



LIGAS À BASE DE FERRO-TITÂNIO PARA APLICAÇÕES DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Meigga Juliane Soares Mello Batista

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Outubro de 2018

LIGAS À BASE DE FERRO-TITÂNIO PARA APLICAÇÕES DE
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Meigga Juliane Soares Mello Batista

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Profa. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

Prof. Tiago Albertini Balbino, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2018

Batista, Meigga Juliane Soares Mello

Ligas à Base de Ferro-Titânio para Aplicações de Armazenamento de Hidrogênio/ Meigga Juliane Soares Mello Batista. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XII, 82 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p.72-75.

1. Ligas TiFe. 2. Armazenamento de hidrogênio. 3. Cinética de absorção. 4. Ligas $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$, TiFe + 4% em peso de Zr. 5. Técnica de *suction casting*. I. Santos, Dilson Silva dos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e familiares pelo apoio. Em especial à minha mãe, Victória Regina, pelo carinho e força através dos seus infinitos incentivos.

Ao meu orientador Dilson por aceitar esse desafio, pela orientação, paciência e atenção, provando que mentes brilhantes podem ser atenciosas e bem humoradas. Muito obrigada!

Aos professores do programa de pós-graduação, em especial aos professores Robertinho da Engenharia Civil, pelo empenho e estímulo, Leonardo Sales, pelas aulas, Rafaella Martins pela paciência e dedicação nos meus treinamentos.

À família PROPMEC que torna os dias mais felizes e estão sempre dispostos a ajudar ou a fazer uma festa. Vocês são os melhores! Agradeço à Monique Osorio pelos primeiros ensinamentos, ao Super Leandro Martins por estar sempre ao meu lado para manusear equipamentos ou transmitir conhecimento, aos colegas Rafael Vitorino e Anderson Pereira pela troca de experiências em equipamentos e tópicos relacionados à pesquisa, ao Rafael Trindade pelo auxílio na preparação de amostras, à Angela Cardenas e Léo Roberto pela companhia no final do dia enquanto terminava meus ensaios.

Aos amigos da pós-graduação, que mantiveram sanidade nesse período, com festinhas, rodadas de UNO, futebol de sexta-feira, correções no texto, conselhos e ensinamentos acadêmicos. Treinamentos para o grande dia. Citando Sir Isaac Newton, “Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”, gigantes estes representados por Marcell do Nascimento, Emanuel Seixas, Tatiane Campos, Javier Ricardo e tantos outros que contribuíram de alguma forma neste trabalho.

Aos funcionários da secretaria, em especial ao Francisco pela gentileza em todos os atendimentos e orientações.

Aos amigos do mundo, que mesmo distante geograficamente sabiam da batalha e mandavam estímulos: Lisan Durão, Delilian Fogliatto, Ricardo Perim, Inácio Queiróz, Raphael Monteiro, Natany Buratto e Lívia Alves. Aos amigos de outrora, que algumas vezes entenderam minhas ausências por estar estudando. Meus amigos físicos da UERJ que promovem os melhores encontros e não deixam essa profissão morrer – “Só os loucos sabem.”

À direção e equipe da RGS pela compreensão e parceria.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO - INT) pelo auxílio na caracterização das amostras.

“Mas é preciso ter força, é preciso ter raça, é preciso ter gana sempre.”

Milton Nascimento e Fernando Brant

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez.”

Jean Cocteau ou Mark Twain

“Minha sorte Ele mudará diante dos meus olhos.”

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

LIGAS À BASE DE FERRO-TITÂNIO PARA APLICAÇÕES DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Meigga Juliane Soares Mello Batista

Outubro/2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nas últimas décadas, alguns países têm alterado a sua matriz energética motivados por questões ambientais e econômicas. O hidrogênio (H_2) se destaca por ser uma fonte de energia limpa e seu armazenamento na forma de hidretos em ligas metálicas é promissor. Dentre estas, as ligas titânio-ferro (TiFe) apresentam baixo custo e boa ciclabilidade, porém baixa capacidade de absorção e difícil ativação. Com adição de elementos de transição, a absorção de H_2 ocorre a temperatura ambiente, sob pressão moderada e sem necessidade de tratamentos térmicos para ativação. Neste trabalho foram adicionados vanádio (V) e zircônio (Zr) nas ligas de TiFe para melhorar as propriedades de absorção. Para produção das amostras foi utilizado fusão a arco elétrico e moagem mecânica, com resfriamentos natural e acelerado por *suction casting*. Já para caracterização, foram utilizados Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Curvas de Cinética de Absorção e Dessorção e Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS). As amostras com V foram resfriadas naturalmente e apresentaram capacidade de absorção de H_2 entre 0,9 % e 1,9 % em peso. Já as amostras com Zr passaram pelos dois processos de resfriamento e demonstraram um desempenho superior com absorção máxima de 2,0 e 2,2% para os resfriamentos natural e acelerado, respectivamente. Assim, a adição do Zr se mostrou mais eficiente do que o V e a técnica de resfriamento rápido diminuiu o tempo de absorção indicando ser um processo mais vantajoso para a formação de hidretos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IRON-TITANIUM ALLOYS FOR USE AS HYDROGEN STORAGE

Meigga Juliane Soares Mello Batista

October/2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Materials and Metallurgical Engineering

In the last decades, some countries have changed their energy matrix motivated by environmental and economic issues. Hydrogen (H_2) stands out as a source of clean energy and your storage in the form of hydrides in metal alloys is promising. Among these, titanium-iron alloys (TiFe) present low cost and good cycling, but low absorption capacity and difficult activation. With addition of transition elements, H_2 absorption occurs at room temperature, under moderate pressure and without the need for heat treatments for activation. In this work, vanadium (V) and zirconium (Zr) were added in the TiFe alloys to improve the absorption properties. For the production of the samples, electric arc fusion and mechanical grinding were used, with natural cooling and accelerated by suction casting. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), Absorption and Desorption Kinetics Curves and Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) were used for characterization. The samples with V were naturally cooled and exhibited H_2 absorption capacity of between 0.9 and 1.9 wt%. However, the samples with Zr passed through the two cooling processes and demonstrated superior performance with maximum absorption of 2.0 and 2.2% for natural and accelerated cooling, respectively. Thus, addition of Zr proved to be more efficient than V and the rapid cooling technique decreased the time of absorption indicating to be a more advantageous process for the formation of hydrides.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Sistemas Armazenadores de Hidrogênio	4
2.1.1 Hidrogênio gasoso	4
2.1.2 Hidrogênio líquido.....	6
2.1.3 Hidrogênio sólido	6
2.2 Cinética de formação dos hidretos.....	8
2.2.1 Aspectos termodinâmicos.....	9
2.3 Ligas à base de titânio	13
2.4 Capacidade e cinética de absorção de ligas TiFe	15
3 MATERIAIS E METÓDOS	25
3.1 Materiais	25
3.2 Processamento dos materiais	26
3.2.1 Fusão a Arco.....	26
3.2.2 Limagem e moagem em moinho de bolas	29
3.3 Caracterização dos materiais	31
3.3.1 Preparação metalográfica	31
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	32
3.3.3 Simulação computacional (<i>ThermoCalc</i>).....	32
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.3.6 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Simulação computacional (<i>ThermoCalc</i>)	37
4.2 Difração de Raios-X.....	40
4.3 Análises da microestrutura por meio do MEV e EDS.....	45
4.5 Cinética de absorção de hidrogênio.....	57
4.5 Espectroscopia de Dessorção térmica (TDS)	68
5 CONCLUSÕES	70
6 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO 1	76
ANEXO 2	78
ANEXO 3	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Principais componentes do veículo Mirai, da Toyota, que utiliza hidrogênio líquido em cilindros pressurizados. Adaptado de [9].	5
Figura 2 Sítios intersticiais que o átomo de hidrogênio (●) pode ocupar nas estruturas cúbica de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc). Adaptado de [12].	7
Figura 3 Processo de formação do hidreto em uma rede cristalina. As esferas vermelhas representam o hidrogênio e as esferas cinzas, a rede cristalina. Adaptado de [14].	9
Figura 4 Curva PCT para um material com comportamento ideal na formação de um hidreto. Adaptado de [15].	10
Figura 5 Curva PCT para um sistema $Ti_{0,96}Zr_{0,04}Fe_{0,945}Nb_{0,04}-H$ com a formação de dois platôs, indicando a formação de mais de um hidreto. Adaptado de [16].	11
Figura 6 Curva PCT apresentando a absorção e dessorção da liga $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$. Adaptado de [17].	12
Figura 7 Lado esquerdo: representação de isotermas pressão-composição para uma absorção ideal. Lado direito: gráfico de Van't Hoff correspondente. Adaptado de [13].	13
Figura 8 Isotermas Pressão-Composição à 22 °C para os pós de TiFe + 2 % em peso de Mg, TiFe + 1 % em peso de S e $Ti_{50}Fe_{50}$ preparados por moagem. Adaptada de [20].	16
Figura 9 Primeira hidrogenação do TiFe + x % em peso de Zr, com x = 4, 8. Adaptado de [28].	20
Figura 10 Primeira hidrogenação de TiFe + x % em peso de Zr, com x = 4, 8, 12 e 16, a temperatura ambiente e pressão de H_2 de 4,5 MPa. Adaptado de [29].	21
Figura 11 Curvas PCT à 300 K do pó de TiFe. Em (a), pouca absorção antes da moagem. Em (b), melhora na absorção após a moagem de 36 h e os platôs indicando a formação dos hidretos TiFeH (fase β) e $TiFeH_2$ (fase γ). Adaptado de [30].	24
Figura 12 Forno a arco elétrico, marca Bühler, composto pela câmara do forno e pelo gerador de corrente.	27
Figura 13 Em (a), esquema do prato com um cadinho para a amostra de Zr (1), os cadinhos para fusão das amostras (3) e o cadinho central para o resfriamento rápido (2). Em (b), o cadinho posicionado abaixo do espaço 2 no prato e utilizado no suction casting.	28
Figura 14 Vaso de moagem em inox e esferas de carbetto de tungstênio.	30
Figura 15 Peneiras utilizadas na peneiração do pó da amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$.	31
Figura 16 Difratorômetro utilizado nas análises de raios-X do laboratório Multiusuário.	32
Figura 17 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório Multiusuário.	33
Figura 18 Equipamento PCT do laboratório PROPMEC.	35
Figura 19 Equipamento de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) do laboratório PROPMEC.	36
Figura 20 Simulação elaborada no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para a amostra $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$.	37
Figura 21 Diagrama de fases simulado no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para o sistema ternário TiFeV.	38
Figura 22 Simulação elaborada no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para a amostra TiFe + 4% em peso de Zr.	39
Figura 23 Diagrama de fases simulado no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para a composição TiFe + 4 % em peso de Zr.	39
Figura 24 Difratorograma da amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ após moagem de 6 horas.	41
Figura 25 Difratorograma da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão.	42
Figura 26 Difratorograma da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão.	43

Figura 27 Difratoograma da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com suction casting.	44
Figura 28 Micrografia por MEV da amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ após moagem de 6h. Em (a), heterogeneidade das partículas do pó com aumento de 40x, (b) predomínio das partículas até 150 μm com aumento de 500x e (c) superfície do grão com aumento de 3000x. Em (a) e (b) foi utilizada detecção por elétrons secundários e em (c), detecção por elétrons retroespalhados.	46
Figura 29 Mapeamento realizado na superfície do grão da amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ com caracterização da matriz TiV com partículas de Fe, evidenciadas através dos pontos mais claros na micrografia. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 3000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.	47
Figura 30 Micrografia por MEV da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão utilizando detecção por elétrons secundários (a) com aumento de 500x e (b) de 2000x.	48
Figura 31 Mapeamento realizado na superfície da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão com caracterização das fases Fe_2Ti e TiFe com a presença de V. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 1000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 25 kV.	49
Figura 32 Mapeamento realizado na superfície da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão em uma das regiões pontilhadas de vermelho para caracterização da fase cinza clara brilhante. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.	51
Figura 33 Micrografia por MEV da amostra bruta de fusão de TiFe + 4% em peso de Zr utilizando detecção por elétrons retroespalhados (a) com aumento de 1000x e (b) de 5000x.	52
Figura 34 Mapeamento realizado na superfície da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão para caracterização das fases Fe_2Ti , Fe_2Zr e TiFe. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.	54
Figura 35 Micrografia por MEV da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com suction casting utilizando detecção por elétrons retroespalhados, (a) com aumento de 3000x e (b) de 5000x.	55
Figura 36 Mapeamento realizado na superfície da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com suction casting para caracterização das fases Fe_2Ti e TiFe. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.	56
Figura 37 Teste de cinética de absorção de H_2 para a amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ obtida através de limagem. Condições: 3 ciclos de aquecimento, absorção com temperatura fixa a 100 °C e 30 bar de pressão de H_2	58
Figura 38 Teste de cinética de absorção de H_2 para a amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, obtida através de moagem. (a) Condições: 2 ciclos de aquecimento, absorção a 125°C e 30 bar de pressão de H_2 . (b) Condições: 3 ciclos de aquecimento, absorção a 100°C e 30 bar de pressão de H_2	59
Figura 39 Teste de cinética de absorção de H_2 para a amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H_2	60

Figura 40 Teste de cinética de absorção de H ₂ (a) para a amostra em pó de Ti _{0,5} Fe _{0,1} V _{0,4} heterogênea, conforme produzida na moagem. Condições: 5 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂ ; (b) para a amostra de pó peneirado 1, dimensões menores do que 0,037 mm. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂ e (c) para a amostra de pó peneirado 2, dimensões entre 0,037 e 0,106 mm. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂	62
Figura 41 Teste de cinética de dessorção de H ₂ para a amostra com pó heterogêneo de Ti _{0,5} Fe _{0,1} V _{0,4} . Condição: dessorção a 0 bar de pressão de H ₂	63
Figura 42 Teste de cinética de absorção de H ₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão resfriada naturalmente. Condições: 4 ciclos de aquecimento e 20 bar de pressão de H ₂	64
Figura 43 Teste de cinética de absorção de H ₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão. (a) Condições: 1 ciclo de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂ . (b) Condições: ciclos de aquecimento simultâneo à absorção a 30 bar de pressão de H ₂ . (c) Teste de cinética de dessorção de H ₂ . Condição: dessorção a 0 bar de pressão de H ₂ . (d) Teste de cinética de absorção de H ₂ . Condições: ciclos de aquecimento e absorção a 30 bar de pressão de H ₂	66
Figura 44 Teste de cinética de absorção de H ₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com suction casting. Condições: 4 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂	67
Figura 45 Teste de cinética de absorção de H ₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com suction casting. Condições: 1 ciclo de aquecimento e 30 bar de pressão de H ₂	67
Figura 46 Termograma da amostra TiFe + 4 % em peso de Zr com resfriamento rápido através de suction casting, com taxa de aquecimento de 17 °C por minuto até a temperatura de 650 °C.	69
Figura 47 Diagrama de fases simulado no ThermoCalc utilizando a base de dados do titânio para o sistema binário TiV.	76
Figura 48 Simulação elaborada no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para o sistema binário TiFe.	77
Figura 49 Diagrama de fases simulado no ThermoCalc utilizando a base de dados do ferro para o sistema binário TiFe.	77
Figura 50 Micrografia por MEV da secção transversal da lateral da amostra de Ti _{0,3} Fe _{0,3} V _{0,4} (a) com aumento de 100x e (b) de 300x.	78
Figura 51 Micrografia por MEV da secção transversal lateral da amostra bruta de fusão de TiFe + 4% em peso de Zr (a) com aumento de 150x, e (b) de 500x evidenciando as dendritas formadas.	78
Figura 52 Micrografia por MEV da secção transversal lateral da amostra de TiFe + 4% em peso de Zr resfriada com suction casting (a) com aumento de 1000x e (b) de 2000x evidenciando as dendritas formadas.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores encontrados na literatura para cinética e capacidade de absorção de ligas à base de TiFe.	22
Tabela 2 Massa (em gramas), para a família de ligas $Ti_{0,6-x}Fe_xV_{0,4}$, com x igual a 0,1 e 0,3. Peso total da amostra: 10 g.	26
Tabela 3 Massa (em gramas), para a liga de TiFe + 4 % em peso de Zr. Peso total da amostra: 10g.	26
Tabela 4 Etapas experimentais desenvolvidas com cada amostra do presente trabalho	36
Tabela 5 Cinética e capacidade de absorção das amostras fundidas para este trabalho	68

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, alguns países têm alterado a sua matriz energética motivados por questões ambientais e econômicas. Com as mudanças climáticas potencializadas pelo aquecimento global, as nações buscam constantemente diminuir a utilização de fontes emissoras de gases poluentes e, por consequência, aumentam seus investimentos na pesquisa e implementação de fontes renováveis viáveis economicamente e menos danosas ao meio ambiente. A nível econômico, uma das principais fontes de energia, o petróleo, possui o preço oscilante no mercado internacional, mesmo com o desenvolvimento de técnicas de exploração e descobertas de novas reservas. Assim, países que possuem o fornecimento de petróleo como sua principal fonte energética ou comercial veem sua economia em crise, o que compromete seu desenvolvimento.

Do grupo de países que aceitaram contribuir com as melhorias ambientais, reduzindo suas dependências dos combustíveis fósseis, o Brasil se destaca por possuir uma base energética com percentual elevado de energias renováveis. No cenário brasileiro, 43,2 % da oferta de energia interna tem origem de fontes renováveis, com os maiores percentuais oriundos do etanol e das usinas hidrelétricas. Entretanto, a matriz brasileira possui a desvantagem de não ser diversificada quando comparada com outros países [1].

Dentre as energias renováveis disponíveis, o hidrogênio figura como uma possibilidade por ser considerado uma energia limpa, visto que o produto de sua combustão com o oxigênio é somente vapor de água, sem a emissão de poluentes, e a quantidade de energia produzida é maior do que a energia liberada na combustão de outro combustível, como gasolina ou carvão. Além disso, o hidrogênio possui a vantagem de poder se integrar a outras fontes renováveis de caráter intermitente, como a energia solar ou a energia eólica, fornecendo eletricidade mesmo em período noturno ou em momentos sem vento, formando um sistema sem interrupção de eletricidade [2]. Entretanto, para muitos países a economia do hidrogênio ainda não é expressiva por questões técnicas e econômicas. Em relação às questões técnicas, o hidrogênio puro não é encontrado diretamente na natureza, sendo necessário retirá-lo de outra fonte, e nas questões econômicas, sua produção, transporte e armazenamento são custosos e menos eficientes quando comparados com

outras fontes de energia já estabelecidas, fatores que fazem o hidrogênio ser menos competitivo.

Atualmente o hidrogênio é utilizado no refino de óleos, produção de amônia e metanol, módulos estacionários, combustíveis em espaçonaves, submarinos e veículos terrestres [3,4]. Porém a indústria automobilística visando aumentar a autonomia em quilometragem e a competitividade com os automóveis movidos a outros combustíveis busca: Reduzir o preço do sistema de transmissão e do motor de células; Aumentar a vida útil das unidades geradoras de energia (*power-plants*) e adapta-las a carros e veículos pesados; Implementar a infraestrutura de abastecimento de hidrogênio e aumentar a capacidade de armazenamento dos tanques.

A redução do custo para comprimir ou liquefazer o hidrogênio de forma a implementá-lo de forma massiva não parece ser viável a curto prazo, portanto soluções como o desenvolvimento de depósitos sólidos baseados em hidretos recarregáveis operando a pressões entre 1 e 10 atm e temperaturas de formação/decomposição de 25 °C a 100 °C parecem mais factíveis. Especificamente para os tanques dos veículos terrestres, visando a questão da autonomia, as empresas buscam o desenvolvimento de tanques que armazenem de 5 kg a 7 kg de hidrogênio para uma autonomia de até 800 km. Atualmente, armazena-se de 2,5 kg a 3,5 kg em tanques de pressão com gás extremamente comprimido, porém os hidretos metálicos são os principais candidatos para futuros sistemas armazenadores com tais características almejadas pelas empresas [2,5].

Portanto, o armazenamento de hidrogênio em ligas metálicas sob a forma de hidretos é uma possibilidade promissora, viável e segura quando comparada com métodos como a compressão do hidrogênio gasoso em cilindros de alta pressão ou a liquefação do hidrogênio gasoso armazenado sob temperatura muito baixa [6].

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a capacidade de armazenamento e a cinética dos hidretos metálicos formados em ligas à base de ferro-titânio com diferentes aditivos. Como objetivos específicos, foram propostos:

- Analisar a influência dos processos de fabricação das amostras na ativação da liga, bem como a adição dos elementos químicos vanádio e zircônio e o tipo de resfriamento na microestrutura das amostras.

Para atingir os objetivos, estudos em ligas TiFeV e TiFeZr foram realizados e suas capacidades de absorção foram determinadas. Foram obtidas ligas cuja capacidade de absorção excedeu 2,0 % em peso de hidrogênio o que indica um promissor resultado do presente trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas Armazenadores de Hidrogênio

2.1.1 Hidrogênio gasoso

Na condição ambiente, o hidrogênio é encontrado na forma gasosa, sendo a forma mais frequente de produção, transporte e armazenamento. Na maioria dos casos é armazenado em cilindros pressurizados, gasômetros ou cavidades subterrâneas. Isso porque, na forma gasosa, o hidrogênio possui baixa densidade energética por unidade de volume, portanto requerendo o seu armazenamento em grandes volumes ou altas pressões [7].

i) Cilindro de gás comprimido

A utilização de cilindros sob alta pressão está entre as formas mais comuns de armazenamento de hidrogênio, pois esses conseguem estocar quantidades significativas do gás em volumes menores, quando comparados com a estocagem em gasômetros. A compressão do hidrogênio é geralmente mais econômica e a mais usada para estocagem, porém os custos para a realização dos dois processos (compressão e estocagem) são altos.

Os cilindros em média suportam pressões de até 25 MPa, embora os cilindros confeccionados com materiais compósitos consigam resistir às pressões de até 70 MPa, com densidades volumétricas de aproximadamente 36 Kg/m³ [8]. Comumente, os materiais utilizados são aços inoxidáveis, ligas de cobre ou alumínio, ou chapas finas de aço parcialmente revestidas. Já os fabricados com materiais compósitos, geralmente são de fibras de carbono ou aramida com resina epóxi para unir a fibra ao metal. Uma das grandes preocupações com os cilindros é a permeação do hidrogênio através das paredes, o que fragiliza a estrutura, na maioria das vezes gerando trincas, por consequência ocasionando acidentes. Portanto, o ideal é que os materiais utilizados tenham uma combinação de alta resistência à tensão, baixa densidade e tenacidade à fratura [7].

Essa preocupação com a segurança gerou a fabricação bem-sucedida de cilindros pressurizados utilizados como tanques de armazenamento para automóveis, como o

modelo Mirai da empresa Toyota. O veículo utiliza dois tanques acoplados a uma célula de combustível, como apresentado na Figura 1.



Figura 1 Principais componentes do veículo Mirai, da Toyota, que utiliza hidrogênio líquido em cilindros pressurizados. Adaptado de [9].

ii) Gasômetros e armazenamentos subterrâneo

Gasômetro e armazenamento subterrâneo são outras formas possíveis de estocar grandes quantidades de hidrogênio gasoso, porém ainda pouco usuais no Brasil [10]. No caso do gasômetro, é uma maneira simples de armazenamento estacionário de substâncias gasosas, consistindo em mantê-las em reservatórios, geralmente formados por dois tanques cilíndricos, com funcionamento e estrutura simplificada. Esses sistemas são muito volumosos ocupando grandes áreas. Já o armazenamento subterrâneo depende de fatores locais e geográficos, como cavernas de sal-gema, poços de petróleo e gás natural exaurido, minas abandonadas e lençóis aquíferos. Uma das desvantagens desse armazenamento são as grandes perdas devido ao alto coeficiente de difusibilidade do gás hidrogênio [7]. Além disso, o custo do estoque subterrâneo varia dependendo do tipo de formação geológica. Esse tipo de armazenamento é empregado na cidade de Kiel, na Alemanha, onde existe um depósito subterrâneo de 32.000 m³ de gás a 80-100 atm, com um teor de aproximadamente 60 % de hidrogênio operando desde 1971 [11].

2.1.2 Hidrogênio líquido

O hidrogênio líquido é armazenado em tanques ou garrafas criogênicos, tipo *dewar*¹, a pressão ambiente e temperatura de -253 °C, que corresponde ao ponto de ebulição do H₂. Nestas condições, o hidrogênio líquido possui vantagens como maior densidade energética e segurança do que o hidrogênio gasoso. Entretanto, a liquefação do gás requer grande quantidade de energia, o que aumenta o custo final e reduz a eficiência do processo. Além disso, nesta etapa ocorrem grandes perdas por evaporação, o que torna o ambiente suscetível às explosões e, devido às temperaturas criogênicas, perdas de resistência e ductilidade do aço. Por essas razões, cilindros de ligas à base alumínio são utilizados. As aplicações mais comuns do hidrogênio líquido são na área aeroespacial, como propelente combustível de foguetes, e em pesquisas de energias nucleares limpas e protótipos de motor de combustão interna.

2.1.3 Hidrogênio sólido

Hidretos metálicos

Hidretos são compostos formados por hidrogênio e outro elemento químico e podem ser classificados em hidretos iônicos, covalentes ou metálicos, de acordo com o tipo de ligação química formada. Os hidretos iônicos são formados pela ligação do hidrogênio com metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, enquanto os hidretos covalentes pela ligação com elementos não metálicos. Já os hidretos metálicos são formados pela ligação do hidrogênio com um metal de transição, incluindo lantanídeos e actinídeos.

A maioria dos hidretos metálicos não é estequiométrico, fazendo com que a razão entre o número de átomos de hidrogênio e o de átomos de metal (H/M) frequentemente não seja um número inteiro. Ou seja, no interior do material não existe um átomo de hidrogênio para cada átomo de metal, isso porque mesmo o hidrogênio tendo elevada mobilidade devido ao seu raio atômico pequeno e a abundante disponibilidade de sítios intersticiais, nem todos os sítios podem ser ocupados pelos átomos por fatores como a interação

¹Recipientes criogênicos desenvolvidos por James Dewar (Físico-químico escocês) em 1905. Baseado no princípio de isolamento térmico, os tanques são projetados com uma camada de vácuo para evitar transferência de calor por radiação, convecção ou condução do hidrogênio líquido com o exterior.

repulsiva devido à transferência de carga entre o hidrogênio e o metal de transição e a limitação geométrica, de forma que somente os sítios existentes maiores do que 0,40 Å podem ser ocupados pelo hidrogênio [8].

O processo de formação de hidretos elementares ocorre em pressão igual ou inferior a atmosférica e por quimissorção dissociativa do H₂ na superfície do metal seguido da absorção, na forma apresentada na reação 1



Nessa reação o valor de x geralmente é inferior a 3.

Os átomos de hidrogênio nos hidretos metálicos ocupam os sítios intersticiais octaédricos e/ou tetraédricos da rede cristalina dos metais e se difundem através de defeitos da rede, tais como contorno de grãos e vacâncias. A Figura 2 ilustra as diversas possibilidades de alocação randômica do hidrogênio na rede.

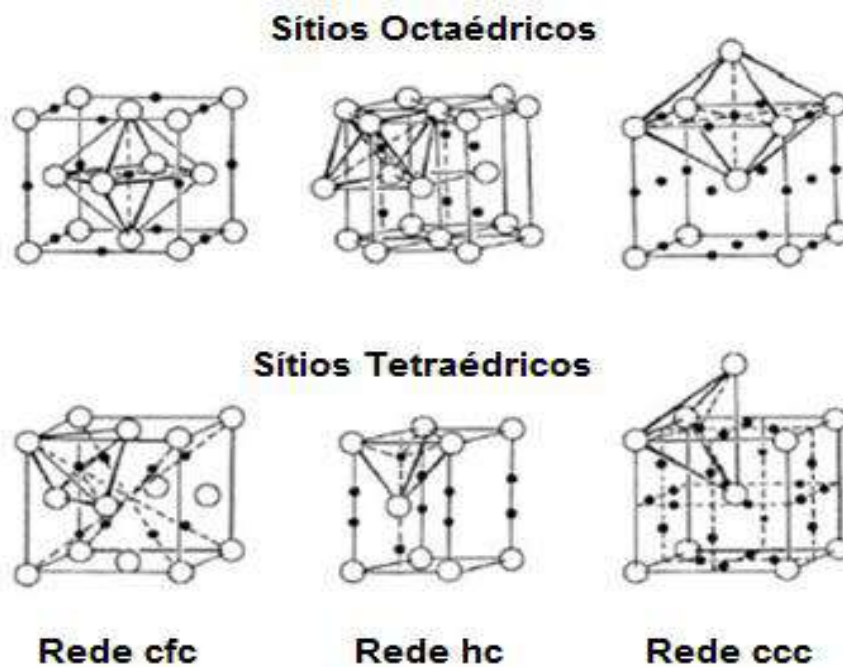


Figura 2 Sítios intersticiais que o átomo de hidrogênio (●) pode ocupar nas estruturas cúbica de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc). Adaptado de [12].

Os hidretos de compostos intermetálicos, sistemas do tipo AB_xH_n, se destacam devido à possibilidade de manipulação de suas propriedades através da combinação dos elementos

A e B. Normalmente o elemento A é um elemento terra-rara ou metal alcalino terroso, com alta afinidade pelo hidrogênio, tendendo a formar hidretos estáveis, enquanto B é geralmente um metal de transição, que forma hidreto instáveis (elementos como: Ni, V, Cr, Mn e Fe) [7].

2.2 Cinética de formação dos hidretos

A cinética de formação depende de fatores como o tipo de metal ou liga a ser hidrogenada, pressão, temperatura, estrutura cristalina, pureza do gás e pode ser subdividida nas seguintes etapas como ilustrado na Figura 3:

Primeira etapa – Adsorção física das moléculas de hidrogênio.

Segunda etapa – Dissociação das moléculas de hidrogênio e adsorção química.

Terceira etapa – Penetração dos átomos de hidrogênio na superfície do metal.

Quarta etapa – Difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da rede do metal.

Quinta etapa – Formação de hidreto.

Inicialmente, as moléculas de hidrogênio estão longe da superfície do metal e separadas por uma energia dissociativa igual a 435,9 kJ/mol (Figura 3(a)). Ao se aproximarem da superfície, as moléculas interagem com esta de forma atrativa e influenciadas pela força de Van der Waals. É necessária uma energia de 10 kJ/mol para uma molécula de raio 0,2 nm aderir à superfície sem realizar ligação química, o que caracteriza a adsorção física, semelhante a Figura 3(b). Quando o hidrogênio vence a barreira de ativação cuja intensidade depende dos elementos formadores da superfície do metal, ocorre o compartilhamento de elétrons entre metal e hidrogênio, o que caracteriza a adsorção química, como na Figura 3(c). Nesse momento, os átomos possuem elevada mobilidade na superfície e ocorre a dissociação das moléculas de hidrogênio para a subcamada da superfície do metal, Figura 3(d), formando uma solução sólida chamada de fase α , Figura 3(e). Nessa etapa existe uma pequena proporção de hidrogênio exotermicamente dissolvida no metal ($H/M < 0,1$). Conforme a concentração de fase α aumenta devido à difusão e a solubilização dos átomos de hidrogênio no interior do metal através dos sítios intersticiais, inicia-se a nucleação da fase β , com mudanças na estrutura cristalina e expansão do volume como apresentado na Figura 3(f). Nessa fase, a concentração de hidrogênio cresce, de forma que a razão H/M se aproxima de 1 [13].

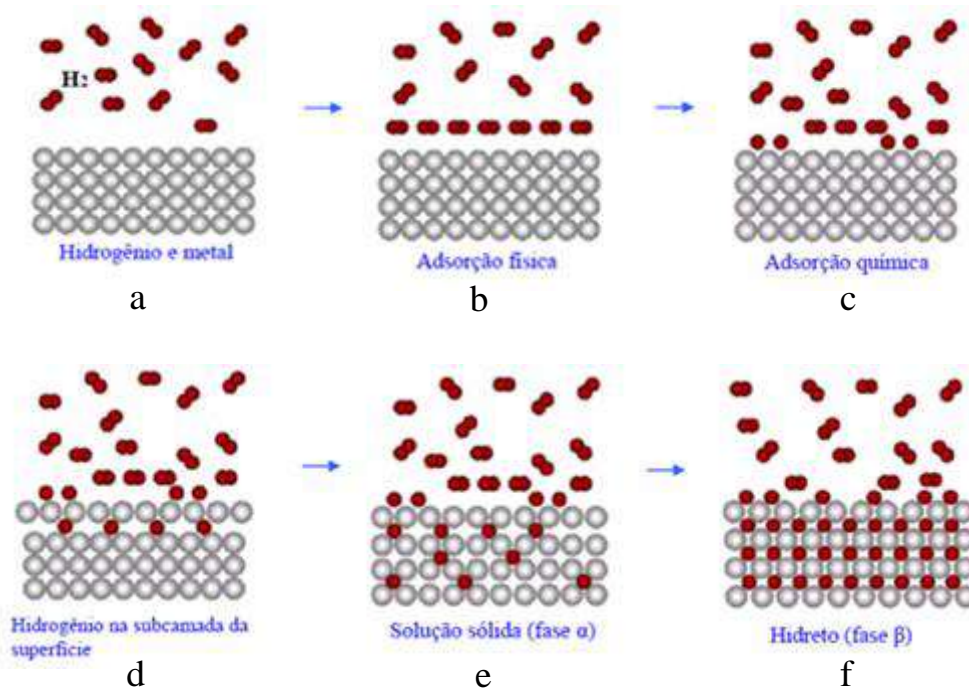


Figura 3 Processo de formação do hidreto em uma rede cristalina. As esferas vermelhas representam o hidrogênio e as esferas cinzas, a rede cristalina. Adaptado de [14].

2.2.1 Aspectos termodinâmicos

Os aspectos termodinâmicos da formação dos hidretos podem ser estudados através de curvas isotermas de pressão-concentração de hidrogênio (curvas PCT), que estabelecem uma relação entre concentração de hidrogênio, pressão e temperatura para o sistema metal-hidrogênio.

Em um material com comportamento ideal, para uma temperatura e pressão de hidrogênio específica, tem-se o equilíbrio para uma concentração de hidrogênio no metal. Ao analisar esses pontos de equilíbrio, verificou-se que a pressão de equilíbrio para a formação da fase hidreto em um material é dependente da temperatura e da concentração de hidrogênio no metal. A Figura 4 mostra uma curva PCT para o comportamento ideal do material.

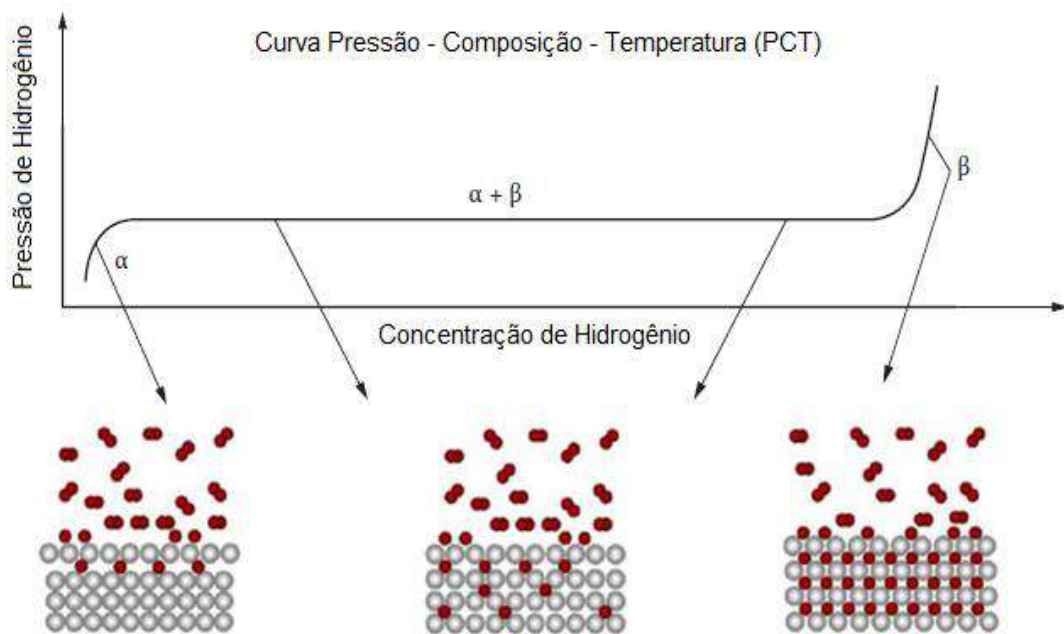


Figura 4 Curva PCT para um material com comportamento ideal na formação de um hidreto. Adaptado de [15].

A curva pode ser dividida em três partes e interpretada da seguinte forma:

O início da curva de absorção ($x \leq \alpha$) representa o processo de dissolução do hidrogênio no metal ou liga na forma de solução sólida (formação da fase α), com a razão hidrogênio-metal (H/M) menor do que 0,1, indicando a baixa concentração de hidrogênio. Nesta fase, a estrutura cristalográfica do metal puro é conservada e a relação entre a pressão de equilíbrio e a concentração de hidrogênio (H/M) pode ser expressa pela lei de Sievert [14]:

$$P = k \left[\left(\frac{H}{M} \right)_{\alpha} \right]^2 \quad (2)$$

Com o aumento da concentração de hidrogênio no material ($H/M > 0,1$), aumentam as interações entre os átomos de hidrogênio, a solução sólida se torna saturada (região bifásica), os átomos de hidrogênio passam a ocupar os interstícios de forma ordenada originando uma sub-rede de hidrogênio no interior do material e provocam uma transformação da fase α em fase hidreto, chamada de fase β . Durante a transformação, a pressão não varia gerando um platô de equilíbrio e as fases α e β coexistem. A largura desse platô indica a quantidade de hidrogênio armazenado que pode ser revertido com uma pequena variação de pressão. A região bifásica termina em um ponto crítico onde

acima deste a transição de fase α para fase β ocorre de forma contínua, sendo esta transição de fase α - β a responsável pela grande quantidade de hidrogênio absorvido pelo hidreto a pressão praticamente constante. Nesta nova fase, muitos hidretos metálicos binários têm a sua estrutura cristalina modificada quando comparada com a do metal puro devido à distorção na rede provocada pela acomodação dos átomos de hidrogênio da fase β .

Ao finalizar a transformação da fase β , é necessário um grande aumento de pressão para que ocorra a saturação da fase β , o que por consequência, aumenta a formação de hidreto. Alguns sistemas apresentam isotermas com dois ou mais platôs correspondente à formação de outros hidretos ou compostos intermetálicos, como apresentado na Figura 5.

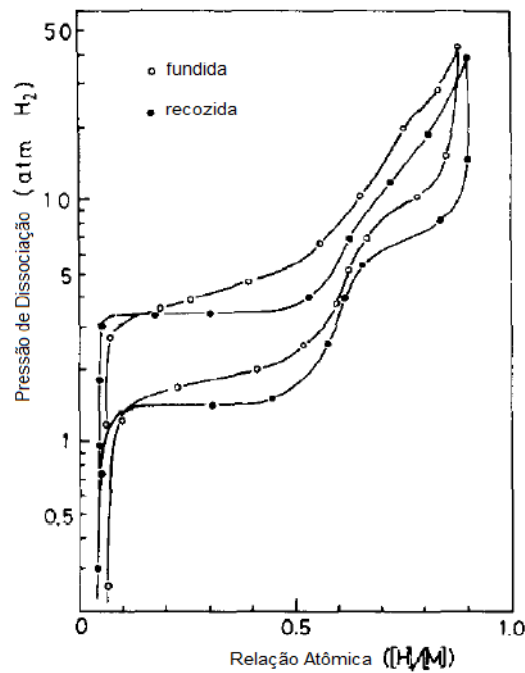


Figura 5 Curva PCT para um sistema $\text{Ti}_{0,96}\text{Zr}_{0,04}\text{Fe}_{0,945}\text{Nb}_{0,04}\text{-H}$ com a formação de dois platôs, indicando a formação de mais de um hidreto. Adaptado de [16].

Muitos hidretos metálicos não apresentam isotermas com a formação de platôs perfeitos ou as isotermas não coincidem no processo de formação e dissociação dos hidretos, apresentando o fenômeno de histerese. Nos casos em que o platô possui uma inclinação, esta é gerada pela presença de defeitos na rede criados durante o processamento da liga. A Figura 6 apresenta exemplos de isotermas com a formação do fenômeno de histerese durante a absorção e dessorção de hidrogênio.

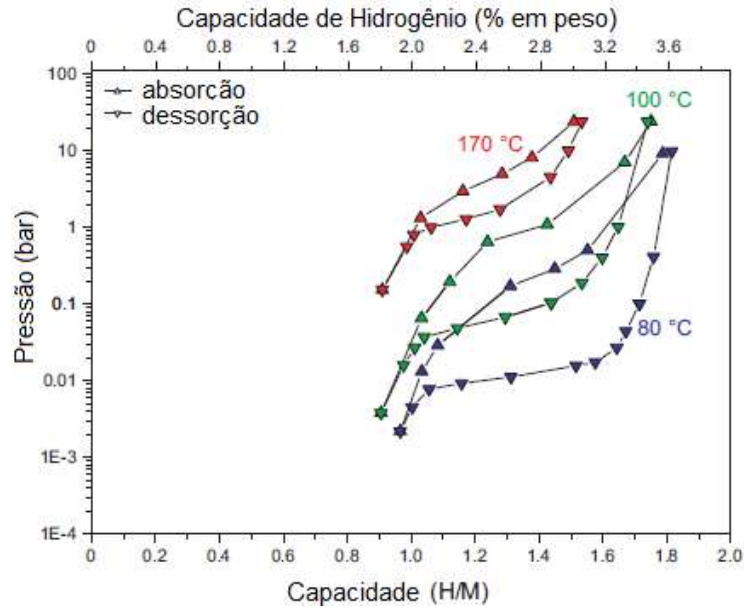


Figura 6 Curva PCT apresentando a absorção e dessorção da liga $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$. Adaptado de [17].

A pressão de equilíbrio P_{eq} , pressão que corresponde ao platô, varia em função da temperatura, como mostra a Figura 7, e depende das variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). A variação de entalpia caracteriza a estabilidade da ligação do hidrogênio no metal e a variação de entropia corresponde à passagem do gás hidrogênio molecular em átomos de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do sólido e relaciona-se com o calor liberado na absorção do hidrogênio. A equação de Van't Hoff é a responsável pela relação entre as grandezas [14]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J/K.mol}$), T é a temperatura do sistema, P_{eq} é a pressão de equilíbrio referente ao platô, P_0 é a pressão padrão (101325 Pa).

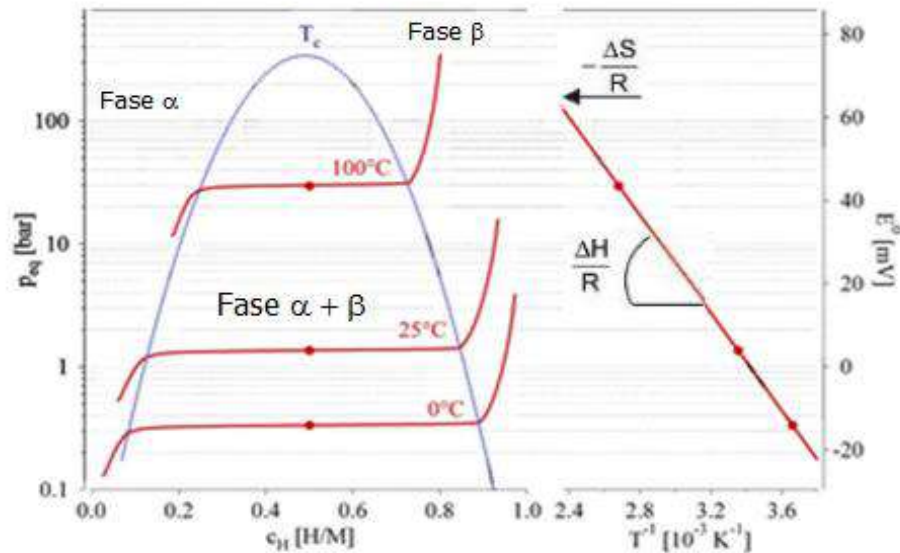


Figura 7 Lado esquerdo: representação de isothermas pressão-composição para uma absorção ideal. Lado direito: gráfico de Van't Hoff correspondente. Adaptado de [13].

Com os valores da pressão de equilíbrio e a temperatura de cada isoterma, é possível construir um gráfico $\ln P_{eq}$ versus $1/T$ e ao compará-lo com a equação de Van't Hoff, é possível obter o valor de ΔH através do coeficiente angular e o valor de ΔS pelo coeficiente linear da reta gerada. Essas curvas permitem comparar os diferentes graus de estabilidade dos hidretos através de uma simples observação do grau de inclinação da curva construída. Quanto maior a inclinação, maior a estabilidade do hidreto.

Massicot *et al.* [17] analisaram as propriedades de hidrogenação de amostras de TiFeV fundidas e recozidas. Em sete amostras, foram medidas diferentes temperaturas e calculadas as suas curvas isothermas de pressão *versus* composição. Com esses dados, a possibilidade de se calcular a entalpia de formação e dissociação do hidreto através da equação de Van't Hoff foi explicitada através da dedução das relações lineares entre as entalpias de formação e decomposição dos hidretos.

2.3 Ligas à base de titânio

Os hidretos metálicos mais comuns encontrados em ligas utilizadas em sistemas armazenadores de hidrogênio são à base de LaNi₅, magnésio e titânio. Os primeiros possuem rápida absorção e reversibilidade, baixa pressão de equilíbrio a temperatura ambiente e boa estabilidade, mas com baixa densidade mássica de energia (menor que

2 %). Os à base de Mg, apresentam os melhores resultados para estocagem, até 7,6 % em peso para o MgH_2 , mas apresentam uma cinética lenta e os processos de absorção e dessorção ocorrem apenas em altas temperaturas (~ 300 °C). Já os hidretos à base de Ti podem absorver e dessorver a baixas temperaturas, pressão moderada, mas assim como o $LaNi_5$, também possuem baixa densidade mássica. O titânio puro é um metal bastante reativo com o hidrogênio e dependendo das condições de temperatura e pressão, pode formar hidretos muito estáveis, o que dificulta a cinética de absorção e dessorção. Em oposição, a adição de ferro, favorece a formação de hidretos instáveis, o que possibilita a sua dessorção.

Alguns dos primeiros trabalhos da literatura [18,19] pontuam algumas características das ligas ferro-titânio e comentam sobre a dificuldade de hidrogenação, visto que uma camada de óxido se forma na superfície da liga dificultando a adsorção e absorção de hidrogênio no metal.

Matsumoto *et al.* [18] analisaram as propriedades de hidrogenação de ligas como $TiFe_{0,9}Nb_{0,1}$ e Ti_2Fe , que continham fase TiFe e fase β -Ti, duas fases altamente reativas com o hidrogênio. No estágio primário, as ligas ferro-titânio reagem lentamente com o hidrogênio, mesmo sob altas pressões de hidrogênio e temperatura ambiente. Como resultado do referido trabalho, os autores sugerem como possibilidades de ativação o aquecimento a altas temperaturas sob atmosfera de hidrogênio ou a modificação por um terceiro elemento, diminuindo a necessidade de tratamentos antes da hidrogenação.

Schober e Westake [19] caracterizaram a ativação típica através de um aquecimento até atingir uma temperatura de 400 °C, sob pressão de hidrogênio de 2 MPa por um período de 1 hora. Isso porque, durante o aquecimento, pequenas quantidades de oxigênio do gás H_2 reagem com o composto da superfície gerando óxidos segregados mais eletronegativos e aglomerados metálicos. No caso do TiFe, se formam óxidos de Ti e aglomerados de Fe metálico. Essas regiões de segregados e aglomerados deveriam favorecer a passagem do hidrogênio para o interior do material. Porém, os autores não comprovaram tal fato.

Alguns estudos apresentam a caracterização e análise de ligas com três elementos para melhorar o desempenho na hidrogenação, tais como: Magnésio (Mg) [20], Enxofre (S)

[20], Alumínio (Al) [21], Vanádio (V) [22-25], Cromo (Cr) [26], Zr_7Ni_{10} e Níquel (Ni) [27, 28], Zircônio (Zr) [29,30].

Para o presente trabalho, foram escolhidos os elementos vanádio e zircônio, visto que estes aumentam o potencial de armazenamento e cinético em ligas TiFe. Estas, por sua vez, foram escolhidas nesta dissertação por apresentarem, além das características citadas anteriormente, boa ciclabilidade e baixo custo quando comparadas às ligas de $LaNi_5$ e Mg.

2.4 Capacidade e cinética de absorção de ligas TiFe

Neste tópico são apresentados alguns exemplos encontrados na literatura da capacidade e cinética de absorção de algumas ligas, bem como alguns procedimentos para ativação e alguns elementos químicos que podem ser adicionados às ligas com o objetivo de melhorar o desempenho das mesmas.

Zadorozhnyy *et al.* [20] investigaram a microestrutura e o comportamento cinético com aquecimento de ligas à base de TiFe dopadas com Mg e S. Os pós dos elementos foram processados por moagem durante 120 minutos, sob atmosfera de argônio e 840 RPM, sendo geradas ligas TiFe com 2 %, 4 % e 6 % at. de Mg e TiFe com 0,08 % e 1 % at. de S. Com a técnica de difração de raio-X, as fases secundárias precipitadas nas ligas com 4 % e 6 % de Mg foram identificadas e os parâmetros de rede dos compostos determinados. Para os testes de absorção e dessorção, as amostras com concentração de 2 % de Mg e com 1 % de S foram selecionadas. A amostra $(TiFe)_{98}Mg_2$ foi aquecida até 300 °C sob pressão de 1 MPa de hidrogênio por 30 minutos. Tal procedimento de ativação garantiu uma hidrogenação completa. A amostra $(TiFe)_{99}S_1$ foi aquecida até 100 °C por 20 minutos, tendo um processo de ativação foi mais fácil do que outras amostras à base de TiFe e que garantiu uma hidrogenação completa [20].

A facilidade de ativação na liga com enxofre está relacionada com a formação de um filme fino da fase Ti_2S no contorno de grão. A influência do Mg está relacionada com a sua afinidade com o oxigênio em comparação com o titânio, impedindo a oxidação dos componentes da liga. Os autores observaram através de isotermas a 22 °C a transição de fase da solução de hidrogênio para a fase de monohidreto de $TiFe(M)H$ e o efeito da

dopagem com Mg e S sobre a localização dos platôs e histerese de pressão. A capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio permaneceu inalterada e próxima de 0,6-0,7 % em massa para os sistemas testados como apresentado na Figura 8 [20].

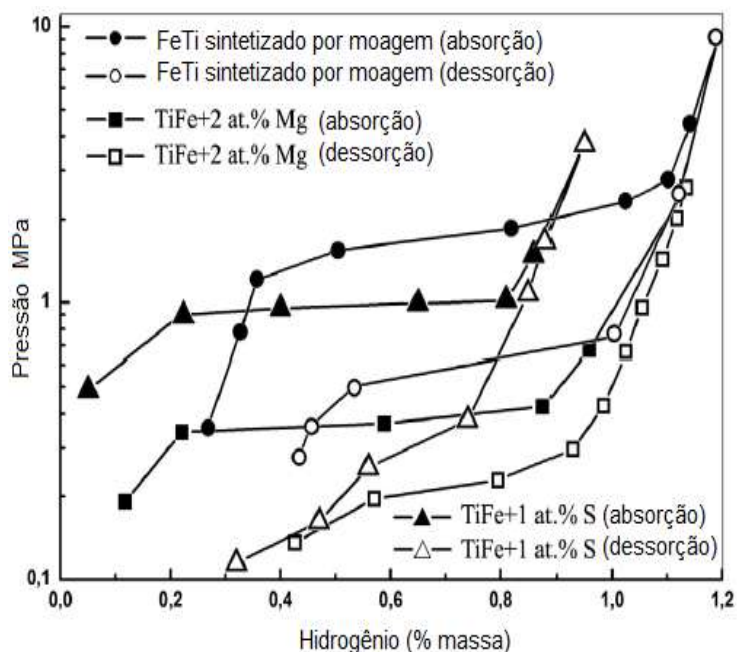


Figura 8 Isothermas Pressão-Composição à 22 °C para os pós de TiFe + 2 % em peso de Mg, TiFe + 1 % em peso de S e $Ti_{50}Fe_{50}$ preparados por moagem. Adaptada de [20].

Dewa et al. [21] analisaram a melhoria na hidrogenação provocada pela adição de alumínio em ligas TiFe. A liga $Ti_{10}Fe_{10}Al$ foi sintetizada a partir do pó dos elementos através de moagem, por um período de 30 horas e à temperatura ambiente. Uma solução de tolueno (C_7H_8) foi utilizada como solvente e vertida junto ao conjunto de pó e bolas para evitar que o pó oxidasse e queimasse. O tolueno também atuou como meio de resfriamento durante a moagem para evitar superaquecimento. Após esta etapa, a amostra foi recozida por 2 horas a 450 °C para remover o tolueno e recristalizar o pó. Através da análise de difração de raio-X a fase TiFe foi identificada como predominante. Em relação à microestrutura, comparando a amostra recozida com a amostra hidrogenada, a segunda possui pouca aglomeração e nas bordas um aspecto mais brilhante devido ao hidrogênio intersticial na rede cristalina. No processo de hidretação, a amostra de $Ti_{10}Fe_{10}Al$ forma o hidreto TiFeH, absorvendo aproximadamente 2,5 % em peso de hidrogênio, sendo a amostra com maior rendimento quando comparada com as amostras de $Mg_2Ti_5Fe_6$, TiFe₂ e TiFe. O resultado da melhora pôde ser atribuído ao desempenho do alumínio ao

favorecer a interação do hidrogênio com a superfície, aumentando a capacidade de absorção.

Massicot et al. [17] analisaram as composições de ligas TiFeV e suas propriedades de hidrogenação com o intuito de escolher a melhor composição para as condições de trabalho. Para isso, foi determinado o diagrama de fase ternário do sistema TiFeV nas temperaturas de 1000 °C e 1200 °C com o objetivo de estudar a influência do aumento da temperatura de recozimento sobre a quantidade de ferro que pode ser introduzido na composição sem ocorrer a precipitação de uma segunda fase. Com auxílio dos diagramas, algumas propriedades de hidrogenação foram estudadas, tais como capacidade de reversibilidade e pressão de equilíbrio de diversas composições, e novos dados foram gerados para construir um diagrama ternário TiFeV mais completo.

Nomura e Akiba [22] testaram 26 composições variando as porções dos elementos Ti (33-47 % mol), V (42-67 % mol) e Fe (0-14 % mol) para encontrar a composição mais adequada para absorção de hidrogênio. As ligas foram fundidas, moídas e mantidas sob vácuo a temperatura de 773 K por 1 hora. Para ligas contendo algum percentual de ferro a ativação foi facilitada. A melhor composição de liga encontrada foi $Ti_{43,5}V_{49}Fe_{7,5}$, sendo capaz de absorver até 3,90 % em peso de hidrogênio em altas temperaturas (773 K), com a razão $H/M = 1,90$. Para esta liga, a capacidade de reversibilidade foi estimada em 2,4 % em peso, com o hidrogênio absorvido a 253 K e desorvido a 573 K, a pressão de hidrogênio de 1 atm. Para as demais composições de ligas TiFeV a capacidade variou de 1,3 % a 2,4 % de absorção. Foram testados como terceiro elemento Co, Ni, Cr, Pd e Fe, sendo o ferro o elemento que apresentou melhor resultado.

Guéguen e Latroche [23] estudaram as propriedades de hidrogenação das ligas $TiFe_{0,9}V_x$ e $TiFe_{0,8}Mn_{0,1}V_x$ com valores de x igual a 0; 0,05 e 0,1. As amostras foram fundidas sob atmosfera de argônio e, após a fusão, envolvidas em folha de tântalo e recozidas em tubos de sílica a 1000 °C por uma semana para redistribuição dos elementos de liga por toda a matriz. As ativações foram realizadas a 25 °C sob pressão de hidrogênio de 2,5 MPa e a desidrogenação foi realizada sob vácuo primário a 25 °C por 2 horas. A presença de precipitados de Ti e Ti_2Fe na matriz TiFe pode ter tido relevância na absorção de hidrogênio, visto que essas fases criam defeitos facilitando a difusão do hidrogênio através do volume e favorecendo uma nova superfície reativa. Foi observado que após 5

ciclos de ativação, 90 % da capacidade de absorção foi alcançada após 72s, 59s e 55s para as amostras de $\text{TiFe}_{0,9}$, $\text{TiFe}_{0,9}\text{V}_{0,05}$ e $\text{TiFe}_{0,9}\text{V}_{0,1}$, respectivamente. A adição de vanádio melhorou a cinética de absorção de hidrogênio. A capacidade de absorção das ligas foram 1,62 %, 1,88 % e 1,96 %, com reversibilidade de 1,56 %, 1,60 % e 1,74 %, respectivamente. Como a afinidade do vanádio pelo hidrogênio é maior que a do ferro, a substituição parcial do ferro pelo vanádio resultou em um aumento na capacidade de absorção. Todas as curvas PCT apresentaram dois platôs de equilíbrio e as pressões de equilíbrio diminuíram com o aumento da quantidade de V. O vanádio tende a substituir o Fe, o que resulta em uma diminuição das pressões de platô e na histerese.

Para as ligas com manganês, $\text{TiFeMn}_{0,1}$, $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{V}_{0,05}$ e $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{V}_{0,1}$, não foram identificadas diferenças significativas na cinética de absorção com 90 % da capacidade sendo alcançada em menos de 1 minuto. A capacidade de absorção aumentou ligeiramente com o aumento do teor de vanádio. Porém, o aumento não foi tão significativo quanto o observado para as amostras $\text{TiFe}_{0,9}\text{V}_x$. De acordo com os autores, este fator pode estar relacionado com a substituição do Mn e V no lugar do Fe e pela afinidade do Mn com o hidrogênio não ser tão forte quanto à afinidade do V [23].

Kumar *et al.* [24] estudaram a cinética da liga TiFe com e sem a adição de vanádio, na temperatura de 327 K e pressão de hidrogênio de 0,2 MPa. Ambas as ligas alcançaram aproximadamente 90 % da sua capacidade de armazenamento com menos de 10 minutos. Entretanto, a liga TiFe + 3,1 % em massa de vanádio alcançou 90 % da capacidade de absorção entre 5 e 6 minutos, tendo uma cinética consideravelmente mais rápida do que o TiFe intermetálico. A diferença de quantidade máxima absorvida pelas amostras não variou muito, aproximadamente 1,2 % em peso de hidrogênio para a liga com V e 1,1 % em peso para a liga de TiFe pura. Logo, a adição de vanádio na liga TiFe aumentou significativamente a cinética de absorção de hidrogênio, porém não alterou significativamente a capacidade total de armazenamento.

Basak *et al.* [25] investigaram as propriedades de absorção das ligas $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{V}$ com x assumindo os valores 0,0; 0,1; 0,15; 0,2 e 0,4, e adição de cromo ao sistema TiFeV. As ligas foram fundidas sob atmosfera de argônio em forno de fusão a arco. Com o aumento do teor de Fe até $x = 0,15$ foi observado o aumento na capacidade de armazenamento de hidrogênio. O valor máximo obtido foi de 3,7 % em peso de hidrogênio para a amostra

Ti_{0,85}Fe_{0,15}V. Para maiores valores, a capacidade diminui drasticamente. Neste mesmo trabalho, as composições Ti_{0,85}Fe_{0,15}V e Ti_{0,8}Fe_{0,2}V foram modificadas pela substituição do vanádio pelo cromo, afim de verificar o efeito do Cr no desempenho de ativação. A liga Ti_{0,8}Fe_{0,2}V_{0,4}Cr_{0,6} absorveu 1,51 % em peso de hidrogênio sem qualquer tratamento térmico durante o procedimento de ativação. Os autores relatam que a substituição do cromo aumenta a pressão de platô e que esse tem um efeito favorável em relação à ativação, embora a capacidade de armazenamento seja reduzida.

Jain *et al* [26] buscaram melhorar a hidrogenação de uma liga ferro-titânio adicionando pequenas frações de um composto de Zr₇Ni₁₀ e usando fusão simples e co-fusão. No estudo foi verificado que a absorção de hidrogênio não depende tanto do processo de síntese e que a amostra obteve uma melhora na capacidade de absorção com a adição de percentuais de Zr₇Ni₁₀. Para ligas TiFe + x % em peso de Zr₇Ni₁₀ com x assumindo os valores 0, 2 e 4, a capacidade máxima de 1,36 % em peso de hidrogênio foi atingida para x igual a 4 depois de 16 horas de teste a temperatura ambiente e sob pressão de hidrogênio de 4,5 MPa. Na metodologia empregada não ocorreu tempo de incubação e as amostras foram submetidas a um único tratamento térmico.

No mesmo ano, Jain *et al* [27] realizaram um estudo com o objetivo de compreender as melhorias nas propriedades de hidrogenação da liga de TiFe. No trabalho foram estudadas três diferentes combinações (Zr, Ni e Zr₇Ni₁₀), todos eles em 4 % em peso da liga. Os resultados mostraram que o Zr tem influência positiva sobre a capacidade de absorção de hidrogênio e cinética na liga de TiFe, enquanto que o Ni tem efeito negativo sobre essas propriedades, pois em alta concentração promove a formação de fase não formadora de hidreto. Neste trabalho foram obtidos os seguintes percentuais de absorção com a adição dos respectivos elementos Zr, Ni e Zr₇Ni₁₀: 1,6 %; 0,4 % e 1,34 %, respectivamente. A melhora na absorção com a adição de Zr₇Ni₁₀ em relação ao trabalho anterior [26] foi atribuída a temperatura mais alta da amostra.

Patel *et. al.* [28] trabalharam com ligas TiFe com adição de 4 e 8 % em peso de Zr e observaram uma melhora na capacidade de absorção do hidrogênio para as ligas com maior quantidade de Zr. As ligas foram fundidas e recozidas a 1173 K por 24 h sob atmosfera de argônio. Antes da hidrogenação, todas as amostras foram esmagadas dentro da *Glove Box* e moídas a mão com um almofariz e um pilão de aço, sob uma atmosfera

de argônio. Eles reportaram que o recozimento não foi benéfico para as ligas, pois reduziu a capacidade de absorção de hidrogênio, o que possivelmente pode ter modificado a composição química das fases secundárias, apresentando uma maior proporção de Zr. Neste mesmo trabalho foi observado que as ligas com maiores proporções de Zr obtiveram uma cinética melhor e independente do processo de fabricação. Para a liga fundida foi alcançado a capacidade máxima em cerca de 2 h, enquanto que a recozida em aproximadamente 6 h. Na Figura 9 é apresentado o resultado para a primeira absorção obtida com as ligas estudadas.

Gosselin *et al.* [29] analisaram a influência de diferentes percentuais de Zr em ligas fundidas de TiFe + x % em peso de Zr (x = 4, 8, 12 e 16). Os resultados obtidos mostraram que quanto maior o percentual de Zr, maior a capacidade de absorção. Para os maiores valores de x as ligas absorveram entre 1,5 % e 1,9 % em peso de hidrogênio. Entretanto, para x igual a 8 e 16 existiu um tempo de incubação que variou de 1 hora para x = 12 e 11 h para x = 16 (Figura 10). Em relação à microestrutura, a matriz da liga é formada por TiFe, com uma fase secundária rica em zircônio e precipitados de titânio. As fases secundárias são importantes, pois atuam como ponte entre o hidrogênio e a fase TiFe.

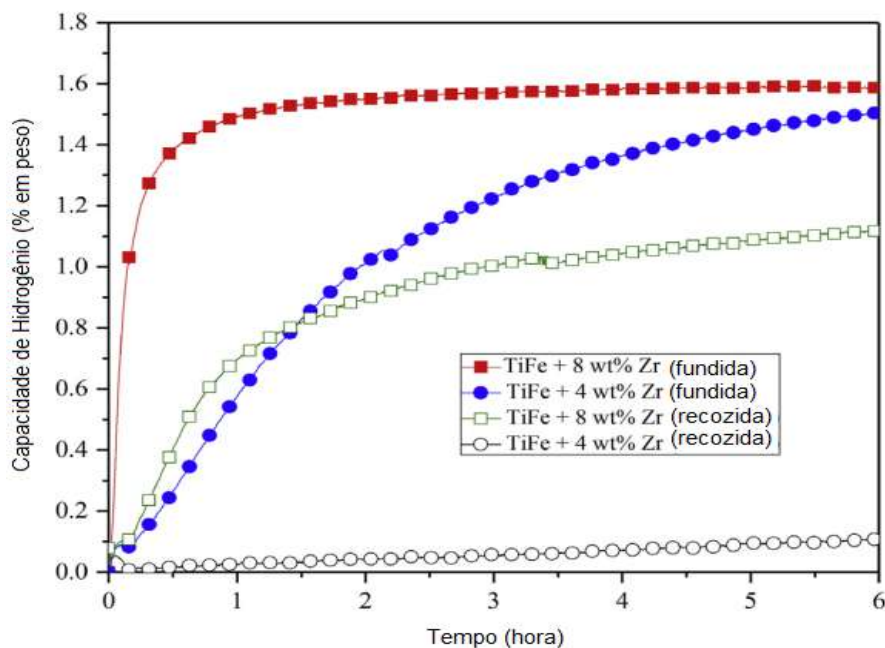


Figura 9 Primeira hidrogenação do TiFe + x % em peso de Zr, com x = 4, 8. Adaptado de [28].

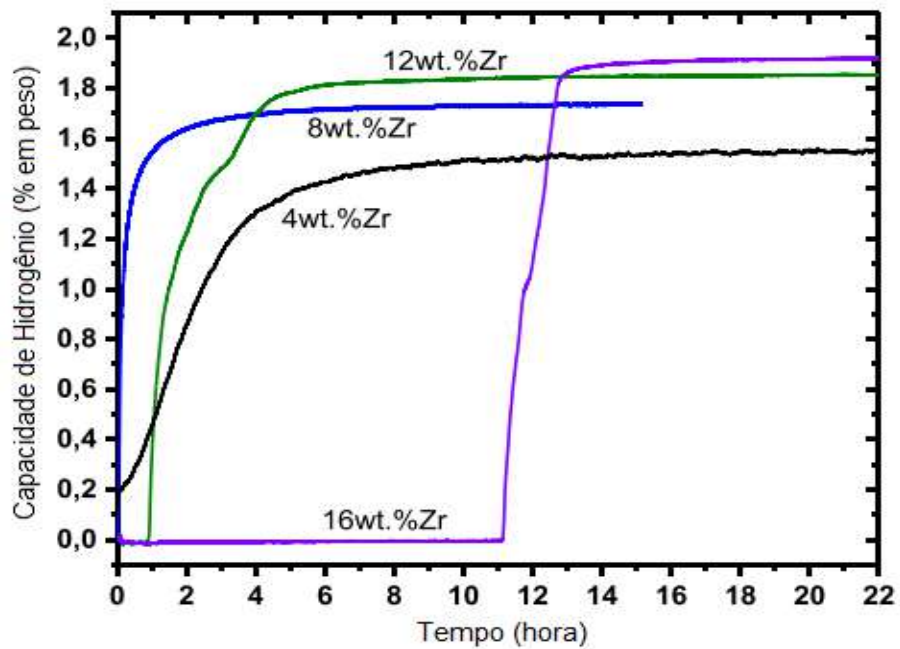


Figura 10 Primeira hidrogenação de TiFe + x % em peso de Zr, com x = 4, 8, 12 e 16, a temperatura ambiente e pressão de H₂ de 4,5 MPa. Adaptado de [29].

A tabela 1 apresenta um resumo de alguns resultados encontrados na literatura para a capacidade de absorção e dessorção de algumas ligas.

Tabela 1 Valores encontrados na literatura para cinética e capacidade de absorção de ligas à base de TiFe.

Amostras	Capacidade de H ₂ (em peso)	Tempo	Processos	Referência
Ti ₁₀ Fe ₁₀ Al	2,5% abs	-	pó moído	[21]
Ti _{43,5} V ₄₉ Fe _{7,5} (melhor composição encontrada)	3,9% abs, 2,4% dess	15 a 20 minutos	pó moído	[22]
TiFeV (com diferentes % atômicos)	1,3% a 2,4% abs	15 a 20 minutos	pó moído	[22]
TiFe _{0,9} , TiFe _{0,9} V _{0,05} e TiFe _{0,9} V _{0,1}	1,62% a 1,96%	5 minutos	amostra sólida	[23]
TiFeMn _{0,1} , TiFe _{0,9} Mn _{0,1} V _{0,05} e TiFe _{0,9} Mn _{0,1} V _{0,1}	1,68% a 1,76%	5 minutos	amostra sólida	[23]
TiFe + 3% m. V	1,2%	20 minutos	amostra sólida	[24]
Ti _{0,9} VFe _{0,1} , Ti _{0,85} VFe _{0,15} , Ti _{0,8} VFe _{0,2} , Ti _{0,6} VFe _{0,4}	3,53% 3,7% 2,42% 2,01%	1 hora	amostra sólida	[25]
Ti _{0,85} V _{0,4} Fe _{0,15} Cr _{0,6} Ti _{0,8} V _{0,4} Fe _{0,2} Cr _{0,6}	2,01% 1,51%	1 hora	amostra sólida	[25]
TiFe + x%p. Zr ₇ Ni ₁₀ (x=0,2,4)	1,36%	16 horas	amostra sólida	[26]
TiFe + Zr, Ni, Zr ₇ Ni ₁₀	0,4% a 1,6%	16 horas	amostra sólida	[27]
TiFe + x%p. Zr (x=4,8)	1% a 1,5%	6 horas	amostra sólida	[28]
TiFe + x%p.Zr (x = 4, 8, 12 e 16)	1,5% a 1,9%	16 horas	amostra sólida	[29]

Legenda: “abs” se refere ao valor absorvido, “dess” se refere ao valor dessorvido, “-” indica que a informação não foi encontrada.

Dentre os procedimentos realizados em ligas para ativação ou melhoria no desempenho, destacam-se o recozimento, torção sob alta pressão (do inglês *high-pressure torsion* (HPT)), *groove rolling* (GR) e a moagem mecânica.

H. Emami *et al.* [30] analisaram a ativação do TiFe através da técnica de moagem e a influência da microestrutura na ativação. O TiFe tornou-se ativado depois da moagem e não desativou quando exposto ao ar. A capacidade de armazenamento de hidrogênio alcançou valores entre 1,3 % e 1,5 % em peso a 300 K, do primeiro ao terceiro ciclo de hidrogenação, com uma pressão de equilíbrio no primeiro e segundo platô de absorção em torno de 1 MPa e 10 MPa, respectivamente. Na Figura 11(b) é possível verificar a melhora na absorção devido à moagem. Os autores atribuem a melhora à redução do tamanho de grãos, pois, quanto menor o tamanho do grão, mais fácil de ocorrer a ativação, a redução da pressão de hidrogênio e a formação da fase β com composição TiFeH e da fase γ com composição TiFeH₂ através dos platôs.

No mesmo trabalho, uma análise comparativa entre os procedimentos foi feita. Na ativação por moagem, o platô de pressão na primeira absorção é significativamente menor do que o formado por tratamento térmico, *groove rolling* ou HPT. Assim, para as ligas TiFe recozidas não ocorreu ativação, ao passo que as ligas tratadas pelo procedimento *groove rolling* foram ativadas parcialmente. Já para os procedimentos de HPT e moagem ocorreram ativação. Porém, no HPT foi necessária uma pressão de hidrogênio maior que 3 MPa. Na moagem a pressão de hidrogênio foi próxima de 1 MPa.

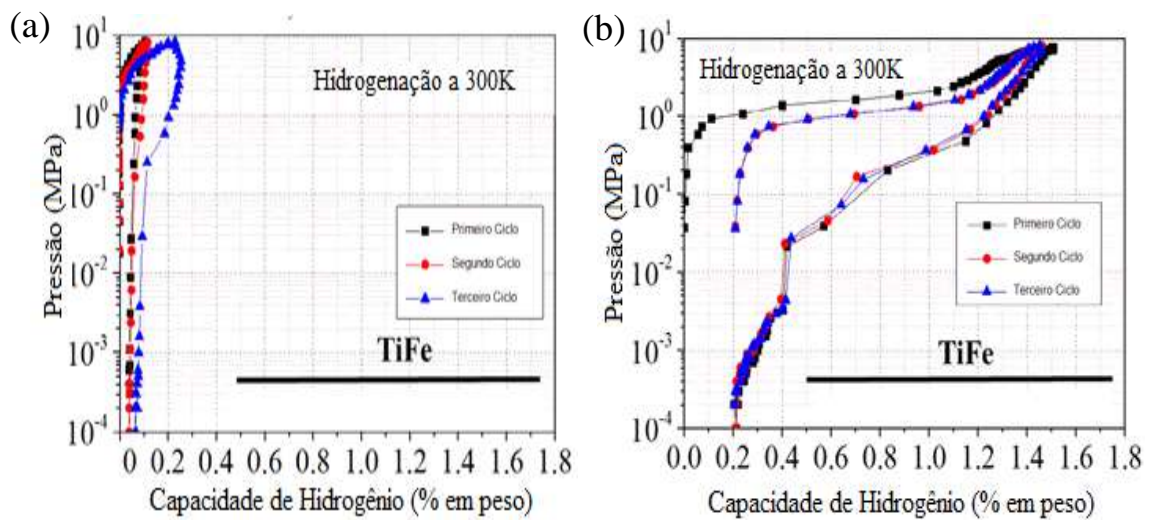


Figura 11 Curvas PCT à 300 K do pó de TiFe. Em (a), pouca absorção antes da moagem. Em (b), melhora na absorção após a moagem de 36 h e os platôs indicando a formação dos hidretos TiFeH (fase β) e TiFeH_2 (fase γ). Adaptado de [30].

3 MATERIAIS E METÓDOS

Neste tópico são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho. Foram fundidas duas famílias de ligas diferentes e, posteriormente, caracterizadas quanto a sua microestrutura e analisadas quanto à cinética e à capacidade de absorção de hidrogênio. Os equipamentos utilizados pertencem ao laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC/PEMM/COPPE/UFRJ) e ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE (UFRJ). Na PROPMEC, foram realizadas as simulações com o *software Thermocalc* e as análises da cinética de absorção de hidrogênio e espectroscopia de dessorção térmica (TDS), e no laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica foram realizadas as análises de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1 Materiais

Durante a realização desta dissertação foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Pedacos de ferro da empresa *Sigma-Aldrich Chemistry*, pureza de 99,98 %.
- Folhas de titânio da empresa *Sigma-Aldrich Chemistry*, pureza de 99,9 %.
- Pedacos de vanádio da empresa *Alfa Aesar – A. Johnson Matthey Company*, pureza de 99,7 %.
- Pedacos de zircônio qualidade nuclear, doados pela Indústria Nacional Brasileira (INB), pureza de 99,99 %.

Foram confeccionadas amostras de dois tipos de liga. As primeiras relacionadas à família de ligas $Ti_{0,6-x}Fe_xV_{0,4}$, com x igual a 0,1 e 0,3, e outras relacionadas à família de ligas $TiFe + 4\%$ em peso de Zr. As tabelas 1 e 2 mostram os valores em peso de cada elemento químico obtidos após o cálculo estequiométrico. Os cálculos são apresentados no anexo 3.

Tabela 2 Massa (em gramas), para a família de ligas $Ti_{0,6-x}Fe_xV_{0,4}$, com x igual a 0,1 e 0,3. Peso total da amostra: 10 g.

Amostras	Ferro (Fe)	Titânio (Ti)	Vanádio (V)
$Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$	1,119 g	4,797 g	4,084 g
$Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$	3,254 g	2,789 g	3,957 g

Tabela 3 Massa (em gramas), para a liga de TiFe + 4 % em peso de Zr. Peso total da amostra: 10g.

Amostra	Ferro (Fe)	Titânio (Ti)	Zircônio (Zr)
TiFe + 4%p. Zr	5,169 g	4,431 g	0.397 g
TiFe + 4%p. Zr (resfr. rápido)	5,169 g	4,431 g	0.397 g

Para família de liga TiFe + 4 % em peso de Zr, foram fundidas duas amostras em processo similar, porém ao final da fusão, uma amostra sofreu resfriamento natural no interior da câmara do forno, ao passo que outra sofreu resfriamento rápido através da técnica de *suction casting*, com uma taxa de resfriamento de aproximadamente 10^4 K/s.

3.2 Processamento dos materiais

3.2.1 Fusão a Arco

Na etapa de fusão das ligas foi utilizado um forno elétrico a arco, da marca Bühler modelo Generator Vario 400 - AM-Vario 400, apresentado na Figura 12. O mesmo atinge temperaturas até 3000 °C, o que permite a fusão de todos os elementos envolvidos na criação das ligas. Anteriormente a fusão, foi realizada a limpeza do interior do forno para garantir que resíduos não interferissem na fusão das ligas. O eletrodo, o cadinho de cobre, a amostra de zircônio e as paredes internas da câmara foram limpas antes da etapa de fusão. A amostra de zircônio puro é um componente do forno e tem o objetivo de capturar o oxigênio remanescente da purga no interior da câmara. Após a montagem dos suportes e fixação do eletrodo na parte central, os materiais foram posicionados para o processo de fusão. Inicialmente é necessária uma purga no forno. A purga foi realizada com gás

argônio e com o auxílio de bombas, os canais e o interior da câmara são limpos. Esse processo é repetido três vezes e depois injeta-se gás argônio para iniciar a fusão sob essa atmosfera.

Antes de fundir os materiais, o arco elétrico foi aberto sobre a amostra de zircônio e a amostra é fundida por alguns segundos para purificar o interior da câmara. Somente após esta fusão, abre-se um arco de intensidade entre 75 a 100 A sobre os materiais, para evitar que se espalhem pelo prato do forno, e funde-se a amostra aumentando gradativamente a corrente no arco. Com o objetivo de obter uma amostra homogênea, após a primeira fusão (sob corrente em torno de 170 A), aguarda-se um tempo para que a amostra incandescente esfrie no cadinho (abaixo do prato onde está o cadinho, existe um sistema de refrigeração com água) e com o auxílio da garra lateral do forno vira-se a amostra para fazer uma nova fusão. O processo deve ser repetido até que se obtenha uma amostra homogênea.

Para a primeira família de ligas foram fundidos juntos os pedaços de ferro, as folhas de titânio e os grãos de vanádio formando as duas ligas com composições $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ e $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$.



Figura 12 Forno a arco elétrico, marca Bühler, composto pela câmara do forno e pelo gerador de corrente.

Posteriormente, para as ligas de TiFe + 4 % em peso de Zr, foi trocado o prato com cadinhos com fundo e outro cadinho central interligado ao recipiente para resfriamento rápido (Figura 13(a)). Em seguida os fragmentos sólidos de ferro, as folhas de titânio e os pedaços de zircônio foram fundidos juntos, similar ao processo anterior. Porém, uma das amostras foi deslocada do cadinho com fundo para o cadinho central e fundida para então ser “sugada” por vácuo em direção ao cilindro de resfriamento. O cilindro é resfriado com água e por ter uma secção bem pequena, a liga toma o formato de um cilindro bem fino com diâmetro variando entre 5 e 6 mm aproximadamente como apresentado na Figura 13(b). No caso da liga de TiFe + 4 % em peso de Zr não ocorreu dificuldade em escoar a liga pela secção e toda a amostra foi resfriada. Após o resfriamento foi observado que a amostra assumiu a forma cilíndrica com partes opacas e partes vazadas, o que indica uma elevada viscosidade. O intuito de realizar a técnica de *suction casting* é possibilitar o resfriamento rápido, podendo inclusive formar estruturas amorfa ou nano cristalina. Para as ligas $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ e $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ a técnica não foi utilizada, visto que estas durante o procedimento não responderam bem ao processo, pois não escoaram pela cavidade.

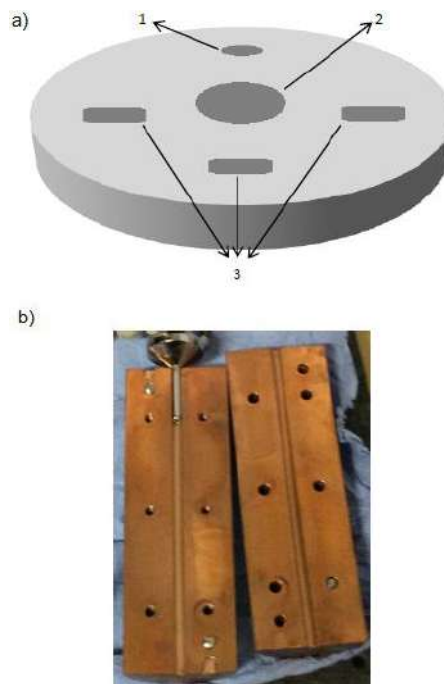


Figura 13 Em (a), esquema do prato com um cadinho para a amostra de Zr (1), os cadinhos para fusão das amostras (3) e o cadinho central para o resfriamento rápido (2). Em (b), o cadinho posicionado abaixo do espaço 2 no prato e utilizado no *suction casting*.

3.2.2 Limagem e moagem em moinho de bolas

Para obter uma amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, em um primeiro momento parte da amostra fundida foi presa em um torno de bancada e limada suavemente com uma lima de ferro. As partículas foram aparadas em um suporte totalmente limpo e armazenadas em um recipiente fechado para evitar a contaminação por outras partículas sólidas e óxidos.

Posteriormente, a parte remanescente da amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ foi moída utilizando um vaso de moagem de aço 304 com 10 centímetros de diâmetro e 4 esferas de carbeto de tungstênio como apresentado na Figura 14. Antes de realizar a moagem foi necessário limpar o vaso para retirar impurezas e óxidos incrustados. Neste processo foi utilizado uma lixa fina que foi friccionada nas paredes do vaso, no fundo, nas bordas e no fundo da tampa, com o objetivo de retirar os indícios de óxidos. Após isto, o vaso foi lavado com água destilada e a tampa lavada com álcool e então postos para secar com um jato de ar quente forçado. Para limpar as esferas, as mesmas foram colocadas em um recipiente com ácido clorídrico 1:4 e outros dois recipientes com água destilada. Em seguida as esferas foram secas com papel, banhadas no álcool e novamente secas com secador para eliminar qualquer resíduo.

Após a limpeza foi utilizado uma amostra com uma massa aproximada de 7 gramas e 4 esferas com uma massa total de 200 gramas, aproximadamente, formando uma proporção de 1 grama de amostra para 30 gramas de esfera (proporção 1:30). Com o intuito de obter um pó mais puro e com o mínimo de contaminação por parte do vaso e das esferas, no interior do vaso foi utilizado argônio como gás inerte ao invés de hidrogênio, visto pelo fato que o gás hidrogênio quando colocado no interior do vaso pode fragilizar as paredes do vaso durante a moagem, ocasionando a contaminação do pó. Foi feita a purga com argônio através da válvula na parte superior da tampa e por fim a introdução do gás argônio para iniciar a moagem.

A moagem foi feita em um moinho planetário PM 400, da marca Retsch, realizada com uma velocidade de 600 RPM por 6 horas. Ao final, obteve-se um pó com larga faixa granulométrica. Na Figura 14 é mostrado o aparato experimental utilizado na etapa de moagem.

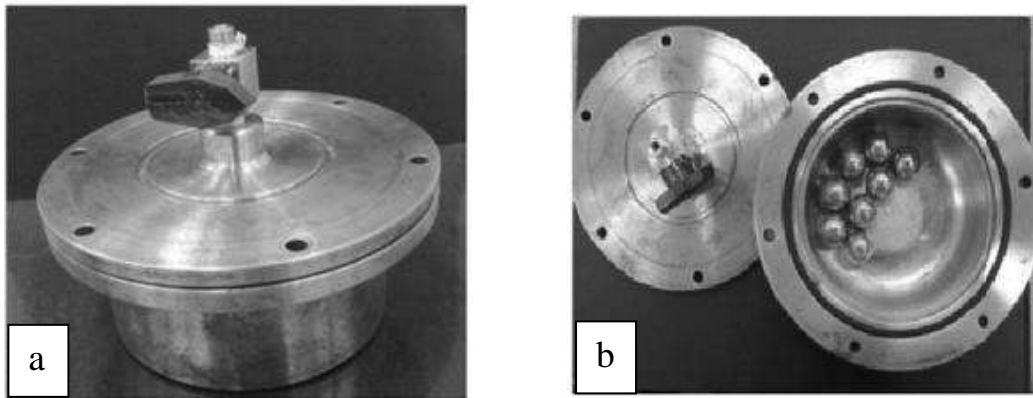


Figura 14 Vaso de moagem em inox e esferas de carbeto de tungstênio.

Com o intuito de obter uma média de tamanho de partículas mais regular após a moagem, o pó resultante da moagem foi passado por duas peneiras, apresentadas na Figura 15. A primeira com abertura de 0,106 mm e a segunda com abertura de 0,037 mm. Com isso, três pós foram obtidos. O primeiro com os grãos maiores do que 0,106 mm e bem heterogêneo, o segundo com grãos entre 0,037 mm e 0,106mm, denominado neste trabalho como pó peneirado 2, e o terceiro com grãos menores do que 0,037mm, denominado como pó peneirado 1.

Para garantir que não ocorreu contaminação do pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ por outro material ou resíduos de peneirações anteriores, as peneiras foram lavadas e secadas com jatos de ar comprimido e um secador.



Figura 15 Peneiras utilizadas na peneiração do pó da amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$.

Somente a amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ foi utilizada no formato de pó porque no início deste trabalho era interesse investigar a diferença provocada pela granulometria obtida através de dois processos diferentes, por limagem e moagem. Entretanto, durante a pesquisa, novas possibilidades de síntese de ligas se tornaram atrativas e as amostras em filetes sólidos foram utilizadas como nova rota.

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Preparação metalográfica

As amostras sólidas após a fusão foram cortadas em filetes menores no equipamento Isomet com o auxílio de um disco diamantado. Antes da caracterização foi necessário lixar as superfícies das amostras com lixa grossa e polir com lixa fina de polimento para melhor observação da microestrutura. Não foi realizado nenhum tratamento ou ataque químico nas superfícies das amostras.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

O difratômetro utilizado foi da marca Bruker D8 Discover (Figura 16), com radiação de cobre $K\alpha$, comprimento de onda (λ) de 1,518 Å. A varredura foi realizada com o ângulo de varredura (θ) variando de 20° a 90° e passo de 2° por minuto. A identificação das fases presentes nas amostras foi feita através do banco de dados do *software* EVA. Após o processamento dos dados, os difratogramas foram elaborados com o auxílio do *software* ORIGIN de modo a verificar as estruturas cristalinas formadas.

As amostras sólidas foram cortadas no Isomet em filetes e polidas. Já a amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ foi preparada em um porta-amostra com cavidade para compactar o pó. Todas as amostras foram analisadas utilizando as mesmas configurações.

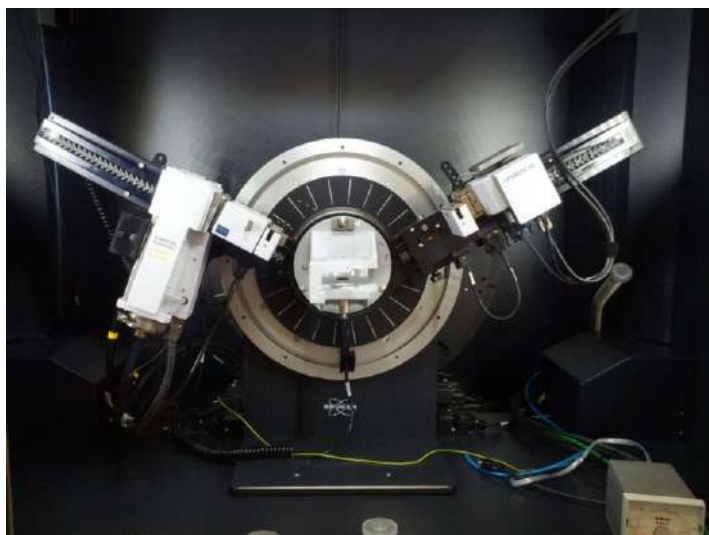


Figura 16 Difratômetro utilizado nas análises de raios-X do laboratório Multiusuário.

3.3.3 Simulação computacional (*ThermoCalc*)

O *Thermo-Calc* é um *software* para cálculos e simulações termodinâmicas. Nesta dissertação, foi utilizado para simular os diagramas de fase de sistemas binários e ternários, quantificação de fases, composições e temperaturas de transformações, tais como *liquidus* e *solidus*. Os cálculos são baseados em dados termodinâmicos fornecidos por um banco de dados de alta qualidade e constituídos por vários metais e ligas. As bases de dados são produzidas por especialistas através de avaliação crítica e sistemática de dados experimentais e teóricos, seguindo a técnica CALPHAD [31].

O diagrama de fases e a curva de resfriamento para os sistemas TiFe, TiFeV e TiFeZr foram simuladas para algumas temperaturas, com o intuito de verificar as possíveis fases formadas após a fusão, comparar com os resultados obtidos através da difração de raios-X e embasar a leitura das imagens obtidas através do MEV e EDS. Os diagramas de fases e curvas de resfriamento do sistema TiFe obtidos após a simulação computacional são apresentados no anexo 1 deste trabalho com o objetivo de possibilitar uma comparação entre os diagramas dos sistemas TiFeV e TiFeZr, além de observar as alterações causadas pela adição do terceiro elemento.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após a caracterização da estrutura cristalina das amostras, foi realizada a avaliação microestrutural de todas as amostras em um microscópio da marca Jeol, modelo JSM – 6460 LV (Figura 17). Essa etapa teve como objetivo identificar a microestrutura formada pelos processos de fabricação das amostras (fusão e moagem), a homogeneidade das ligas, as deformações mecânicas e o tamanho das partículas através da análise de imagens realizada no MEV. As amostras sólidas e a em pó foram fixadas com fitas em uma base metálica. A aquisição das imagens ocorreu através de detecção de elétrons retroespalhados (backscatters – sigla BSE ou BSED) e detecção de elétrons secundários (sigla SE). Durante a análise por MEV foi feito o mapeamento da superfície do material através de EDS para verificar a distribuição dos elementos na superfície.



Figura 17 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório Multiusuário.

3.3.5 Cinética de Absorção e Dessorção – Isotermas Pressão-Concentração de Hidrogênio (PCT)

A avaliação da cinética e a capacidade de absorção e dessorção das amostras foi realizada no equipamento PCTPro-8, que pertence ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC). A Figura 18 apresenta o equipamento que mede a variação de pressão de hidrogênio entre o porta amostra e os reservatórios internos de volumes conhecidos. Como resposta, o equipamento fornece o percentual em peso de hidrogênio absorvido ou dessorvido pela amostra.

Para as ligas deste trabalho foram feitos ciclos de aquecimentos e resfriamento natural, com a amostra no interior da autoclave. O primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, na maioria das vezes, foi feito sob vácuo. Por se tratarem de ligas com difícil primeira hidrogenação, foi padronizado como processo de ativação a realização de 3 a 5 ciclos de aquecimento e resfriamento natural, com o forno configurado para 350 °C e a amostra estabilizando em temperaturas entre 300 °C e 320 °C.

Após a ativação, as ligas foram submetidas a uma pressão de 20 a 30 bar de H₂ para absorção de hidrogênio e o forno desligado para que o resfriamento ocorresse simultaneamente a absorção. As amostras possuíam massas que variavam de 0,3 gramas a 0,9 gramas aproximadamente.



Figura 18 Equipamento PCT do laboratório PROPMEC.

3.3.6 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

Após a absorção de hidrogênio no equipamento PCTPro-8, foi utilizado o equipamento de TDS, com um espectrômetro de massa, modelo QMA200-PFTFER, apresentado na Figura 19, que permite medir o sinal de hidrogênio que desprende da amostra. A amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com *suction casting* que obteve a maior absorção foi utilizada para estimar a partir de qual temperatura o hidrogênio poderia começar a ser extraído da amostra. Como preparação antes do ensaio, a vidraria foi limpa com banhos de etanol e água destilada e a amostra com etanol. A vidraria e a amostras foram secadas e pedaços de cavaco de Zr foram introduzidos no interior do reator para capturar o oxigênio contaminante no interior do equipamento.



Figura 19 Equipamento de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) do laboratório PROPMEC.

A tabela 4 foi elaborada para apresentar sob quais processos as amostras foram submetidas. Com um “x” as etapas pelas quais as amostras transcorreram. Somente a primeira amostra, $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, foi moída. Todas as outras foram analisadas no formato sólido. Além disso, todas passaram pelos processos descritos, com a liga TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com *suction casting* sofrendo uma análise extra, através da técnica de TDS.

Tabela 4 Etapas experimentais desenvolvidas com cada amostra do presente trabalho

Amostras	Fusão a arco	Moagem em moinho	Preparação Metalográfica	MEV	DRX	Absorção de hidrogênio	TDS
$Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$	x	x		x	x	x	
$Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$	x		x	x	x	x	
TiFe + 4%Zr	x		x	x	x	x	
TiFe + 4%Zr com suction casting	x		x	x	x	x	x

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a realização desse trabalho, que contribuiu para a análise da absorção de hidrogênio em ligas à base de titânio e ferro com a adição de vanádio e zircônio.

4.1 Simulação computacional (*ThermoCalc*)

A Figura 20 apresenta a curva de resfriamento para a liga $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, sendo o resultado obtido por meio de simulação com a base de dados do ferro. Ao observar a imagem é possível verificar que a transição da fase líquida para a fase sólida ocorre em torno de 1500 °C, onde tem-se o aumento da fase sólida em decorrência da solidificação. Esta simulação prévia foi importante, pois se tratando de uma liga que possui vanádio na composição e seu ponto de fusão ser igual a 1910 °C, era esperada uma temperatura de fusão superior encontrada no diagrama de resfriamento. Com isso, no momento de fundir as amostras no forno a arco elétrico, a temperatura de fusão do processo pôde ser reduzida.

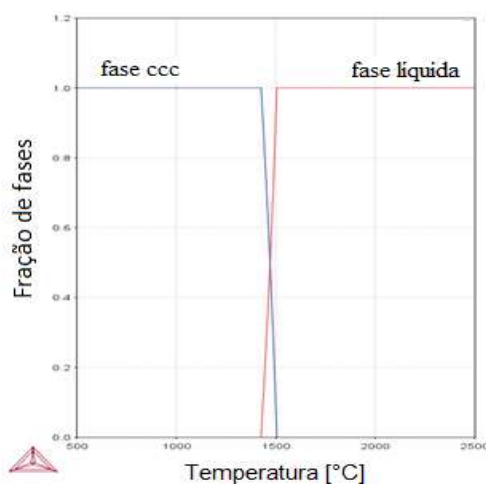


Figura 20 Simulação elaborada no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do ferro para a amostra $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$.

Utilizando ainda a base de dados do ferro, o diagrama de fases para o sistema ternário TiFeV foi também simulado como se observa na Figura 21. Para as duas composições utilizadas nesta dissertação, $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ e $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$, é possível observar que a fase de Laves C14 pode estar presente nas ligas fundidas. Esse resultado é relevante, pois a fase de Laves C14 é uma fase propícia para a formação de hidretos.

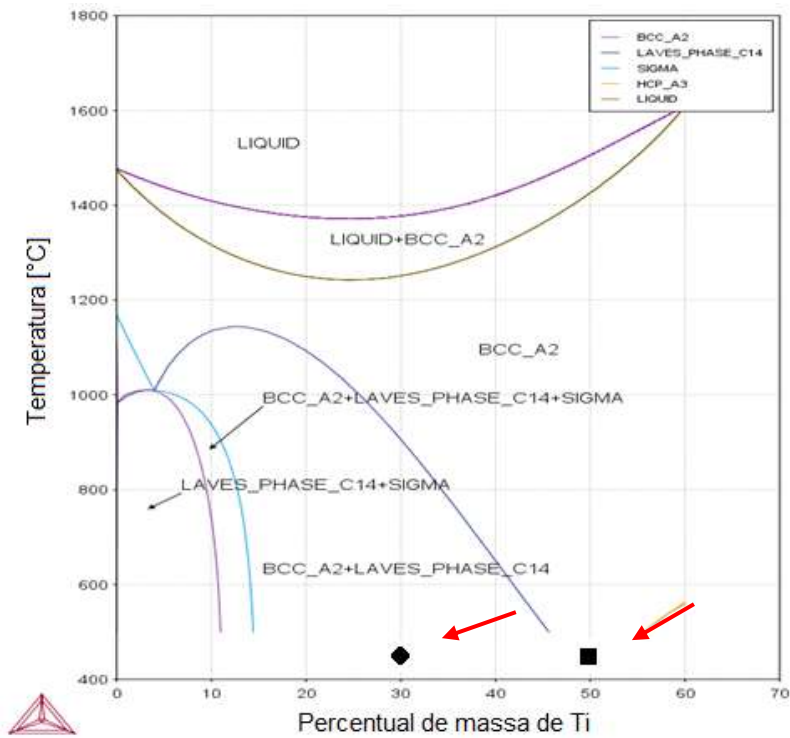


Figura 21 Diagrama de fases simulado no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do ferro para o sistema ternário TiFeV.

Na imagem, Figura 21, o losango e quadrado pretos representam as faixas de 30 e 50 % de massa de Ti referente às composições $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ e $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, respectivamente.

A seguir são apresentados as curvas de resfriamento e o diagrama de fase para a amostra TiFe + 4% em peso de Zr, Figura 22 e 23, respectivamente.

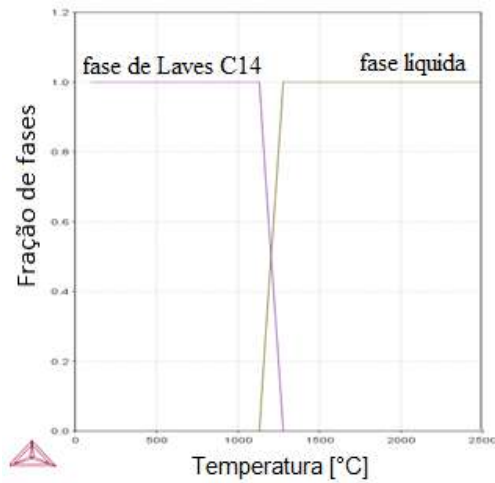


Figura 22 Simulação elaborada no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do ferro para a amostra TiFe + 4% em peso de Zr.

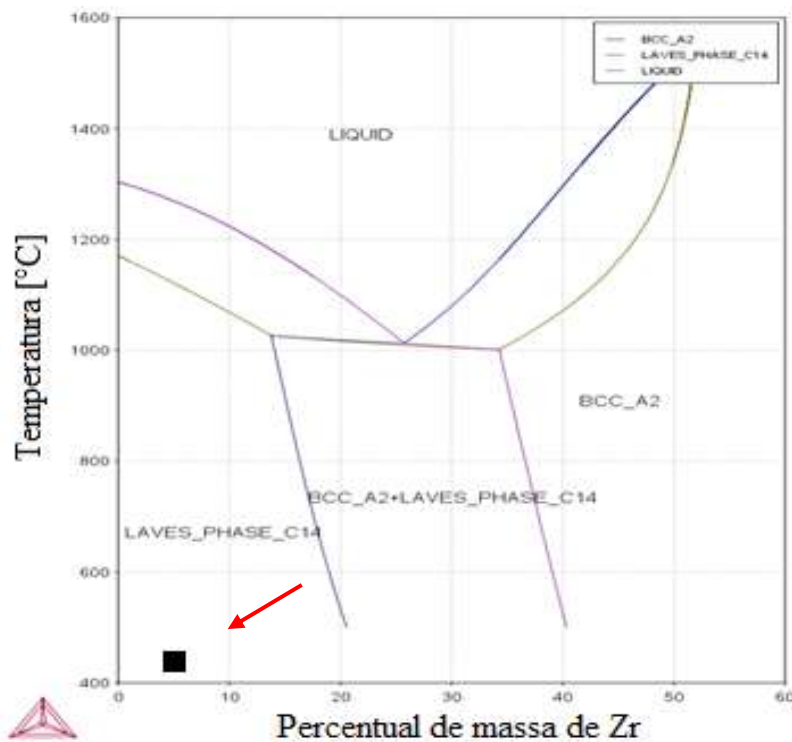


Figura 23 Diagrama de fases simulado no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do ferro para a composição TiFe + 4% em peso de Zr.

Na imagem, Figura 23, o quadrado preto representa a faixa aproximada de 4% em massa de Zr referente à composição TiFe + 4% em peso de Zr. A simulação computacional mostra a formação de fase de Laves ocorrendo em alta temperatura (~1000°C). Entretanto, no caso do uso da técnica *suction-casting*, a qual impõe um resfriamento

rápido, a fase de Laves pode ser suprimida devido à formação de fases fora do equilíbrio termodinâmico.

As simulações de diagrama de fase no *ThermoCalc* são geralmente utilizadas para temperaturas acima de 500 °C, pois a base de dados é mais completa. Entretanto, o *software* permite simular diagramas ternários para diversas temperaturas, inclusive temperaturas abaixo de 500 °C.

4.2 Difração de Raios-X

Após as simulações, com um conhecimento prévio das fases e temperaturas de transição, as amostras foram analisadas por difração de raios-X para analisar as estruturas cristalinas formadas.

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios-X da amostra em pó de $\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,4}$, através do qual é possível identificar 5 fases presentes. Dentre as fases presentes, foi possível identificar duas fases Titânio-Vanádio com características distintas, sendo representadas no difratograma por TiV e TiV^{**} . A primeira possui a geometria cúbica de corpo centrado, enquanto a segunda, uma geometria hexagonal e composição $\text{Ti}_{0,972}\text{V}_{0,028}$. Analisando o diagrama de fase do sistema TiV (Figura 44 no Anexo 1), é possível identificar que as fases cúbica de corpo centrado e hexagonal podem coexistir em baixas temperaturas, justificando a possível presença das duas fases com geometrias diferentes no material. Cabe ressaltar que a fase TiV^{**} , com composição $\text{Ti}_{0,972}\text{V}_{0,028}$, pode ser considerada uma fase Ti enriquecida com V, pois possui a mesma geometria do Ti puro (hexagonal), porém com a razão c/a (parâmetro de rede) maior do que 1 para o Ti puro e c/a menor que 1 para a o TiV^{**} .

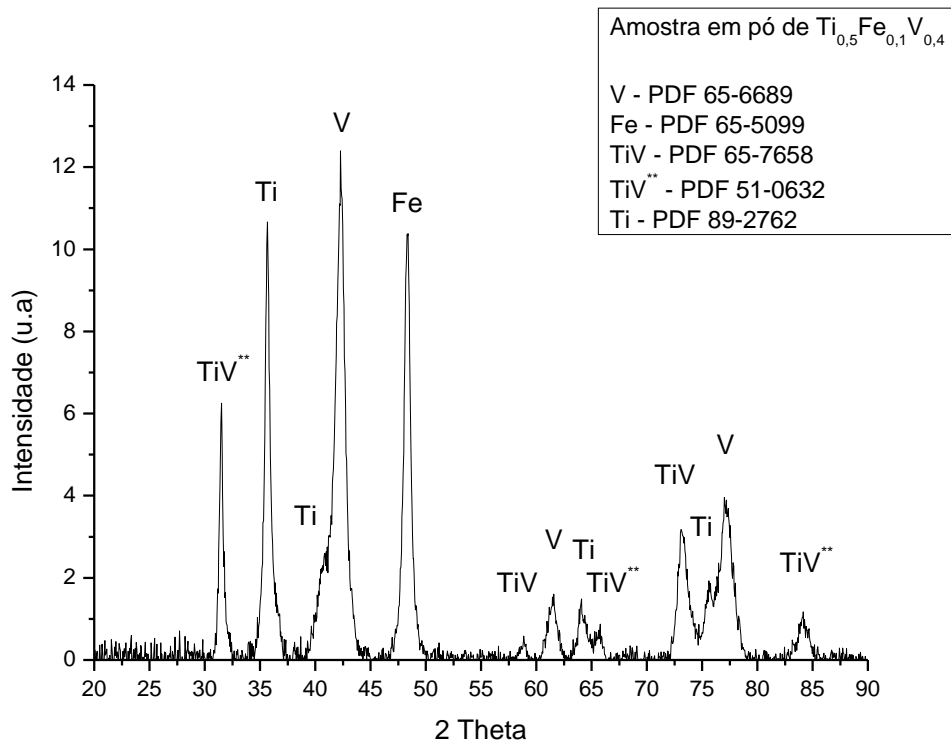


Figura 24 Difratoograma da amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ após moagem de 6 horas.

A Figura 25 apresenta o difratograma da amostra em filete de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão, com a identificação de 4 fases. Nesta amostra ocorreu uma reação do titânio com o ferro, o que propiciou a formação das fases Fe_2Ti , com geometria hexagonal, e $TiFe$, com geometria cúbica de corpo centrado, de forma predominante no espectro. Observa-se que a fase Fe_2Ti formada é uma fase de Laves do tipo C14 (hexagonal) e que, embora o vanádio esteja presente na liga de forma substancial, não foi detectada uma fase isolada do elemento e sim em composição com o $TiFe$, o que sugere que este elemento faz parte da fase $TiFe$ formada.

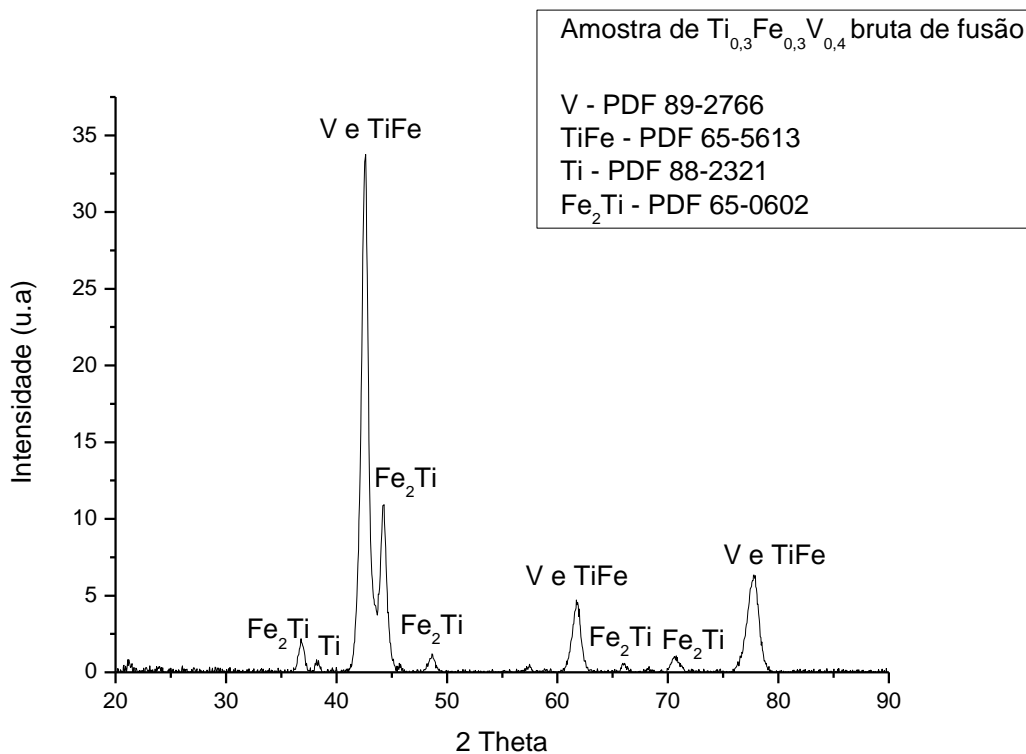


Figura 25 Difratoograma da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ bruta de fusão.

A Figura 26 apresenta o difratograma da amostra em filete de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão, com a identificação de 5 fases. Como esperado, as fases TiFe e Fe_2Zr estão presentes em grande quantidade, similar aos resultados observados na literatura [28,29]. Além disso, foi observado duas fases Fe_2Ti com estruturas iguais, somente com leves alterações nos valores de parâmetro de rede.

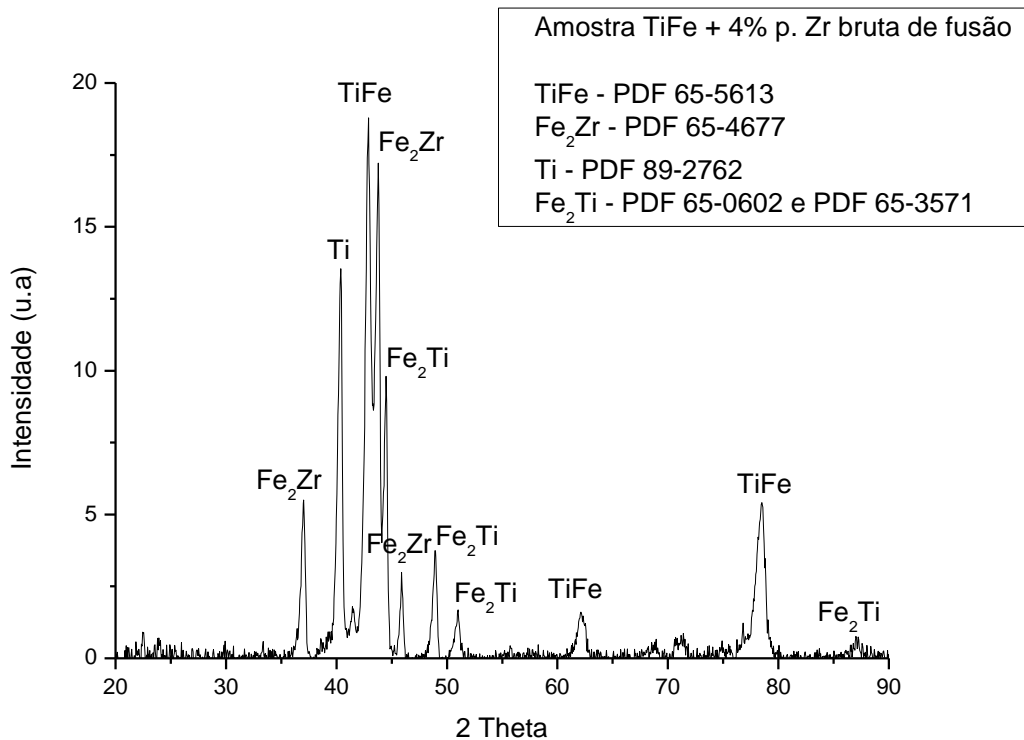


Figura 26 Difratoograma da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr brut de fusão.

A Figura 27 apresenta o difratograma da amostra TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada através da técnica de resfriamento *suction casting* logo após a fusão. Devido ao resfriamento rápido é desejado que a liga apresente uma microestrutura bastante refinada podendo ser inclusive amorfa, visto que outros estudos com ligas à base de zircônio resultaram numa estrutura vítrea. Assim, apesar do uso da técnica, foi obtida uma amostra parcialmente microcristalina de estrutura bastante refinada e fora do equilíbrio. Comparando com o difratograma da Figura 27, nota-se que a técnica *suction casting* funcionou parcialmente na amorfização da amostra, visto que várias fases foram anuladas, porém restaram ainda 3 fases, sendo estas similares as encontradas na amostra brut de fusão.

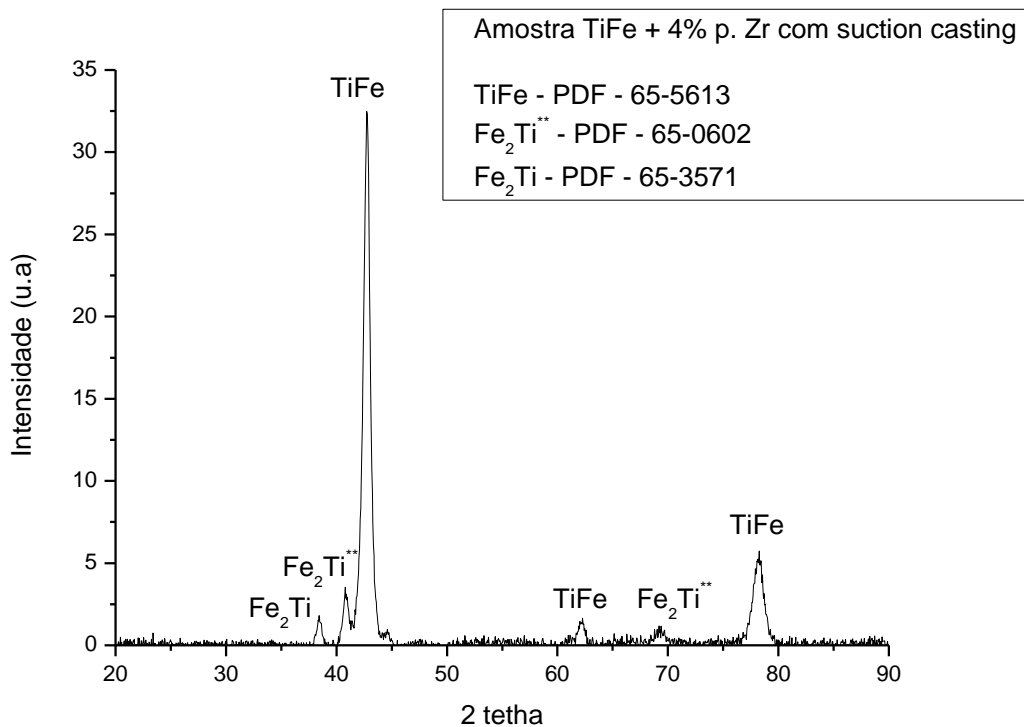


Figura 27 Difratoograma da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com *suction casting*.

Em todas as análises foi observado a formação de óxido em diferentes graus. Isso porque, embora se tenha certo cuidado com a produção da amostra durante a fusão, é possível ocorrer oxidação, visto que não se pode precisar qual a eficiência da purga do forno. Além disso, as amostras são expostas ao ar na transição entre um processo e outro, facilitando a oxidação.

Para as duas amostras de TiFe + 4 % em peso de Zr não foram observados picos bem definidos de zircônio puro, mas na amostra bruta de fusão foi detectada a formação de Fe_2Zr . Essa fase se forma intergranular tal como será mostrada nas análises de MEV e EDS a seguir.

4.3 Análises da microestrutura por meio do MEV e EDS

Para analisar a microestrutura, a seguir são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e o mapeamento da superfície através da Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X para as amostras produzidas neste trabalho.

A Figura 28 apresenta as micrografias de uma amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ fundida, resfriada naturalmente no interior do forno e moída por 6h horas sob atmosfera de argônio. Através das imagens é possível identificar um perfil heterogêneo no tamanho dos grãos obtidos através do processo de moagem, Figura 28(a), porém com uma quantidade considerável de partículas de até 150 μm aproximadamente, Figura 28(b). Na Figura 28(c) observa-se a microestrutura da superfície do grão com duas fases distintas.

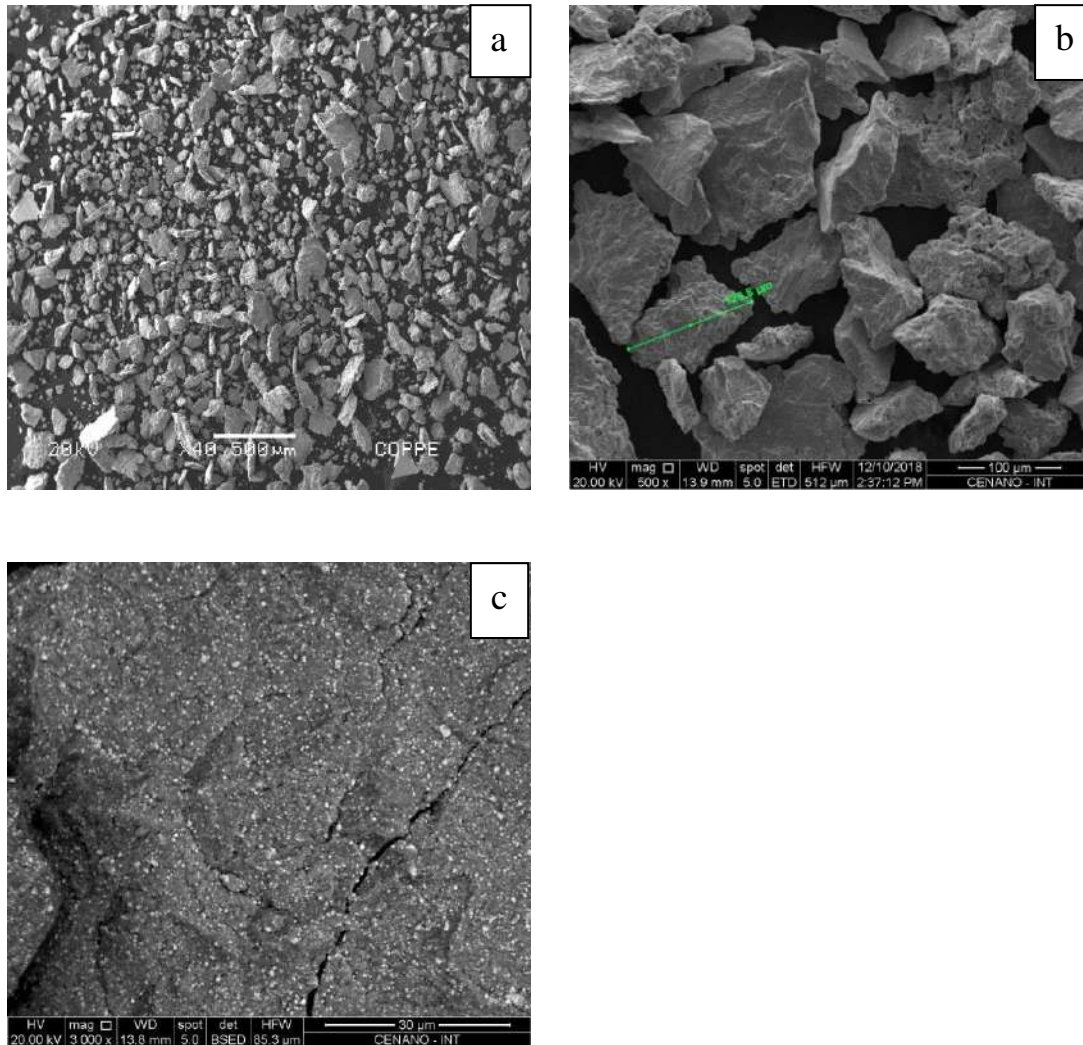


Figura 28 Micrografia por MEV da amostra em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ após moagem de 6h. Em (a), heterogeneidade das partículas do pó com aumento de 40x, (b) predomínio das partículas até 150 μm com aumento de 500x e (c) superfície do grão com aumento de 3000x. Em (a) e (b) foi utilizada detecção por elétrons secundários e em (c), detecção por elétrons retroespalhados.

A Figura 29 apresenta o mapeamento da superfície do grão da análise por EDS, que comprova que a matriz é formada por TiV, como observado no difratograma, com as regiões mais claras referente ao Fe. Utilizando como referência a micrografia por MEV da superfície do grãos com aumento de 3000x, Figura 29(a), foi feito um mapeamento para verificar a distribuição dos elementos químicos em cada região. Através das Figuras 29(b), (d) e (f) nota-se que os elementos Ti, V e Fe estão distribuídos pela superfície do material. Entretanto, ao observar a imagem por MEV, alguns pontos mais claros são observados na superfície do grão. Ao comparar as Figuras 29(a) e (f), pode-se estimar que os pontos claros sejam regiões ricas em Fe. A Figura 29(c) indica a presença do

oxigênio na superfície, evidenciando a formação de óxidos na superfície do material. O espectro de EDS é apresentado na Figura 29(e), com a energia dos picos de Ti, V e Fe.

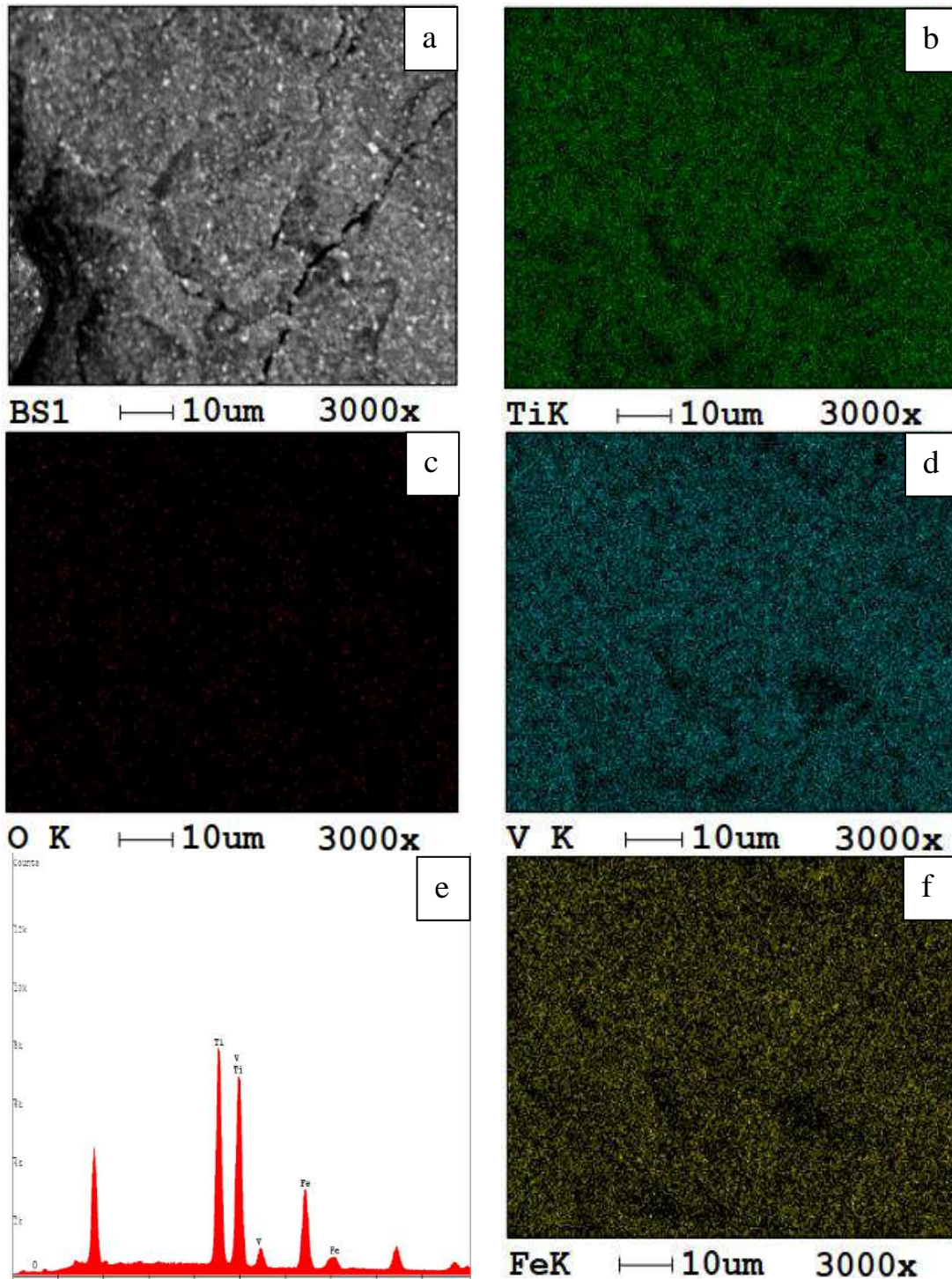


Figura 29 Mapeamento realizado na superfície do grão da amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ com caracterização da matriz TiV com partículas de Fe, evidenciadas através dos pontos mais claros na micrografia. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 3000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.

A Figura 30 apresenta as micrografias de uma amostra bruta de fusão de $\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{V}_{0,4}$, resfriada naturalmente no interior do forno, cortada em filete e polida. Na imagem apresentada na Figura 30(a) é possível identificar duas fases distintas, uma fase cinza escura e outra cinza clara, referentes às fases Fe_2Ti e TiFe identificadas no difratograma da amostra. Na Figura 29(b), aumento de 2000x, além das duas fases cinza predominantes, é possível observar regiões de cor mais clara e levemente brilhante, indicadas pelos tracejados vermelhos.

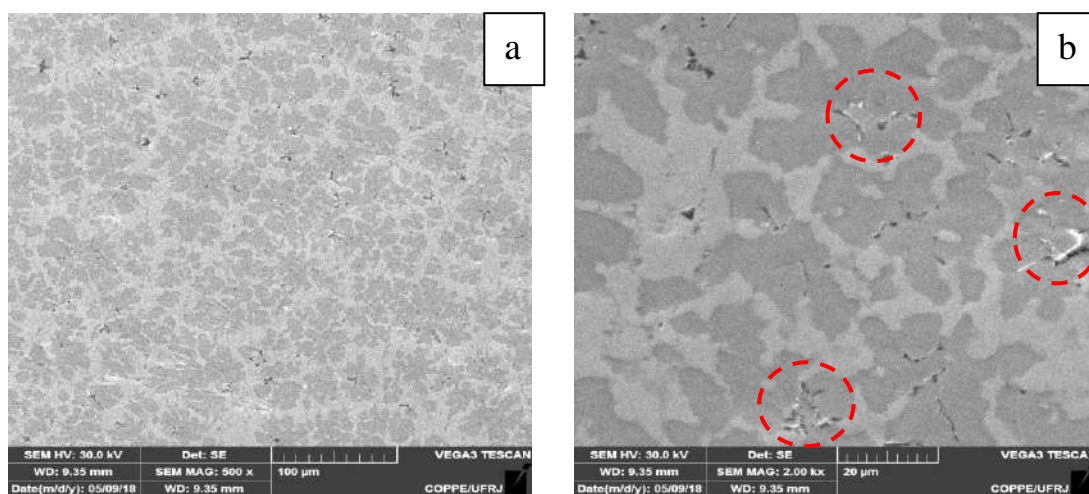


Figura 30 Micrografia por MEV da amostra de $\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{V}_{0,4}$ bruta de fusão utilizando detecção por elétrons secundários (a) com aumento de 500x e (b) de 2000x.

Através do mapeamento por EDS da superfície da amostra de $\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{V}_{0,4}$ bruta de fusão apresentado na Figura 31, foi possível identificar a fase cinza escura como a fase TiFe com o vanádio em sua composição e a fase cinza clara como Fe_2Ti . Isso porque ao comparar a micrografia por MEV, Figura 31(a), com as Figuras 31(b) e (f), nota-se que a região cinza escura coincide com as regiões verdes e amarelas menos brilhantes, indicando a presença dos elementos Ti e Fe distribuídos nesta fase. Além disso, ao comparar a micrografia com a Figura 31(d), observa-se que o V está concentrado na região coincidente com a fase cinza escura da micrografia, caracterizando a fase TiFe com V dissolvido na composição. Para identificar a fase Fe_2Ti , pode-se comparar a micrografia com as Figuras 31(b) e (f) e confirmar que a fase cinza clara coincide com as regiões onde as cores verde e amarelo possuem uma cor mais intensa, indicando a concentração dos elementos Ti e Fe , respectivamente. As Figuras 31(c) e (f) indicam a

presença do oxigênio na superfície e o espectro de EDS, com a energia dos picos de Ti, V e Fe.

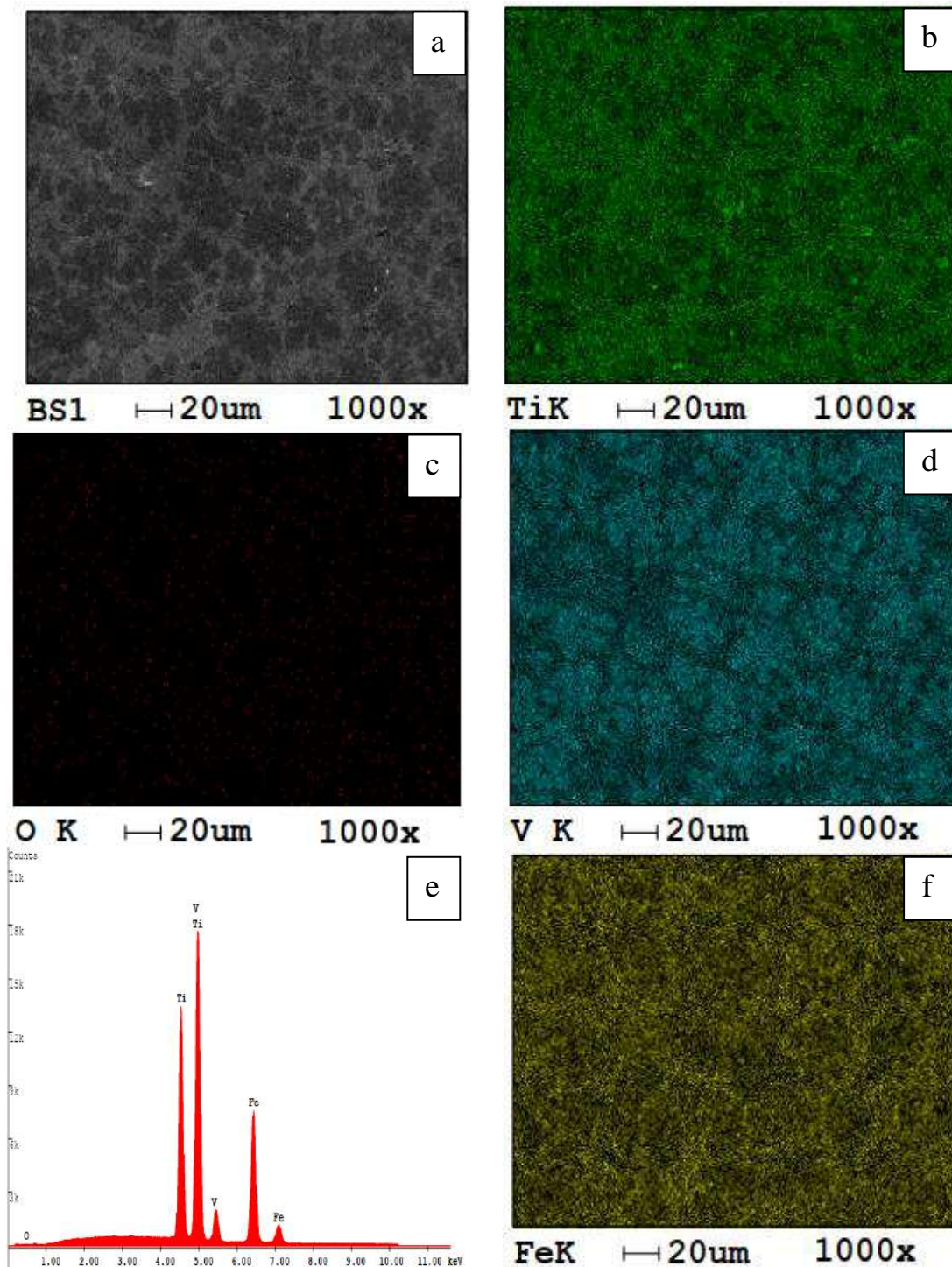


Figura 31 Mapeamento realizado na superfície da amostra de $Ti_{0.3}Fe_{0.3}V_{0.4}$ bruta de fusão com caracterização das fases Fe_2Ti e $TiFe$ com a presença de V. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 1000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 25 kV.

Para identificar a terceira fase destacada pelo pontilhado vermelho na Figura 30(b), uma análise de EDS foi realizada na região com maior concentração da fase cinza clara brilhante. Pela micrografia por MEV realizada com detecção por elétrons retroespalhados, Figura 32(a), a fase cinza clara brilhante em estudo é identificada pelos pontos pretos. Através da Figura 32(b) nota-se claramente que os pontos pretos coincidem com os pontos brilhantes da figura 32(b), representando fases ricas em Ti.

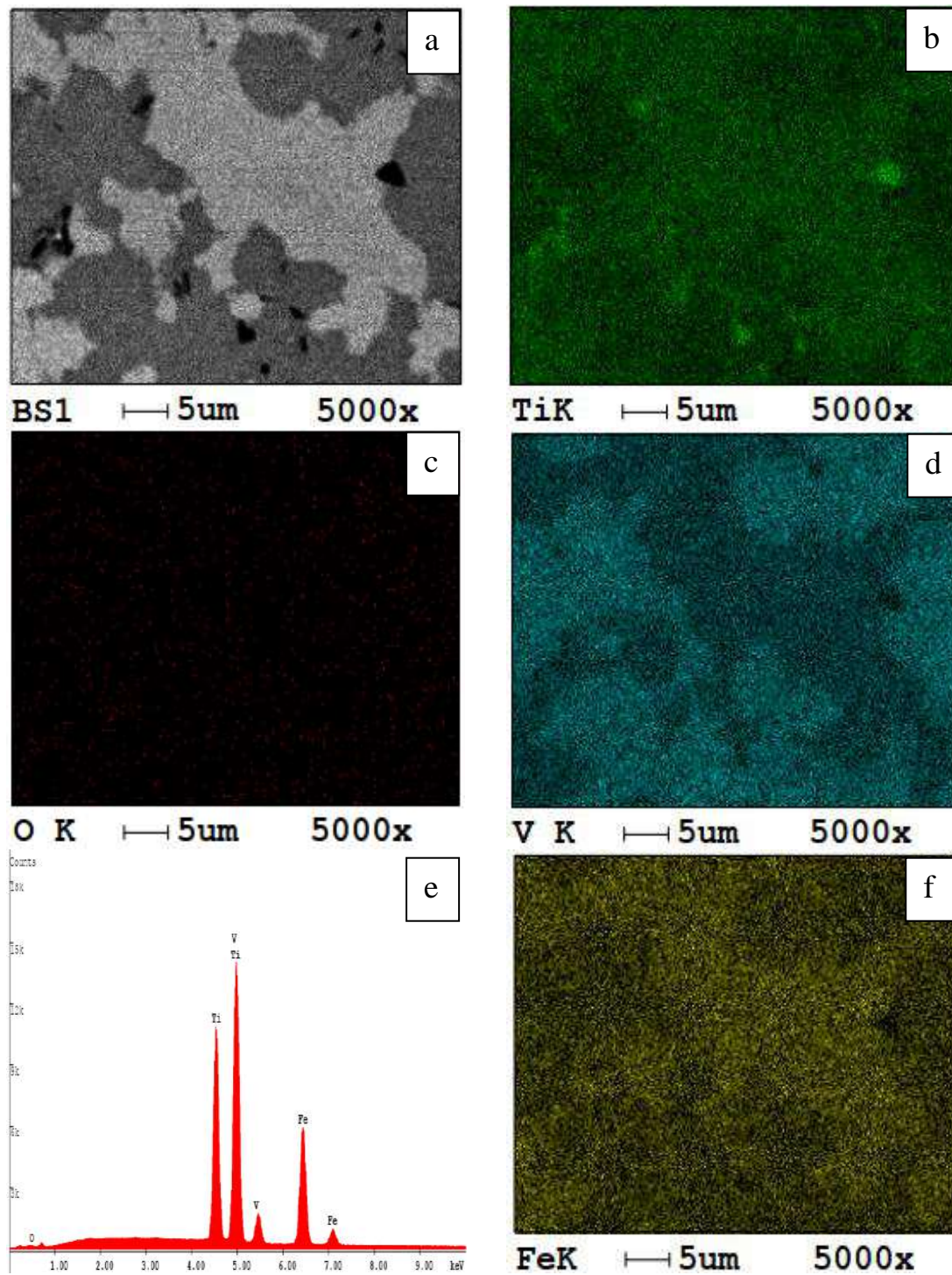


Figura 32 Mapeamento realizado na superfície da amostra de $Ti_{0.3}Fe_{0.3}V_{0.4}$ bruta de fusão em uma das regiões pontilhadas de vermelho para caracterização da fase cinza clara brilhante. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.

A Figura 33 apresenta as micrografias por MEV de uma amostra bruta de fusão de TiFe + 4 % em peso de Zr, resfriada naturalmente no interior do forno, cortada em filete e polida. Através das imagens, Figura 33(a) e (b), é possível identificar 4 fases, com duas predominantes, nas cores cinza clara e escura, uma cinza clara brilhante localizada em algumas extremidades da região cinza clara e pequenas regiões pretas. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura [28,29], com o zircônio predominante na fase clara brilhante na borda, tal como sugerem Gosselin *et al.* [29].

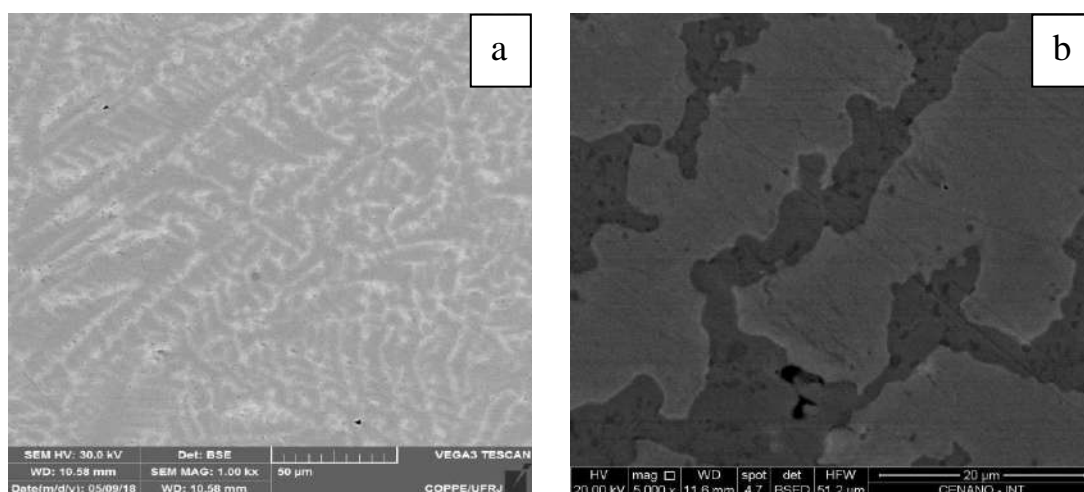


Figura 33 Micrografia por MEV da amostra bruta de fusão de TiFe + 4% em peso de Zr utilizando detecção por elétrons retroespalhados (a) com aumento de 1000x e (b) de 5000x.

A Figura 34 apresenta o mapeamento por EDS na superfície da amostra de TiFe + 4% em peso de Zr bruta de fusão, onde é possível identificar a fase cinza clara como a fase Fe_2Zr , a fase cinza escura como a fase Fe_2Ti , a fase cinza clara brilhante localizada na extremidade de algumas regiões da fase Fe_2Zr como uma fase rica em Zr. Ao comparar a micrografia por MEV, Figura 34(a), com imagens da distribuição dos elementos Zr, Ti e Fe, Figuras 34(b), (d) e (f) respectivamente, nota-se que a região mais clara coincide com a região verde da Figura 34(b), indicando a concentração de Zr nesta fase. Analogamente, na Figura 34(d), a região azul coincide com a fase cinza escura da micrografia, indicando concentração de Ti nesta fase. A distribuição do Fe, Figura 34(f), está presente nas duas fases, formando as fases Fe_2Ti e Fe_2Zr , com uma possível concentração maior nesta segunda fase devido ao brilho levemente superior da cor amarela, coincidente com a fase cinza clara da micrografia. Ao analisar a Figura 34(b), é possível observar uma região com maior concentração de Zr (região destacada pelo tracejado em vermelho). Somente

por este mapeamento não foi possível identificar a região preta como uma fase rica em Ti como reportado na literatura [28,29]. Isso porque somente pela Figura 34(d) não é possível assegurar que o leve brilho na fronteira entre as fases seja uma concentração de Ti, sendo necessária uma análise mais detalhada da região. Pelo difratograma da amostra, foi encontrada ainda a fase TiFe, que pode ser considerada a matriz.

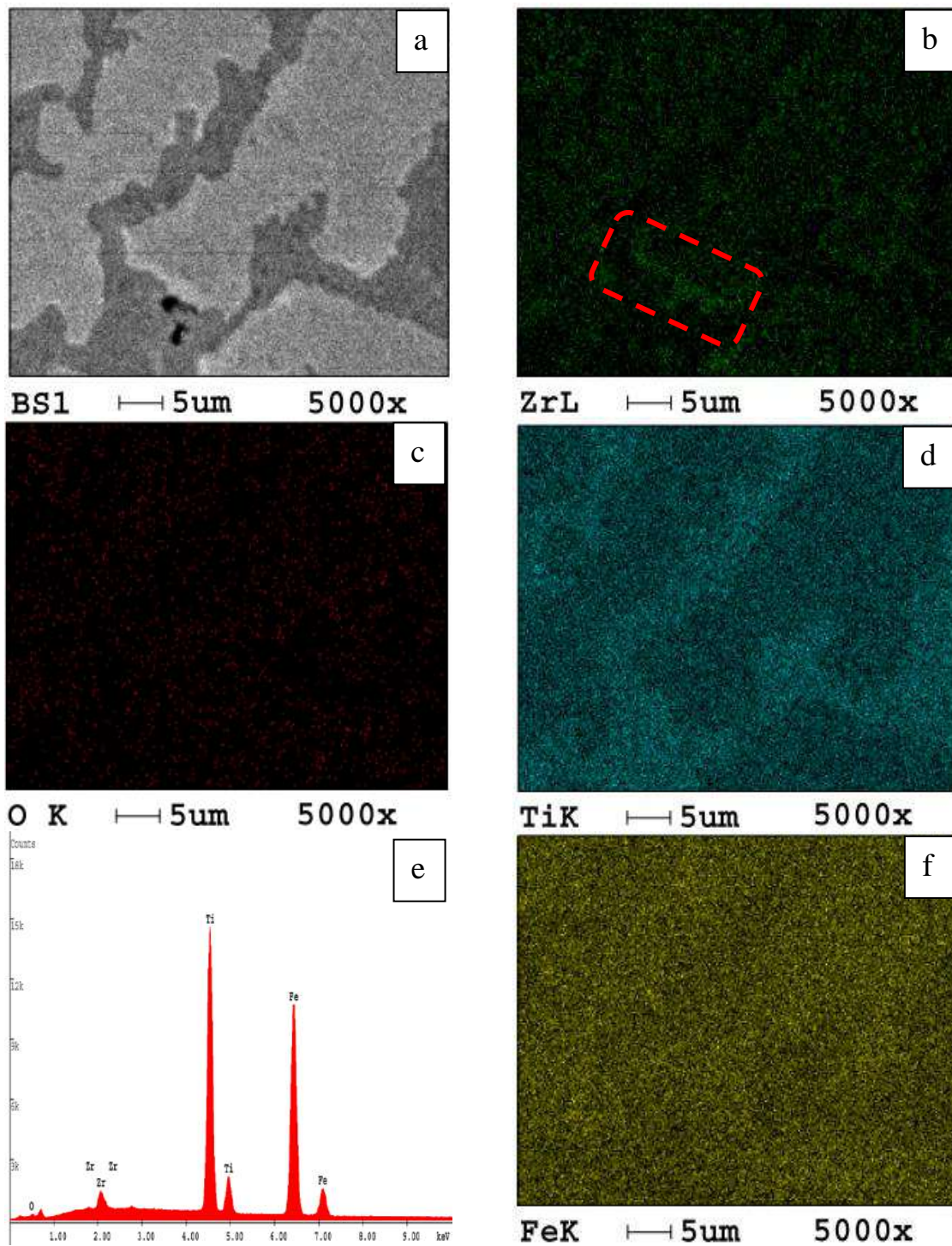


Figura 34 Mapeamento realizado na superfície da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão para caracterização das fases Fe_2Ti , Fe_2Zr e TiFe. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.

Com o intuito de verificar a mudança na microestrutura provocada pelo resfriamento rápido, foi realizada uma análise por MEV na amostra após a técnica de *suction casting*. Os resultados são apresentados na Figura 35. Através das imagens, Figuras 35(a) e (b), é possível identificar 2 fases, sendo a fase cinza escura referente à matriz TiFe e a fase cinza clara, à fase Fe₂Ti. Alguns pontos pretos, sobrepostos a fase cinza clara, indicam descontinuidade na superfície da amostra.

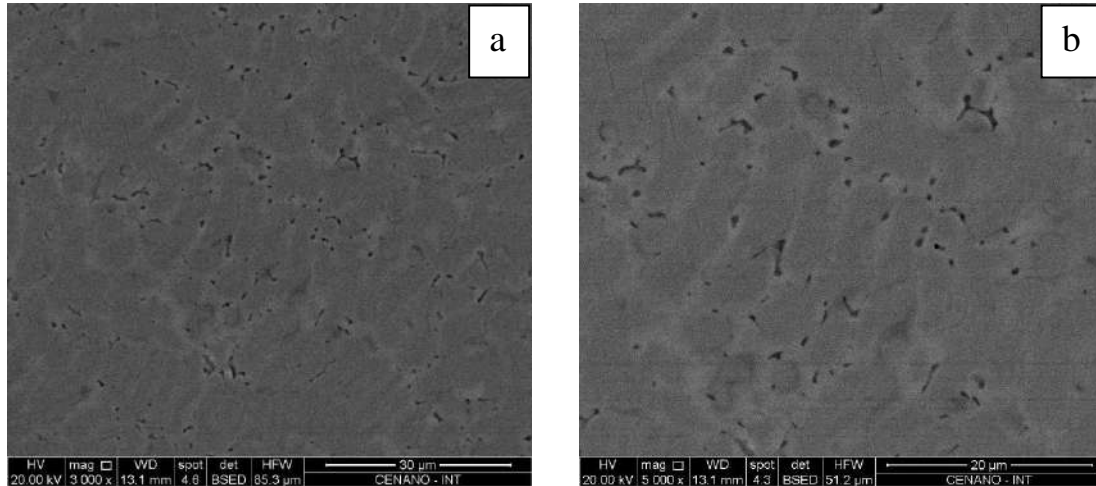


Figura 35 Micrografia por MEV da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com *suction casting* utilizando detecção por elétrons retroespalhados, (a) com aumento de 3000x e (b) de 5000x.

Pelo mapeamento por EDS na superfície da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada rapidamente com *suction casting*, foi possível identificar a fase cinza como a matriz TiFe e a fase cinza clara como a fase Fe₂Ti intergranular rica em zircônio. Ao comparar a micrografia por MEV, Figura 36(a) com a imagem da Figura 36(b) observa-se que a fase cinza clara é rica em Zr. Porém, como não foi identificada uma fase de Zr puro no difratograma da amostra e devido à distribuição dos elementos Ti e Fe, Figuras 36(d) e (f), os resultados indicam que o Zr está presente na fase intergranular Fe₂Ti.

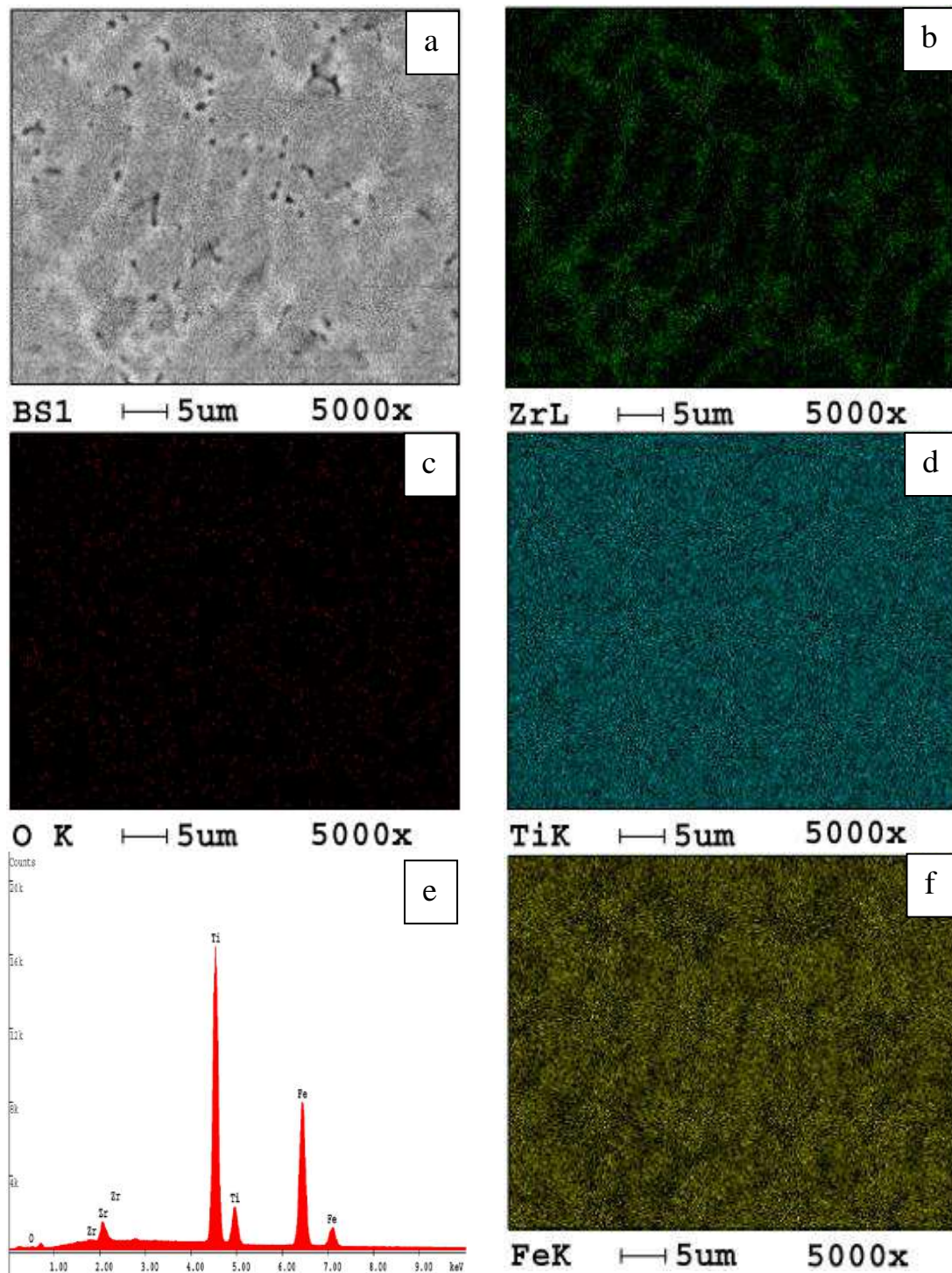


Figura 36 Mapeamento realizado na superfície da amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada com *suction* casting para caracterização das fases Fe_2Ti e TiFe. Em (a), micrografia por MEV com aumento de 5000x, (b) concentração de Ti, (c) concentração de O, (d) concentração de V, (e) espectro de EDS e (f) concentração de Fe. Energia de análise: 20 kV.

No anexo 2 são apresentadas micrografias por MEV da secção lateral das amostras de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$, TiFe + 4 % em peso de Zr resfriada naturalmente e através de *suction casting* para caracterização da amostra e verificação das dendritas formadas no caso das amostras com Zr, por exemplo.

4.5 Cinética de absorção de hidrogênio

Como mencionado anteriormente, a adição de um terceiro elemento químico à liga TiFe e o processo usado para sintetizar a liga, são fatores importantes que podem contribuir para uma maior absorção de hidrogênio [19]. Os resultados apresentam a influência da substituição parcial do titânio pelo ferro, com a adição de vanádio, seguido dos resultados da adição de Zr no sistema binário de TiFe. Além disso, são analisados os processos de fabricação diferentes, utilizando limagem e moagem, e resfriamentos natural e acelerado através da técnica de *suction casting*.

Na literatura, alguns trabalhos [23-26] apresentam seus resultados de cinética de absorção de hidrogênio para intervalos curtos de tempo, em média com 1 hora de duração. Em um primeiro momento, os testes foram configurados para intervalos semelhantes.

Antes de realizar o processo de absorção de hidrogênio, as amostras foram submetidas a ciclos de aquecimentos como procedimento de ativação. Isso porque durante os ciclos de aquecimentos desejava-se fragilizar a camada de óxido que se forma sobre a superfície da amostra e dificulta a passagem do hidrogênio. Em algumas amostras foram feitas tentativas de absorção mantendo uma determinada temperatura e em outras, tentativas de absorção enquanto a amostra resfriava naturalmente. A segunda tentativa se mostrou mais promissora e foi adotada em grande parte das análises.

A Figura 36 apresenta a curva de cinética de absorção de hidrogênio realizada a 30 bar de pressão de H_2 , em uma liga de 0,4 gramas em pó de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ obtido através de limagem. Nessa foram feitos dois ciclos de aquecimentos até 300 °C sob vácuo e resfriamento natural até a temperatura ambiente. A primeira tentativa de absorção foi realizada ao final do segundo ciclo e à temperatura ambiente, porém não foi bem sucedida. A segunda tentativa de absorção ocorreu após um novo aquecimento até 200 °C sob vácuo, seguido de um resfriamento até 100 °C, com a temperatura da amostra sendo

mantida a 100 °C. A absorção foi realizada por cerca de 1 hora e foi obtida uma absorção próxima de 0,75 % em peso de H₂.

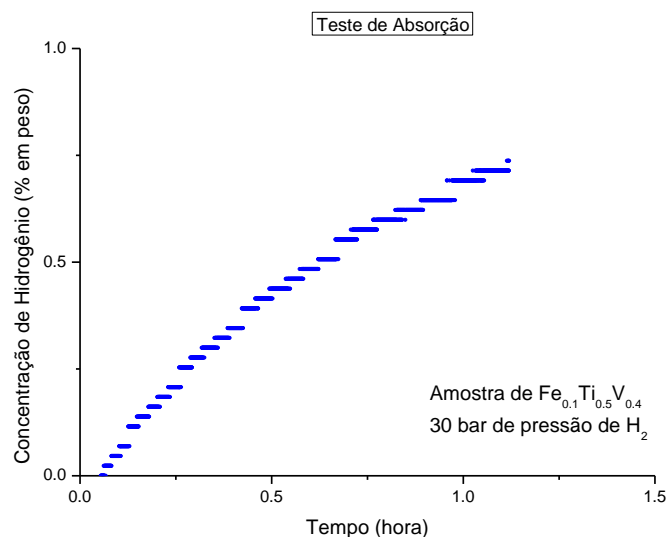


Figura 37 Teste de cinética de absorção de H₂ para a amostra em pó de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4} obtida através de limagem. Condições: 3 ciclos de aquecimento, absorção com temperatura fixa a 100 °C e 30 bar de pressão de H₂.

Tendo o processo de limagem se mostrando de difícil execução, pois demandava para a preparação da amostra uma elaboração muito complicada, devido a elevada dureza da liga, a incidência de contaminação da amostra por parte do material da lima e óxidos, e baseado nos diversos trabalhos bibliográficos, o restante da amostra foi moído, conforme o processo explicado anteriormente na seção 3.2.2.

A Figura 37 apresenta a curva de cinética de absorção de hidrogênio realizada a 30 bar de pressão de H₂, em uma amostra de aproximadamente 1 grama em pó de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}, obtido através de moagem mecânica. Para o primeiro ciclo de aquecimento, a amostra foi aquecida sob vácuo, mantida a 320 °C por 15 minutos e resfriada naturalmente até 75 °C. A temperatura de 75 °C foi mantida e a primeira absorção foi iniciada, porém não ocorreu absorção. Um novo aquecimento sob vácuo foi realizado com a amostra mantida a 320 °C por 15 minutos e resfriada naturalmente até 125 °C, quando a segunda absorção foi iniciada. A temperatura não foi mantida e a amostra resfriou naturalmente simultaneamente ao início do processo de absorção. A absorção foi realizada por 1 hora

e foi obtida uma absorção próxima de 0,9 % em peso de H₂ como apresentado na Figura 37(a).

Com o intuito de verificar o comportamento da liga quanto à ciclabilidade e a capacidade de armazenamento, um novo ciclo de aquecimento foi realizado com a amostra sendo mantida a 330 °C por 1 hora sob vácuo. Um tempo maior de aquecimento foi utilizado com o objetivo de retirar a maior quantidade possível de hidrogênio absorvido no teste anterior. Após, a amostra foi resfriada naturalmente até 100 °C e a terceira tentativa de absorção foi iniciada. A absorção foi realizada por 1 hora com 30 bar de pressão de H₂ e foi obtida uma absorção de 0,8 % em peso de H₂ como apresentado na Figura 37(b).

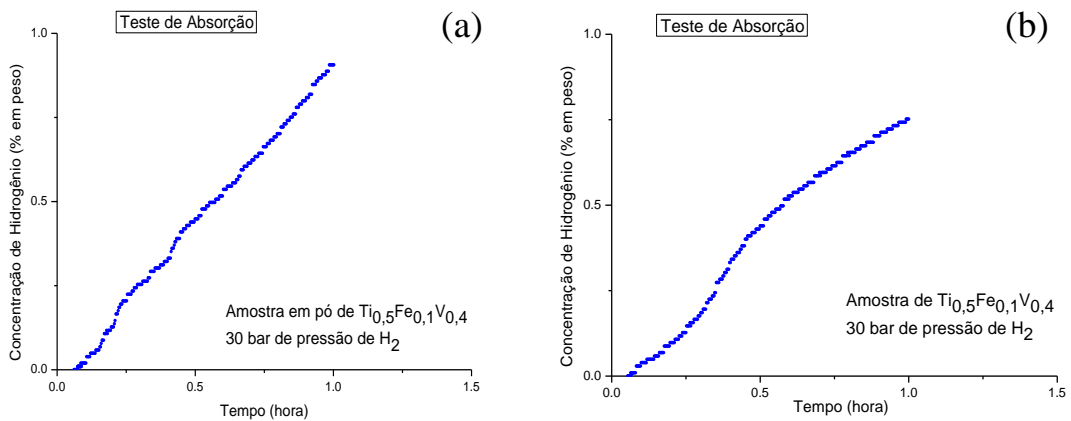


Figura 38 Teste de cinética de absorção de H₂ para a amostra em pó de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}, obtida através de moagem. (a) Condições: 2 ciclos de aquecimento, absorção a 125°C e 30 bar de pressão de H₂. (b) Condições: 3 ciclos de aquecimento, absorção a 100°C e 30 bar de pressão de H₂.

Ao observar o início das curvas, nota-se um tempo de incubação no início da absorção de alguns minutos. Esse tempo de incubação pode estar relacionado com a temperatura da amostra no momento que a absorção é iniciada. Isso porque no segundo teste, apresentados nas Figuras 37(a) e (b), foi visto que com o forno ligado a cinética de absorção estava muito lenta. Ao desligar o forno, a amostra começou a resfriar e então a cinética melhorou. Este procedimento de iniciar a absorção enquanto ocorre o resfriamento natural da amostra foi adotado para todas as amostras deste trabalho a partir desta observação.

A Figura 38 apresenta a curva de cinética de absorção de hidrogênio realizada a 30 bar de pressão de H₂ em uma amostra de aproximadamente 1 grama em formato de filete de Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4} obtido através de corte com Isomet de parte da amostra fundida. Foram feitos três ciclos de aquecimento sem vácuo até 330 °C. Após o terceiro ciclo de aquecimento a absorção foi realizada por cerca de 1 hora e 0,5 % em peso de H₂ foi absorvido.

A substituição parcial de Ti por Fe na composição da amostra de Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4} resultou em um desempenho inferior na capacidade de armazenamento quando comparado com as amostras anteriores. A amostra com maior quantidade de Fe alcançou o primeiro platô de equilíbrio em menor tempo, o que indica que o percentual maior de Fe propiciou uma melhor cinética, porém uma menor capacidade de absorção no intervalo de tempo de 1 hora. Esse rendimento levemente inferior pode ser explicado pelo alto percentual de Fe na amostra. Nos testes realizados por Nomura e Akiba [22], as maiores absorções de H₂ ocorreram para amostras com percentuais moleculares de Fe menores do que 10 %, confirmando que altos teores deste elemento na composição da liga diminui a capacidade de armazenamento da mesma.

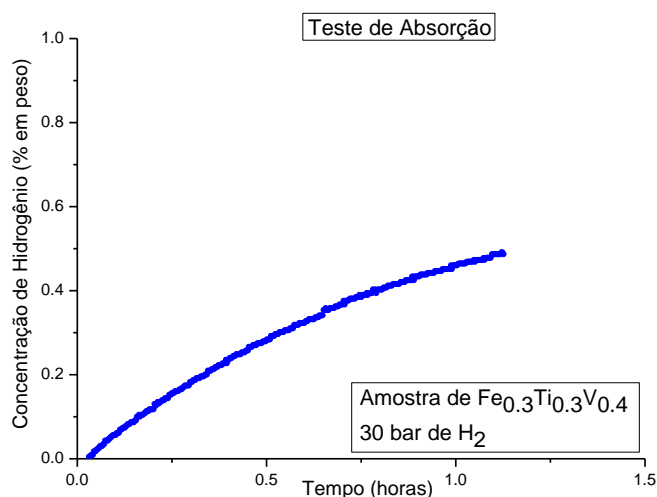


Figura 39 Teste de cinética de absorção de H₂ para a amostra de Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4} bruta de fusão. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H₂.

Comparando com alguns dados da literatura [23-26], os resultados da cinética de absorção das amostras no tempo de 1 hora foram um pouco inferior. Entretanto, as ligas não

estabilizaram, evidenciando que para um tempo maior de ensaio podem absorver mais hidrogênio, aumentando, portanto, a capacidade de absorção. Novos testes foram realizados até que as curvas estabilizassem.

Em seu trabalho, Sasai *et al.* [16] relataram sobre a dificuldade de ativar as ligas de TiFe. Os autores utilizaram elementos como zircônio (Zr) e Nióbio (Nb) na fusão da liga $Ti_{0,96}Zr_{0,04}Fe_{0,945}Nb_{0,04}$ para melhorar o processo de ativação e hidrogenação. Durante os testes, peneiras de diferentes tamanhos foram utilizadas para separação granulométrica do pó produzido ao esmagar a liga. Foi verificado que os tamanhos de partículas das amostras influenciavam na ativação, de forma que quanto maior o tamanho da partícula, mais fácil foi ativação. Baseado neste trabalho, três novas amostras de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$ foram produzidas utilizando o método de peneiramento. A primeira contendo o pó com partículas heterogêneas como resultou da moagem, a segunda, denominada pó peneirado 1, com partículas pequenas, menores do que 0,037 mm, e a terceira, denominada pó peneirado 2, com partículas médias de dimensões entre 0,106 mm e 0,037 mm.

A Figura 39(a) apresenta a curva de cinética de absorção de hidrogênio realizada a 30 bar de pressão de H_2 em uma amostra de aproximadamente 0,5 gramas de pó heterogêneo. Cinco ciclos de aquecimentos foram realizados com a amostra sendo mantida a 320 °C por 30 minutos e resfriando naturalmente até temperatura ambiente. Após o quinto ciclo de aquecimento, a absorção foi iniciada sob 30 bar de pressão de H_2 . Pela análise do gráfico a amostra heterogênea absorveu aproximadamente 1,9 % em peso de H_2 , em cerca de 3 horas.

A Figura 39(b) apresenta a curva de cinética de absorção da amostra de pó peneirado 1 com partículas de dimensões menores do que 0,037 mm, de massa 0,64 gramas. Para esta amostra, foram realizados três ciclos de aquecimentos sob vácuo, com a amostra estabilizando a 312 °C. Após o terceiro ciclo a absorção foi iniciada sob 30 bar de pressão de H_2 e com resfriamento natural da amostra. Pela análise da Figura 39(b) a amostra com partículas bem menores absorveu aproximadamente 2 % em peso de hidrogênio, em 15 horas, o que aponta ser mais eficiente na capacidade de armazenamento, porém com uma cinética de absorção muito lenta.

A Figura 39(c) apresenta a curva de cinética de absorção da amostra de pó peneirado 2, com partículas de dimensões entre 0,106 mm e 0,037 mm, de massa 0,90 gramas. Assim como no teste com o pó peneirado 1, três ciclos de aquecimentos foram realizados com a amostra estabilizando em 330 °C e sendo mantida nesta temperatura por 1 hora. A absorção foi realizada sob 30 bar de pressão de H₂ e com resfriamento natural da amostra. Pela análise da Figura 39(c), a amostra com grãos médios absorveu aproximadamente 1,36 % em peso de hidrogênio, em 5 horas. Cabe ressaltar que próximo a 2 horas o gráfico forma um leve platô e depois retoma a absorção, sendo necessário um estudo mais detalhado desse comportamento, pois pode indicar a formação de nova fase de hidretos.

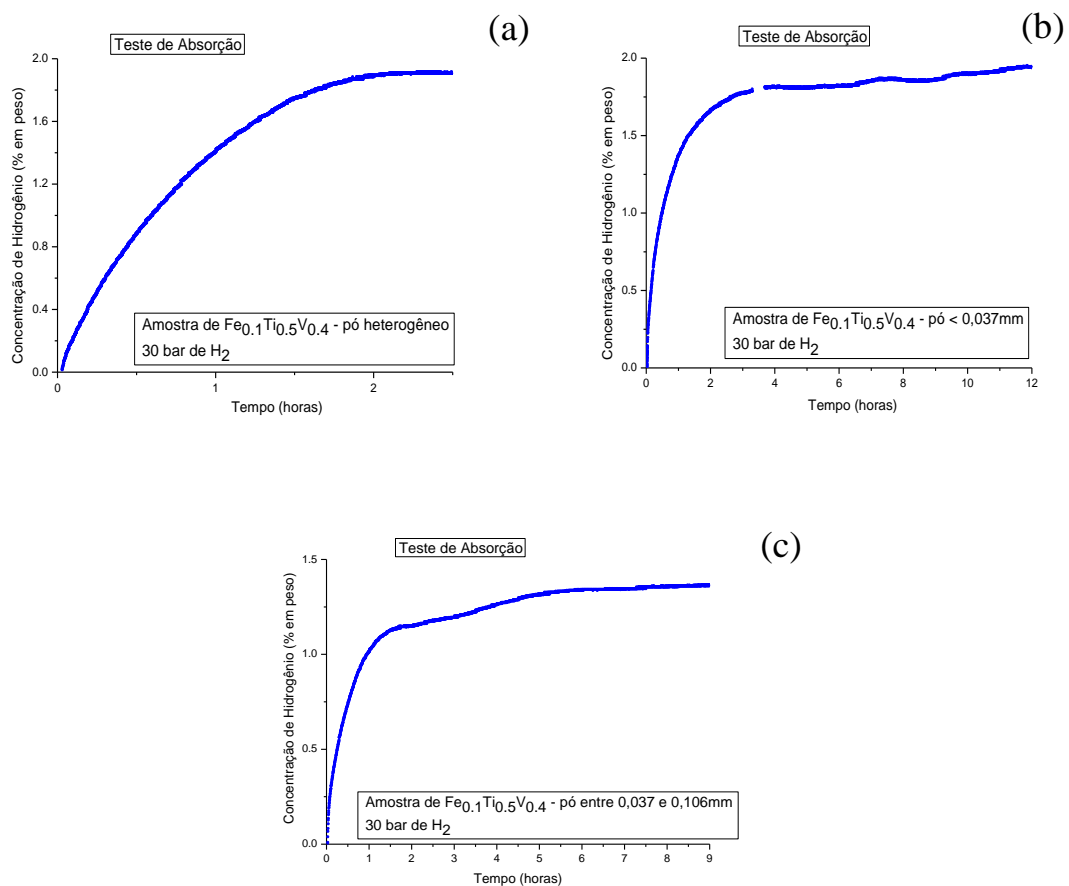


Figura 40 Teste de cinética de absorção de H₂ (a) para a amostra em pó de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4} heterogênea, conforme produzida na moagem. Condições: 5 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H₂; (b) para a amostra de pó peneirado 1, dimensões menores do que 0,037 mm. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H₂ e (c) para a amostra de pó peneirado 2, dimensões entre 0,037 e 0,106 mm. Condições: 3 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H₂.

Diferente do que foi observado por Sasai et al. [16], no presente trabalho a amostra com menor tamanho de partículas obteve um resultado superior quando comparado com amostras de pó heterogêneo ou com tamanhos de partículas médias (dimensões entre 0,037 e 0,106 mm) sob condições de ativação semelhantes.

As amostras peneiradas quando comparadas com a amostra de pó heterogêneo, necessitaram ser aquecida menos vezes, o que resulta em uma melhora no processo de ativação e absorção da liga. Em relação à cinética, as amostras peneiradas tiveram um desempenho inferior, com um intervalo de tempo bem superior de absorção do que a amostra heterogênea.

As amostras do sistema ternário TiFeV não se mostraram suscetível à dessorção nas condições testadas, visto que os valores não ultrapassarem 0,3 % em peso de H₂ dessorvido. A Figura 40 apresenta uma dessorção de aproximadamente 0,25 % em peso de hidrogênio da amostra com pó heterogêneo de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}, com a pressão de 0 bar para dessorção.

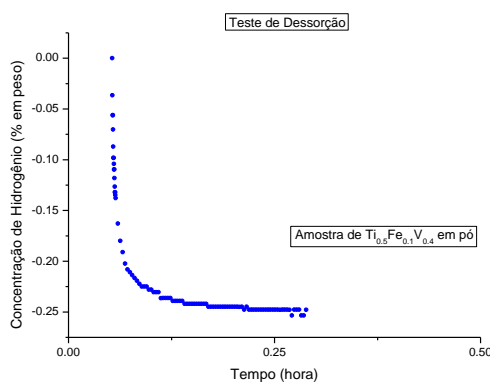


Figura 41 Teste de cinética de dessorção de H₂ para a amostra com pó heterogêneo de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}. Condição: dessorção a 0 bar de pressão de H₂.

Após a análise do comportamento das ligas do sistema TiFeV, foi investigada a dopagem das ligas TiFe com Zr. Foram utilizadas duas amostras sólidas com processos de resfriamento distintos. A primeira naturalmente dentro da câmara e a segunda com *suction casting*, como explicado anteriormente.

A Figura 41 apresenta a curva de cinética de absorção uma amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr, com resfriamento natural após passar por 4 ciclos de aquecimento com a amostra estabilizando em 330°C e mantida nesta temperatura por 2 horas. Ao final do quarto ciclo, a absorção foi iniciada sob pressão de 20 bar de H₂, com resfriamento natural da amostra e ensaio com tempo de 2,5 horas. Pelo resultado é possível perceber que a curva, em aproximadamente 2,5 horas, atingiu o valor de aproximadamente 0,8 % em peso de hidrogênio.

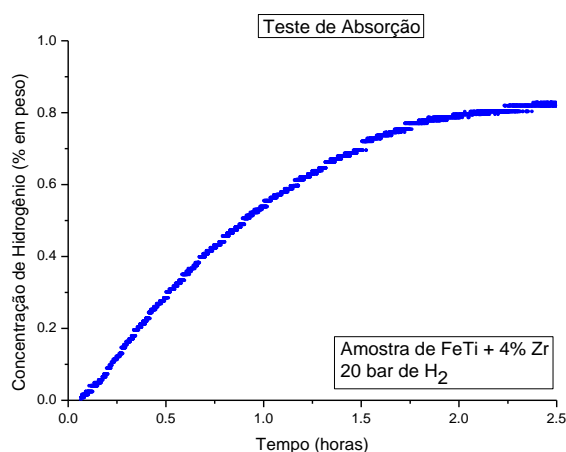


Figura 42 Teste de cinética de absorção de H₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão resfriada naturalmente. Condições: 4 ciclos de aquecimento e 20 bar de pressão de H₂.

A Figura 42 apresenta uma sequência de tratamento na amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr com resfriamento natural. A Figura 42(a) apresenta a curva de cinética de absorção de uma amostra de aproximadamente 0,5 grama, após passar por um aquecimento até 350 °C, com a amostra estabilizando em 332 °C e mantida nesta temperatura por 2 horas, seguida de um resfriamento natural até a temperatura ambiente, 44 °C aproximadamente. A absorção foi iniciada nesta temperatura, sob pressão de 30 bar de H₂. Pelo resultado apresentado é possível perceber que a curva, em aproximadamente 1 hora, atingiu o seu valor máximo, próximo de 0,25 % em peso de hidrogênio.

Buscando melhorar o desempenho na etapa de ativação da amostra, foi feito vácuo na amostra por 2 horas, seguida de absorção a pressão de 30 bar juntamente com um aquecimento da temperatura ambiente até 40 °C, seguido de um aquecimento, elevando a temperatura de 40 °C até 95 °C. Enquanto o forno estava ligado não ocorreu absorção.

Após desligar o forno e deixar a amostra resfriar naturalmente ocorreu a absorção de aproximadamente 0,8 % em peso de H₂ em um intervalo de tempo de 20 horas, aproximadamente, e com a formação de patamares em regiões do gráfico, como apresentado na Figura 42(b).

Como ocorreu absorção, foi realizada uma dessorção na amostra, porém o resultado não foi satisfatório, como apresentado na Figura 42(c).

Uma nova absorção foi iniciada após a amostra permanecer sob vácuo à 320 °C por 2 horas. A temperatura da amostra foi reduzida para 275 °C e mantida por tempo longo, enquanto ocorria a absorção. Pela Figura 42(d) é possível observar que a absorção não ultrapassou os 0,25 % em peso de H₂ enquanto o forno estava ligado. Entretanto, ao desligar o forno para preparar a retirada da amostra, uma nova absorção iniciou com velocidade acentuada, o que proporcionou uma absorção de aproximadamente 1,5 % em peso de H₂ em 1 hora, como mostra o final da curva (tracejado vermelho da Figura 42(d)). No resfriamento, a temperatura reduziu de 260 °C para 28 °C.

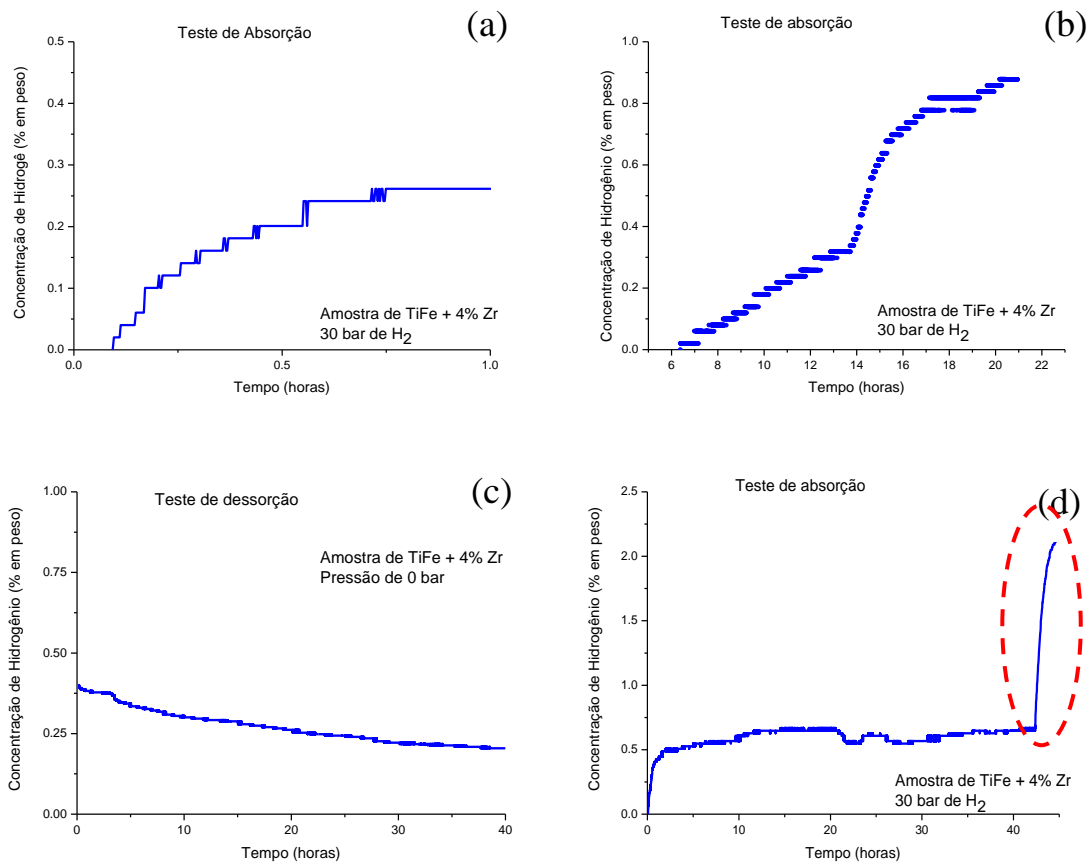


Figura 43 Teste de cinética de absorção de H₂ para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr bruta de fusão. (a) Condições: 1 ciclo de aquecimento e 30 bar de pressão de H₂. (b) Condições: ciclos de aquecimento simultâneo à absorção a 30 bar de pressão de H₂. (c) Teste de cinética de dessorção de H₂. Condição: dessorção a 0 bar de pressão de H₂. (d) Teste de cinética de absorção de H₂. Condições: ciclos de aquecimento e absorção a 30 bar de pressão de H₂.

Esse crescimento anômalo da curva instigou o tratamento da liga para tentar reproduzi-lo novamente. Foi observado que próximo das 44 horas ocorreu a estabilidade da curva em uma concentração acima de 2 % em peso de H₂.

Com uma nova amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr, de massa 0,37 g e resfriada com *suction casting*, foram feitos 4 ciclos de aquecimento, com a amostra estabilizando em 331 °C e a absorção iniciada após o quarto ciclo, junto com o resfriamento natural da amostra. Foi utilizada uma pressão de 30 bar de hidrogênio. Pela Figura 44, observa-se uma absorção de aproximadamente 1,25 % em peso em 5 horas.

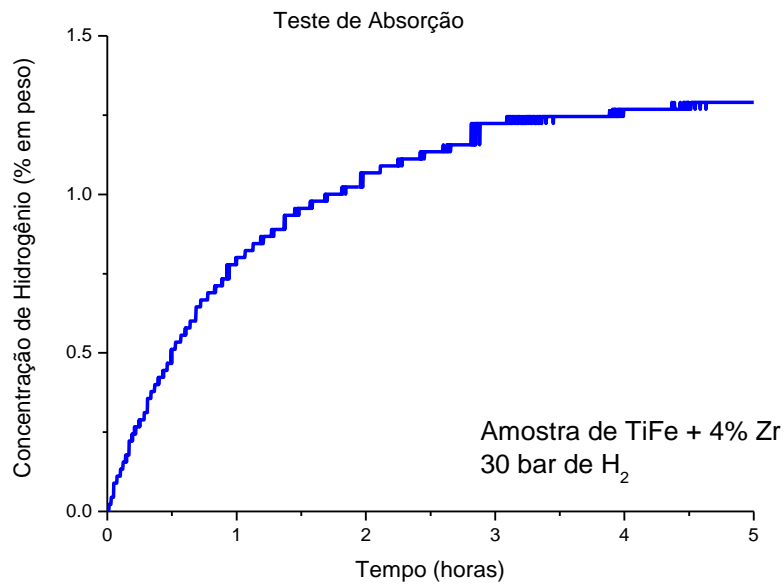


Figura 44 Teste de cinética de absorção de H_2 para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com *suction casting*. Condições: 4 ciclos de aquecimento e 30 bar de pressão de H_2 .

Posteriormente, com a mesma amostra foi realizado um novo teste de absorção, realizando um novo ciclo de aquecimento, seguido de absorção. A Figura 45 apresenta a curva de cinética de absorção de hidrogênio. Este segundo teste apresentou uma cinética mais rápida, com o equilíbrio sendo alcançado em aproximadamente 2,5 horas, e uma absorção mais eficiente, com valor próximo de 2,2 % em peso de H_2 absorvido.

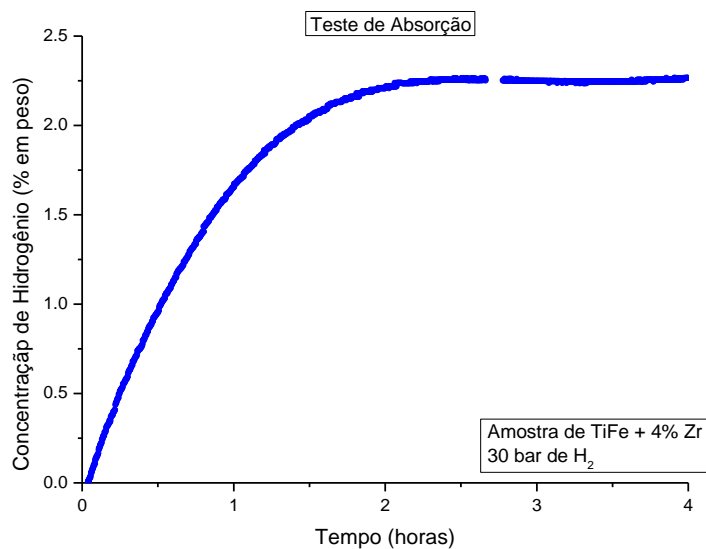


Figura 45 Teste de cinética de absorção de H_2 para a amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com *suction casting*. Condições: 1 ciclo de aquecimento e 30 bar de pressão de H_2

Uma possível explicação para esse resultado acima do esperado seja a junção de dois fatores que potencializam absorção na amostra: o tratamento térmico composto pelos ciclos de aquecimentos e a adição do elemento químico zircônio que forma uma fase intergranular e facilita a difusão do hidrogênio entre as fases presentes na matriz TiFe da amostra. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por Gosselin *et al.* [29].

A tabela 5 apresenta um resumo dos valores de cinética e capacidade de absorção das ligas testadas no presente trabalho.

Tabela 5 Cinética e capacidade de absorção das amostras fundidas para este trabalho

Amostras (percentual em massa)	Absorção de H ₂ (% em peso de H ₂ - melhor resultado)	Tempo (horas)
Ti _{0,5} Fe _{0,1} V _{0,4}	1,9	3
Ti _{0,4} Fe _{0,1} V _{0,4} peneirado 1	1,8	6
Ti _{0,3} Fe _{0,1} V _{0,4} peneirado 2	1,36	5
Ti _{0,3} Fe _{0,3} V _{0,4}	0,5	1
TiFe + 4%p. Zr	2	≈2 ²
TiFe + 4%p. Zr - com suction	2,2	3

4.5 Espectroscopia de Dessorção térmica (TDS)

Para um estudo mais detalhado da liga de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada através de *suction casting*, foi realizado um ensaio de TDS na amostra que obteve a maior absorção de hidrogênio. Foram utilizadas temperaturas variando de 600 °C a 670 °C, com a taxa de aquecimento de 17 °C/min. O termograma apresentado na Figura 45 apresenta uma curva endotérmica, com um pico a 618 °C indicando o início da liberação de hidrogênio da estrutura da amostra. Essa informação se mostrou importante para o processo de dessorção, pois indica a faixa de temperatura que a amostra deve ser aquecida para permitir a retirada do hidrogênio da fase hidreto. Devido ao limite de temperatura

² Este tempo não leva em consideração o tempo de incubação, somente o tempo de absorção final da amostra, visto que ocorreu um comportamento atípico no final do processo (Figura 40(d)).

estabelecido para o forno do equipamento, o aquecimento máximo da amostra foi de 670 °C, porém a curva melhor definida foi a 650 °C, o que indica o início da saída do hidrogênio, porém não se pode afirmar que o processo foi concluído, somente que nessa faixa de temperatura ocorre o desprendimento do hidrogênio da amostra. Foi realizada a deconvolução da curva considerando 3 picos para compor a curva original. Por ter três curvas deconvoluídas, pode-se afirmar que existem três tipos de microestruturas que interagem com o hidrogênio. Isto deve ser assunto de maior investigação.

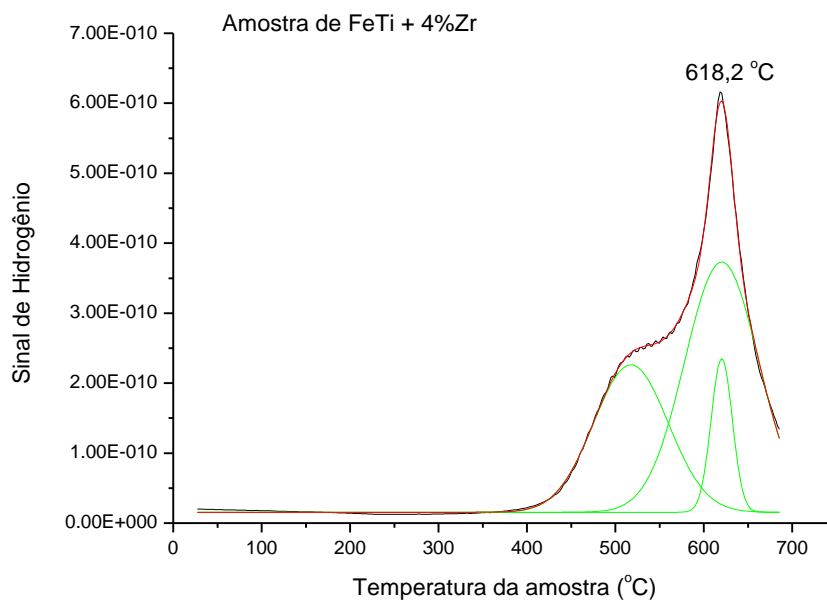


Figura 46 Termograma da amostra TiFe + 4 % em peso de Zr com resfriamento rápido através de *suction casting*, com taxa de aquecimento de 17 °C por minuto até a temperatura de 650 °C.

Por fim, embora seja um grande desafio o estudo das ligas do sistema TiFe com adição de elementos de transição, os resultados obtidos no presente estudo se mostraram bastante promissores e, portanto, abrem uma excelente perspectiva de uso destas ligas em sistemas armazenadores de hidrogênio. Cabe ressaltar que estes hidretos além de serem mais baratos absorvem hidrogênio em baixas temperaturas tal como demonstrado no presente estudo. É ainda necessário melhorar a cinética de absorção da liga de modo que este tempo seja menor que 1 hora.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e possível concluir que:

- As primeiras amostras do sistema ternário TiFeV absorveram quantidades menores do que o esperado, cerca de 2% em peso de H₂, para intervalos próximos de 1 hora. As amostras necessitaram de intervalos de tempo maior para alcançar valores de absorção próximos ou superiores aos encontrados na literatura.
- A separação granulométrica na amostra em pó de Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4} resultou em uma leve melhora na absorção de hidrogênio para longos intervalos de tempo. Para tamanhos de partículas menores do que 0,037 mm, a amostra absorveu aproximadamente 2 % em peso de H₂, quantidade similar à obtida na absorção do pó heterogêneo resultante diretamente da moagem. Entretanto, no primeiro caso, menos ciclos de aquecimento foram realizados como processo de ativação, apresentando uma vantagem da separação granulométrica.
- As amostras do sistema Ti_{0,6-x}Fe_xV_{0,4} (x = 0,1 e 0,3) apresentaram uma capacidade de armazenamento variando de 1 % a 1,9 % em peso de H₂ e com uma cinética variável. A substituição parcial do elemento titânio pelo ferro resultou em uma variação na capacidade de armazenamento das ligas do sistema TiFeV. A amostra com maior percentual em massa de ferro absorveu uma quantidade inferior de hidrogênio para ensaios de curto intervalo de tempo.
- A adição de 4 % em peso de Zr na liga de TiFe promoveu uma melhora significativa na cinética da amostra. Além disso, a amostra com resfriamento rápido através da técnica de suction casting obteve um resultado acima do esperado, ao absorver 2,2 % em peso de H₂. Este resultado é superior ao encontrado na literatura para essa composição. Uma possível explicação para o bom desempenho seja a realização do tratamento térmico antes da absorção como forma de ativação. Este procedimento prévio não foi descrito por outros trabalhos da literatura.
- Pela análise de TDS na amostra de TiFe + 4 % em peso de Zr e resfriada com *suction casting* foi observado que a temperatura de dessorção do hidrogênio da amostra requer altas temperaturas, acima de 600 °C.

6 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Analisar as amostras através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (TDS) com o intuito de caracterizar a temperatura de dessorção do hidrogênio.
- Padronizar as formas de ativação da composição de $\text{Ti}_{(0.6-x)}\text{Fe}_x\text{V}_{0.4}$.
- Variar as porcentagens de zircônio adicionado nas amostras de TiFe para analisar a influência na cinética e na capacidade de absorção das amostras.
- Explorar a influência da técnica de resfriamento rápido (*suction casting*).
- Realizar o ensaio para determinação das curvas PCT das amostras do sistema TiFeV e TiFeZr.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético – Departamento de Informações e Estudos Energéticos, 2018, *Resenha Energética Brasileira 2018, Ano Base 2017 – Oferta e Demanda de Energia, Instalações Energéticas, Energia no Mundo*, Ministério de Minas e Energia.
- [2] MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T., 2007, “Towards the Hydrogen Economy?”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 1625-1637.
- [3] RUSNAVY. Disponível em: http://rusnavy.com/news/navy/index.php?ELEMENT_ID=16298. Acesso em: 01 set. 2018.
- [4] CARROELETRICO. Disponível em: <https://carroeletrico.com.br/blog/carros-hidrogenio/>. Acesso em: 01 set. 2018.
- [5] SCIENCE AMERICAN. Disponível em: http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/na_estrada_dos_carros_a_hidrogenio.html. Acesso em 01 set. 2018.
- [6] POVEDA, G. I. D., 2007, *Armazenamento de Hidrogênio em Ligas Metálicas à Base de Magnésio*. Tese de D.S.c., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [7] SOUZA, M. M. V. M., 2009, *Tecnologia do Hidrogênio*. 1 ed. Rio de Janeiro, Synergia.
- [8] AMARIZ, A. D. M., 2012, *Investigação Estrutural e da Cinética de Absorção de Hidrogênio em Ligas à Base de TiCr*. Tese de D.S.c., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [9] GAZETA DO POVO. Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/mundo/carros-movidos-a-hidrogenio-chegam-ao-mercado-ej0k8f7ekybt8zlv1vfiuo26/>. Acesso em: 01 set. 2018.

- [10] ARAÚJO, S. C. S., 2009, *A Energia do Hidrogênio – Desafios*, Ministério de Minas e Energia.
- [11] WINTER, C. J., NITSCH, J., 1988, *Hydrogen as an Energy Carrier*. Berlin, Springer.
- [12] FUKAI, Y., 2004, *The Metal-Hydrogen System*. Springer.
- [13] ZUTTEL, A., 2004, “Hydrogen Storage Methods”, *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157-172.
- [14] CONCEIÇÃO, M. O. T., 2014, *Efeitos dos Catalisadores à base de Nb e Cloretos de V, Nb, Zr ao MgH₂ para Uso como Armazenadores de Hidrogênio*. Tese de D.S.c., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [15] KLEBANOFF, L., 2013, *Hydrogen Storage Technology – Materials and Applications*. CRC Press.
- [16] SASAI, T., OKU, K., KONNO, H., ONOUWE, K., KASHU, S., 1983, “Hydrogen Storage Characteristics of Fe-Ti-Zr-Nb Alloys”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 89, pp. 281-285.
- [17] MASSICOT, B., LATROCHE, M., JOUBERT, J.M., 2011, “Hydrogenation Properties of Fe-Ti-V bcc Alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 372-379.
- [18] MATSUMOTO, T., AMANO, M., SASAKI, Y., 1982, “Hydrogenation of TiFe Based Alloys Containing β -Ti”, *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 88, pp. 443-449.
- [19] SCHOBER, T., WESLAKE, D.G., 1981, “The Activation of TiFe for Hydrogen Storage: A Different View”, *Scripta Metallurgica*, vol. 15, pp. 913-918.
- [20] ZADOROZHNYI, V.Y., KLYAMKIN, S.N., ZADOROZHNYI, M.Y., GORSHENKOV, M.V., KALOSHKIN, S.D., 2014, “Mechanical Alloying of

Nanocrystalline Intermetallic Compound TiFe Doped with Sulfur and Magnesium”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, Supplement 1, pp. S569-S572.

[21] DEWA, M.D.K., WIRYOLUKITO, S., SUWARNO, H., 2015, “Hydrogen Absorption Capacity of Fe-Ti-Al Alloy Prepared by High Energy Ball Milling”, *Energy Procedia*, v. 68, pp. 318-325.

[22] NOMURA, K., AKIBA, E., 1995, “H₂ Absorbing-Desorbing Characterization of the TiVFe Alloy System”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 231, pp. 513-517.

[23] GUÉGUEN, A., LATROCHE, M., 2011, “Influence of the Addition of Vanadium on the Hydrogenation Properties of the Compounds TiFe_{0.9}V_x and TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x (x = 0, 0.05 and 0.1)”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, pp. 5562-5566.

[24] KUMAR, S., TIWARI, G.P., SONAK, S., JAIN, U., KRISHNAMURTHY, N., 2014, “High Performance TiFe - 3.1 mass % V Alloy for on Board Hydrogen Storage Solution”, *Energy*, v. 75, pp. 520-524.

[25] BASAKA, S., SHASHIKALA, K., SENGUPTA, P., KULSHRESHTHA, S.K., 2007, “Hydrogen Absorption Properties of Ti-V-Fe Alloys: Effect of Cr Substitution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4973-4977.

[26] JAIN, P., GOSELIN, C., SKRYABINA, N., FRUCHART, D., HUOT, J., 2015, “Hydrogenation Properties of TiFe with Zr₇Ni₁₀ Alloy as Additive”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, pp. 375-380.

[27] JAIN, P., GOSELIN, C., HUOT, J., 2015, “Effect of Zr, Ni and Zr₇Ni₁₀ Alloy on Hydrogen Storage Characteristics of TiFe Alloy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 16921-16927.

[28] PATEL, K. A., SHARMA, P., HUOT, J., 2018, “Effect of Annealing on Microstructure and Hydrogenation Properties of TiFe + X wt% Zr (X = 4, 8)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 43. pp. 6238-6243.

[29] GOSSELIN, C., SANTOS, D., HUOT, J., 2017, “First Hydrogenation Enhancement in TiFe Alloys for Hydrogen Storage”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50.

[30] EMAMI, H., EDALATI, K., MATSUDA, J., AKIBA, E., HORITA, Z., 2015, “Hydrogen Storage Performance of TiFe After Processing by Ball Milling”, *Acta Materialia*, v. 88, pp. 190-195.

[31] THERMO-CAL. Disponível em: <https://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>. Acesso em: 01 set. 2018.

ANEXO 1

Neste anexo 1 são apresentados alguns diagramas de fase e curvas de resfriamento para consulta de fases das amostras e comparação com os resultados simulados e apresentados no corpo deste trabalho.

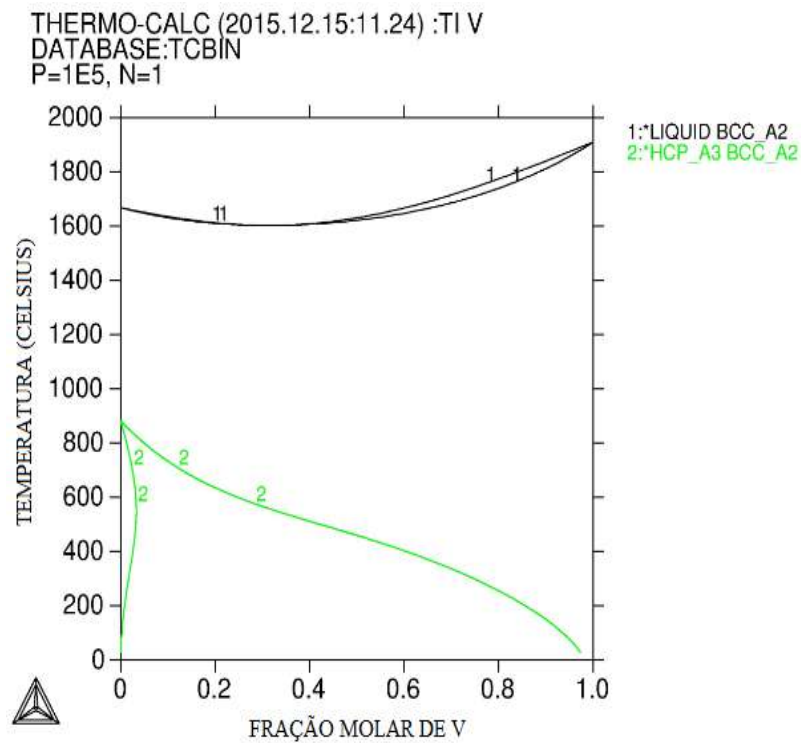


Figura 47 Diagrama de fases simulado no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do titânio para o sistema binário TiV.

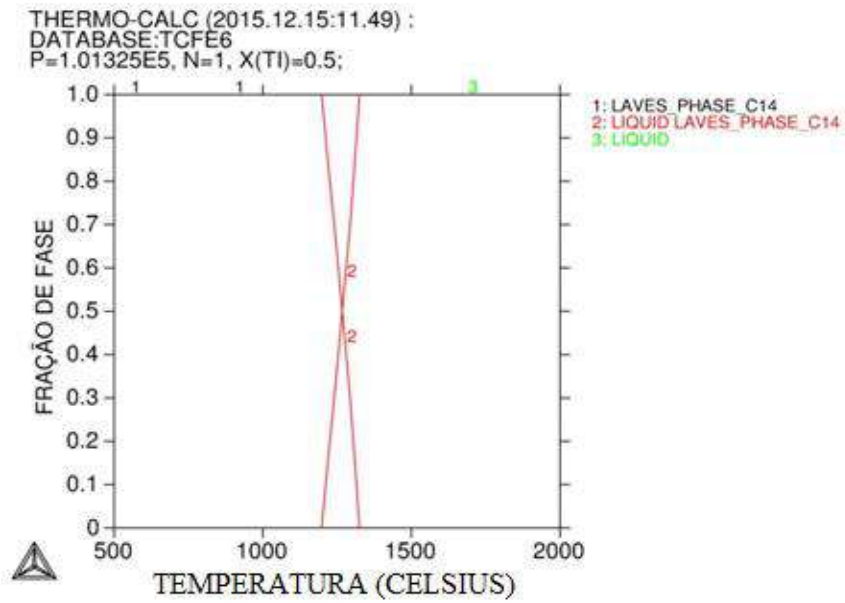


Figura 48 Simulação elaborada no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do ferro para o sistema binário TiFe.

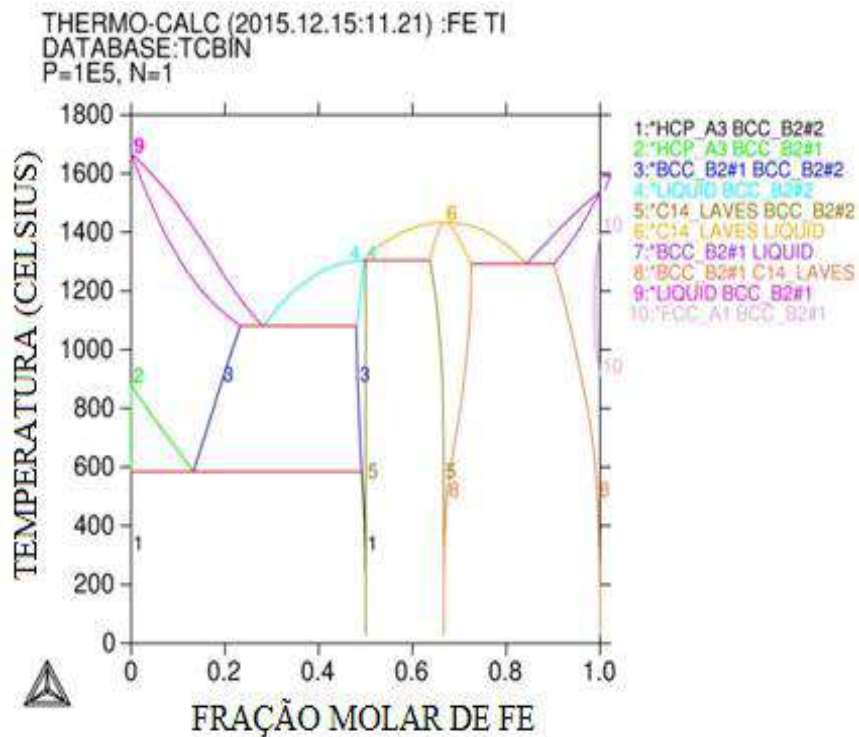


Figura 49 Diagrama de fases simulado no *ThermoCalc* utilizando a base de dados do titânio para o sistema binário TiFe.

ANEXO 2

Com o intuito de analisar o material como um todo, foram feitas micrografias utilizando elétron retroespalhados das superfícies laterais das amostras sólidas. Os resultados são apresentados nas figuras a seguir.

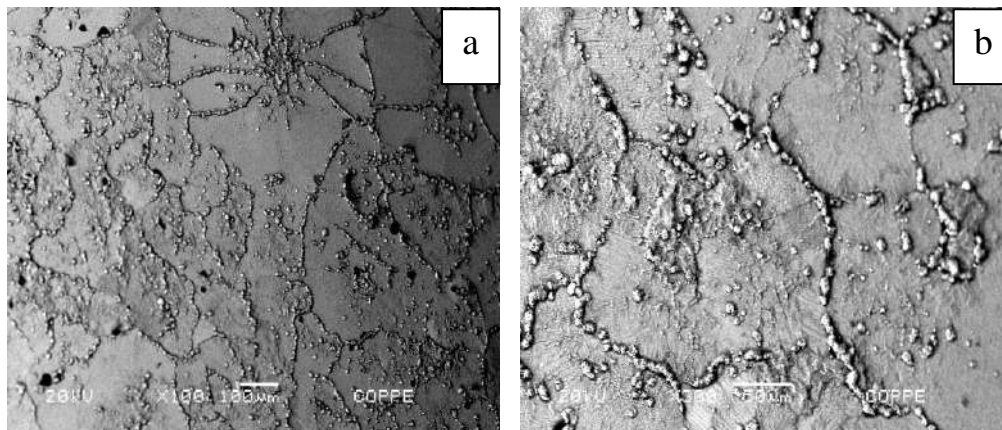


Figura 50 Micrografia por MEV da secção transversal da lateral da amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$ (a) com aumento de 100x e (b) de 300x.

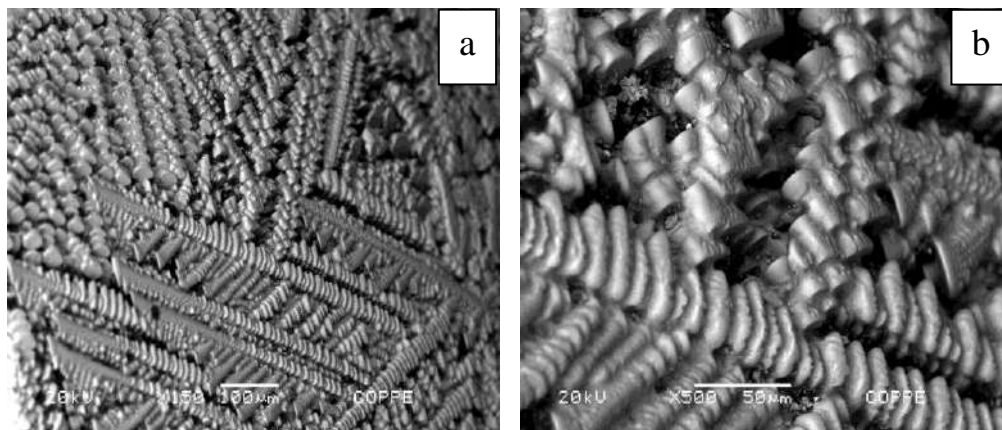


Figura 51 Micrografia por MEV da secção transversal lateral da amostra bruta de fusão de TiFe + 4% em peso de Zr (a) com aumento de 150x, e (b) de 500x evidenciando as dendritas formadas.

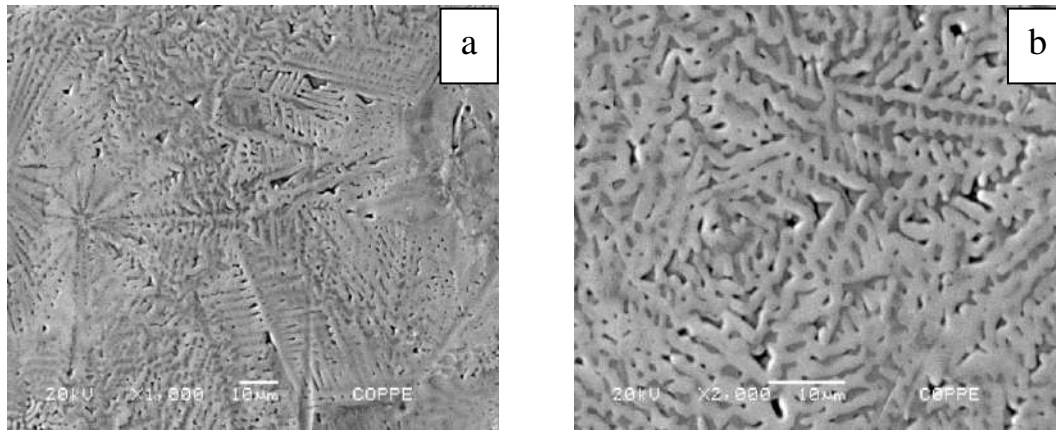


Figura 52 Micrografia por MEV da secção transversal lateral da amostra de TiFe + 4% em peso de Zr resfriada com *suction casting* (a) com aumento de 1000x e (b) de 2000x evidenciando as dendritas formadas.

ANEXO 3

Amostras para as ligas $Ti_{0,6-x}Fe_xV_{0,4}$, com x igual a 0,1 e 0,3. Peso total da amostra: 10g.

Amostras	Ferro (Fe)	Titânio (Ti)	Vanádio (V)
$Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$	1,119 g	4,797 g	4,084 g
$Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$	3,254 g	2,789 g	3,957 g

Amostras para as ligas TiFe + 4 % em peso de Zr. Peso total da amostra: 10g.

Amostra	Ferro (Fe)	Titânio (Ti)	Zircônio (Zr)
TiFe + 4%p. Zr	5,169 g	4,431 g	0.397 g
TiFe + 4%p. Zr (resfriamento rápido)	5,169 g	4,431 g	0.397 g

Valores de massa atômica:

Ferro (Fe): 55,845 gramas

Titânio (Ti): 47,867 gramas

Vanádio (V): 50,942 gramas

Zircônio (Zr): 91,224 gramas

Massa atômica da liga

$$= \sum (\text{massa atômica do elemento} \times \text{proporção na liga})$$

% em massa do elemento

$$= \frac{\text{massa atômica do elemento} \times \text{proporção na liga} \times 100}{\text{massa atômica da liga}}$$

Amostra de $Ti_{0,5}Fe_{0,1}V_{0,4}$

$$\begin{aligned} \text{Massa atômica da liga} &= 55,845 \times 0,1 + 47,867 \times 0,5 + 50,942 \times 0,4 \\ &= 49,8946 \text{ gramas} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Titânio} = \frac{47,867 \times 0,5 \times 100}{49,8946} \approx 47,97 \%$$

$$\% \text{ Vanádio} = \frac{50,942 \times 0,4 \times 100}{49,8946} \approx 40,84 \%$$

$$\% \text{ Ferro} = 100\% - 47,97 - 40,84 \approx 11,19 \%$$

Para uma amostra de 10 gramas, a massa de cada elemento deve ser aproximadamente:

$$\text{Titânio} = 0,4797 \times 10 = 4,797 \text{ gramas}$$

$$\text{Vanádio} = 0,4084 \times 10 = 4,084 \text{ gramas}$$

$$\text{Ferro} = 10 - 4,797 - 4,084 = 1,119 \text{ gramas}$$

Amostra de $Ti_{0,3}Fe_{0,3}V_{0,4}$

$$\begin{aligned} \text{Massa atômica da liga} &= 55,845 \times 0,3 + 47,867 \times 0,3 + 50,942 \times 0,4 \\ &= 51,4902 \text{ gramas} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Titânio} = \frac{47,867 \times 0,3 \times 100}{51,4902} \approx 27,89 \%$$

$$\% \text{ Vanádio} = \frac{50,942 \times 0,4 \times 100}{51,4902} \approx 39,57 \%$$

$$\% \text{ Ferro} = 100\% - 27,89 - 39,57 \approx 32,54 \%$$

Para uma amostra de 10 gramas, a massa de cada elemento deve ser aproximadamente:

$$\text{Titânio} = 0,2789 \times 10 = 2,789 \text{ gramas}$$

$$\text{Vanádio} = 0,3957 \times 10 = 3,957 \text{ gramas}$$

$$\text{Ferro} = 10 - 2,789 - 3,957 = 3,254 \text{ gramas}$$

Amostras de TiFe + 4 % em peso de Zr

$$\begin{aligned} \text{Massa atômica da liga} &= (55,845 \times 0,5 + 47,867 \times 0,5) \cdot 0,96 + 91,224 \times 0,04 \\ &= 53,43072 \text{ gramas} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Ferro} = \left(\frac{55,845 \times 0,5 \times 100}{53,43072} \right) \approx 52,26 \%$$

$$\% \text{ Titânio} = \left(\frac{47,867 \times 0,5 \times 100}{53,43072} \right) \approx 44,79 \%$$

$$\% \text{ Zircônio} = \frac{50,942 \times 0,04 \times 100}{53,43072} \approx 3,81 \%$$

Para uma amostra de 10 gramas, a massa de cada elemento deve ser aproximadamente:

$$\text{Ferro} = 0,5226 \times 10 = 5,226 \text{ gramas}$$

$$\text{Titânio} = 0,4479 \times 10 = 4,479 \text{ gramas}$$

$$\text{Vanádio} = 0,0381 \cdot 10 = 0,381 \text{ gramas}$$