

MmeMge32-010

Influência das entalpias interfaciais em misturas de hidrogênio e Mg com elementos/ligas imiscíveis

Antiqueira, F.J.(1); Leiva, D.R.(1); Zepon, G.(1); Botta, W.J.(1);
(1) UFSCar;

Em nossa pesquisa sobre o armazenamento seguro de H₂, busca-se melhorar a cinética e/ou desempenho termodinâmico de hidretos à base de Mg contendo aditivos como catalisadores. Em estudo anterior do Mg com baixas frações molares de Fe, TiFe, TiAl ou Nb₂O₅, propôs-se que a absorção de H₂ à temperatura ambiente era fortemente influenciada pela presença desses elementos imiscíveis com o Mg, destacando-se a ação superior do TiFe. Este efeito positivo foi atribuído à atração do hidrogênio pelas interfaces entre o Mg e o aditivo para estabilizar e diminuir as altas energias interfaciais [1]. No presente trabalho, utilizamos o modelo semiempírico de Miedema para compreender melhor o mecanismo de atração do hidrogênio para as interfaces, considerando as entalpias interfaciais e de formação das misturas do Mg com o Ti, Fe, Cr, V, Nb, TiFe, TiCr, TiV, TiNb e seus hidretos correspondentes [2]. O modelo de Miedema prevê as entalpias de formação de ligas com base em diagramas de fases binários derivados de dados experimentais. O modelo considera três propriedades dos metais puros em contato atômico: i) a densidade eletrônica nas células atômicas de Wigner-Seitz (primeira zona de Brillouin); ii) o potencial químico representado por uma função de trabalho modificada para elementos da tabela periódica; iii) um termo correspondente à hibridização entre elementos de transição e não-transição. Esses três termos compõem a equação da entalpia interfacial entre os elementos A e B. Por sua vez, a entalpia de formação de uma solução considera a dependência da concentração em relação à entalpia interfacial. Propõe-se que o gás hidrogênio é transformado em um elemento metálico considerando adicionalmente sua entalpia de transformação [3]. Os cálculos para os compostos ternários e quaternários basearam-se em uma extensão do modelo de Miedema [4]. Os cálculos mostram que as entalpias interfaciais e de formação entre o Mg e os elementos metálicos ou ligas são todas positivas, ou seja, não há estabilidade nessas interfaces. Porém, as entalpias interfaciais e de formação do Mg e H com o Fe, Ti, Cr, V, Nb e ligas à base de Ti são negativas, exceto para o Fe-H e Cr-H, que possuem entalpia interfacial negativa e de formação positiva, compatível com o efeito observado do Fe e Cr na atração de hidrogênio, porém nunca formando o monohidreto sob pressões baixas e moderadas [5]. As entalpias interfaciais e de formação altamente negativas resultantes das interações no Mg-H e no TiCr-H, Ti-H, TiNb-H, Nb-H, TiFe-H, indicam a possível formação dos hidretos correspondentes, o que, no entanto, não é comumente observado, tal como no sistema Mg-Ti-H, onde apenas o MgH₂ normalmente se forma. Assim, a partir dos cálculos considerando as interações nos diversos sistemas estudados, é viável sugerir que o hidrogênio é atraído principalmente por interfaces instáveis com entalpias mais negativas ou mesmo positivas, as quais servem como canais de difusão de curto-circuito ao redor do Mg e aditivos.