

Design e síntese de ligas multicomponente do tipo AB para armazenagem de hidrogênio verde

Palavras-Chave: CALPHAD, Estrutura cristalina B2, Hidretos metálicos

Autores:

Iago Pekelman, FCA – UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Floriano (orientador), FCA - UNICAMP

Dr. Renato Belli Strozi (coorientador), FCA – UNICAMP

Coautores:

Igor Spegorin Vicente, FCA - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O hidrogênio aparece cada vez mais como uma alternativa aos combustíveis fósseis, sendo uma matriz energética com maior poder calorífico e menos prejudicial ao meio ambiente (JENA, 2011). A sua armazenagem, no entanto, surge como um dos principais desafios para tal transição energética. Os meios convencionais de armazenagem de hidrogênio, líquido ou via tanques de alta pressão, demandam condições de pressão e temperatura extremas, o que torna tais métodos, custosos e pouco seguros. Diante disso, a armazenagem de hidrogênio via formação de hidretos metálicos (HM) em soluções sólidas surge como uma alternativa aos métodos convencionais, superando as limitações de temperatura e pressões extremas (JENA, 2011).

Para que tal método de armazenagem seja viável, busca-se por ligas metálicas com alta capacidade volumétrica e gravimétrica, cinética rápida e reversível, além de condições de temperatura e pressão de equilíbrio otimizadas e que sejam viáveis econômica e ambientalmente. No entanto, nenhum HM estudado até os dias de hoje alcançou tais parâmetros, de modo a tornar viável a sua utilização prática (SAKINTUNA; LAMARI-DARKRIM; HIRSCHER, 2007). Dentre os HMs mais presentes na literatura, é possível destacar o TiFe, intermetálico com estrutura cristalina ordenada do tipo B2. Ligas do tipo B2 possuem estrutura cristalina cúbica ordenada do tipo AB, constituída por duas sub redes cúbicas simples, em que os elementos do tipo A ocupam o sítio (0,0,0) e os elementos do tipo B o sítio (1/2,1/2,1/2). O TiFe destaca-se pela cinética rápida e reversível e suas controladas temperatura e pressão de equilíbrio, no entanto, a sua baixa capacidade gravimétrica, de 0,86 H/M restringe a sua utilização prática em larga escala.

A busca por HMs com propriedades que atendam os requisitos para o seu uso prático levou ao estudo das Ligas Multicomponentes (LMCs) para armazenagem de hidrogênio. Tal classe de material representa o campo central dos diagramas de fases, havendo a ausência de um único elemento com concentração extremamente superior aos outros. O amplo campo composicional das LMCs permite um

maior controle de suas propriedades, mediante à ajustes na concentração de seus elementos. HMs com estrutura cristalina monofásica Cúbica de Corpo Centrado representam uma grande fração das LMCs (MIRACLE; SENKOV, 2017) e são frequentemente objetos de estudo para armazenamento de hidrogênio devido à sua alta razão teórica hidrogênio-metal (H/M) de 2,0 (FELDERHOFF et al., 2021), sendo, no entanto, limitados devido às altas temperaturas de dessorção.

Os intermetálicos do tipo C14 também são frequentemente objeto de estudo para armazenagem de hidrogênio, possuindo temperatura de trabalho próxima a temperatura ambiente, mas apresentando baixa capacidade gravimétrica, não ultrapassando H/M de 1,0. Atualmente, na literatura, não há um amplo estudo de LMCs com estrutura ordenada do tipo B2, equivalente ao sistema TiFe, para fins de armazenagem de hidrogênio. Diante disso, pretende-se, através de uma perspectiva inovadora, investigar os campos composicionais de formação de fase B2 e propriedades de armazenagem de hidrogênio do sistema AlTiTa. Determina-se tal sistema como objeto de estudo de forma a produzir uma liga com propriedades semelhantes às apresentadas pelo sistema TiFe, superando a sua limitação gravimétrica. Sendo assim, espera-se, ao final deste trabalho, definir, dentro do sistema AlTiTa, um HM que permita a transição energética de combustíveis fosseis para hidrogênio verde ao viabilizar a armazenagem de hidrogênio em HMs. Tal sistema foi escolhido devido à tendência de formação de fase B2 dos elementos Al e Ti e à baixa entalpia de formação de hidretos do Ti e do Ta (ZHANG et al., 2001).

METODOLOGIA:

Design de ligas

Para encontrar ligas com estrutura cristalina ordenada do tipo B2, e seus respectivos campos de formação, utilizou-se de diagramas de fases obtidos através de simulações termodinâmicas a partir do método CALPHAD (do inglês *CALculation of PHase Diagrams*). As simulações foram realizadas através do software Thermocalc, utilizando-se a base de dados High Entropy Alloys - TCHEA7.

Síntese

A liga escolhida na etapa de design foi preparada por fusão em forno a arco, com atmosfera inerte de argônio, utilizando-se o processo de fusão repetida. Devido à dificuldade de fusão do Ta, mediante ao seu altíssimo ponto de fusão, foram realizados dez ciclos de fusão virando a amostra dentro do cadinho, de modo a garantir a homogeneidade da liga.

Caracterização estrutural

A identificação das fases idealizadas na fase de design, na amostra sintetizada via forno à arco, foi realizada através de análises de Difração de Raios X (DRX) através do aparato X'pert³ Powder - PANalytical, utilizando-se fragmentos da liga em estado bruto de fusão, macerada na prensa hidráulica, de modo a evitar ruídos advindos da textura cristalográfica. Os dados foram tratados através do refinamento de Rietveld. Confirmou-se as fases identificadas através da técnica de Difração de Elétrons

em Áreas Seleccionada (da sigla em inglês, SAED), realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para tal, realizou-se a preparação da amostra, lixando-a com lixas d'água através da politriz metalográfica AROPOL 2V - Arotec, até que atingisse a espessura de 50 μm , necessária para uma boa resolução da medida. A análise microestrutural e química da amostra foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (da sigla em inglês, EDS), utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para tal, realizou-se um polimento manual fino da amostra, utilizando-se lixas d'água e transladando a amostra 90° a cada ciclo de polimento.

Avaliação das propriedades de absorção de hidrogênio

A avaliação das propriedades de absorção de hidrogênio do sistema AlTiTa foram feitas através de análises volumétricas pelo método Sieverts, utilizando-se o aparato SETARAM® PCT-Pro, através de uma colaboração com pesquisadores *do Institutt for Teknologisystemer* da Universidade de Oslo, Noruega. Tal técnica avalia a quantidade de hidrogênio absorvido através da variação da pressão de hidrogênio em um sistema com volume e temperatura constantes (WEBB; GRAY, 2014). As condições em que foram realizadas as medições foram de 350°C e pressão de 30 bar. Devido às limitações técnicas do aparato disponível, não foi possível realizar cinéticas de absorção em pressões superiores a 30 bar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O diagrama de fases do sistema AlTiTa, obtido através do método CALPHAD e apresentado pela Figura 1, demonstra um amplo campo monofásico de formação BCC_B2 em altas temperaturas, entre 1500 e 2250°C, sem a presença de uma segunda fase entre esse campo e a curva liquidus. Isso indica uma alta propensão a formação da fase ordenada B2 através da síntese por forno à arco, que permite um rápido processo de resfriamento da liga após ser aquecida à altíssimas temperaturas.

A Figura 2 apresenta os padrões de difração de raios-x da liga em estado bruto de fusão tratados através do refinamento de Rietveld. Os padrões indicam a formação de fase cúbica (Fig. 2a) e o pico de baixa intensidade (Fig. 2b), localizado entre 27° e 28°, corresponde, nesse contexto, ao plano (001), característico de fase B2 ordenada em que o

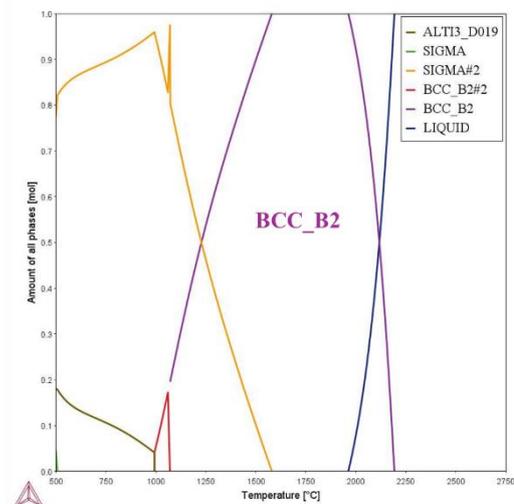


Figura 1. Simulação termodinâmica para o sistema AlTiTa, realizada através do método CALPHAD.

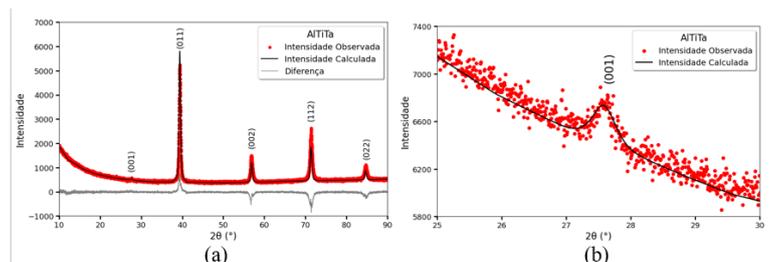


Figura 2. (a) DRX com refinamento de perfil de Rietveld da amostra de AlTiTa no estado bruto de fusão. (b) Imagem detalhada do pico referente ao plano (001). Picos apresentados correspondem à formação de uma fase de B2

Ti e o Al ocupam as posições $[0, 0, 0]$ e $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, respectivamente, e o Ta é igualmente distribuído entre ambos os sítios.

Confirmada a presença da fase B2, através do DRX, realizou-se a caracterização estrutural através do MET, utilizando a técnica SAED, de modo a identificar a possível presença de uma segunda fase BCC, além da B2 desejada. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos por SAED ao longo dos eixos $[111]$ e $[011]$. As reflexões de baixa intensidade associadas aos planos $\{100\}$ e $\{111\}$ no eixo de zona $[011]$ confirmam a formação de uma única fase do tipo B2, descartando a possibilidade do pico (001) observado no DRX ser referente a apenas uma precipitação de tal fase.

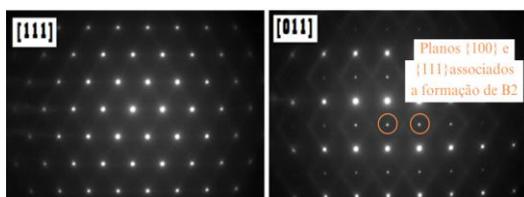


Figura 3. SAED das direções $[111]$ e $[011]$ da liga AlTiTa no estado bruto de fusão, realizada através do MET. Picos apresentados correspondem a presença da estrutura cristalina B2.

A amostra no estado bruto de fusão também foi caracterizada através do SEM. O EDS, apresentado pela Figura 4, evidencia a formação de microestrutura dendrítica, típica de LMCs que não atingiram o equilíbrio termodinâmico (MIRACLE; SENKOV, 2017). A presença de tais dendritas, com alto teor de Ta e alto teor de Al e Ti no espaço interdendrítico, é fruto do mecanismo de solidificação da síntese por forno à arco, característico pelo rápido resfriamento da amostra. A homogeneidade da microestrutura aponta a eficiência do processo de refusão utilizado na síntese da amostra. A análise química, realizada através de EDS, apresentada na Tabela 1, evidencia uma composição próxima da equiatômica desejada, havendo um teor de Al pouco inferior ao nominal. Tal diferença deve-se à sua vaporização durante a síntese da liga, uma vez que o ponto de vaporização do Al (2056 °C) é expressivamente menor do que o ponto de fusão do Ta (3020 °C) (FURRER; SEMIATIN, 2009, p. 590).

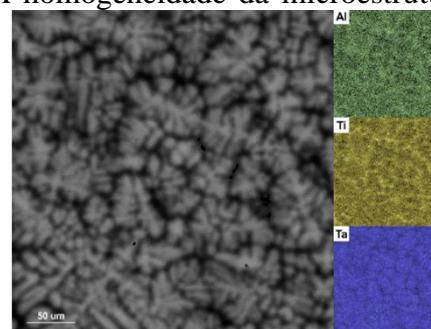


Figura 4. Micrografia de elétrons retroespalhados da liga AlTiTa no estado bruto de fusão, evidenciando a **microestrutura dendrítica**.

Os resultados apresentados acerca da estrutura cristalina do sistema seguem o que foi previsto pelas simulações termodinâmicas, realizadas através do método CALPHAD, o que não apenas representa um sucesso em relação à síntese da LMC com estrutura ordenada B2, mas também aponta a efetividade do método CALPHAD para o design de tais tipos de ligas. Além disso, comprovou-se a eficiência da utilização do forno à arco na síntese de ligas com fase fora do equilíbrio termodinâmico.

Tabela 1. Composição química da liga AlTiTa no estado bruto de fusão pela técnica EDS

Elemento	% atômica	% mássica
Al	29,41	8,81
Ti	34,26	18,20
Ta	36,33	79,99

A cinética de absorção da amostra, apresentada na Figura 5, apresenta uma absorção de 0,5 H/M em um período de aproximadamente uma hora sob pressão de 30 bar de H₂. Em testes realizados em condições de menor pressão, a amostra não apresentou absorção alguma de hidrogênio. Diante disso, especula-se que a liga possua um alto valor de pressão de equilíbrio, não atingido na cinética realizada. Esse valor pode ser atribuído à presença de Al na liga, devido a sua baixa afinidade com o hidrogênio. Sendo assim, espera-se que, ao ser exposta a pressões superiores, a liga atinja capacidade gravimétrica equivalente ou superior ao sistema TiFe, além de apresentar uma cinética mais rápida. A possibilidade de redução do teor de Al do sistema, havendo a manutenção da estrutura monofásica B2, de modo a diminuir a pressão de equilíbrio da liga, aponta o sistema estudado como promissor para fins de armazenagem de hidrogênio.

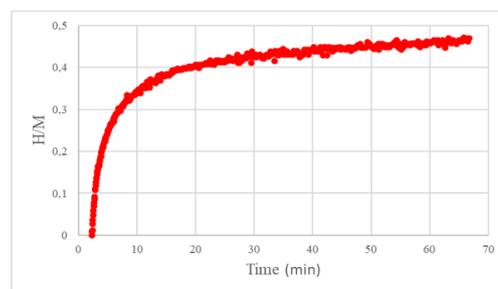


Figura 5. Cinética de absorção da liga AlTiTa no estado bruto de fusão na condição de 30 bar e 350°C. Observa-se a capacidade de armazenamento de 0,5 H/M

CONCLUSÕES:

Ao final, foi possível sintetizar a liga com a estrutura ordenada do tipo B2 desejada e prevista pelas simulações termodinâmicas realizadas através do método CALPHAD, apontando a efetividade de tal abordagem para o design desse tipo de liga. Além disso, constatou-se a absorção de hidrogênio por parte do sistema, explicitando-se o seu alto valor de pressão de equilíbrio. Sendo assim, é inequívoco afirmar que o presente estudo foi um sucesso, apontando o sistema AlTiTa como promissor na investigação de HMs para armazenagem de hidrogênio.

BIBLIOGRAFIA

1. FELDERHOFF, M.; MARQUES, F.; BALCERZAK, M.; WINKELMANN, F.; ZEPON, G. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ee01543e>.
2. FURRER, D. U.; SEMIATIN, S. L. Physical Constants and Physical Properties of the Elements. In: *FUNDAMENTALS OF MODELING FOR METALS PROCESSING*. [S.l.]: ASM International, 2009. v. 22A, p. 588–598. Disponível em: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v22a.9781627081962>.
3. JENA, Puru. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 3, p. 206–211, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz1015372>.
4. MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, v. 122, p. 448–511, 2017. ISSN 1359-6454. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
5. SAKINTUNA, Billur; LAMARI-DARKRIM, Farida; HIRSCHER, Michael. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
6. WEBB, C. J.; GRAY, E. MacA. Analysis of the uncertainties in gas uptake measurements using the Sieverts method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 1, p. 366–375, 2014.
7. ZHANG, L. T.; ITO, K.; VASUDEVAN, V. K.; YAMAGUCHI, M. Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti–22Al–27Nb alloy before and after deformation. *Acta Materialia*, v. 49, n. 5, p. 751–758, 2001.