

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$

Palavras-Chave: LIGAS DE ALTA ENTROPIA, ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO, CALPHAD.

Autores:

Igor Spegiorin Vicente [FCA/UNICAMP]

Prof. Dr. Ricardo Floriano (orientador) [FCA/UNICAMP]

1. RESUMO

Este projeto de iniciação científica trata da otimização da composição, caracterização microestrutural e das propriedades de armazenagem de hidrogênio de uma liga de alta entropia (*High Entropy Alloy*, HEA) do sistema $TiZrNbFeNiCr$. Tal liga, com composição equiatômica, processada por fusão a arco, foi originalmente desenvolvida dentro de um projeto regular FAPESP recentemente finalizado, e resultados muito promissores quanto à capacidade de absorção e reversibilidade de hidrogênio em temperatura ambiente, sem a necessidade de etapas prévias de ativação, foram observados. Entretanto, em busca de resultados ainda mais superiores, a saber, o aprimoramento do desempenho em termos da capacidade de armazenar hidrogênio e melhoria na reversibilidade da liga à temperatura ambiente, este projeto propõe a preparação da liga de composição não-equiatômica $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$

pertencente ao sistema $TiZrNbFeNiCr$. A liga selecionada de proporção não equiatômica foi proposta por meio da simulação termodinâmica do sistema $TiZrNbFeNiCr$ através do método CALPHAD e uso do software *Thermocalc*, onde a variação de fases resultantes da mudança de composição da liga e a influência dos elementos adicionados na obtenção de fases ricas em sítios intersticiais octaédricos, tetraédricos e fases de Laves hexagonais são analisadas detalhadamente. A nossa expectativa é que a liga deve cristalizar-se na configuração monofásica com estrutura hexagonal do tipo C14 (potencial para armazenagem de hidrogênio) e, conseqüentemente, deverá permitir melhores resultados de capacidade de armazenagem de hidrogênio e reversibilidade à temperatura ambiente.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste projeto é o de explorar uma liga de alta entropia de composição não-equiatômica

$Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ pertencente ao sistema $TiZrNbFeNiCr$, quanto às suas propriedades de armazenagem de hidrogênio à temperatura ambiente.

3. ATIVIDADES REALIZADAS

Até o presente momento, foram realizadas as simulações termodinâmicas da liga de interesse, que levou a seleção da liga $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$, e a respectiva interpretação dos resultados. Além disso, foram feitas a pesagem dos elementos, fusão a arco, difração de raios-x, análise estrutural via software e envio das amostras para análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para fins de comparação e controle, foram feitos os mesmos procedimentos para uma liga de mesma composição com estequiometria equiatômica ($TiZrNbFeNiCr$).

3.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E CÁLCULO DO PARÂMETRO VEC

Antes de serem iniciadas as atividades práticas em laboratório, foi necessário realizar simulações termodinâmicas para prever quais propriedades a liga proposta possuirá (Figura 1). Essas foram realizadas através do método CALPHAD, disponível no software *Thermocalc*, no qual a variação de fases resultantes da mudança de composição da liga e a influência dos elementos adicionados são analisados.

Como citado anteriormente, a principal fase de interesse para as

aplicações da liga desenvolvida é a do tipo fase de laves C14.

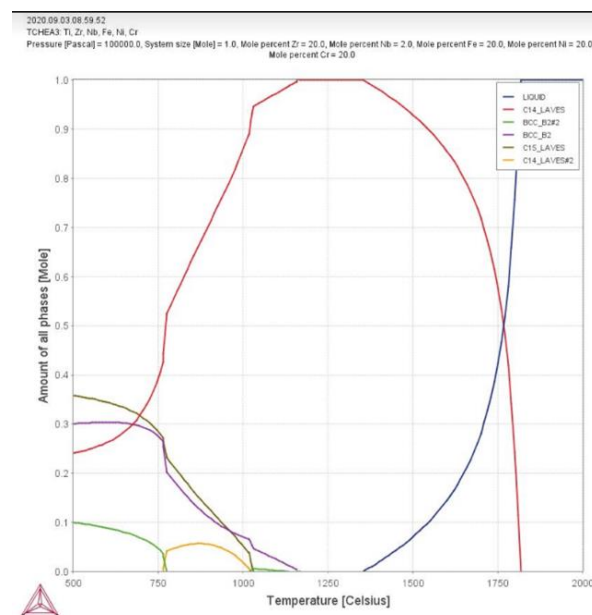


Figura 1 - Curva de resfriamento no equilíbrio contendo a fração das fases calculadas pelo método CALPHAD para a liga $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ em composição não-equiatômica - fonte: DO AUTOR

Como pode-se observar na Figura 1, são apresentadas curvas de resfriamento no equilíbrio, as quais indicam uma grande tendência para cristalizar em configurações monofásicas com a formação da fase de laves C14, com resquícios de fases cúbicas C15 e BCC para a liga $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$. Diante disso, a possível estrutura a ser gerada é de grande interesse para fins de armazenagem e liberação de hidrogênio, uma vez que estudos similares apresentaram o mesmo comportamento [1,2].

Um outro parâmetro utilizado para se definir a habilidade de uma HEA, para fins de armazenagem de hidrogênio em temperatura ambiente, é o valor do VEC (*Valence Electron Concentration*). Estudos anteriores mostraram que ligas com habilidade em operar em temperatura

ambiente devem apresentar o VEC em torno de 6,4 [1,2,3]. Para realizar o cálculo desse parâmetro, é necessário realizar a média ponderada dos valores dos VECs de cada elemento (valores tabelados) pela proporção de cada um desses elementos na liga. Desse modo, foram encontrados os valores de 6,42 e 6,17 para as ligas $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ e $TiZrNbFeNiCr$, respectivamente. Ao se comparar com o valor ideal de 6,4, pode-se observar que a principal liga de estudo possui um valor bem próximo do ideal, o que junto com a alta tendência de formação de fase de laves C14, justificam a sua escolha para este estudo.

3.2 PESAGEM DOS ELEMENTOS

Após confirmar através das simulações termodinâmicas e o valor de VEC que o sistema é de interesse para fins de armazenagem de hidrogênio, o primeiro passo em laboratório foi realizar a pesagem dos elementos. A definição da quantidade de cada componente foi feita a partir da predefinição de um lingote final contendo 12g em massa. Uma vez definida a massa final desejada, foram realizados cálculos seguindo os seguintes passos e suas respectivas equações:

- Definir a proporção de cada elemento da liga (valor dado a partir da definição da liga a ser produzida na estequiometria $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$);
- Transformação da proporção dos elementos em porcentagem atômica;

- Obtenção dos valores das massas molares de cada elemento (valores tabelados);
- Definição da massa molar média da liga (Equação 1);
- Definição do número de mols da liga (Equação 2);
- Cálculo da massa teórica de cada elemento (Equação 3).

$$MM_{liga} = \sum(P_i \cdot MM_i) \text{ (Equação 1)}$$

$$n_{liga} = \frac{MM_{liga}}{P_{liga}} \text{ (Equação 2)}$$

$$m_i = n_{liga} \cdot MM_i \cdot P_i \text{ (Equação 3)}$$

em que MM_{liga} é a massa molar média da liga, P é a porcentagem, MM a massa molar, n o número de mols e m a massa. Os valores obtidos para os cálculos e a massa pesada, para a liga na condição não-equiatoômica e equiatoômica, se encontram na *Tabela 1* e *Tabela 2*, respectivamente. Para a pesagem dos elementos, foi utilizada uma balança de precisão *Mettler Toledo* modelo ME203 com precisão de 0,001g.

| Liga $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ | | | | | |
|--|-----------|-------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Elemento | Proporção | Porcentagem | Massa molar (g/mol) | massa teórica (g) | Massa pesada (g) |
| Ti | 18 | 0,18 | 47,867 | 1,6669 | 1,667 |
| Zr | 20 | 0,2 | 91,224 | 3,5298 | 3,529 |
| Nb | 2 | 0,02 | 92,90638 | 0,3595 | 0,359 |
| Fe | 20 | 0,2 | 55,845 | 2,1608 | 2,161 |
| Ni | 20 | 0,2 | 58,6934 | 2,2711 | 2,272 |
| Cr | 20 | 0,2 | 51,9961 | 2,0119 | 2,011 |
| Massa total | | | | 12,0000 | 11,999 |

Tabela 1 - Valores calculados para obter a quantidade a ser pesada de cada elemento da liga $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$.

| Liga $TiZrNbFeNiCr$ | | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Elemento | Porcentagem | Massa molar (g/mol) | massa teórica (g) | Massa pesada (g) |
| Ti | 0,167 | 47,867 | 1,4413 | 1,441 |
| Zr | 0,167 | 91,224 | 2,7468 | 2,746 |
| Nb | 0,167 | 92,90638 | 2,7975 | 2,798 |
| Fe | 0,167 | 55,845 | 1,6815 | 1,682 |
| Ni | 0,167 | 58,6934 | 1,7673 | 1,767 |
| Cr | 0,167 | 51,9961 | 1,5656 | 1,566 |
| Massa total | | | 12,0000 | 12,000 |

Tabela 2 - Valores calculados para obter a quantidade a ser pesada de cada elemento da liga $TiZrNbFeNiCr$.

3.3 FUSÃO A ARCO E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Após a separação dos elementos, as amostras foram preparadas em um forno de fusão elétrico a arco voltaico com atmosfera de argônio, o qual pertence ao Laboratório de Metalurgia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. As amostras foram refundidas cinco vezes para a manutenção da homogeneidade. Após a obtenção dos lingotes, os mesmos foram cortados transversalmente na cortadora *Fortel*, com uso de um disco diamantado - MTX profissional - e trabalho de corte a frio. As amostras foram cortadas em 2 pedaços. O primeiro deles foi transformado em pó, através da trituração manual, com o intuito de ser realizada a posterior difração de raios-x e caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio. O segundo pedaço, por sua vez, foi embutido a quente e enviado para a preparação metalográfica para posterior análise no MEV. A preparação da amostra para essa análise consistiu nos processos de lixamento, passando pelas lixas d'água 200, 800 e 1200 seguido de polimento, o qual foi realizado com um disco de polimento específico em alumina em suspensão de 0,3 e 0,05 micron.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x foi feita utilizando o difratômetro de raios-X modelo *X'Pert³ Powder* da empresa e os difratogramas de raios-x obtidos se encontram nas *Figuras 2 e 3* e sobrepostos na *Figura 4*.

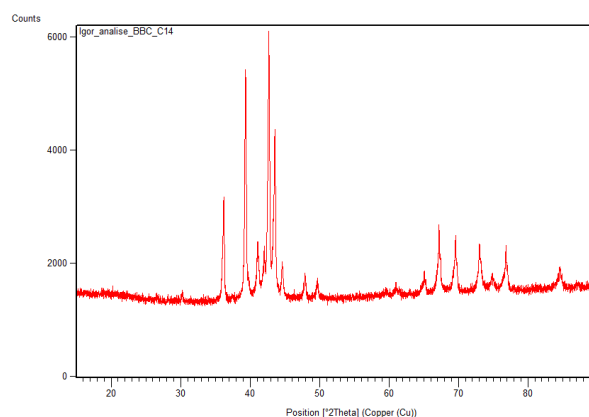


Figura 2 - Difratograma de raios-x da amostra não-equiatiômica $Ti_{18}Zr_{20}Nb_2Fe_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ – fonte: DO AUTOR.

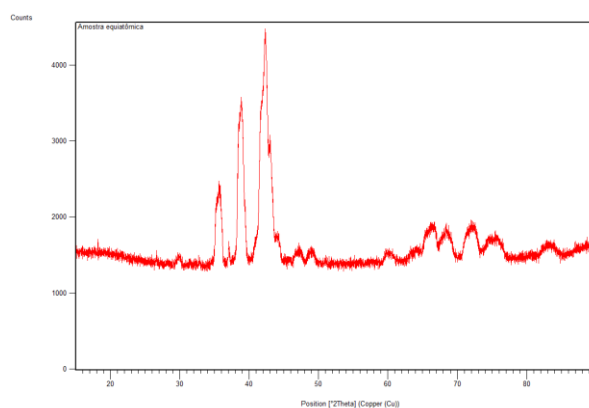


Figura 3 - Difratograma de raios-x da amostra equiatiômica $TiZrNbFeNiCr$ – fonte: DO AUTOR.

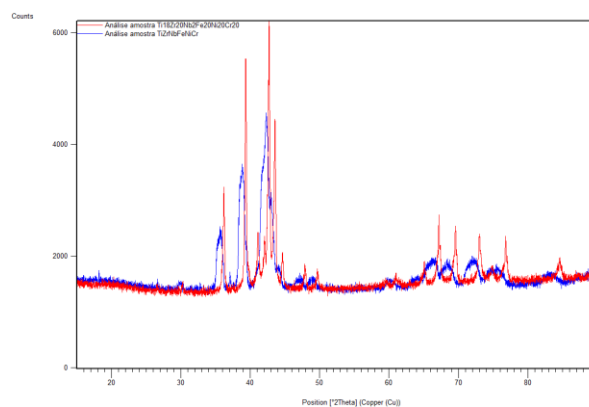


Figura 4 - Sobreposição dos difratogramas das amostras equiatiômica (azul) e não-equiatiômica (vermelho) – fonte: DO AUTOR.

Ao analisar a *Figura 4*, pode-se notar que as amostras apresentam uma certa similaridade nas posições preferenciais de difração. Apesar disso, os perfis dos picos da amostra equiatiômica possuem um leve deslocamento para a esquerda (em relação ao difratograma da amostra não-equiatiômica)

e uma largura de base maior do que o esperado, configurando, na teoria, duas microestruturas expressivamente distintas umas das outras.

3.5 ANÁLISE DA ESTRUTURA

Com os arquivos gerados pelo DRX, foi possível realizar a análise da estrutura do material através do software *HighScore Plus*. Dentro do software, foi utilizado as seguintes fases para comparação: NbCr₂ (estrutura BCC e com picos destacados em verde) e Cu_{0.5}Fe_{0.5}Ti (microestrutura do tipo laves C14 com os picos destacados em cinza) (*Figura 5*) para a amostra de composição não-equiatômica.

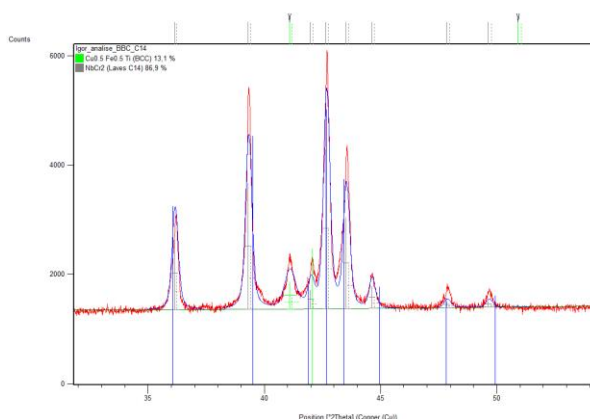


Figura 5 – Identificação da amostra não-equiatômica pelo método Rietveld - fonte: DO AUTOR.

Através da análise inicial gerada na *Figura 5*, pode-se perceber que a proporção esperada de fases C14 (86,9%) e BCC (13,1%) para a liga não-equiatômica condizem com as previstas em simulações (*Figura 1*). Ou seja, a amostra apresenta a presença majoritária da fase de laves C14, contendo uma baixa proporção de fase BCC.

3.6 PRÓXIMAS ATIVIDADES

Para as próximas atividades ainda restam realizar a caracterização microestrutural no MEV (em andamento), interpretação e discussão dos resultados obtidos pelo DRX e caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio (cinética, PCT) das ligas processadas. A cinética das amostras já está em andamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Karlsson D, Ek G, Cedervall J, Zlotea C, Møller KT, Hansen TC, Bednarčík J, Paskevicius M, Sørby MH, Jensen TR, Jansson U, Sahlberg M. **Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy**. *Inorg. Chem.* 2018;57:2103-10;
- [2] Zepon G, Leiva DR, Strozi RB, Bedoch A, Figueroa SJA, Ishikawa TT, Botta WJ. **Hydrogen- induced phase transition of MgZrTiFe0.5Co0.5Ni0.5 high entropy alloy**. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018;43:1702-8;
- [3] De Marco MO, Li Y, Li H-W, Edalati K, Floriano R. **Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy**. *Adv. Eng. Mater.* 2020;22:1901079. doi:10.1002/adem.201901079;