

MmeCa09-003

Propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas de média entropia do sistema Ti-Zr-Fe-Ni

Andrade, G.(1); Edalati, P.(1); Floriano, R.(2); Edalati, K.(3); Shivam, D.(3);
(1) Unicamp; (2) FCA; (3) UK;

O presente estudo explorou os mecanismos fundamentais envolvidos nas propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas de média entropia derivadas do sistema Ti-Zr-Fe-Ni, especialmente quanto à influência da composição química e de fatores microestruturais. Uma nova liga não equiatômica – Ti₂₁Zr₂₁Fe₄₁Ni₁₇ – e a respectiva liga equiatômica - TiZrFeNi - foram modeladas através da aplicação de métodos semi-empíricos e cálculos termodinâmicos computacionais, utilizando o método CALPHAD, seguindo os critérios VEC= [6,2, 6,5], $\chi = 9,7\%$, $r_A/r_B = [1,149, 1,219]$ e presença de fase única Laves C14. As ligas foram produzidas por fusão a arco e caracterizadas detalhadamente nos aspectos estruturais e microestruturais por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). As propriedades de armazenamento de hidrogênio à temperatura ambiente foram sistematicamente investigadas, bem como o efeito das fases secundárias e da composição química no comportamento das curvas PCT e cinéticas. A análise estrutural mostrou que a liga cristaliza como fase principal a fase de Laves C14 – 92,8% em peso – e o restante em uma fase cúbica de corpo centrado (CCC). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram a presença de grãos nanométricos com forte tendência em formar contornos de fase coerentes. Ambas as ligas apresentaram uma cinética de absorção rápida após ativação térmica de 450 °C por 3 horas em vácuo. Nas curvas de PCT, a liga Ti₂₁Zr₂₁Fe₄₁Ni₁₇ absorve 1,4% em peso de hidrogênio com uma histerese relativamente pequena ao longo dos ciclos, enquanto que a liga equimolar absorveu 1,2% em peso de hidrogênio. Além disso, as ligas dessorvem facilmente hidrogênio à pressão atmosférica, o que é uma característica desejável para aplicações móveis de armazenamento de hidrogênio no estado sólido. Foi proposto que a fase hidreto nucleia preferencialmente em contornos de grão, uma vez que eles possuem menor energia, e que contornos coerentes facilitam a difusão do hidrogênio atômico, o que explica a cinética rápida e a fácil ativação das ligas. Contudo, para alcançar uma explicação completa para as propriedades de armazenamento de hidrogênio observadas, a composição química deve também ser considerada. Nesse sentido, a alta porcentagem atômica de Fe (41%) – um elemento não formador de hidreto – estabiliza o Fase C14 devido à elevada contribuição absoluta do parâmetro de interação (χ_{ij}) do par Fe-Zr, onde $\chi_{ij} = -118,4$ kJ/mol, o que resulta em uma entalpia de mistura negativa, acabando por promover a reversibilidade das ligas devido à estabilização da fase de Laves C14.