composição, provavelmente, tiveram suas

pressões de equilíbrio aumentadas devido à presença deste elemento, mesmo em quantidades relativamente baixas. Essa diferença nas pressões de equilíbrio das ligas é evidenciado nas **Figura 5.1**, **Figura 5.2**, **Figura 5.3** e **Figura 5.4**. As variações observadas indicam que a redução da capacidade de armazenamento está diretamente associada a esse parâmetro, sugerindo que a aplicação de pressões de hidrogênio mais elevadas poderia possibilitar o alcance de capacidades de armazenamento superiores. Assim, os resultados demonstram o potencial de ajuste da composição das ligas como estratégia para compensar os efeitos termodinâmicos e, conseqüentemente, alcançar pressões de equilíbrio e capacidades de armazenamento de hidrogênio comparáveis às das ligas-base. Por exemplo, aumentar os teores de Ti nas ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr e Ti-Nb-Cr, e aumentar o teor de Zr na liga do sistema Ti-Zr-Mn-Cr-Fe poderiam levar a uma redução na pressão de equilíbrio dessas ligas. Ademais, a fração dos elementos do tipo B das ligas com estrutura de fase de Laves C14, neste caso, Mn, Cr, Fe, também poderiam ser variados para controlar a pressão de equilíbrio da liga.

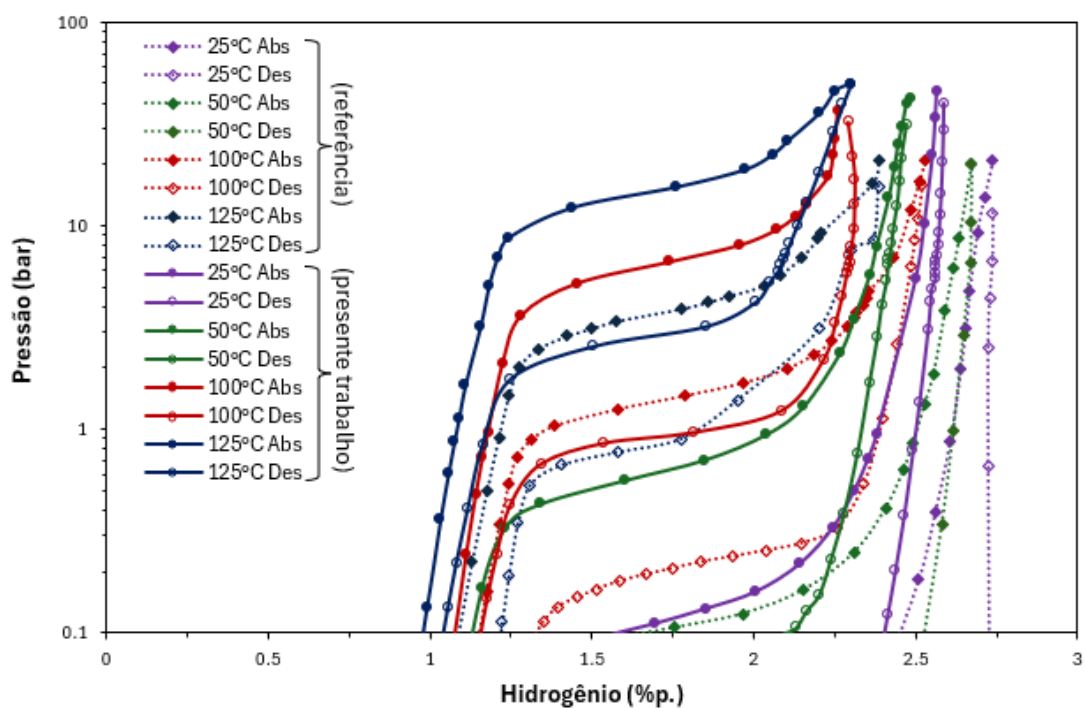


**Figura 5.1:** Curvas de Pressão-Composição-Isoterma (PCI), nos quais os círculos preenchidos representam a absorção e os círculos vazios representam

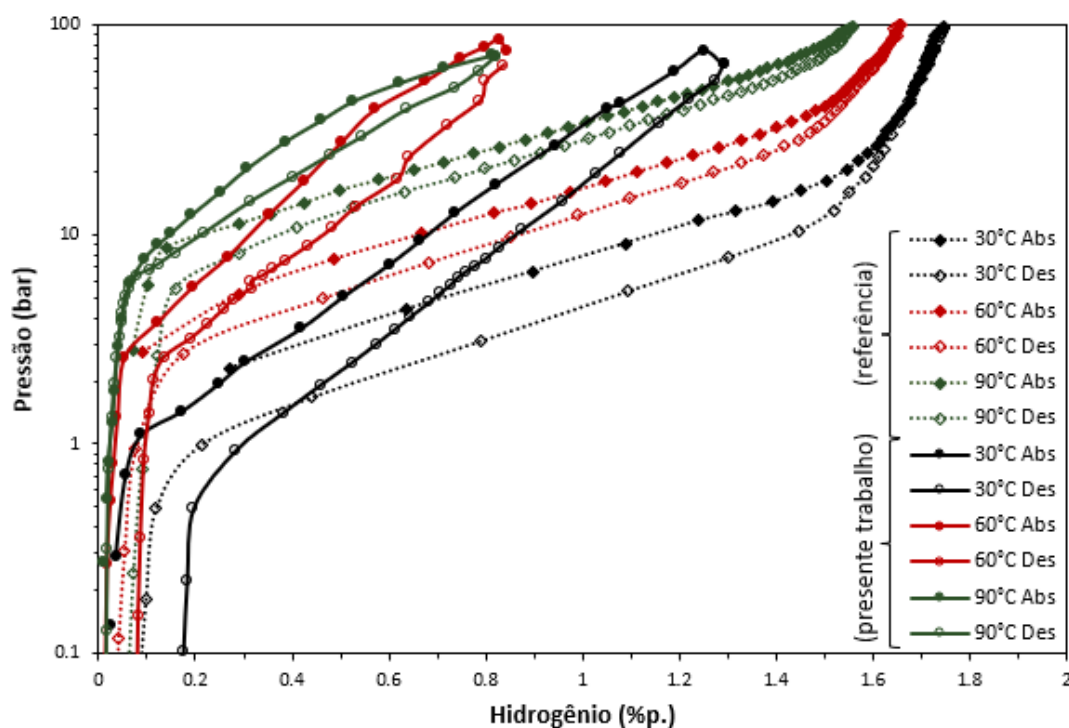
a dessorção, com linha contínua para a liga  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ . Para a liga base  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  [36], os quadrados preenchidos representam a absorção e círculos vazios representam a dessorção, sendo utilizada linha descontinua.



**Figura 5.2:** Curvas de Pressão-Composição-Isoterma (PCI), nos quais os círculos preenchidos representam a absorção e os círculos vazios representam a dessorção, com linha contínua para a liga  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$ . Para a liga base  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  [39], os quadrados preenchidos representam a absorção e círculos vazios representam a dessorção, sendo utilizada linha descontinua.



**Figura 5.3:** Curvas de Pressão-Composição-Isoterma (PCI), nos quais os círculos preenchidos representam a absorção e os círculos vazios representam a dessorção, com linha contínua para a liga Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub>. Para a liga base Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> [39], os quadrados preenchidos representam a absorção e círculos vazios representam a dessorção, sendo utilizada linha descontinua.

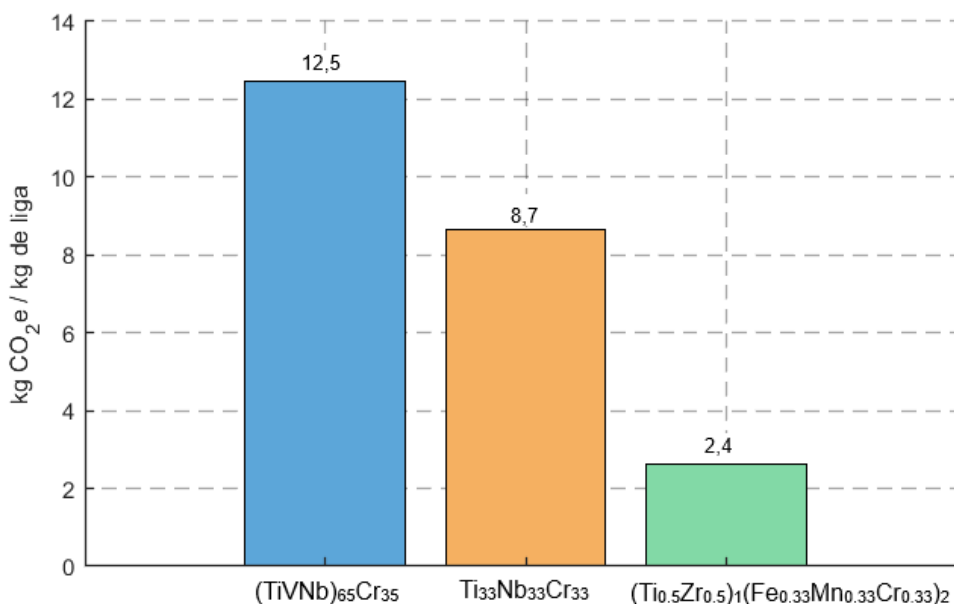


**Figura 5.4:** Curvas de Pressão-Composição-Isoterma (PCI), nos quais os círculos preenchidos representam a absorção e os círculos vazios representam a dessorção, com linha contínua para a liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ . Para a liga base  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$  [59], os quadrados preenchidos representam a absorção e círculos vazios representam a dessorção, sendo utilizada linha descontínua.

### 5.1.2 Análise dos impactos ambientais das ligas produzidas

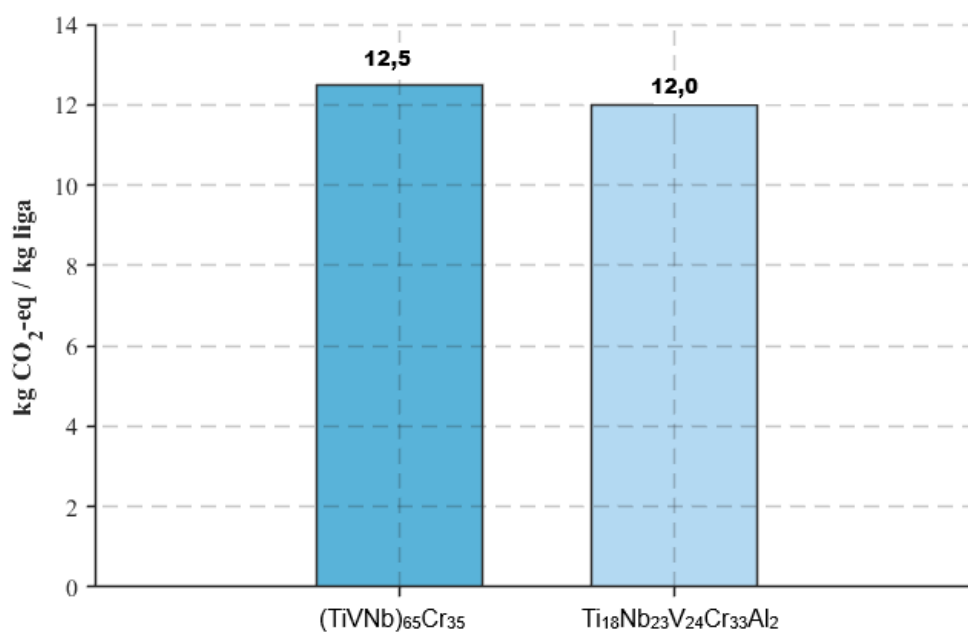
Para avaliar comparativamente os impactos ambientais, foram elaborados gráficos contrastando as emissões de  $CO_2$  previstas para as ligas base produzidas com elementos de alta pureza e para aquelas produzidas utilizando sucata de Ti – sendo este considerado, neste contexto, como tendo emissão zero. Os valores de emissão de  $CO_2$  associado à cada elemento foram baseados no trabalho de Nuss et al. [41]. A **Figura 5.5** apresenta os valores de emissão de  $CO_2$  para cada uma das ligas base produzidas com elementos de alta pureza. Nota-se uma redução progressiva das emissões, em coerência com o objetivo do trabalho, que buscou desenvolver ligas com menor impacto ambiental. A liga  $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$  apresenta aproximadamente 12,5 kg  $CO_2$ -eq/kg de liga. Ao remover o vanádio na segunda composição, esse valor cai para 8,7 kg  $CO_2$ -

eq/kg. Já na terceira liga, composta apenas por elementos de baixa emissão, a estimativa reduz-se para 2,4 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg, uma queda expressiva.

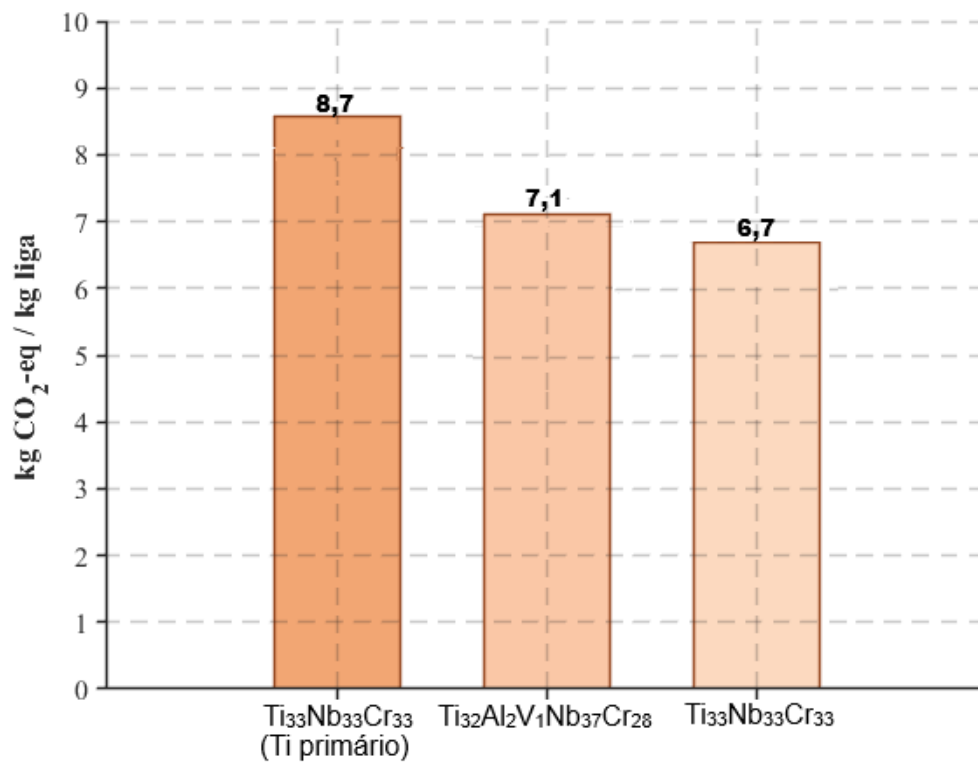


**Figura 5.5:** Quantidade de emissão de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) estimada para as ligas base (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub>, Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> e (Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1</sub>(Mn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Cr<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub> produzidas com elementos de alta pureza.

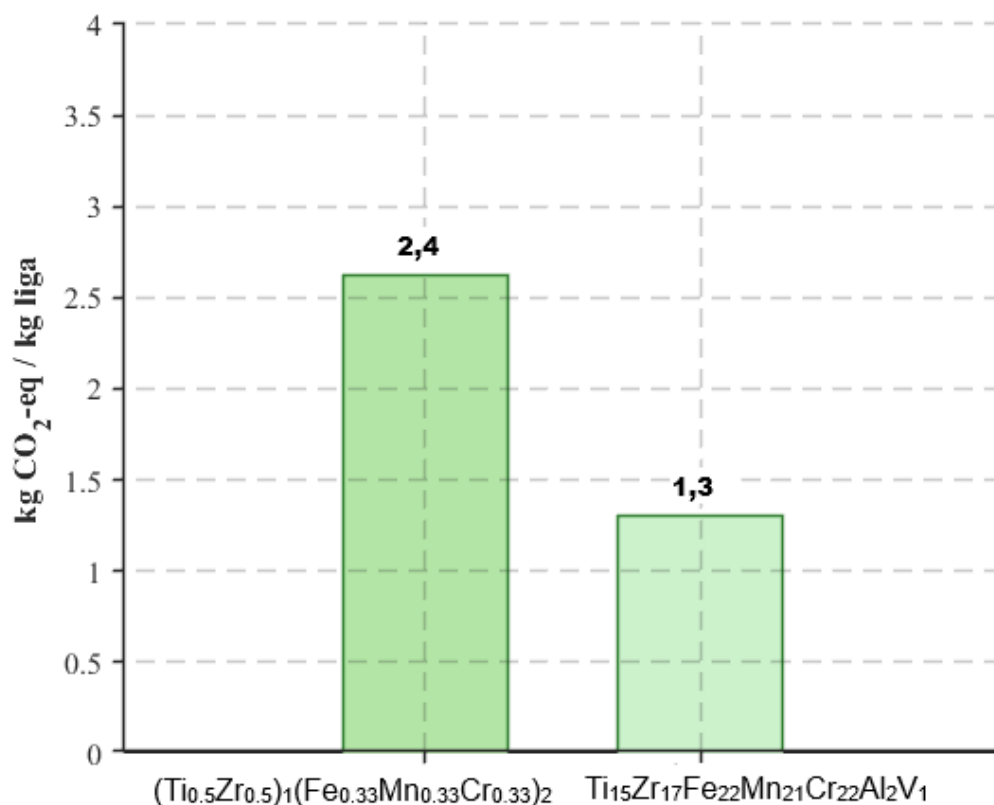
Para compreender o impacto do uso de Ti secundário nas ligas produzidas neste trabalho, as **Figura 5.6**, **Figura 5.7** e **Figura 5.8** apresentam comparações entre as composições produzidas com elementos de alta pureza e aquelas obtidas com Ti reciclado. A **Figura 5.6** compara a liga base (TiVNb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> com a liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub>, produzida com Ti reciclado. Observa-se uma redução de aproximadamente 4% nas emissões de CO<sub>2</sub>. Na **Figura 5.7**, a liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> (elementos puros) é comparada às ligas produzidas com os dois tipos de Ti reciclado: Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> e Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub>. Em relação à liga Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub>, a redução estimada nas emissões é de cerca de 18%, enquanto para a liga Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> a diminuição chega a 23%. Por fim, a **Figura 5.8** compara a liga base (Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1</sub>(Mn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Cr<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub>, produzida com elementos puros, com a liga Ti<sub>15</sub>Zr<sub>17</sub>Fe<sub>22</sub>Mn<sub>21</sub>Cr<sub>22</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>, sintetizada com Ti reciclado. Nesse caso, a queda nas emissões associadas alcança ~50%.



**Figura 5.6:** Quantidade de emissão de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) estimada para liga base (TiV Nb)<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub>, produzida apenas com elementos puros e para a liga Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub>, produzida com Ti reciclado.

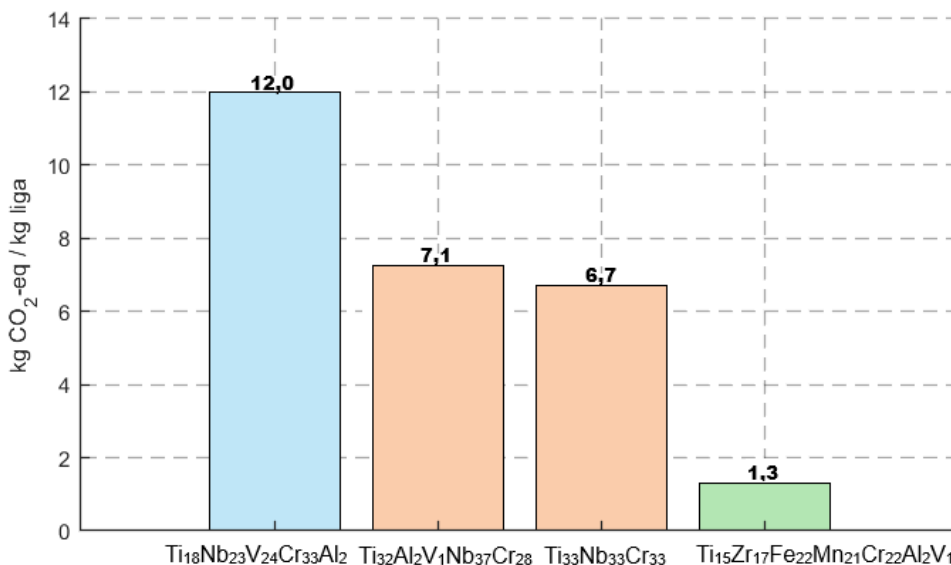


**Figura 5.7:** Quantidade de emissão de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) estimada para liga base Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub>, produzida apenas com elementos puros e para as ligas Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub> e Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub>, produzidas com Ti reciclado.



**Figura 5.8:** Quantidade de emissão de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) da liga base  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_1(\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2$ , produzida apenas com elementos puros e liga  $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{17}\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{22}\text{Al}_2\text{V}_1$ , produzida com Ti reciclado.

A **Figura 5.9** apresenta a comparação entre as quatro ligas produzidas neste trabalho, evidenciando a redução progressiva das emissões de CO<sub>2</sub> ao longo das ligas estudadas. Destaca-se, especialmente, a liga da fase de Laves C14, que apresenta valores excepcionalmente baixos de emissão. Esses resultados são bastante promissores, pois, além de conferir uma aplicação de alto valor agregado aos cavacos de Ti que, possivelmente, seriam descartados, o processo como um todo apresenta impacto ambiental significativamente menor. Além disso, mesmo com a redução parcial da capacidade de armazenamento de hidrogênio em comparação às ligas base produzidas com elementos de alta pureza associados ao aumento da pressão de equilíbrio, os benefícios ambientais obtidos podem compensar essas perdas.



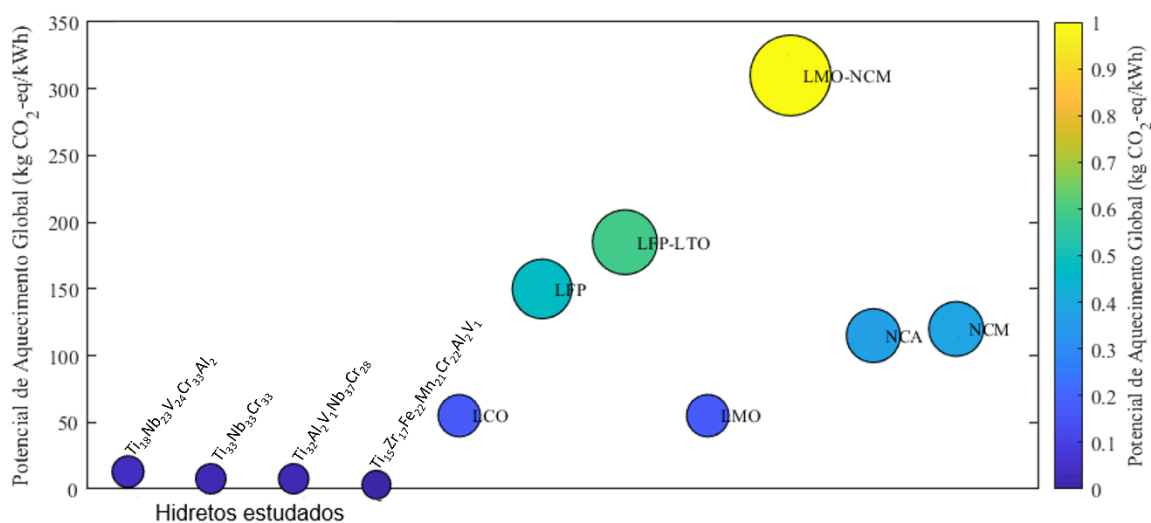
**Figura 5.9:** Quantidade de emissão de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>-eq/kg) para as ligas produzidas com elementos reciclados e com pureza comercial.

Para avaliar o impacto ambiental dos materiais investigados nesta tese em comparação com outras tecnologias para armazenagem de energia, as baterias, considerou-se a razão entre o Potencial de Aquecimento Global (do inglês, GWP – *Global Warming Potential*) dividido pela densidade energética dessas tecnologias. Estes valores, expressos em kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh, estão apresentados na **Figura 5.10**, na qual as ligas estudadas são comparadas às diferentes tecnologias de baterias, incluindo baterias de óxido de lítio e cobalto (LCO) [106], de fosfato de ferro e lítio (LFP) [107], de fosfato de ferro e lítio-titanato de lítio (LFP-LTO) [106], de óxido de manganês e lítio (LMO) [108], de óxido de manganês e de lítio-óxido de níquel, cobalto e manganês de lítio (LMO-NCM) [109], e de óxido de níquel, cobalto e alumínio de lítio (NCA) [106] e óxido de níquel, cobalto e manganês de lítio (NCM) [107].

Para as ligas Ti<sub>18</sub>Nb<sub>23</sub>V<sub>24</sub>Cr<sub>33</sub>Al<sub>2</sub>, Ti<sub>32</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>Nb<sub>37</sub>Cr<sub>28</sub>, Ti<sub>33</sub>Nb<sub>33</sub>Cr<sub>33</sub> e Ti<sub>15</sub>Zr<sub>17</sub>Fe<sub>22</sub>Mn<sub>21</sub>Cr<sub>22</sub>Al<sub>2</sub>V<sub>1</sub>, o GWP foi calculado a partir da relação:

$$GWP = \frac{kg\ CO_2 - eq / kg\ de\ liga}{kWh / kg\ de\ liga}$$

A razão kg CO<sub>2</sub>-eq/kg de liga foi determinada com base nos fatores de emissão de cada elemento químico, extraídos da literatura [41], ponderados pelas respectivas frações mássicas. A energia específica (kWh/kg de liga) foi estimada considerando uma densidade energética de 120 MJ/kg (~33,3 kWh/kg) [22] ponderada pela capacidade gravimétrica de hidrogênio obtidas experimentalmente para cada liga.



**Figura 5.10:** Comparação dos valores de GWP/densidade energética em kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh das quatro ligas estudadas com baterias de óxido de lítio e cobalto (LCO), fosfato de ferro e lítio (LFP), fosfato de ferro e lítio – titanato de lítio (LFP-LTO), óxido de manganês e lítio (LMO), óxido de manganês e lítio – óxido de níquel, cobalto e manganês de lítio (LMO-NCM), óxido de níquel, cobalto e manganês de lítio (NCA) e óxido de níquel, cobalto e manganês de lítio (NCM).

Os diferentes tamanhos dos círculos no gráfico da **Figura 5.10** também indicam a magnitude desses valores: quanto maior a esfera, maior é GWP e, conseqüentemente, maior o GWP em relação a densidade energética da tecnologia e, com isso, maior o impacto ambiental. Observa-se que os valores de GWP/densidade energética das ligas investigadas nesta tese são consideravelmente inferiores as baterias, apresentando valores abaixo de 15 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh, (13,1 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh para  $Ti_{18}Nb_{23}V_{24}Cr_{33}Al_2$ , 9,5 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh para  $Ti_{33}Nb_{33}Cr_{33}$  e 3,1 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh para  $Ti_{32}Al_2V_1Nb_{37}Cr_{28}$ , 8 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh para  $Ti_{12}Zr_{57}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$

para  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$ ) enquanto as tecnologias de baterias analisadas apresentam impactos significativamente superiores. Entre estas, as baterias do tipo LCO e LMO exibem os menores valores, em torno de 55 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh, ao passo que a bateria LMO-NCM se destaca pelo maior impacto ambiental, com GWP próximo a 300 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh. Essa comparação evidencia que as ligas estudadas apresentam um GWP/densidade energética substancialmente inferior ao das baterias convencionais. Considerando que estes valores relacionam as emissões associadas à produção do material com a quantidade de energia efetivamente armazenada ou fornecida, valores mais baixos indicam sistemas ambientalmente mais eficientes. Assim, as ligas multicomponentes estão associadas a menores emissões de CO<sub>2</sub>, refletindo uma relação mais favorável entre desempenho energético e impacto ambiental.

Pode-se arguir que os hidretos metálicos representam apenas um componente de um sistema de armazenagem de hidrogênio no estado sólido baseado em hidretos, sendo necessário ainda outros componentes para a confecção de um tanque, como um invólucro e válvulas. Esses componentes certamente comprometem a densidade gravimétrica do tanque, que será inferior ao da liga empregada. Contudo, os dados apresentados aqui indicam que mesmo que os hidretos metálicos representem somente 50 % da massa de um tanque de armazenagem de hidrogênio no estado sólido, o que levaria a uma capacidade gravimétrica do tanque que é metade da capacidade do hidreto utilizado, se qualquer hidreto investigado nesta tese fosse empregado, o seu impacto ambiental ainda seria potencialmente menor do que as baterias de Lítio. A liga  $Ti_{15}Zr_{17}Fe_{22}Mn_{21}Cr_{22}Al_2V_1$  produzida com sucata de Ti e elementos de baixa pureza se destaca neste cenário, pois apresenta um valor de GWP/densidade energética de somente 3,2 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh, mais de dez vezes inferior as baterias de Li com menor impacto ambiental reportadas em [110]. Esses resultados reforçam o potencial dessas ligas como alternativas promissoras para aplicações em armazenamento de energia, especialmente em contextos nos quais a mitigação de emissões de gases de efeito estufa constitui um critério central de sustentabilidade.

## 5.2 Conclusão

Após a análise dos resultados apresentados e considerando os objetivos propostos nesta tese, conclui-se que é viável utilizar sucatas de Ti e/ou elementos de pureza comercial na produção de ligas multicomponentes já consolidadas para armazenamento de hidrogênio. Contudo, essa substituição implica modificações na microestrutura e nas propriedades de armazenamento. O uso de matérias-primas com baixa pureza promove variações composicionais e, conseqüentemente, alterações nas propriedades de armazenagem de hidrogênio. As ligas produzidas neste trabalho apresentaram pressões de equilíbrio superiores às das ligas base reportadas na literatura, sintetizadas a partir de elementos de alta pureza, principalmente em função da presença de Al proveniente da sucata de Ti6Al4V, elemento que apresenta baixa afinidade com o hidrogênio. Além disso, observou-se redução na capacidade de armazenagem de hidrogênio. Contudo, as ligas apresentaram propriedades de armazenagem de hidrogênio promissoras, com elevada cinética de absorção em temperatura ambiente e excelente estabilidade cíclica, indicando claramente que a utilização de sucatas e elementos de baixa pureza não inviabilizam a aplicação das ligas para aplicação em armazenagem de hidrogênio no estado sólido. Do ponto de vista ambiental, verificou-se uma redução significativa nas emissões de CO<sub>2</sub> quando as ligas foram produzidas a partir de materiais reciclados, evidenciando o potencial dessa abordagem para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis.

### **5.3. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

- Estudo mais aprofundado sobre a ação de elementos intersticiais, proveniente das matérias primas recicladas e/ou de pureza comercial.
- Produção de uma liga baseada na fase de Laves C14 com composição ajustada, de modo a minimizar a perda na capacidade de absorção de hidrogênio, utilizando cavacos de Ti Grau 2 como matéria-prima.
- Realização de estudos de análise de ciclo de vida completos de hidretos metálicos e tanques de armazenagem de hidrogênio no estado sólido em comparação com outras tecnologias de armazenagem de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. D. Sharma, M. Verma, B. Taheri, R. Chopra, and J. S. Parihar, "Socio-economic aspects of hydrogen energy: An integrative review," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 192, no. April, p. 122574, 2023, doi: 10.1016/j.techfore.2023.122574.
- [2] T. T. Le *et al.*, "Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 54, pp. 791–816, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.044.
- [3] J. Wang and W. Azam, "Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries," *Geosci. Front.*, vol. 15, no. 2, p. 101757, 2024, doi: 10.1016/j.gsf.2023.101757.
- [4] X. Li, Q. Wang, S. Wu, Z. Hu, and J. Bai, "Critical upstream technologies for hydrogen energy industry: Research progress on ammonia decomposition catalysts," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 38, no. December 2023, p. 101492, 2024, doi: 10.1016/j.scp.2024.101492.
- [5] M. Hoel and S. Kvemdokk, "96/06588 Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 37, no. 6, p. 460, 1996, doi: 10.1016/s0140-6701(97)83963-x.
- [6] F. Qureshi *et al.*, "Latest eco-friendly avenues on hydrogen production towards a circular bioeconomy: Currents challenges, innovative insights, and future perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 168, no. September, p. 112916, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112916.
- [7] M. Sekar, T. R. Praveen Kumar, M. Selva Ganesh Kumar, R. Vaníčková, and J. Maroušek, "Techno-economic review on short-term anthropogenic emissions of air pollutants and particulate matter," *Fuel*, vol. 305, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121544.
- [8] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [9] C. Day and G. Day, "Climate change, fossil fuel prices and depletion: The rationale for a falling export tax," *Econ. Model.*, vol. 63, no. August 2016,

- pp. 153–160, 2017, doi: 10.1016/j.econmod.2017.01.006.
- [10] D. Lam, “The Next 2 Billion: Can the World Support 10 Billion People?,” *Popul. Dev. Rev.*, vol. 51, no. 1, pp. 63–102, 2025, doi: 10.1111/padr.12685.
- [11] G. Balachandar, J. L. Varanasi, V. Singh, H. Singh, and D. Das, “Biological hydrogen production via dark fermentation: A holistic approach from lab-scale to pilot-scale,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 8, pp. 5202–5215, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.006.
- [12] J. B. S. O. De Andrade Guerra, L. Dutra, N. B. C. Schwinden, and S. F. De Andrade, “Future scenarios and trends in energy generation in Brazil: Supply and demand and mitigation forecasts,” *J. Clean. Prod.*, vol. 103, pp. 197–210, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.082.
- [13] S. Christopher *et al.*, “Renewable energy potential towards attainment of net-zero energy buildings status – A critical review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 405, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136942.
- [14] S. T. Meraj, S. S. Yu, M. S. Rahman, K. Hasan, M. S. Hossain Lipu, and H. Trinh, “Energy management schemes, challenges and impacts of emerging inverter technology for renewable energy integration towards grid decarbonization,” *J. Clean. Prod.*, vol. 405, no. March, p. 137002, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137002.
- [15] S. Xu and Q. Xu, “Optimal pricing decision of tradable green certificate for renewable energy power based on carbon-electricity coupling,” *J. Clean. Prod.*, vol. 410, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137111.
- [16] M. Elgendi, J. Huh, M. Sekar, M. Mahmoud, M. A. Abdelkareem, and A. G. Olabi, “Opportunities and sustainability challenges of hydrogen as a fuel in the transportation sector: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 217, no. September 2023, 2025, doi: 10.1016/j.rser.2025.115705.
- [17] A. M. Cormos, S. Szima, S. Fogarasi, and C. C. Cormos, “Economic assessments of hydrogen production processes based on natural gas reforming with carbon capture,” *23rd Int. Congr. Chem. Process Eng. CHISA 2018 21st Conf. Process Integr. Model. Optim. Energy Sav. Pollut. Reduction, PRES 2018*, vol. 2, pp. 1139–1140, 2018.

- [18] D. J. Durbin and C. Malardier-Jugroot, "Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications," Nov. 13, 2013. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.058.
- [19] F. Posso *et al.*, "Towards the Hydrogen Economy in Paraguay: Green hydrogen production potential and end-uses," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 70, pp. 30027–30049, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.217.
- [20] Q. Hassan, S. Algburi, A. Z. Sameen, M. Jaszczur, and H. M. Salman, "Hydrogen as an energy carrier: properties, storage methods, challenges, and future implications," *Environ. Syst. Decis.*, vol. 44, no. 2, pp. 327–350, 2024, doi: 10.1007/s10669-023-09932-z.
- [21] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, and J. Maddy, "The survey of key technologies in hydrogen energy storage," Sep. 07, 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.
- [22] M. R. Usman, "Hydrogen storage methods: Review and current status," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 167, no. July 2020, p. 112743, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112743.
- [23] A. Züttel, "Hydrogen storage methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, no. 4, pp. 157–172, 2004, doi: 10.1007/s00114-004-0516-x.
- [24] H. Barthelemy, M. Weber, and F. Barbier, "Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 11, pp. 7254–7262, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178.
- [25] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, and H. wen Li, "Hydrogen - A sustainable energy carrier," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 34–40, 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014.
- [26] J. Graetz, "New approaches to hydrogen storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 73–82, 2009, doi: 10.1039/b718842k.
- [27] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, and M. Felderhoff, "Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage," Oct. 01, 2021, *Royal Society of Chemistry.* doi: 10.1039/d1ee01543e.
- [28] M. Mohan, V. K. Sharma, E. A. Kumar, and V. Gayathri, "Hydrogen storage in carbon materials—A review," *Energy Storage*, vol. 1, no. 2, 2019, doi: 10.1002/est2.35.

- [29] E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, and M. Baricco, "Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 8, pp. 2524–2560, 2021, doi: 10.1039/d1ma00101a.
- [30] "Mg-based H<sub>2</sub> storage."
- [31] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [32] J. W. Yeh *et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [33] D. Karlsson *et al.*, "Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 2103–2110, 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b03004.
- [34] J. Zhang *et al.*, "metals Superior Hydrogen Sorption Kinetics of Ti 0.20 Zr 0.20 Hf 0.20 Nb 0.40 High-Entropy Alloy," 2021, doi: 10.3390/met.
- [35] S. Li *et al.*, "Hydrogen storage in a novel BCC-structured TiCrW alloys," *Chem. Eng. J.*, vol. 503, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2024.157872.
- [36] R. B. Strozi, B. H. Silva, D. R. Leiva, C. Zlotea, W. J. Botta, and G. Zepon, "Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio," *J. Alloys Compd.*, vol. 932, p. 167609, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167609.
- [37] T. Ferreira, N. Pineda-Romero, W. J. Botta, G. Zepon, and C. Zlotea, "Tuning the hydride stability of the TiVNb-based alloys by equimolar Cr/Al addition," *Intermetallics*, vol. 161, no. July, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.intermet.2023.107992.
- [38] N. Pineda-Romero, L. Perrière, E. Elkaim, and C. Zlotea, "Advancing our understanding of the effect of Al/Mo substitution in the TiVNb alloy on the hydrogen storage properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 1005, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176255.
- [39] G. C. Mayer Dias, B. H. Silva, A. de Sousa Martins, M. Felderhoff, W. J.

- Botta, and G. Zepon, "Hydride Destabilization in the Ti-Nb-Cr System Through Nb/Ti Ratio Adjustment," *ACS Appl. Energy Mater.*, Aug. 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c01167.
- [40] C. K. . Gupta, *Chemical metallurgy : principles and practice*. Wiley-VCH, 2003.
- [41] P. Nuss and M. J. Eckelman, "Life cycle assessment of metals: A scientific synthesis," *PLoS One*, vol. 9, no. 7, Jul. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0101298.
- [42] F. Gao *et al.*, "Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China," *J. Clean. Prod.*, vol. 174, pp. 771–779, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.240.
- [43] A. Hasanbeigi, L. Price, Z. Chunxia, N. Aden, L. Xiuping, and S. Fangqin, "Comparison of iron and steel production energy use and energy intensity in China and the U.S.," *J. Clean. Prod.*, vol. 65, pp. 108–119, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.09.047.
- [44] X. Zeng, "Win-Win: Anthropogenic circularity for metal criticality and carbon neutrality," Feb. 01, 2023, *Higher Education Press Limited Company*. doi: 10.1007/s11783-023-1623-2.
- [45] D. Raabe, "The Materials Science behind Sustainable Metals and Alloys," *Chem. Rev.*, vol. 123, no. 5, pp. 2436–2608, 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00799.
- [46] S. H. Farjana, N. Huda, M. A. P. Mahmud, and C. Lang, "Towards sustainable TiO<sub>2</sub> production: An investigation of environmental impacts of ilmenite and rutile processing routes in Australia," *J. Clean. Prod.*, vol. 196, pp. 1016–1025, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.156.
- [47] D. Raabe *et al.*, "Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of 'dirty' alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 128, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.100947.
- [48] R. R. Moskalyk and A. M. Alfantazi, "Processing of vanadium: A review," *Miner. Eng.*, vol. 16, no. 9, pp. 793–805, 2003, doi: 10.1016/S0892-6875(03)00213-9.
- [49] F. Gao *et al.*, "Review of Vanadium Production Part I: Primary Resources,"

- Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 466–488, 2022, doi: 10.1080/08827508.2021.1883013.
- [50] H. Lee, S. Mall, and W. Y. Allen, “Fretting fatigue behavior of shot-peened Ti – 6Al – 4V under seawater environment,” vol. 420, pp. 72–78, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.01.031.
- [51] N. Khanna and J. P. Davim, “Design-of-experiments application in machining titanium alloys for aerospace structural components,” *MEASUREMENT*, vol. 61, pp. 280–290, 2015, doi: 10.1016/j.measurement.2014.10.059.
- [52] C. Veiga, J. P. Davim, and A. Loureiro, “Properties and applications of titanium alloys : A brief review PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS : A BRIEF REVIEW,” no. July 2016, 2012.
- [53] H. K. Park, Y. K. Ahn, B. S. Lee, K. H. Jung, C. W. Lee, and H. G. Kim, “Refining effect of electron beam melting on additive manufacturing of pure titanium products,” *Mater. Lett.*, vol. 187, pp. 98–100, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2016.10.065.
- [54] “ASTM F 136 - PDF Free Download.pdf.”
- [55] T. A. Strip *et al.*, “Standard Specification for Unalloyed Titanium , for Surgical Implant Applications ( UNS,” pp. 1–4, 2008.
- [56] O. Takeda and T. H. Okabe, *Recycling of Ti*. Elsevier, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-817200-1.00016-8.
- [57] R. Hardian *et al.*, “Waste Mg-Al based alloys for hydrogen storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 34, pp. 16738–16748, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.014.
- [58] Y. Shang *et al.*, “Developing sustainable FeTi alloys for hydrogen storage by recycling,” *Commun. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00324-5.
- [59] G. Zepon, “Materials Chemistry A,” pp. 14108–14118, 2023, doi: 10.1039/d3ta02197a.
- [60] Ö. Esen, “Does more energy consumption support economic growth in net energy-importing countries ?,” vol. 22, no. 42, pp. 75–98, 2025, doi: 10.1108/JEFAS-01-2017-0015.

- [61] I. Ridjan, B. Vad, D. Connolly, and N. Dui, "The feasibility of synthetic fuels in renewable energy systems," vol. 57, pp. 76–84, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.01.046.
- [62] Q. Lai *et al.*, "How to Design Hydrogen Storage Materials ? Fundamentals , Synthesis , and Storage Tanks," vol. 1900043, pp. 1–64, 2019, doi: 10.1002/adsu.201900043.
- [63] "Materials for hydrogen storage," no. September, pp. 24–33, 2003.
- [64] M. Dornheim, "Thermodynamics of Metal Hydrides : Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials".
- [65] Q. Lai *et al.*, "Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art," pp. 2789–2825, 2015, doi: 10.1002/cssc.201500231.
- [66] G. Zepon, B. H. Silva, C. Zlotea, W. J. Botta, and Y. Champion, "Thermodynamic modelling of hydrogen-multicomponent alloy systems: Calculating pressure-composition-temperature diagrams," *Acta Mater.*, vol. 215, p. 117070, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.117070.
- [67] L. Perri *et al.*, "Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 775, pp. 667–674, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.108.
- [68] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, "High-entropy alloy : challenges and prospects," vol. 19, no. 6, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
- [69] L. Perri, K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, and M. Sahlberg, "Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy," vol. 775, pp. 667–674, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.108.
- [70] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J. C. Crivello, L. Laversenne, and M. Sahlberg, "TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties," *Molecules*, vol. 24, no. 15, Jul. 2019, doi: 10.3390/molecules24152799.
- [71] J. Montero *et al.*, "Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155376, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155376.

- [72] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. H. Sørby, M. Sahlberg, and B. C. Hauback, "Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys," *Acta Mater.*, vol. 175, pp. 121–129, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.002.
- [73] B. H. Silva, C. Zlotea, Y. Champion, W. J. Botta, and G. Zepon, "Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage," *J. Alloys Compd.*, vol. 865, p. 158767, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158767.
- [74] B. H. Silva, C. Zlotea, G. Vaughan, Y. Champion, W. J. Botta, and G. Zepon, "Hydrogen absorption/desorption reactions of the (TiVNb)<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> multicomponent alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 901, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163620.
- [75] R. B. Strozi, D. R. Leiva, G. Zepon, W. J. Botta, and J. Huot, "Effects of the chromium content in (TiVnb)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> body-centered cubic high entropy alloys designed for hydrogen storage applications," *Energies*, vol. 14, no. 11, Jun. 2021, doi: 10.3390/en14113068.
- [76] B. Cheng *et al.*, "Solid-State Hydrogen Storage Properties of Ti–V–Nb–Cr High-Entropy Alloys and the Associated Effects of Transitional Metals (M = Mn, Fe, Ni)," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 36, no. 7, pp. 1113–1122, 2023, doi: 10.1007/s40195-022-01403-9.
- [77] Rigaku Corporation, "GSAIS II XRD Software," 2024, *Rigaku Corporation* : II.
- [78] "Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)," Nov. 01, 2013, *ASTM International, West Conshohocken, PA*. doi: 10.1520/F0136-13.
- [79] "Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI".
- [80] R. B. Strozi, W. J. Botta, and G. Zepon, "Effect of the interchangeability of Ti and Nb on the crystal structure and hydrogen storage properties of Ti<sub>x</sub>Nb<sub>80-x</sub>Al<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> (x = 30, 40, and 50) multicomponent alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 91, pp. 185–195, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.128.

- [81] S. Jeyaraman *et al.*, "Influence of Ni and Nb Addition in TiVCr-Based High Entropy Alloys for Room-Temperature Hydrogen Storage," pp. 1–19, 2025.
- [82] X. Ma *et al.*, "Modification of BCC phase and the enhanced reversible hydrogen storage properties of Ti-V alloys with varied V / Fe ratios," vol. 21, no. 5, 2024.
- [83] X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, "Enhancement of hydrogen storage capacity of Ti – V – Cr – Mn BCC phase alloys," vol. 372, pp. 272–277, 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.09.153.
- [84] K. Sakaki, H. Kim, K. Asano, and Y. Nakamura, "Hydrogen storage properties of Nb-based solid solution alloys with a BCC structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153399, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153399.
- [85] O. A. Pedroso, W. J. Botta, and G. Zepon, "An open-source code to calculate pressure-composition-temperature diagrams of multicomponent alloys for hydrogen storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 76, pp. 32582–32593, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.179.
- [86] F. Stein, "Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 9, pp. 5321–5427, 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05509-2.
- [87] J. B. Ponsoni, V. Aranda, T. da S. Nascimento, R. B. Strozi, W. J. Botta, and G. Zepon, "Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic," *Acta Mater.*, vol. 240, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.118317.
- [88] S. B. Gesari, M. E. Pronsato, A. Visintin, and A. Juan, "Hydrogen Storage in AB<sub>2</sub> Laves Phase (A ) Zr, Ti; B ) Ni, Mn, Cr, V): Binding Energy and Electronic Structure," pp. 16832–16836, 2010.
- [89] "Zeitschrift anorg allge chemie - Oktober 1992 - Johnston - Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases.pdf."
- [90] F. Leardini, J. R. Ares, and C. Sa, "Journal of Physics and Chemistry of Solids Synthesis of hexagonal C14 / C36 and cubic C15 ZrCr<sub>2</sub> Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides," vol. 72, pp. 1334–1342, 2011, doi: 10.1016/j.jpccs.2011.08.004.

- [91] K. Sun, X. Guo, E. Wu, Y. Liu, and H. Wang, "Neutron diffraction study of the deuterides of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}MnCr$  Laves phase alloy," vol. 386, pp. 137–140, 2006, doi: 10.1016/j.physb.2006.05.302.
- [92] S. F. Matar, "Progress in Solid State Chemistry Intermetallic hydrides : A review with ab initio aspects," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 38, no. 1–4, pp. 1–37, 2010, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2010.08.003.
- [93] V. Aranda *et al.*, "Hydrogen storage properties of the TiVFeZr multicomponent alloy with C14-type laves phase structure," *Intermetallics*, vol. 162, no. July, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.intermet.2023.108020.
- [94] A. R. Merlino, C. R. Luna, A. Juan, and M. E. Pronsato, "ScienceDirect Laves phase," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2700–2710, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.077.
- [95] S. A. Lushnikov, V. N. Verbetsky, V. P. Glazkov, and V. A. Somenkov, "Structure of Deuterided NbVCo," vol. 42, no. 7, pp. 811–816, 2006, doi: 10.1134/S0020168506070089.
- [96] A. V Skripov, "Hydrogen jump motion in Laves-phase hydrides : Two frequency scales," vol. 406, pp. 224–229, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.160.
- [97] S. V Mitrokhin, "Regularities of hydrogen interaction with multicomponent Ti ( Zr )– Mn – V Laves phase alloys," vol. 406, pp. 384–387, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.02.078.
- [98] R. Floriano *et al.*, "ScienceDirect Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys , designed by thermodynamic calculations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 58, pp. 33759–33770, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.047.
- [99] E. Akiba and H. Ibab, "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution," vol. 9795, no. 97, 1998.
- [100] S. Chen, P. Lee, H. Lee, and H. Su, "Hydrogen storage of C14-Cr<sub>u</sub>Fe<sub>v</sub>Mn<sub>w</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub> alloys," vol. 210, pp. 336–347, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.008.
- [101] L. Systems, "Control of hydrogen equilibrium pressure for C14-type Laves phase alloys," vol. 174, pp. 1028–1035, 1991.

- [102] R. Floriano *et al.*, “Hydrogen storage properties of new A3B2-type TiZrNbCrFe high-entropy alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 46, pp. 23757–23766, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.181.
- [103] G. Li, Y. Li, J. Liang, Z. Wen, T. Zhang, and X. Ding, “Intermetallics Influence of C14 Laves phase and Zr-rich phase interactions on the hydrogen storage alloy,” *Intermetallics*, vol. 168, no. February, p. 108239, 2024, doi: 10.1016/j.intermet.2024.108239.
- [104] Y. Nakamura, J. Nakamura, K. Sakaki, K. Asano, and E. Akiba, “Hydrogenation properties of Ti-V-Mn alloys with a BCC structure containing high and low oxygen concentrations,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1841–1847, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.059.
- [105] H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, and Z. Z. Fang, “Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys,” *J. Energy Storage*, vol. 55, p. 105543, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105543.
- [106] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, and M. Weil, “The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 491–506, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039.
- [107] R. Faria *et al.*, “Primary and secondary use of electric mobility batteries from a life cycle perspective,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 169–177, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.092.
- [108] D. A. Notter *et al.*, “Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles,” vol. 44, no. 17, pp. 6550–6556, 2010.
- [109] M. Anna, S. Bobba, F. Ardente, M. Cellura, and F. Di, “Energy and environmental assessment of a traction lithium-ion battery pack for plug-in hybrid electric vehicles,” *J. Clean. Prod.*, vol. 215, pp. 634–649, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.056.
- [110] A. Temporelli, M. L. Carvalho, and P. Girardi, “Life Cycle Assessment of Electric Vehicle Batteries : An Overview of Recent Literature,” 2020.