



Síntese e Caracterização da Liga de Alta Entropia: TiFeZrNbNi

Gabriel de Luccah Bueno Galliani Fontana - Ricardo Floriano

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - FACULDADE DE CIÊNCIAS

APLICADAS

01/08/2019 a 31/08/2020

RESUMO

O hidrogênio (H_2) é um combustível altamente eficiente e renovável, no entanto um dos principais desafios para o desenvolvimento de uma economia sustentável a base do mesmo é o seu armazenamento. Nas últimas décadas o armazenamento no estado sólido sob a forma de hidretos metálicos provou-se ser uma forma eficiente, armazenando mais hidrogênio em massa e volume que os métodos de armazenamento convencionais nos estados gasoso ou líquido. Dentre os materiais mais promissores para a armazenagem de hidrogênio, destacam-se os compostos intermetálicos do tipo AB_5 (p. ex. $LaNi_5$); AB_2 (p. ex. Ligas de Ti e Zr); A_2B (p. ex. Ti_2Ni) e AB (p. ex. $TiFe$), onde A representa o elemento com maior afinidade química com o hidrogênio, enquanto B representa o elemento com menor afinidade química com o hidrogênio. No entanto, tais ligas precisam passar por um processo complexo chamado de ativação (Ativação = primeira hidrogenação do material), para que haja a reação do hidrogênio à temperatura ambiente. Esses processos costumam ser muito complexos e a necessidade de seu uso acaba inviabilizando a aplicação de ligas convencionais existentes no armazenamento de H_2 .

Recentemente, surgiu uma nova estratégia para síntese e design de ligas metálicas, baseada na ideia de se usar ligas multicomponentes. Tais ligas resultam em configurações monofásicas e as estruturas formadas tendem a ser do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal (p. ex. a fase Laves C14); todas essas estruturas são benéficas ao armazenamento de hidrogênio. Dentro do grupo de ligas multicomponentes, podemos destacar as ligas de alta entropia (HEA - *High Entropy Alloys*), que têm atraído muita atenção devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de corrosão. Com o auxílio de um banco de dados apropriado, as ligas de alta entropia podem ser modeladas previamente usando o método CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams* - Cálculo do Diagrama de



Fases), que permite o cálculo das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases de maneira altamente fidedigna. Mais recentemente (de 2010 em diante) as ligas de alta entropia foram testadas como sistemas armazenadores de hidrogênio e resultados muito promissores foram obtidos, como por exemplo, elevadas capacidades de absorção de hidrogênio à temperatura ambiente com cinéticas rápidas de absorção/dessorção; e em alguns casos, sem a necessidade de qualquer tipo de processo de ativação do material.

Neste trabalho de iniciação científica, utilizamos cálculos termodinâmicos para modelar/projetar ligas de alta entropia contendo a fase Laves C14 e avaliamos o seu desempenho como sistemas armazenadores de hidrogênio. Através dos cálculos do método CALPHAD, foram selecionadas duas ligas com alta tendência de formação de estruturas do tipo fase Laves C14: TiFeZrNbNi e sua correspondente liga não equiatômica $Ti_{20}Fe_{40}Zr_{20}Nb_5Ni_{15}$.

Foram feitos cálculos termodinâmicos e simulações através do método CALPHAD juntamente com o software *Thermocalc*, usando o banco de dados TCHEA3 para identificar se é possível que a composição TiFeZrNbNi forme uma fase única quando solidificada. Analisando os cálculos feitos e alterando a proporção entre os elementos, foram selecionadas duas ligas: TiFeZrNbNi equiatômica, do tipo A_3B_2 , com a formação de fases Laves C14 e CCC e $Ti_{20}Fe_{40}Zr_{20}Nb_5Ni_{15}$ não equiatômica, do tipo AB, com a formação de uma única fase Laves C14. Após os cálculos, foi possível preparar lingotes de aproximadamente 12 g de cada liga, partindo de materiais de alta pureza no formato de pós e lascas finas. Tais materiais foram comprimidos em pequenos discos com o auxílio de uma prensa e de uma matriz de compactação. Em seguida, ambos os compactos foram levados, cada um de uma vez, à um forno de fusão a arco voltaico, utilizando um eletrodo não consumível de tungstênio e um cadinho de cobre refrigerado à água, imersos em uma atmosfera com alta pureza de argônio. Os lingotes foram fundidos, rotacionados e refundidos 6 vezes, a fim de garantir o melhor nível de homogeneização dos mesmos. A perda de massa ocorrida durante este processo foi inferior à 0,1 em peso. Após esta etapa, os lingotes foram cortados em pequenos pedaços e examinados através de diferentes técnicas de caracterização.

A microestrutura das amostras foram avaliadas por Difração de Raios-X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para fazer o DRX, foi removido um pequeno pedaço de cada uma das amostras. Esse pedaço foi macerado com o auxílio de um conjunto de almofariz e pistilo, visando obter um pó fino, equiaxial, que garantiria um melhor resultado.



Após obtidos, os pós foram colocados em um difratômetro *X'Pert Panalytical*, equipado com um monocromador de grafite operando a 45 kV e 40 mA com radiação Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm). Os difratogramas de raios-X obtidos foram analisados através do método de refinamento de Rietveld usando o software GSAS-II para determinar os parâmetros de rede das fases formadas. A partir dos resultados deste método, foi possível confirmar o que foi mostrado antes nas simulações realizadas: para a amostra equiatômica, o refinamento indicou a presença majoritária de uma fase do tipo Laves C14, juntamente com duas fases do tipo CCC, porém em menor quantidade. Já para a amostra não equiatômica, o refinamento mostrou não só a presença majoritária da fase com estrutura Laves C14, mas também indicou a presença de uma outra fase com estrutura do tipo CCC, em menor quantidade.

Para a realização do MEV, os pedaços removidos anteriormente de cada liga foram embutidos à frio e polidos mecanicamente com uma suspensão aquosa de sílica com partículas de aproximadamente 60 nm. Após isso, eles foram examinados em um microscópio eletrônico de varredura equipado com a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS), sob uma voltagem de 15 kV. Os resultados mostraram que ambas as ligas apresentaram a presença de pelo menos duas fases com bom nível de homogeneidade. No entanto, ao comparar o mapeamento dos elementos presentes em cada liga, foi possível verificar que a composição equiatômica é mais homogênea que a composição não equiatômica, uma vez que todos os elementos estão bem dispersos ao longo de todo o volume. Isso também é consistente com os resultados dos refinamentos de Rietveld, que mostraram a presença predominante de fases de Laves C14, seguidas por uma menor quantidade de fases cúbicas. O mapeamento EDS para a composição não equiatômica também revelou a presença de gradientes químicos nesta composição. Tal fenômeno se dá da seguinte forma: é altamente possível que o Ti e o Ni estejam juntos, enquanto o Fe fica fora dessa formação à princípio, mas depois parece ocupar as regiões de contorno entre Ti e Ni. Enquanto isso, o Zr e o Nb estão bem espalhados por toda a liga.

Para examinar o desempenho quanto ao armazenamento de hidrogênio, amostras de aproximadamente 250 mg foram levemente esmagadas em uma *glove box* sob atmosfera de argônio para reduzir o tamanho das partículas para valores abaixo dos 100 μm . Após isso, as partículas foram inseridas em uma célula de um aparelho de absorção de gás do tipo Sieverts e, após o esvaziamento à temperatura ambiente durante 2 horas, sem a condução de nenhum processo de ativação, foram levantadas as curvas isotermas do tipo PCT



(*Pressure-Composition-Temperature*) para dois ciclos à temperatura ambiente ($T = 303 \text{ K}$). As curvas de PCT mostraram que, durante o primeiro ciclo, a liga equiatômica absorveu 1,64 em peso de hidrogênio ($H/M = 1,17$), enquanto a liga não equiatômica absorveu 1,38 em peso de hidrogênio ($H/M = 0,95$). No entanto, a amostra não equiatômica apresentou uma dessorção mais completa e uma maior reversibilidade em comparação com a liga equiatômica. Durante o segundo ciclo, a amostra não equiatômica apresentou um desempenho melhor em termos de capacidade de armazenamento e reversibilidade em relação à composição equiatômica (1,14 em peso e $H/M = 0,8$ contra 0,72 em peso e $H/M = 0,5$). Houve uma redução de aproximadamente 0,24 em peso na capacidade de armazenamento de hidrogênio para a liga não equiatômica, enquanto na liga equiatômica, essa redução foi de aproximadamente 0,92 wt%. Tais diferenças na capacidade de absorção de hidrogênio e na reversibilidade são influenciadas por dois principais fatores: a composição química e o volume da célula unitária (que é consequência direta da composição química). Do ponto de vista químico, as diferenças podem ser entendidas analisando a quantidade de elementos A e B presentes em cada liga, onde os elementos do tipo A são aqueles que possuem alta afinidade com o hidrogênio, enquanto os elementos do tipo B possuem baixa afinidade com o hidrogênio. A liga equiatômica TiFeZrNbNi pertence ao sistema A_3B_2 , enquanto a liga não equiatômica $\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{40}\text{Nb}_5\text{Ni}_{15}$ pertence ao sistema AB, onde Ti, Nb e Zr são os elementos do tipo A, enquanto Fe e Ni são os elementos do tipo B. Como a composição equiatômica tem uma proporção maior de elementos do tipo A, especialmente a maior proporção de Nb em uma das fases, foi possível atingir uma capacidade de absorção de hidrogênio maior no primeiro ciclo. No entanto, devido aos valores extremamente negativos de entalpia de formação associados aos hidretos compostos por elementos do tipo A (ZrH_2 : $-162,8 \text{ KJ/mol.H}_2$, TiH_2 : $-123,8 \text{ KJ/mol.H}_2$ e NbH_2 : -60 KJ/mol.H_2), não foi possível observar uma dessorção completa, fenômeno este que deve ocorrer somente sob pressões muito baixas ou em altas temperaturas, onde esses hidretos são desestabilizados. Por outro lado, a composição não equiatômica possui uma alta quantidade de elementos do tipo B (Fe e Ni) em comparação à composição equiatômica, o que favorece uma dessorção mais completa à temperatura ambiente. Em termos do volume da célula unitária, considerando que as fases Laves C14 exercem o principal papel durante a absorção e dessorção de hidrogênio, observou-se que o volume da fase C14 é ligeiramente maior na amostra equiatômica em relação a amostra não equiatômica. Volumes maiores estão diretamente associados com mais espaços entre os interstícios, ou



seja, mais espaços para acomodar átomos de hidrogênio. Além disso, o maior volume da célula unitária explica a maior capacidade de armazenamento de hidrogênio na liga equiatômica em comparação com a não equiatômica, durante o primeiro ciclo. Em ambas as amostras, as fases Laves C14 se mantiveram estáveis após os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, porém com um leve aumento nos parâmetros de rede, devido à presença de átomos de hidrogênio que ficaram aprisionados na rede cristalina.

Em suma, foi possível demonstrar que é possível produzir novas ligas de alta entropia com alto potencial para armazenamento de hidrogênio à temperatura ambiente, com boa capacidade de armazenamento e boa reversibilidade sem a necessidade de nenhum processo de ativação anterior, através de uma nova abordagem para se modelar ligas de alta entropia através de cálculos termodinâmicos. As ligas estudadas apresentaram fases similares às simuladas, com a presença majoritária de fases Laves C14, seguida por menores quantidades de fases cúbicas, que apresentaram bom potencial para armazenamento de hidrogênio, com boa reversibilidade (sobretudo na amostra não equiatômica), sem necessidade de nenhum processo de ativação.