



Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Desenvolvimento de Ligas de Alta Entropia do Sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para Armazenamento de Hidrogênio via Moagem Mecânica de Alta Energia

Kaio Ariel Silva Sá

Itajubá - MG
2025



Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Kaio Ariel Silva Sá

**Desenvolvimento de Ligas de Alta Entropia do Sistema
Ti-V-Nb-Cr-Mn para Armazenamento de Hidrogênio via
Moagem Mecânica de Alta Energia**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Itajubá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. Gilbert Silva
Coorientadora: Dra. Kátia Regina Cardoso

Itajubá - MG
2025

Prefácio

Esta dissertação de mestrado foi submetida à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

A dissertação foi desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), tendo como orientador o Prof. Dr. Gilbert Silva e a Profa. Dra. Kátia Regina Cardoso como coorientadora.

Esta pesquisa foi financiada pela CAPES.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, que com amor, força e sabedoria me guiaram e apoiaram em cada passo desta jornada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e por me sustentar até aqui.

Aos meus pais e irmão, pelo apoio incondicional durante toda esta jornada e por serem a base que me fortaleceu para a finalização desta etapa.

Aos meus amigos, pela torcida constante e pelo apoio ao longo do caminho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Gilbert Silva e Profa. Dra. Kátia Cardoso, pela orientação, paciência, motivação e valiosos ensinamentos ao longo de todo este processo.

Ao Prof. Dr. Ricardo Floriano, da Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas (FCA/UNICAMP), campus de Limeira, e ao seu aluno, o mestrando Igor Vicente, pela colaboração e suporte na realização de experimentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), que me auxiliaram e contribuíram durante toda esta jornada.

A todos vocês, minha sincera gratidão.

*“Order out of chaos: this is the way
nature proceeds.”*

– Ilya Prigogine

Resumo

As Ligas de Alta Entropia (LAEs) emergem como candidatas promissoras para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido na forma de hidretos metálicos, especialmente aquelas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), dada a alta densidade de sítios intersticiais, estabilidade térmica e flexibilidade composicional. Embora ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn processadas por fusão a arco já apresentem resultados promissores na literatura, as limitações desse método, como segregação de fases, perda de material e grandes diferenças nos pontos de fusão, justificaram a avaliação da moagem de alta energia (MAE) como rota alternativa. Neste contexto, este trabalho investigou o processamento das LAEs $Ti_{32}V_{32}Nb_{18}Cr_9Mn_9$ (LAE A) e $Ti_{27,5}V_{27,5}Nb_{20}Cr_{12,5}Mn_{12,5}$ (LAE B). Para isso, o processamento foi conduzido em moinho planetário com rotação de 350 rpm, razão mássica esfera:pó (BPR) de 10:1, sob atmosfera de argônio, utilizando 15 g de pós elementares por jarro, com amostras coletadas em intervalos de 10 horas até o tempo final de moagem de 40 horas. Após a moagem, os pós das amostras finais foram compactados e submetidos a tratamento térmico a 450 °C por 1 hora. As amostras foram então caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), análise térmica (DSC), granulometria e um ensaio de absorção e dessorção de hidrogênio foi conduzido para avaliar as propriedades de armazenamento de hidrogênio das LAEs. Os resultados demonstram que ambas as ligas apresentaram microestruturas progressivamente mais homogêneas e partículas mais refinadas com o aumento do tempo de moagem. As análises de DRX confirmaram a presença de duas fases CCC tanto antes quanto após o tratamento térmico das amostras moídas por 40 horas, que se mostraram estáveis até 1000 °C. Em relação às propriedades de hidrogenação, a LAE A demonstrou absorção máxima de 1,4 %p. de hidrogênio, superando a LAE B (0,5 %p.) e em ambas, a absorção foi quase instantânea, evidenciando rápida cinética proporcionada pela MAE, que demonstrou ser uma rota promissora para o desenvolvimento de LAEs para armazenamento de hidrogênio, oferecendo vantagens como alta área superficial e cinética de absorção aprimorada.

Palavras-chave: Ligas de Alta Entropia; armazenamento de hidrogênio; hidretos metálicos; estrutura CCC; moagem de alta energia.

Abstract

High-Entropy Alloys (HEAs) have emerged as promising candidates for solid-state hydrogen storage in the form of metal hydrides, particularly those with a body-centered cubic (BCC) structure, due to their high density of interstitial sites, thermal stability, and compositional flexibility. Although alloys from the TiVNbCrMn system processed by arc melting have shown promising results in the literature, the limitations of this method, such as phase segregation, material loss, and large differences in melting points, justify the evaluation of high-energy ball milling (HEBM) as an alternative route. In this context, this work investigated the processing of the HEAs $\text{Ti}_{32}\text{V}_{32}\text{Nb}_{18}\text{Cr}_9\text{Mn}_9$ (HEA A) and $\text{Ti}_{27.5}\text{V}_{27.5}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{12.5}\text{Mn}_{12.5}$ (HEA B). The processing was carried out in a planetary ball mill at 350 rpm, with a ball-to-powder ratio (BPR) of 10:1, under argon atmosphere, using 15 g of elemental powders per vial, with samples collected at 10-hour intervals up to a total milling time of 40 hours. After milling, the powders from the final samples were compacted and subjected to heat treatment at 450 °C for 1 hour. The samples were then characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), thermal analysis (DSC), particle size distribution, and hydrogen absorption/desorption tests to evaluate their hydrogen storage properties. The results showed that both alloys exhibited increasingly homogeneous microstructures and refined particles with longer milling times. XRD analyses confirmed the presence of two BCC phases both before and after the heat treatment of the 40-hour milled samples, which remained stable up to 1000 °C. Regarding hydrogenation properties, HEA A exhibited a maximum hydrogen absorption of 1.4 wt.%, outperforming HEA B (0.5 wt.%), with both alloys showing nearly instantaneous absorption, indicating rapid kinetics promoted by HEBM. These findings demonstrate that HEBM is a promising route for the development of HEAs for hydrogen storage applications, offering advantages such as high surface area and enhanced absorption kinetics.

Keywords: High-Entropy Alloys; hydrogen storage; metal hydrides; BCC structure; high-energy ball milling.

Sumário

Prefácio	i
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviações	xii
Lista de Símbolos	xiii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Ligas de Alta Entropia (LAEs)	4
2.1.1 Efeitos Principais das LAEs	6
2.1.2 Parâmetros e Critérios de Formação de Soluções Sólidas em LAEs	11
2.2 Armazenamento de Hidrogênio em Estado Sólido	17
2.2.1 LAEs com Estrutura CCC para Armazenamento de Hidrogênio em Estado Sólido	21
2.3 Moagem Mecânica de Alta Energia (MAE)	25
2.3.1 LAEs Processadas por MAE	28
2.3.2 Critérios de Formação de Soluções Sólidas em LAEs Processadas por MAE	31

3	Materiais e Métodos	33
3.1	Materiais	33
3.2	Métodos	33
3.2.1	Previsão de Fases das LAEs	34
3.2.2	Processamento das LAEs	34
3.2.3	Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio das LAEs	35
3.2.4	Caracterização Microestrutural	35
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Parâmetros Empíricos das LAEs A e B	37
4.2	Simulações Termodinâmicas do Equilíbrio de Fases das LAEs A e B	38
4.3	Análise da Morfologia e Granulometria das Partículas das LAEs A e B Após MAE	41
4.4	Homogeneidade Química e Distribuição Elementar das Partículas das LAEs A e B Após MAE	43
4.5	Evolução de Fases das LAEs A e B Durante MAE	48
4.6	Quantificação de Fases das Amostras das LAEs A e B Após MAE por Refinamento de Rietveld	52
4.7	Estabilidade Térmica das LAEs A e B	56
4.8	Propriedades de Hidrogenação das LAEs A e B	60
5	Conclusões	66
5.1	Trabalhos futuros	67
	Referências	68

Lista de Tabelas

2.1	Resultados obtidos em estudos de LAEs baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para armazenamento de hidrogênio em estado sólido	23
2.2	Exemplos de LAEs processadas por MAE com elementos do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn que apresentaram fases majoritárias com estrutura CCC.	29
3.1	Composições das ligas em fração atômica (at.%) e em massa (%p). LAE A apresenta menor teor de Cr e Mn (9 at.%), enquanto LAE B possui 12,5 at.% desses elementos.	33
4.1	Parâmetros empíricos e semi-empíricos das ligas LAE A e LAE B.	37
4.2	Predição da formação de fases segundo diferentes critérios empíricos.	38
4.3	Composição química geral da LAE A obtida por EDS em diferentes tempos de moagem comparada com os valores teóricos.	46
4.4	Composição química geral da LAE B obtida por EDS em diferentes tempos de moagem comparada com os valores teóricos.	46
4.5	Parâmetros estruturais das LAEs A e B em diferentes tempos de moagem	54
4.6	Parâmetros estruturais das LAEs A e B após 30 h, 40 h de moagem e tratamento térmico.	59
4.7	Composição em %p. e parâmetro de rede a (Å) das fases nas ligas LAE A e LAE B após tratamento térmico, hidrogenação e dessorção.	63

Lista de Figuras

2.1	Comparação entre célula unitária de uma liga binária (a) e uma LAE com- posta por cinco elementos (b).	5
2.2	Classificação das ligas metálicas com base na entropia configuracional e número de elementos.	6
2.3	Representação de uma célula unitária de uma LAE quinária com estrutura CFC (à esquerda) e estrutura CCC (à direita).	7
2.4	Representação esquemática da distorção severa da rede em uma LAE em comparação à rede do elemento puro.	8
2.5	Esquema com os diferentes elementos agrupados de acordo com sua estrutura cristalina à temperatura ambiente e pressão atmosférica.	13
2.6	Diagrama de estabilidade de fases em LAEs, relacionando Ω com δ	15
2.7	Diagrama de estabilidade de fases em LAEs, relacionando ΔH_{mix} e δ	16
2.8	Interação entre os átomos de hidrogênio e do metal durante absorção e dessorção de hidrogênio em estado sólido.	18
2.9	Curva PCT durante absorção de hidrogênio em estado sólido.	19
2.10	Tabela periódica com o esquema de entalpia de formação de hidretos metálicos para os elementos.	20
2.11	Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos para armazenamento de hidrogênio em células unitárias das estruturas CCC, CFC e HCP.	22
2.12	a) Diferença entre os comportamentos de partículas dúcteis e frágeis durante moagem de alta energia e b) Representação do impacto esferapó.	26
2.13	Etapas de moagem de alta energia.	27
3.1	Fluxograma da metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho.	34
4.1	Simulação termodinâmica do equilíbrio de fases da LAE A utilizando a base de dados TCHEA6 com o software Thermo-Calc.	39
4.2	Simulação termodinâmica do equilíbrio de fases da LAE B utilizando a base de dados TCHEA6 com o software Thermo-Calc.	39

4.3	Micrografias das amostras da LAE A após a)0 h c)10 h e e)40 h de moagem com magnificação de 500x e 2000x e suas respectivas distribuições de tamanhos de partículas b), d) e f).	41
4.4	Micrografias das amostras da LAE B após a)0 h c)10 h e e)40 h de moagem com magnificação de 500x e 2000x e suas respectivas distribuições de tamanhos de partículas b), d) e f).	42
4.5	Micrografias das amostras da LAE A após a)0 h c)10 h e e)40 h de moagem com os mapeamentos dos elementos do sistema estudado b), d) e f).	44
4.6	Micrografias das amostras da LAE B após a)0 h c)10 h e e)40 h de moagem com os mapeamentos dos elementos do sistema estudado b), d) e f).	45
4.7	Análise química pontual da LAE A com 40 h de moagem.	47
4.8	Análise química pontual da LAE B com 40 h de moagem.	48
4.9	Difratogramas de raios X das amostras da LAE A em diferentes tempos de moagem.	49
4.10	Difratogramas de raios X das amostras da LAE B em diferentes tempos de moagem.	49
4.11	Zoom dos picos principais do difratograma de raios X das amostras da LAE A em diferentes tempos de moagem.	51
4.12	Zoom dos picos principais do difratograma de raios X das amostras da LAE B em diferentes tempos de moagem.	51
4.13	Refinamento de Rietveld realizado para os padrões de difração de raios X referentes a evolução do processo de MAE das LAEs A e B.	53
4.14	DSC da amostra da LAE A após 40 h de moagem durante aquecimento até 1000 °C	56
4.15	DSC da amostra da LAE B após 40 h de moagem durante aquecimento até 1000 °C	57
4.16	Difratograma de raios X da LAE A tratada a 450 °C em comparação com as asmotras após 30 h e 40 h de moagem	58
4.17	Difratograma de raios X da LAE B tratada a 450 °C em comparação com as asmotras após 30 h e 40 h de moagem	58
4.18	Curvas de absorção de hidrogênio em função do tempo para as LAEs A e B em temperatura ambiente à 20 bar.	61
4.19	Comparação de DRX da LAE A antes, após absorção e dessorção de hidrogênio.	62
4.20	Comparação de DRX da LAE B antes, após absorção e dessorção de hidrogênio.	62

Lista de Abreviações

Abreviação	Descrição
LAEs	Ligas de Alta Entropia
BCC	Cúbica de Corpo Centrado
FCC	Cúbica de Face Centrada
H/M	Relação Hidrogênio/Metal
wt.%	Porcentagem em peso
at.%	Porcentagem atômica
MAE	Moagem de Alta Energia
VEC	Média do número de elétrons de valência dos elementos
T_m	Temperatura média de fusão dos elementos do sistema
BPR	Relação entre as massas esfera/pó
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Análise térmica diferencial

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição
ΔS_{conf}	Entropia configuracional
ΔG	Energia livre de Gibbs
δ	Diferença de raios atômicos
$\Delta\chi$	Diferença entre a eletronegatividade dos elementos
ΔH_{mix}	Entalpia de mistura
Ω	Parâmetro termodinâmico para ligas de alta entropia
Λ	Parâmetro geométrico para ligas de alta entropia

Capítulo 1

Introdução

O estudo de hidrogênio como fonte de energia limpa tem ganhado cada vez mais força ao longo dos últimos anos, isso devido ao seu grande potencial em aplicações estacionárias, móveis e no setor de transporte. Entretanto, ainda existe um grande entrave em relação ao seu armazenamento e transporte, uma vez que sua baixa densidade em estado gasoso exige um sistema de armazenamento com alta pressão em grandes volumes e, por outro lado, em estado líquido existe a necessidade de utilização de tanques criogênicos, envolvendo em ambos os casos o desafio de desenvolver novas tecnologias para um armazenamento eficiente, seguro e com boa relação custo-benefício (Hirscher e et al., 2020; Zuttel e Borgschulte, 2008).

Com isso, o armazenamento e transporte de hidrogênio em estado sólido, principalmente na forma de hidretos metálicos, tem se mostrado como o caminho mais seguro e promissor. Nessa abordagem, os átomos de hidrogênio são armazenados nos sítios intersticiais dentro da rede do metal hospedeiro, e esse processo é marcado por alta eficiência volumétrica e gravimétrica, visto que a maioria dos hidretos metálicos pode absorver hidrogênio até uma razão H/M ≈ 2 (Miracle e Senkov, 2017).

Dentre os diferentes tipos de materiais utilizados para esse fim, as ligas de alta entropia (LAEs) têm sido amplamente estudadas como candidatas promissoras para o armazenamento de hidrogênio. Essas ligas, também chamadas de multicomponentes por Cantor et al. (2004), são geralmente definidas segundo Yeh et al. (2004) como sistemas contendo cinco ou mais elementos em concentrações próximas ao equiatômico (entre 5 e 35 at.%), capazes de formar soluções sólidas estáveis com microestruturas simplificadas, e esse comportamento é atribuído a uma alta entropia configuracional, que contribui para a estabilização de uma ou poucas fases, mesmo em sistemas altamente complexos.

As LAEs apresentam uma série de características vantajosas para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido, como a formação de fases com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou cúbica de face centrada (CFC), a presença de sítios intersticiais amplos devido à distorção de rede, formação de grãos nanométricos pela

difusão lenta e melhor desempenho térmico e químico pelo chamado efeito coquetel (Shahi et al., 2023). Em especial, LAEs com estrutura CCC têm demonstrado resultados promissores em relação à capacidade de armazenamento e reversibilidade, principalmente por apresentarem mais sítios intersticiais disponíveis e maior estabilidade volumétrica durante os ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio (Zhang et al., 2014).

Com isso, diversos estudos recentes têm demonstrado o potencial de ligas de alta entropia com estrutura CCC para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Por exemplo, Chen et al. (2023) reportaram a liga $\text{Ti}_{35}\text{V}_{30}\text{Cr}_{25}\text{Nb}_{10}$ com capacidade de 3,72 %p. (2,08 H/M), enquanto Yao et al. (2024) estudaram ligas como $\text{Ti}_{30}\text{V}_{35}\text{Cr}_{35}$, que atingiu 3,62 %p. (1,88 H/M). Strozi et al. (2023), por sua vez, analisaram ligas $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$ e $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$ com hidretos CFC e H/M próximo de 2. Nesse contexto, destacam-se os estudos de Serrano et al. (2023), que investigaram ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn com composições $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{27,5}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{12,5}\text{Mn}_{12,5}$ e $\text{Ti}_{32}\text{V}_{32}\text{Nb}_{18}\text{Cr}_9\text{Mn}_9$, ambas com estrutura CCC obtida por fusão a arco, apresentando capacidades de até 3,38 %p. (2,1 H/M).

Embora a fusão a arco seja amplamente empregada na fabricação de LAEs, esse método apresenta limitações, como a tendência à segregação de elementos, crescimento de grão e a dificuldade de processar ligas com metais refratários devido à alta temperatura necessária para fusão completa. Como alternativa, a moagem de alta energia (MAE) tem se mostrado uma técnica promissora para a síntese de LAEs, especialmente em sistemas com metais do grupo IV (Ti, Zr), V (V, Nb) e VI (Cr, Mo), pois permite maior controle microestrutural, formação de grãos nanométricos, homogeneidade química e até estabilização de soluções sólidas metaestáveis (Kang et al., 2021; Varalakshmi et al., 2008). Além disso, a MAE é uma rota escalável, adaptável e energeticamente eficaz para o desenvolvimento de materiais para armazenamento de hidrogênio.

Estudos prévios demonstraram a formação bem-sucedida de fases CCC por MAE em sistemas similares ao Ti-V-Nb-Cr-Mn, como $\text{TiV}_{0,5}\text{CrAlMo}$ (Gao e et al., 2022), TiV-CrTaW (Chen e Lin, 2023) e TiNbCrMoW (Simsek et al., 2024). Dessa forma, a MAE representa uma rota de processamento viável para a obtenção de novas composições baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn com estrutura CCC, abrindo caminhos para a exploração de seu potencial no armazenamento sólido de hidrogênio.

Neste contexto, este trabalho propõe o processamento das LAEs $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{27,5}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{12,5}\text{Mn}_{12,5}$ e $\text{Ti}_{32}\text{V}_{32}\text{Nb}_{18}\text{Cr}_9\text{Mn}_9$ por MAE, com o objetivo de avaliar a microestrutura obtida, as fases formadas e o potencial dessas ligas no armazenamento de hidrogênio, comparando os resultados com aqueles já disponíveis na literatura para estas ligas processadas por fusão a arco. Até o momento, não há registros de síntese dessas composições específicas por MAE, o que reforça a

originalidade e a relevância deste estudo para o avanço das pesquisas em LAEs para armazenamento de hidrogênio processadas por MAE.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar o desenvolvimento de ligas de alta entropia do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para armazenamento de hidrogênio via moagem mecânica de alta energia.

1.1.1 Objetivos específicos

- Obter a formação de uma fase de solução sólida com estrutura CCC;
- Avaliar a influência do processo de moagem de alta energia na formação e estabilidade de fases de solução sólida em ligas de alta entropia;
- Avaliar as propriedades de armazenamento de hidrogênio em estado sólido para as ligas;
- Comparar as fases e propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas obtidas por moagem mecânica de alta energia com os resultados da literatura obtidos via fusão a arco.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

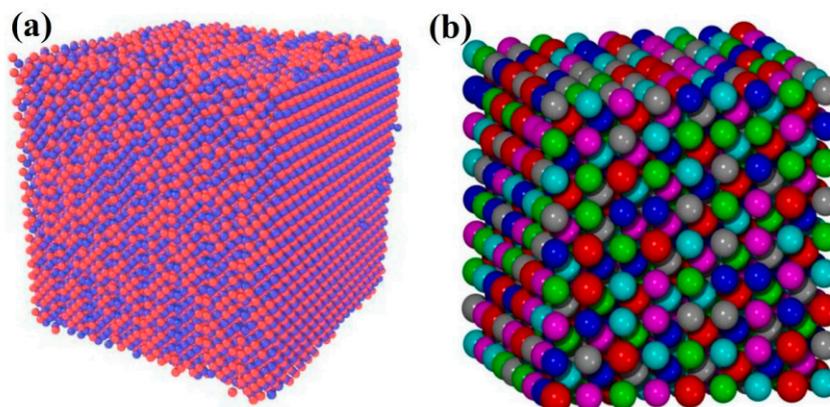
2.1 Ligas de Alta Entropia (LAEs)

O novo conceito de ligas não convencionais, denominadas ligas de alta entropia (LAEs), foi introduzido por Yeh et al. (2004), por meio do estudo de ligas do sistema AlCoCrCuFeNi, que apresentaram propriedades e comportamentos distintos daqueles observados em ligas metálicas convencionais. Em paralelo, Cantor et al. (2004) também investigaram uma liga com múltiplos elementos em proporções similares, reforçando a proposta dessa nova classe de materiais metálicos, também chamadas por alguns autores como ligas multicomponentes, ligas de múltiplos elementos principais, ligas equimolares, equiatômicas ou até ligas substitucionais (Verma e et al., 2024)

Inicialmente, as LAEs foram definidas por Yeh et al. (2004) como ligas compostas por cinco ou mais elementos principais, em concentrações atômicas entre 5 e 35%, podendo conter ainda elementos adicionais em pequenas proporções, com o objetivo de melhorar propriedades específicas e, quando presentes em composições equiatômicas ou próximas a isso, essas ligas tendem a se estabilizar como soluções sólidas simples, efeito atribuído à elevada entropia configuracional do sistema.

Essa característica estrutural única dificulta a definição clássica de átomos soluto e solvente observadas em ligas metálicas convencionais, com todos os elementos contribuindo igualmente para a rede cristalina em LAEs, como é demonstrado na Figura 2.1, que compara a célula unitária de uma liga binária (à esquerda) com uma célula de uma LAE composta por cinco elementos (à direita), evidenciando a ausência de distinção entre solvente e soluto, já que todos os átomos ocupam posições equivalentes na rede (Rajendrachari, 2022).

Figura 2.1: Comparação entre célula unitária de uma liga binária (a) e uma LAE composta por cinco elementos (b).



Fonte: Adaptado de Rajendrachari (2022).

Essa estrutura altamente desordenada das LAEs apresentada na Figura 2.1 à direita promove propriedades únicas e desejáveis, como elevada resistência mecânica, boa estabilidade térmica, alta resistência à corrosão e excelente resistência ao desgaste. Além disso, a alta entropia configuracional associada à mistura de múltiplos elementos é considerada uma das principais responsáveis pela estabilização das fases de solução sólida ao invés de compostos intermetálicos, especialmente considerando a forte tendência à formação de múltiplas fases segundo a regra das fases de Gibbs (Mishra et al., 2021).

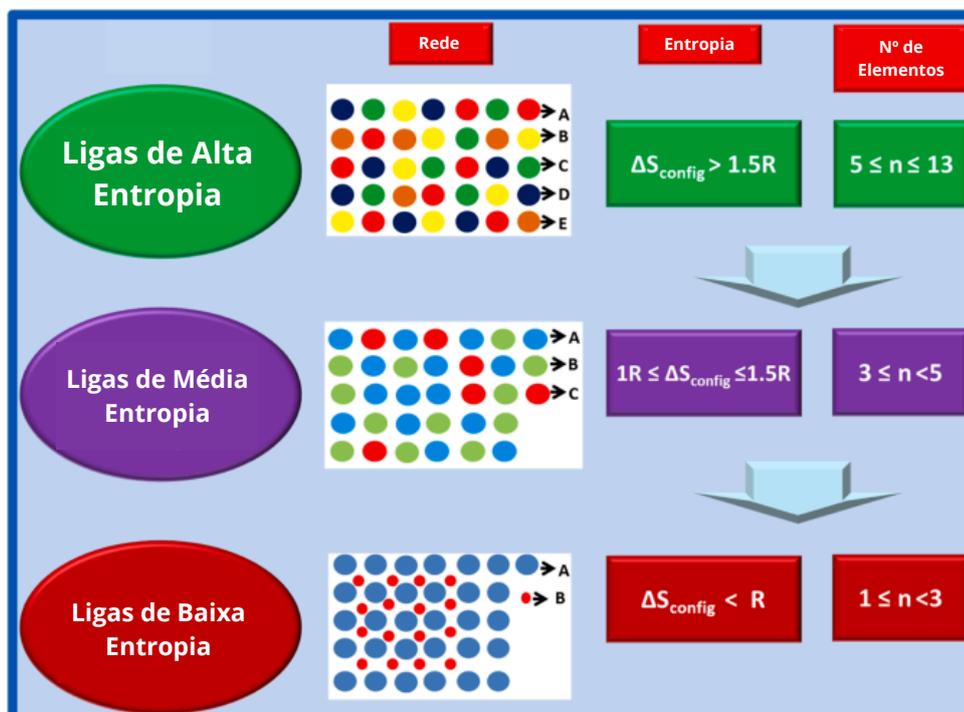
Embora não exista uma definição oficial universal para as LAEs, a principal característica que as distingue é a sua alta entropia configuracional de mistura (ΔS_{conf}), a qual inclusive deu origem ao nome desta classe de materiais. A entropia configuracional está relacionada com o grau de desordem atômica do sistema e, para LAEs equiatômicas, pode ser estimada pela equação 2.1 (Yeh et al., 2004; Yeh, 2006).

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.1)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol·K), x_i é a fração molar do elemento i e n é o número total de elementos da liga.

Com base na entropia configuracional, foi proposta uma convenção por Carroll e et al. (2015) para classificar ligas metálicas conforme sua magnitude entrópica e o número de elementos presentes no sistema, conforme ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2: Classificação das ligas metálicas com base na entropia configuracional e número de elementos.



Fonte: Adaptado de Yadav et al. (2025).

A partir dessa figura, ligas com entropia configuracional $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1,5R$ e contendo entre 5 e 13 elementos principais ($5 \leq n < 13$) são classificadas como ligas de alta entropia, enquanto ligas com entropia intermediária, no intervalo $1,0R \leq \Delta S_{\text{conf}} < 1,5R$, e número de elementos entre 3 e 4 ($3 \leq n < 5$) são consideradas ligas de média entropia e por fim, ligas com $\Delta S_{\text{conf}} < 1,0R$ e compostas por menos de 3 elementos ($n < 3$) são classificadas como ligas de baixa entropia (Carroll e et al., 2015).

2.1.1 Efeitos Principais das LAEs

As LAEs apresentam propriedades excepcionais quando comparadas às ligas metálicas convencionais, resultado de uma combinação singular de efeitos fundamentais, e de acordo Yeh (2006), essas propriedades únicas são atribuídas a quatro efeitos principais que definem o comportamento característico das LAEs: o efeito da alta entropia, o efeito de distorção severa da rede, o efeito de difusão lenta e o efeito coquetel, os quais atuam de forma conjunta, influenciando tanto a estabilidade das fases quanto às propriedades termodinâmicas, mecânicas e funcionais das ligas. A seguir, esses quatro efeitos são discutidos individualmente com mais detalhes.

Efeito da Alta Entropia

O efeito da alta entropia é uma das características mais importantes das LAEs, sendo inclusive a origem para sua nomenclatura. A presença de múltiplos elementos principais em proporções aproximadamente equiatômicas eleva a entropia configuracional de mistura do sistema, promovendo maior desordem estrutural e favorecendo a miscibilidade entre os diferentes elementos constituintes. Esse aumento de desordem tem um impacto direto na estabilidade termodinâmica das fases formadas (Yeh, 2006; Zhang et al., 2022).

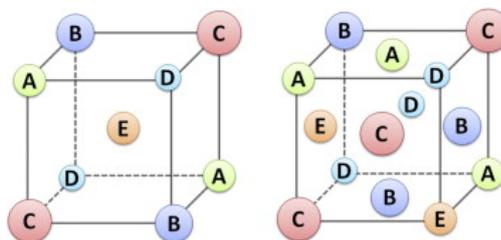
De acordo com a equação 2.2 referente a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

onde ΔG é a energia livre, ΔH a entalpia, T a temperatura e ΔS a entropia, observa-se que quanto maior a entropia configuracional (ΔS_{conf}), menor será a energia livre de Gibbs e essa redução favorece a formação de fases de solução sólida ao invés de compostos intermetálicos, especialmente em temperaturas elevadas (Miracle e Senkov, 2017; Tsai e Yeh, 2014).

Por exemplo, para uma liga quinária equimolar aleatória, a entropia configuracional pode atingir $\Delta S_{\text{conf}} = 1,61R$, enquanto compostos intermetálicos estequiométricos têm entropia configuracional próxima de zero, sendo assim, a liga com maior entropia configuracional terá menor energia livre, o que favorece a formação e a estabilidade de soluções sólidas (Verma e et al., 2024). Este efeito também está associado à redução na tendência de separação de fases, levando à formação de um número reduzido de fases observadas experimentalmente em comparação com o previsto pela regra das fases de Gibbs, uma vez que diversos estudos mostram que as LAEs tendem a formar estruturas cristalinas simples, como cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HCP) ou combinações dessas, conforme apresentado na Figura 2.3 (Zhang et al., 2008).

Figura 2.3: Representação de uma célula unitária de uma LAE quinária com estrutura CFC (à esquerda) e estrutura CCC (à direita).



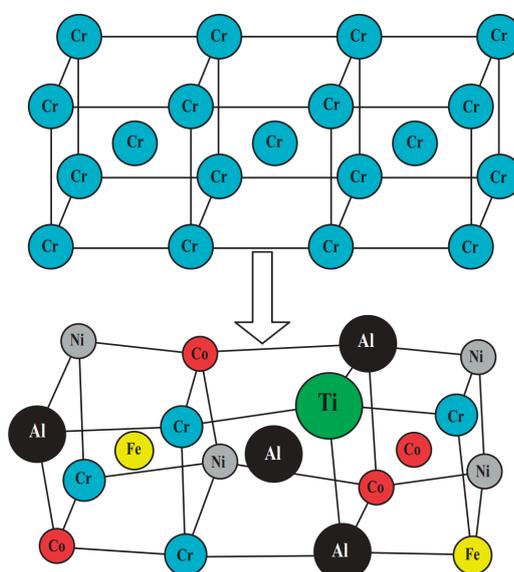
Fonte: Yeh et al. (2004).

Além disso, os efeitos da alta entropia expandem os limites de solubilidade entre os elementos da liga, o que também contribui para a formação de soluções sólidas únicas e homogêneas, entretanto, ainda assim é importante destacar que a alta entropia, isoladamente, não é suficiente para garantir a formação de uma única fase de solução sólida, uma vez que fatores como entalpia de mistura, diferença de tamanho atômico e eletronegatividade também desempenham papéis decisivos na estabilidade das fases (Chen et al., 2023; Wang e et al., 2019).

Efeito da Distorção Severa da Rede

Nas LAEs, a presença de múltiplos elementos com diferentes tamanhos atômicos, geralmente em proporções equiatômicas ou próximas disso, causa uma distorção significativa da rede cristalina, conhecida como distorção severa da rede e resulta da variação nos raios atômicos e nas forças de ligação entre os elementos, o que provoca deslocamentos nos sítios atômicos da rede e gera uma estrutura localmente desordenada (Gao et al., 2016; Kang et al., 2024), como ilustrado na Figura 2.4.

Figura 2.4: Representação esquemática da distorção severa da rede em uma LAE em comparação à rede do elemento puro.



Fonte: Zhang et al. (2008).

O grau de distorção depende tanto do átomo que ocupa determinado sítio quanto dos tipos de átomos em sua vizinhança imediata e em comparação com ligas convencionais, essas distorções são mais intensas nas LAEs devido à maior diversidade de elementos, o que torna a rede mais irregular e complexa. Além disso, a assimetria nas ligações químicas intensifica essas deformações, contribuindo para a singularidade estrutural dessas ligas (Yeh, 2006).

Essa distorção estrutural tem efeitos diretos sobre as propriedades mecânicas e funcionais das LAEs, uma vez que por dificultar o movimento de discordâncias, ela atua como um mecanismo de endurecimento por solução sólida, aumentando a dureza e a resistência mecânica do material, além de favorecer melhorias no módulo elástico, reforçando a rigidez da liga (Murty et al., 2014; Peng et al., 2022).

Em relação ao aspecto funcional, a distorção severa da rede interfere na condução de calor e eletricidade uma vez que os elétrons livres sofrem espalhamento ao atravessar essa estrutura desordenada, o que leva à redução da condutividade térmica e elétrica, além disso, a intensidade dos picos nos difratogramas de raios X tende a diminuir, reflexo da desordem local na rede cristalina (Pickering e Jones, 2016; Jiang e et al., 2022).

Outro efeito relevante da distorção severa da rede cristalina é a redução da difusão atômica e da tendência à separação de fases, o que favorece a estabilidade de solução sólida, conseqüentemente as propriedades mecânicas tornam-se menos sensíveis ao aumento de temperatura, já que a vibração térmica dos átomos também é restringida (Senkov et al., 2019). Por fim, essa desordem estrutural contribui para o aumento da entropia configuracional da liga, uma vez que a incerteza nas posições atômicas reforça o fator entrópico do sistema, auxiliando na estabilização de fases simples mesmo em composições multicomponentes complexas (Verma e et al., 2024).

Efeito da Difusão Lenta

A difusão lenta é um dos efeitos centrais observados nas LAEs, estando diretamente relacionada à complexa organização atômica dessas ligas, uma vez que, diferentemente das ligas metálicas convencionais, as LAEs são compostas por ao menos cinco elementos principais distribuídos de forma equiatômica ou próxima disso, formando uma solução sólida altamente supersaturada e como consequência, cada sítio cristalino tende a apresentar um ambiente químico distinto, o que gera diferentes níveis de energia potencial em toda a estrutura da liga (Dąbrowa e Danielewski, 2020)

Essa variabilidade local dificulta a mobilidade atômica, pois a troca de posição entre átomos exige maiores quantidades de energia para superar as barreiras energéticas irregulares do sistema. Além disso, a distorção severa da rede cristalina causada pelas diferenças de tamanho atômico entre os elementos contribui ainda mais para a redução da taxa de difusão, tornando assim o transporte atômico significativamente mais lento (Yeh, 2015; Gao et al., 2016).

Essa baixa taxa de difusão atômica tem implicações importantes nas propriedades térmicas e microestruturais das LAEs, uma vez que favorece a estabilidade estrutural em altas temperaturas, pois reduz a cinética de transições de fase e impede o crescimento rápido de grãos e como resultado, essas ligas apresentam alta resistência à

fluência, elevada temperatura de recristalização e tendência à formação de nanoestruturas estáveis, mesmo sob condições térmicas severas (Yeh, 2006, 2015).

Além disso, a difusão lenta atua como um fator importante na preservação da microestrutura ao longo do tempo, retardando processos como segregação de fases, coalescimento de grãos ou precipitação de compostos intermetálicos indesejados e isso contribui diretamente para o desempenho superior das LAEs em aplicações de alta temperatura, como sistemas estruturais e aeroespaciais (Seoane et al., 2023).

Efeito Coquetel

O efeito coquetel é um dos quatro efeitos fundamentais observados nas LAEs e refere-se às interações sinérgicas que ocorrem quando múltiplos elementos principais estão presentes simultaneamente em proporções elevadas. Esse termo, apresentado de forma original por Ranganathan (2003), foi inicialmente utilizado de maneira metafórica para descrever uma “mistura agradável e surpreendente”, e passou a representar o conceito de que o resultado da combinação de vários elementos pode ser superior à soma das partes individuais.

Ao contrário de outros efeitos centrais das LAEs, como alta entropia, difusão lenta ou distorção severa da rede, os quais possuem fundamentos físico-químicos bem definidos, o efeito coquetel não é uma hipótese com necessidade de comprovação formal, pois ele representa a possibilidade de surgimento de propriedades inesperadas e não lineares, decorrentes da complexa combinação entre composição química, estrutura eletrônica, microestrutura e distribuição de fases da liga (Miracle e Senkov, 2017).

Nas LAEs, as propriedades finais do material não podem ser previstas apenas com base nas propriedades individuais dos elementos constituintes, como ocorre em ligas convencionais pela regra das misturas e isso se deve ao fato de que há forte influência das interações mútuas entre os elementos, como, por exemplo, a distorção severa da rede cristalina, o que altera a resposta do material a diferentes estímulos físicos e mecânicos (Gao et al., 2016).

Esse efeito explica, por exemplo, como as LAEs conseguem apresentar simultaneamente alta resistência mecânica, boa ductilidade, estabilidade térmica, além de excelente resistência à corrosão e ao desgaste, mesmo quando nenhum dos elementos puros isoladamente apresenta todas essas características, uma vez que as propriedades observadas são o resultado de interações sinérgicas imprevisíveis, que ocorrem na escala atômica e dependem fortemente da composição da liga, das fases formadas, da distribuição de grãos e da rota de processamento utilizada (Cao et al., 2020; Ferrari e Kormann, 2020; Liu et al., 2021).

Além disso, dependendo da rota de síntese e da composição química, as LAEs podem formar fases únicas de solução sólida ou múltiplas fases, nestes casos, as

propriedades finais do material serão regidas principalmente pela fase majoritária, com influência crítica de sua morfologia, distribuição e contornos de grão (Verma e et al., 2024).

O efeito coquetel também se relaciona com o vasto espaço composicional das LAEs e da importância de se manter uma abordagem aberta a resultados não lineares, nos quais combinações inusitadas podem resultar em respostas materiais altamente inovadoras, como coeficientes de expansão térmica quase nulos, propriedades termoelétricas ou fotovoltaicas aprimoradas e combinações raras de alta resistência com boa tenacidade à fratura ou resistência à fadiga (Joo e et al., 2020).

2.1.2 Parâmetros e Critérios de Formação de Soluções Sólidas em LAEs

A definição da composição das LAEs envolve uma escolha criteriosa dos elementos constituintes, sendo essa decisão influenciada por diversos fatores, como as propriedades desejadas (mecânicas, térmicas, elétricas ou químicas), a aplicação final do material e a rota de processamento a ser empregada. Devido ao vasto espaço composicional disponível, torna-se essencial uma abordagem racional para a seleção dos elementos, visando maximizar a estabilidade estrutural e o desempenho do material (Blázquez et al., 2025).

Logo, em grande parte dos estudos, busca-se a formação de soluções sólidas simples, em oposição à formação de múltiplas fases ou compostos intermetálicos, o que está diretamente relacionado aos efeitos fundamentais das LAEs, em especial o efeito da alta entropia. No entanto, como discutido anteriormente, a entropia configuracional elevada, embora favoreça a estabilidade termodinâmica de soluções sólidas, não é por si só suficiente para garantir a formação de uma única fase, sendo necessário considerar outros fatores que influenciam diretamente a estabilidade das fases (Wang e et al., 2019; Chen et al., 2023).

Nesse contexto, foram desenvolvidos diversos critérios empíricos e semi-empíricos para prever a formação de soluções sólidas em LAEs, os quais avaliam, de forma combinada, as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos elementos envolvidos. Esses critérios derivam, em parte, de adaptações das regras de Hume-Rothery originalmente formuladas para sistemas binários, considerando fatores como a diferença dos raios atômicos dos elementos, a diferença de eletronegatividade entre os elementos, a estrutura cristalina e a valência eletrônica média e em paralelo, parâmetros termodinâmicos como a entropia configuracional de mistura, a entalpia de mistura, a temperatura de fusão média da liga e parâmetros compostos, como o parâmetro Ω e o parâmetro geométrico Λ , passaram a ser incorporados às análises, com o intuito de representar de maneira mais robusta a competição entre os efeitos entrópicos e

entálpicos no sistema (Gao et al., 2016; Zhang et al., 2018).

A aplicação desses critérios permite a triagem inicial de composições mais promissoras e auxilia na previsão do tipo de estrutura que pode ser obtida, seja uma solução sólida única, múltiplas fases ou compostos intermetálicos, otimizando o desenvolvimento de novas ligas com propriedades únicas (Yadav et al., 2025). Esses critérios para a avaliação da estabilidade de formação de soluções sólidas em LAEs são explorados a seguir, divididos em duas categorias principais: 1) critérios baseados nas regras de Hume-Rothery e 2) critérios baseados nos parâmetros termodinâmicos.

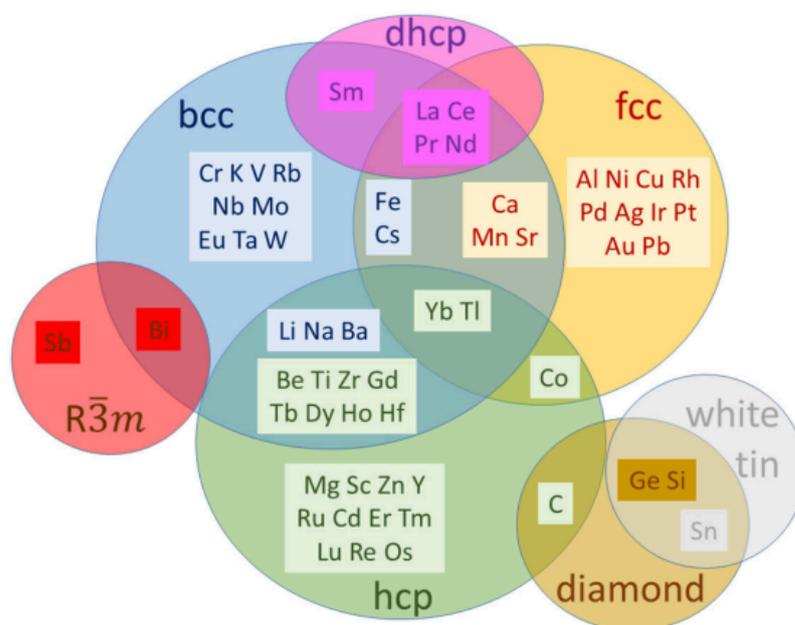
Regras de Hume-Rothery para LAEs

As regras de Hume–Rothery foram inicialmente estabelecidas para o entendimento da formação de soluções sólidas em sistemas binários, independentemente da rota de processamento utilizada e elas se baseiam em quatro regras principais que favorecem a formação de solução sólida: a coincidência da estrutura cristalina dos elementos puros do sistema; a proximidade entre os raios atômicos dos elementos; a equivalência no número de elétrons na camada de valência; e a semelhança entre as eletronegatividades dos elementos (Hume-Rothery, 1934). Embora propostas para sistemas binários, essas regras foram posteriormente extrapoladas para o entendimento da formação de soluções sólidas em LAEs (Mizutani, 2012; Poletti e Battezzati, 2014).

A primeira regra, relacionada à estrutura cristalina, permanece aplicável em LAEs, onde elementos com a mesma estrutura cristalina tendem a formar soluções sólidas mais estáveis e considera-se, por exemplo, que elementos que possuem solubilidade total com pelo menos três outros elementos de mesma estrutura possam ser agrupados como candidatos a formar soluções sólidas (Poletti e Battezzati, 2014).

A Figura 2.5 apresenta um esquema com os diferentes elementos agrupados de acordo com sua estrutura cristalina à temperatura ambiente e pressão atmosférica, com isso, as interseções entre os grupos representam possíveis formas alotrópicas, como exemplo, o ferro apresenta alotropia FCC (ao formar ligas com Al ou Ni) e CCC (com Cr ou Nb) (Blázquez et al., 2025).

Figura 2.5: Esquema com os diferentes elementos agrupados de acordo com sua estrutura cristalina à temperatura ambiente e pressão atmosférica.



Fonte: Blázquez et al. (2025).

Já a diferença entre os raios atômicos dos elementos, correspondente à segunda regra de Hume-Rothery, foi estendida para LAEs por Zhang et al. (2008) por meio do desvio padrão do tamanho dos raios atômicos dos elementos puros do sistema, representado pelo parâmetro δ , definido pela equação 2.3.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \times 100 \quad (2.3)$$

Onde x_i : fração atômica do elemento i , r_i : raio atômico do elemento i e $\bar{r} = \sum_{i=1}^n x_i r_i$: raio atômico médio da liga.

Segundo Guo et al. (2013) esse parâmetro se relaciona com a possibilidade de formação de solução sólida para valores de $\delta < 6,6\%$, enquanto valores mais elevados indicam maior probabilidade de separação de fases ou formação de compostos intermetálicos.

Em seguida, o número de elétrons de valência, terceira regra de Hume-Rothery, é generalizado em LAEs por Guo et al. (2011) por meio da média do número de elétrons de valência dos elementos puros do sistema, representado pelo parâmetro denominado VEC, definido pela equação 2.4.

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i \cdot VEC_i \quad (2.4)$$

Onde x_i : fração atômica do elemento i e VEC_i : número de elétrons de valência do elemento i .

Ainda segundo os autores, este parâmetro é considerado um indicador importante para prever a estrutura cristalina predominante em LAEs, pois $VEC < 6,87$ tende a formar estrutura CCC, enquanto $VEC > 8$ favorece estrutura CFC e valores intermediários podem resultar em coexistência das fases CCC e CFC.

Por fim, a quarta regra de Hume-Rothery, relacionada à diferença de eletronegatividade dos elementos foi definida por Fang et al. (2003) para ligas multicomponentes por meio do desvio padrão da eletronegatividade dos elementos puros do sistema, representada por $\Delta\chi$ definido pela equação 2.5.

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (2.5)$$

Onde χ_i : eletronegatividade do elemento i , x_i : fração atômica do elemento i e $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n x_i \chi_i$: eletronegatividade média da liga.

Parâmetros Termodinâmicos das LAEs

Com relação aos parâmetros termodinâmicos utilizados como critérios para o entendimento da formação de soluções sólidas em LAEs, destaca-se principalmente a entropia configuracional, ΔS_{conf} , esse parâmetro inclusive deu origem ao nome das LAEs e representa um dos efeitos fundamentais envolvidos nesse tipo de liga (Yeh et al., 2004; Cantor et al., 2004).

Outro parâmetro importante é a entalpia de mistura da solução sólida para LAEs, ΔH_{mix} , apresentada na Equação 2.6 (Zhang et al., 2008):

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \Delta H_{(i-j)} \cdot x_i \cdot x_j \quad (2.6)$$

Onde x_i e x_j são as frações molares dos elementos i e j , e $\Delta H_{(i-j)}$ é a entalpia de mistura binária entre esses elementos, geralmente em kJ/mol, obtida a partir de dados experimentais ou modelos como o de Miedema.

A partir desses dois parâmetros termodinâmicos principais, Yang e Zhang (2012) definiram o parâmetro Ω , apresentado na Equação 2.7, para descrever a formação e estabilidade de fases de solução sólida em LAEs.

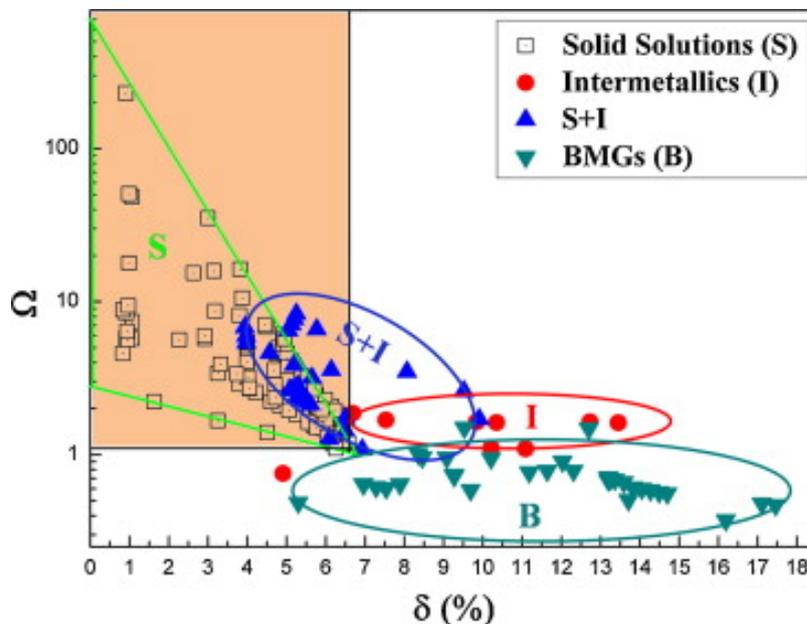
$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{\text{conf}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (2.7)$$

Onde T_m é a temperatura média de fusão dos elementos da liga (em Kelvin), calculada pela média ponderada das temperaturas de fusão individuais apresentada na equação 2.8.

$$T_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot T_{m,i} \quad (2.8)$$

Ainda segundo os autores, o parâmetro Ω incorpora os dois principais parâmetros termodinâmicos e representa a competição entre a força motriz entrópica, associada à formação da solução sólida, e os efeitos entálpicos que favorecem a formação de compostos intermetálicos ou a segregação de elementos. A partir desse parâmetro, foi apresentado um diagrama que relaciona Ω com a diferença de raios atômicos δ , mostrando diferentes regiões de estabilidade com base em dados de 160 LAEs estudadas. Este diagrama está apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Diagrama de estabilidade de fases em LAEs, relacionando Ω com δ .

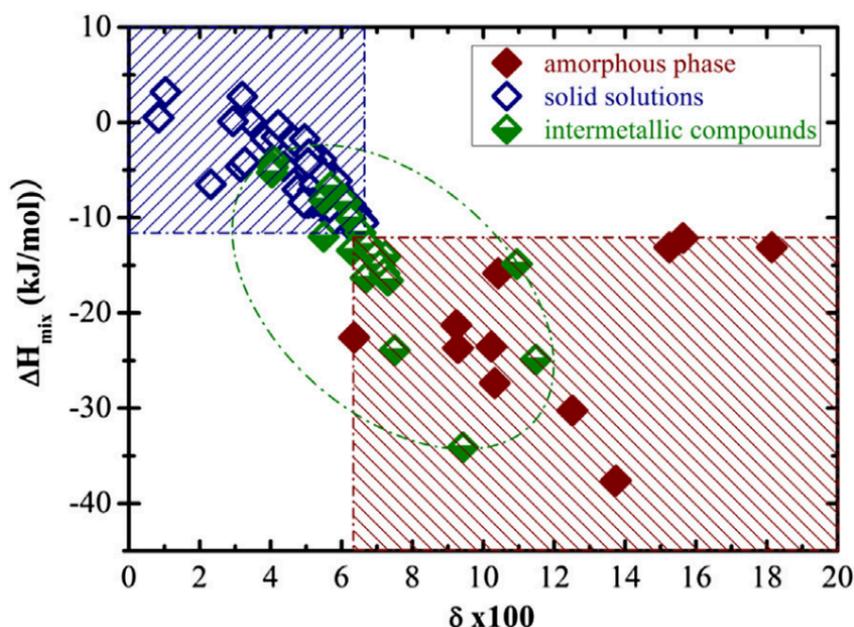


Fonte: Yang e Zhang (2012).

A partir do diagrama da Figura 2.6, os autores definiram as regiões de estabilidade para soluções sólidas, compostos intermetálicos e coexistência de fases. Conseqüentemente, o critério para a formação de uma solução sólida estável foi estabelecido para ligas com $\Omega \geq 1,1$ e $\delta \leq 6,6$.

Analogamente, Guo et al. (2013) também apresentaram um diagrama que relaciona a entalpia de mistura (ΔH_{mix}) com a diferença de raios atômicos (δ), com base em resultados experimentais de diversas LAEs. Esse diagrama está apresentado na Figura 2.7.

Figura 2.7: Diagrama de estabilidade de fases em LAEs, relacionando ΔH_{mix} e δ .



Fonte: Guo et al. (2013).

A partir da Figura 2.7, é possível observar as diferentes regiões de estabilidade associadas à formação de solução sólida, fase amorfa ou compostos intermetálicos. Com isso, os autores definiram como critério para a formação de soluções sólidas o intervalo $-11,6 < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2$ e $\delta \leq 6,6$.

Por fim, Singh et al. (2014) definiram um parâmetro geométrico Λ para LAEs, que relaciona a entropia configuracional de mistura (ΔS_{conf}) com o parâmetro (δ), conforme apresentado na Equação 2.9.

$$\Lambda = \frac{\Delta S_{\text{conf}}}{\delta^2} \quad (2.9)$$

Segundo os autores, δ^2 é equivalente à energia armazenada associada à distorção da rede cristalina em relação a uma rede ideal, ou seja, quanto maior a distorção da rede, maior a tendência à desestabilização da solução sólida, o que atua de forma oposta à contribuição entrópica fornecida por ΔS_{conf} . Dessa forma, o parâmetro Λ considera simultaneamente esses efeitos opostos, além disso, de acordo com o estudo, a formação de uma única solução sólida é favorecida quando $\Lambda \geq 0,96$; múltiplas fases

de soluções sólidas são esperadas para $0,24 < \Lambda < 0,96$; e a formação de compostos intermetálicos é mais provável quando $\Lambda < 0,24$.

2.2 Armazenamento de Hidrogênio em Estado Sólido

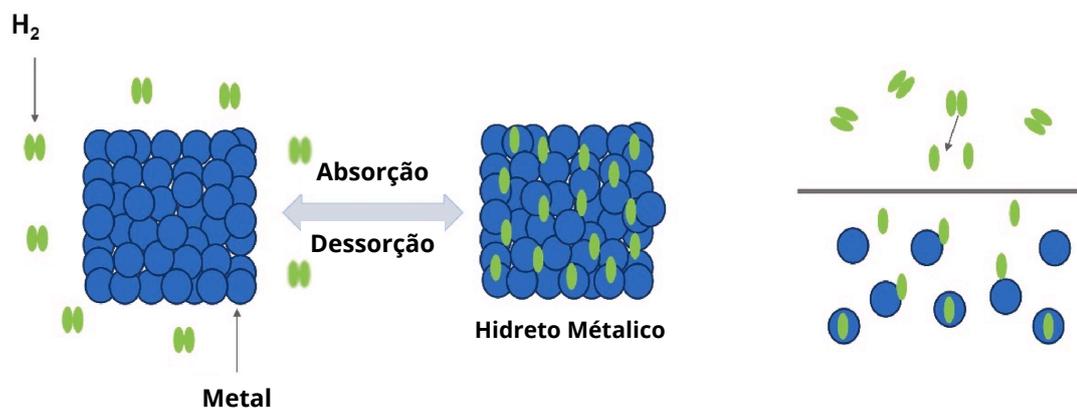
O hidrogênio, um dos componentes da molécula de água, é um dos elementos mais abundantes da Terra e seu uso como vetor energético tem se intensificado com a crescente demanda por fontes de energia mais limpas e sustentáveis, com o chamado hidrogênio verde, obtido a partir da eletrólise da água utilizando fontes renováveis, sendo considerado o combustível mais limpo disponível visto que sua combustão resulta apenas em vapor d'água, sem emissões de gases poluentes ou efeito estufa (Glenk e Reichelstein, 2019; Lebrouhi et al., 2022).

Entretanto, um dos maiores desafios associados à sua utilização é o armazenamento eficiente e seguro, pois as tecnologias convencionais de armazenamento, como a compressão gasosa e a liquefação criogênica, enfrentam limitações como alta demanda energética, riscos de explosão, perda de densidade energética e custos operacionais elevados, uma vez que exigem pressões superiores a 700 bar ou temperaturas inferiores a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ para manter o hidrogênio em estado líquido. Nesse contexto, o armazenamento em estado sólido surge como uma alternativa promissora (Zheng et al., 2012; Rao e Yoon, 2020).

Dentre as rotas de armazenamento sólido, destaca-se a formação de hidretos metálicos, nos quais os átomos de hidrogênio são quimicamente absorvidos por metais ou ligas metálicas. Esse processo é notavelmente seguro, reversível e eficiente do ponto de vista volumétrico e gravimétrico, uma vez que a maioria dos hidretos metálicos absorve hidrogênio até uma relação hidrogênio/metalo, $H/M = 2$, com o armazenamento sólido ocorrendo tipicamente em duas etapas interligadas: formação de uma solução sólida intersticial (chamada de fase α) e, posteriormente, formação do hidreto metálico propriamente dito (chamada de fase β) (Sakintuna et al., 2007).

Este processo de hidrogenação, representado pela Figura 2.8, inicia-se com a adsorção das moléculas de H_2 na superfície do material metálico que em seguida se dissociam em átomos de hidrogênio e então são quimicamente absorvidos na superfície do metal. A partir disso, devido à baixa massa atômica e o reduzido raio atômico do hidrogênio (aproximadamente $0,12\text{ \AA}$) os átomos de hidrogênio se difundem para o interior da rede cristalina do metal, ocupando sítios intersticiais da estrutura (Qureshi et al., 2024).

Figura 2.8: Interação entre os átomos de hidrogênio e do metal durante absorção e dessorção de hidrogênio em estado sólido.

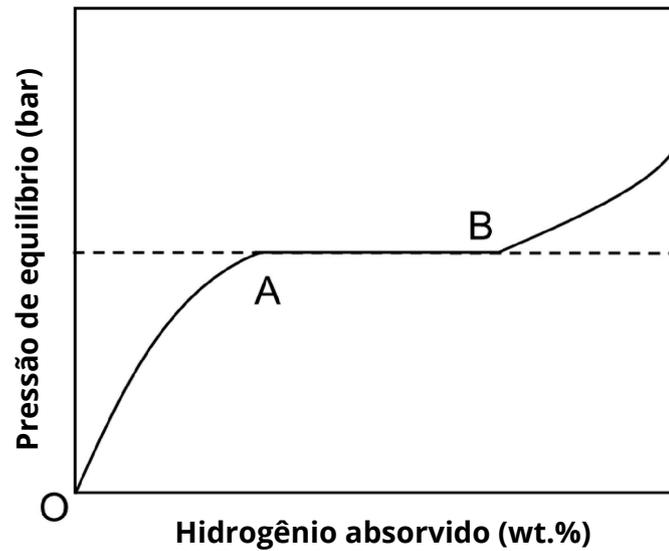


Fonte: Xia et al. (2024).

Esse processo é exotérmico durante a absorção, ou seja libera calor quando o H_2 é absorvido e endotérmico durante a dessorção, ou seja, requer calor para liberação do H_2 , o que permite o controle térmico do ciclo, com isso, os materiais candidatos ao armazenamento eficiente devem apresentar capacidade gravimétrica e volumétrica adequadas, cinética rápida, estabilidade térmica e reversibilidade ao longo de diversos ciclos (Xia et al., 2024).

À medida que o número de átomos de hidrogênio absorvidos aumenta e a estrutura atinge um estado próximo da saturação, ocorre a formação da fase hidreto (β), uma nova fase sólida onde o hidrogênio altera significativamente a estrutura cristalina do material e esse comportamento pode ser representado pela curva PCT (pressão-composição-temperatura) representada na Figura 2.9, na qual três regiões principais são identificadas: a formação da solução sólida intersticial (α), entre os pontos O e A, a saturação final representada pelo ponto B, e o platô de coexistência $\alpha + \beta$ (onde ocorre a transformação para hidreto metálico) entre os pontos A e B. Além disso, o valor da pressão no platô é conhecido como pressão de equilíbrio e representa a condição ideal para armazenamento máximo de hidrogênio a uma dada temperatura (Xia et al., 2024).

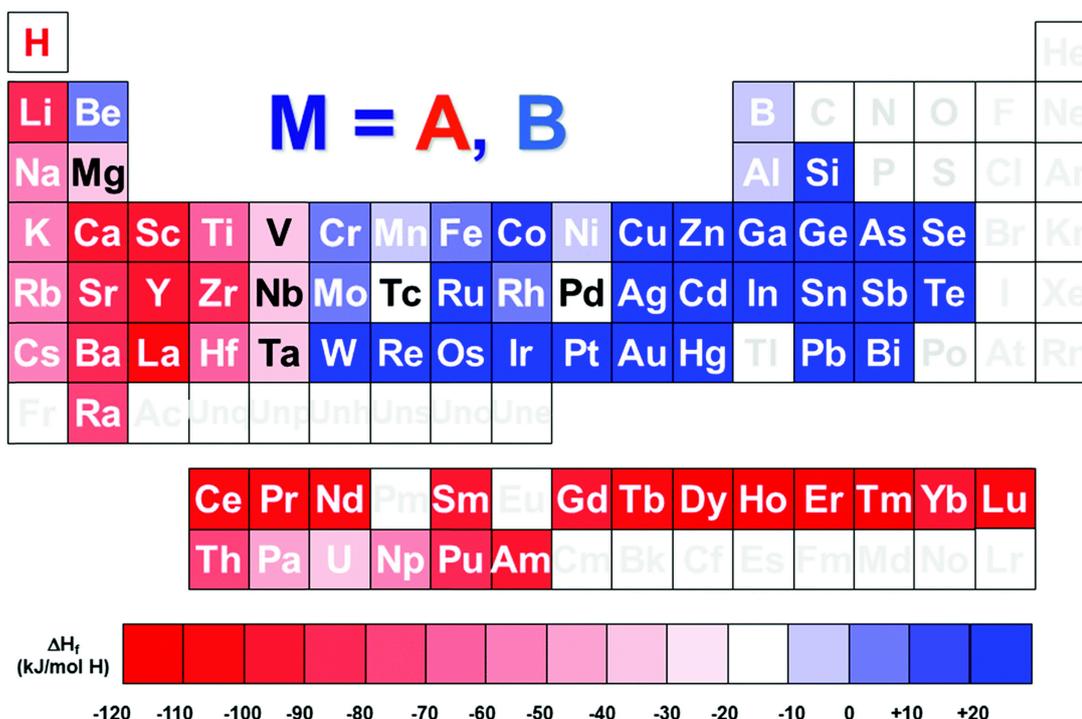
Figura 2.9: Curva PCT durante absorção de hidrogênio em estado sólido.



Fonte: Xia et al. (2024).

A formação de hidretos metálicos para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido ocorre por meio da interação entre dois tipos de elementos: os chamados elementos A, que possuem alta afinidade com o hidrogênio e formam hidretos estáveis, como Ti, V, Mg, Ca, Zr e elementos de terras raras, e os elementos B, que por si só não formam hidretos com facilidade, mas atuam como catalisadores no processo de absorção e dessorção, como Cr, Mn, Fe e Ni (Peng et al., 2023). A Figura 2.10 apresenta a entalpia de formação de hidretos metálicos para os principais elementos, destacando aqueles com maior ou menor tendência à formação de hidretos, permitindo visualizar com clareza a função dos elementos A e B na liga.

Figura 2.10: Tabela periódica com o esquema de entalpia de formação de hidretos metálicos para os elementos.



Fonte: Peng et al. (2023).

Entre os principais tipos de compostos usados para armazenamento de hidrogênio em estado sólido em forma de hidreto metálico estão os intermetálicos das famílias AB, AB₂, AB₅ e A₂B, entretanto, o desafio é que muitos hidretos conhecidos operam sob condições pouco ideais de temperatura e pressão, ou apresentam cinética lenta de absorção/dessorção (Zhang et al., 2014; Floriano et al., 2021).

Nesse cenário, as LAEs emergem como candidatas altamente promissoras, uma vez que a possibilidade de combinação de diferentes elementos A e B permite o ajuste da termodinâmica e da cinética do sistema, promovendo eficiência, reversibilidade e estabilidade ao longo dos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio, além de permitir o ajuste fino de propriedades como estrutura cristalina, estabilidade de fase, tamanho de grão e densidade de sítios intersticiais desejadas para otimizar o processo de armazenamento de hidrogênio em estado sólido na forma de hidretos metálicos (Qureshi et al., 2024).

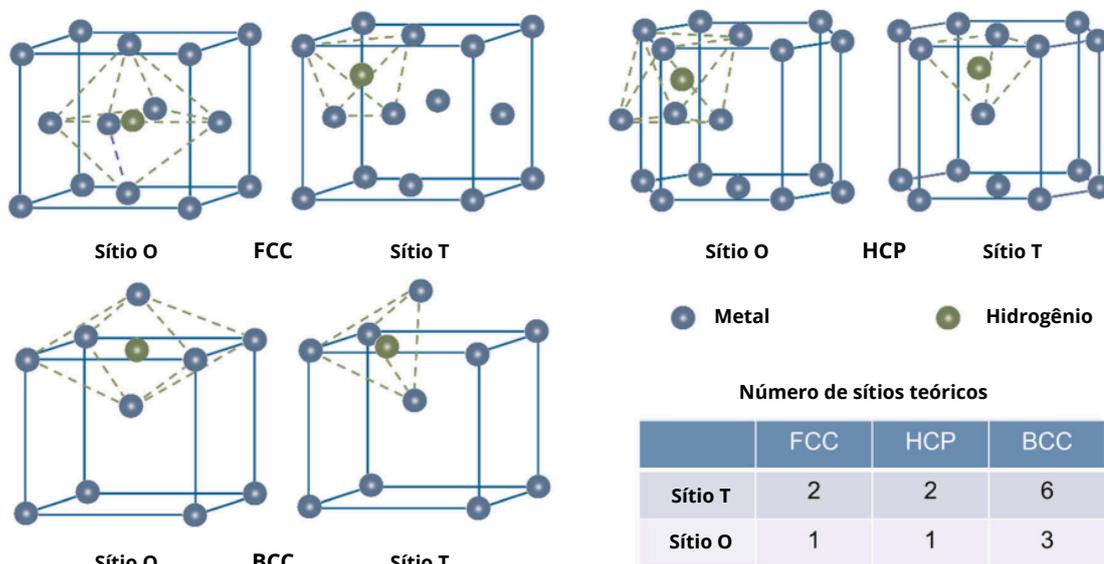
2.2.1 LAEs com Estrutura CCC para Armazenamento de Hidrogênio em Estado Sólido

As LAEs têm sido amplamente estudadas como candidatas promissoras para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido devido sua versatilidade composicional, estabilidade térmica e estrutural. Alguns estudos demonstram que os efeitos principais das LAEs favorecem diretamente para o armazenamento de hidrogênio, uma vez que o efeito da alta entropia favorece a formação de soluções sólidas simples com estruturas CCC, CFC ou HCP; a difusão lenta contribui para a formação de grãos nanométricos, o que melhora a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio; a distorção severa da rede cristalina amplia os sítios intersticiais disponíveis e o efeito coquetel resulta em melhores propriedades físicas e químicas (Shahi et al., 2023).

Entre as estruturas cristalinas possíveis, a CCC tem se destacado como a mais favorável para o armazenamento de hidrogênio, principalmente devido à maior densidade de sítios intersticiais disponíveis para absorção, especialmente os sítios tetraédricos, que são energeticamente preferidos pelos átomos de hidrogênio durante o processo de hidrogenação. No entanto, devido à repulsão entre os átomos de hidrogênio, alguns desses sítios permanecem vagos mesmo após a hidrogenação, logo, como ilustrado na Figura 2.11, uma célula unitária CCC pode conter até três átomos de hidrogênio em posições octaédricas e seis em posições tetraédricas, enquanto, estruturas CFC e HCP possuem apenas um sítio octaédrico e dois tetraédricos que podem ser efetivamente ocupados por hidrogênio por célula unitária, evidenciando a superioridade das estruturas CCC para armazenamento de hidrogênio em estado sólido (Hu et al., 2025).

Por isso, na maioria dos casos, busca-se composições de LAEs que favoreçam a formação de soluções sólidas com estrutura CCC, como observado nas ligas ricas em Ti, V, Nb e Cr ou suas combinações, como o sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn, uma vez que os elementos Ti, V, Nb e Cr são conhecidos por favorecerem a formação da estrutura CCC, enquanto o elemento Mn, embora não favoreça diretamente a formação da estrutura CCC, pode ser incorporado em pequenas quantidades sem desestabilizar a fase principal (Balcerzak, 2017; Shahi et al., 2023).

Figura 2.11: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos para armazenamento de hidrogênio em células unitárias das estruturas CCC, CFC e HCP.



Fonte: Hu et al. (2025).

A seleção desses elementos visa otimizar a estabilidade da fase CCC enquanto se explora o equilíbrio entre formação e desestabilização dos hidretos metálicos durante os ciclos de absorção e dessorção, uma vez que os elementos Ti, V e Nb apresentam alta afinidade com o hidrogênio e atuam como formadores de hidretos metálicos, ou seja, considerados elementos do tipo A, enquanto os elementos Cr e Mn, por não apresentarem afinidade significativa, ou seja, elementos do tipo B, contribuem para a desestabilização dos hidretos, favorecendo a dessorção do hidrogênio em temperaturas mais baixas e essa interação controlada entre formadores e desestabilizadores permite ajustar a estabilidade dos hidretos de forma estratégica (Chen et al., 2023; Hu et al., 2025).

A Tabela 2.1 apresenta os resultados obtidos por alguns pesquisadores que investigaram ligas com estrutura CCC contendo elementos do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn, destacando a capacidade de armazenamento, as microestruturas obtidas e as fases formadas após a hidrogenação.

Tabela 2.1: Resultados obtidos em estudos de LAEs baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para armazenamento de hidrogênio em estado sólido .

LAE	Fase	Fase Hidreto	Armaz. máx. H (%p.)	H/M	Ref.
Ti ₃₀ V ₃₅ Cr ₃₅	CCC	BCT + CFC	3,62	1,88	Yao et al. (2024)
Ti ₂₅ V ₃₅ Cr ₃₅ Nb ₅			2,91	1,57	
Ti ₂₀ V ₃₅ Cr ₃₅ Nb ₁₀			2,78	1,56	
Ti ₁₅ V ₃₅ Cr ₃₅ Nb ₁₅			2,37	1,38	
Ti ₁₀ V ₃₅ Cr ₃₅ Nb ₂₀			1,33	1,33	
Ti _{27,5} V _{27,5} Nb ₂₀ Cr _{12,5} Mn _{12,5}	CCC + C14	CFC	3,38	2,1	Serrano et al. (2023)
Ti ₃₂ V ₃₂ Nb ₁₈ Cr ₉ Mn ₉	CCC		3,00	1,3	
(TiVNb) ₇₀ Cr ₃₀	CCC	CCC + CFC	3,06	1,89	Strozi et al. (2023)
(TiVNb) ₆₅ Cr ₃₅	CCC + C15	CCC + C15	2,80	1,7	
(TiVNb) ₆₀ Cr ₄₀	CFC + C15	CFC + C15	0,95	0,56	
Ti ₂₅ V ₃₀ Cr ₃₅ Nb ₁₀	CCC	–	3,60	2,03	Chen et al. (2023)
Ti ₃₀ V ₃₀ Cr ₃₀ Nb ₁₀			3,67	2,06	
Ti ₃₅ V ₃₀ Cr ₂₅ Nb ₁₀			3,72	2,08	
Ti ₄ V ₃ NbCr ₂ Mn	CCC	CFC	3,50	2,00	Cheng et al. (2022)
Ti ₄ V ₃ NbCr ₂			3,70	2,01	
Ti ₃ V ₃ Nb ₂ Cr ₂			3,40	1,99	
Ti ₂ V ₃ Nb ₃ Cr ₂			3,20	2,02	
Ti _{0,30} V _{0,25} Cr _{0,10} Zr _{0,10} Nb _{0,25}	CCC	CFC	3,00	2,00	Bouzidi et al. (2022)
(TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	CCC	CFC	3,18	2,02	Silva et al. (2021)

A Tabela 2.1 resume os principais resultados experimentais obtidos na literatura recente sobre LAEs baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn com estrutura CCC destinadas ao armazenamento de hidrogênio em estado sólido, com os dados sobre microestrutura, fases formadas após hidrogenação e capacidades máximas de armazenamento evidenciando a relevância dessas ligas para a formação de hidretos metálicos reversíveis.

Por exemplo, no estudo de Yao et al. (2024), cinco ligas baseadas no sistema TiVCrNb apresentaram estrutura CCC única com formação de hidretos do tipo BCT e CFC após hidrogenação, com a LAE Ti₃₀V₃₅Cr₃₅ apresentando a maior capacidade de armazenamento das composições estudadas, atingindo 3,62 %p. (1,88 H/M). O estudo ainda aponta que a introdução de Nb promoveu aumento do parâmetro de rede, mas elevadas concentrações desse elemento (acima de 10 at.%) resultaram em menor capacidade gravimétrica, além disso, a transformação CCC → BCT → CFC durante a hidrogenação foi evidenciada em todas as ligas, assim como a estabilidade durante a ciclagem foi superior para a liga com 10 at.% de Nb (Ti₂₀V₃₅Cr₃₅Nb₁₀), que manteve 97,5% da capacidade após quatro ciclos.

Serrano et al. (2023) estudaram as LAEs Ti_{27,5}V_{27,5}Nb₂₀Cr_{12,5}Mn_{12,5} e Ti₃₂V₃₂Nb₁₈Cr₉Mn₉, que apresentaram estrutura CCC com formação de pequena fração de fase Laves C14, de acordo com previsões do *Thermo-Calc*, com a liga com maior teor de Mn e Cr (Ti_{27,5}V_{27,5}Nb₂₀Cr_{12,5}Mn_{12,5}) exibindo a maior capacidade de armazenamento, com 3,38 %p. (2,1 H/M), mas apresentando perda de desempenho

após ciclagem atribuída à dessorção incompleta. Já a liga $\text{Ti}_{32}\text{V}_{32}\text{Nb}_{18}\text{Cr}_9\text{Mn}_9$ apresentou melhor cinética após ativação e capacidade mais estável.

No trabalho de Strozi et al. (2023), o sistema $(\text{TiVNb})_{100-x}\text{Cr}_x$ foi avaliado com $x = 30, 35$ e 40 , com as ligas $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$ e $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$ exibindo estrutura CCC e boa reversibilidade, formando hidretos CFC com $\text{H/M} \approx 2$ e capacidade de até $3,06$ %p.. Este estudo ainda aponta que a elevação do teor de Cr para 40 at.% levou à formação significativa de fase Laves C15, reduzindo a fração CCC e a capacidade para apenas $0,95$ %p. ($0,56$ H/M), além de elevar a pressão de equilíbrio, resultando em hidretos menos estáveis.

Chen et al. (2023) também estudaram ligas do sistema TiVNbCr com estrutura CCC única, destacando a LAE $\text{Ti}_{35}\text{V}_{30}\text{Cr}_{25}\text{Nb}_{10}$, que apresentou a maior capacidade ($3,72$ %p., $2,08$ H/M) e boa reversibilidade, além disso, as ligas mostraram absorção rápida a 300 K, atingindo a capacidade máxima em cerca de 100 s. Já a dessorção ocorreu em duas etapas com velocidades maiores a temperaturas mais elevadas e a energia de ativação da dessorção diminuiu com o aumento de Cr, indicando maior facilidade para liberação de hidrogênio.

Adicionalmente, Cheng et al. (2022) analisaram as ligas $\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$, $\text{Ti}_3\text{V}_3\text{Nb}_2\text{Cr}_2$ e $\text{Ti}_2\text{V}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_2$, todas com estrutura CCC e $\text{H/M} \approx 2$, com a LAE $\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$ apresentando a maior capacidade ($3,7$ %p.). Além disso, a estabilidade dos hidretos foi inversamente proporcional ao VEC das ligas e a adição de elementos como Mn e Ni à liga $\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$ levou à formação de fase Laves C14, que embora seja conhecida por melhorar a cinética em ligas convencionais, não trouxe benefícios significativos para as LAEs estudadas.

Silva et al. (2021) investigaram a LAE $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, que formou hidretos CFC com capacidade máxima de $3,18$ %p. ($2,02$ H/M) em poucos minutos, com a liga apresentando uma sequência CCC \rightarrow CCC monohidreto \rightarrow CFC dihidreto durante a hidrogenação e após 20 ciclos a capacidade armazenada permaneceu em torno de $2,77$ – $2,88$ %p., com a queda de desempenho observada em algumas ligas atribuída à transformação incompleta da fase monohidretada para a dihidretada.

Por fim, Bouzidi et al. (2022) estudaram a LAE $\text{Ti}_{0,30}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{Nb}_{0,25}$, que apresentou estrutura CCC e rápida absorção de hidrogênio até $3,0$ %p. ($2,0$ H/M), com sequência CCC \rightarrow CCC monohidreto \rightarrow CFC dihidreto confirmada por técnicas de difração de nêutrons. Além disso, o estudo revelou que a adição de Cr à liga quaternária melhorou a capacidade reversível e reduziu a temperatura de início da dessorção, sem causar segregação ou formação de fases secundárias após 20 ciclos.

Portanto, as LAEs com estrutura CCC baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn têm se destacado como materiais promissores para armazenamento de hidrogênio devido à sua elevada capacidade gravimétrica (geralmente entre 2 – $3,7$ %p.), reversibilidade cíclica e formação de hidretos metálicos estáveis do tipo CFC, apresentando

a microestrutura predominantemente monofásica com soluções sólidas CCC que favorece a difusão do hidrogênio, enquanto elementos como Cr, Mn e Nb influenciam tanto na cinética quanto na estabilidade das fases formadas, além disso, a transformação sequencial CCC → CCC monohidreto → CFC dihidreto tem sido frequentemente observada, demonstrando o potencial dessas ligas para aplicações em sistemas de armazenamento sólido de hidrogênio.

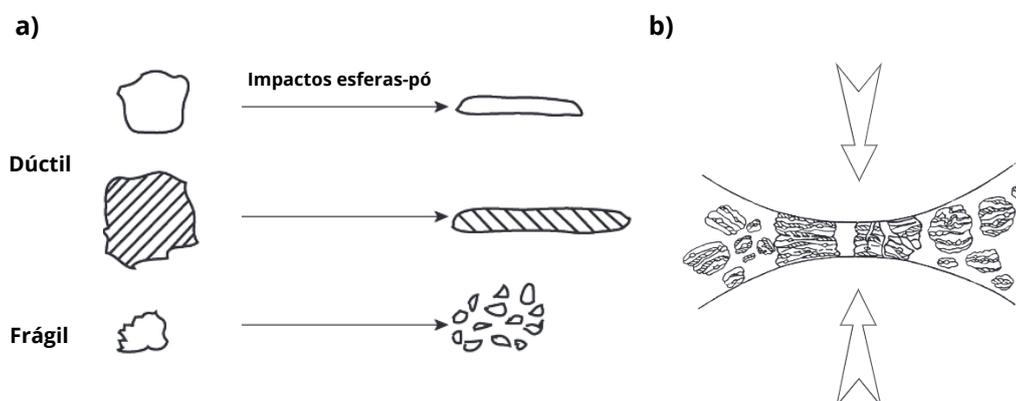
2.3 Moagem Mecânica de Alta Energia (MAE)

De acordo com Suryanarayana (2001), a moagem mecânica de alta energia, ou simplesmente moagem de alta energia (MAE) é um processo amplamente utilizado para o processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, e baseia-se na aplicação de impactos intensos e repetitivos entre as esferas de moagem e os pós precursores dentro de um jarro de moagem, sujeito à movimentos giratórios dentro de um equipamento denominado como moinho. Esses impactos promovem transformações microestruturais significativas ao induzirem ciclos contínuos de soldagem a frio, deformação plástica severa, encruamento e fratura das partículas, favorecendo a redução no tamanho das partículas, geração de uma microestrutura refinada e introdução de defeitos cristalinos, como discordâncias, contornos de grãos e vacâncias.

Em sistemas com pós precursores de diferentes elementos ou fases, a MAE também favorece o fenômeno conhecido como *mechanical alloying*, no qual a intensa deformação plástica e os sucessivos impactos promovem a transferência de material, a ocorrência de reações químicas e a mistura no estado sólido dos constituintes, levando à homogeneização química e à formação de uma nova liga com fases fora das condições de equilíbrio termodinâmico, assim como os defeitos cristalinos introduzidos e a leve elevação de temperatura gerada por atrito e impacto durante a MAE atuam como um caminho preferencial para a difusão, acelerando a formação de novas fases (Suryanarayana, 2019).

Durante a MAE, diferentes tipos de partículas respondem de forma distinta aos impactos como mostra a Figura 2.12 a), onde partículas metálicas dúcteis tendem a se achatar e a encruar, aumentando sua razão superfície-volume e rompendo camadas superficiais de contaminantes, enquanto as partículas metálicas consideradas frágeis se fragmentam, favorecendo o refinamento de maneira mais acentuada. Além disso, a cada colisão entre esferas, uma pequena quantidade de pó é aprisionada na zona de impacto como mostrado na Figura 2.12 b) (Suryanarayana, 2001).

Figura 2.12: a) Diferença entre os comportamentos de partículas dúcteis e frágeis durante moagem de alta energia e b) Representação do impacto esfera-pó.

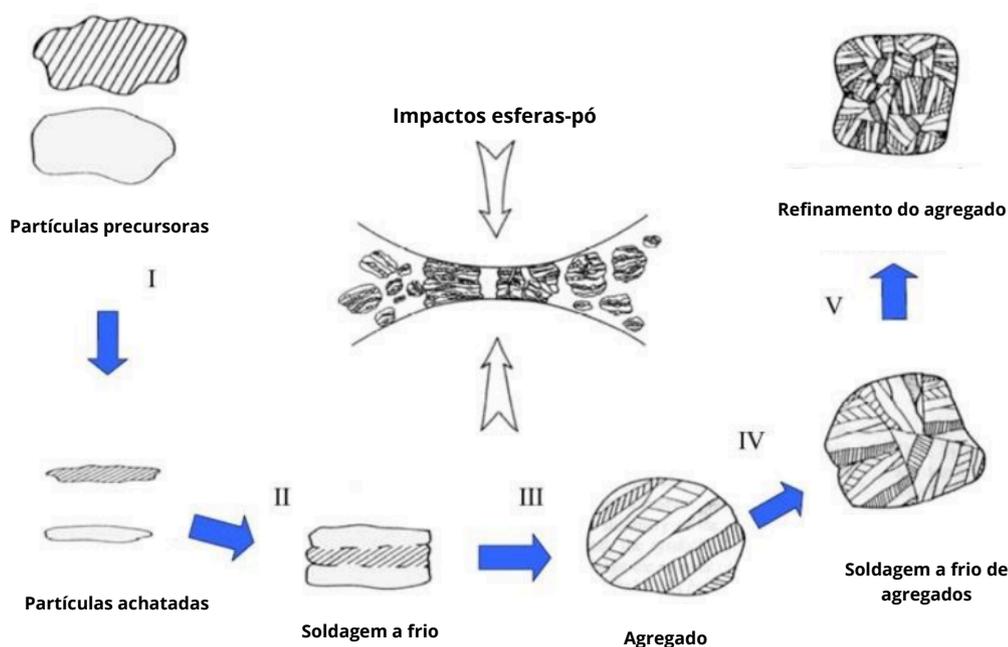


Fonte: Suryanarayana (2001).

Conseqüentemente, nas fases iniciais do processo, especialmente em sistemas com partículas dúcteis, é comum a formação de partículas compostas por sobreposição de camadas, promovida por soldagem a frio. Essas partículas crescem rapidamente e podem atingir tamanhos até três vezes maiores que os originais, enquanto as partículas frágeis tendem a se incorporar à matriz dúctil, ficando aprisionadas nas camadas formadas, favorecendo o encruamento das partículas com o aumento do tempo de moagem, tornando-as mais propensas à fratura, que pode ocorrer por fadiga ou fragmentação de regiões frágeis e conseqüentemente, os fragmentos resultantes podem continuar a se refinar, especialmente quando forças de aglomeração não são dominantes (Suryanarayana, 2019).

Com isso, à medida que o processo avança, observa-se uma redução do espaçamento entre camadas internas e um aumento do número de interfaces por partícula e chega-se, então, a uma condição de equilíbrio dinâmico, onde os efeitos concorrentes da soldagem a frio (que tende a aumentar o tamanho médio das partículas) e da fratura (que promove a redução) se compensam e o resultado é uma distribuição de tamanho de partículas trimodal, predominantemente intermediária e uma microestrutura homogênea, com composição química próxima à dos pós iniciais (Suryanarayana, 2022). Todas essas etapas principais descritas que ocorrem para o processo de moagem de alta energia são representadas na Figura 2.13.

Figura 2.13: Etapas de moagem de alta energia.



Fonte: Borges (2015).

Como a MAE é um processo predominantemente mecânico, ele é altamente sensível a diversos parâmetros operacionais, como o tipo de moinho, tempo de moagem, tipo e distribuição granulométrica das esferas, razão entre a massa das esferas/pó, atmosfera de moagem e uso de agentes de controle de processo e além disso, o tempo necessário para atingir determinada microestrutura dependerá não apenas dessas condições, mas também das características iniciais dos pós utilizados (Yadav et al., 2025).

A velocidade de moagem, ou seja, a taxa de rotação do jarro de moagem, determina a velocidade das esferas de moagem. Velocidades mais altas provocam colisões mais intensas entre as esferas e as partículas do pó e isso acelera o processo de moagem, resultando em partículas mais finas e mistura mais uniforme, contudo, velocidades muito elevadas podem elevar a temperatura dentro do jarro de moagem, levando a efeitos térmicos indesejados (Suryanarayana, 2022).

A razão esfera/pó (BPR), que é a relação entre a massa das esferas de moagem e a da mistura de pós, também exerce um papel fundamental. Razões mais altas resultam em mais impactos das esferas por unidade de pó, promovendo um processo de moagem mais intenso e isso normalmente melhora a homogeneidade, a reatividade e produz partículas mais finas, entretanto, razões extremamente altas podem causar desgaste excessivo no jarro de moagem e nas esferas, exigindo substituições frequentes (Suryanarayana, 2019).

A liga também é significativamente impactada pelo período de moagem, ou seja, a duração do processo de MAE. Períodos de moagem prolongados resultam em uma maior energia adicionada à mistura de pós, causando mais deformação, fratura e soldagem a frio e isso pode aumentar a homogeneidade e gerar partículas com tamanhos mais finos, porém, tempos de moagem excessivamente longos podem introduzir efeitos adversos, como aumento da contaminação ou crescimento dos grãos (Daryoush et al., 2022). Portanto, cada parâmetro utilizado no processo de MAE desempenha um papel crucial na definição da microestrutura final e das propriedades da liga.

2.3.1 LAEs Processadas por MAE

Desde a introdução do novo conceito das LAEs e suas excelentes propriedades em comparação com ligas convencionais, com os estudos dos grupos de Yeh et al. (2004) e Cantor et al. (2004), a fusão a arco tem sido amplamente utilizada como o principal método de fabricação nos estudos de processamento dessas ligas, devido à sua praticidade, curto tempo de execução e benefícios associados.

Entretanto, a segregação dos elementos químicos constituintes das LAEs, o crescimento de grão proporcionado pelas altas temperaturas empregadas no processo e a própria necessidade de temperaturas elevadas para a completa fusão dos elementos precursores, especialmente em sistemas com elementos refratários dos grupos IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) e VI (Cr, Mo, W), têm impulsionado a busca por métodos alternativos de processamento e entre eles, destaca-se a MAE que proporciona melhor homogeneidade química, temperaturas de processamento mais baixas, controle refinado do tamanho de grão, além da possibilidade de obtenção de microestruturas nanocristalinas (Kang et al., 2021).

O primeiro estudo de LAEs processadas por MAE foi proposto por Varalakshmi et al. (2008), com o processamento da liga AlFeTiCrZnCu onde os autores relataram a formação de uma solução sólida CCC obtida por *mechanical alloying*, com excelente homogeneidade química e estrutura nanocristalina com boa estabilidade térmica. Desde então, diversos estudos vêm sendo realizados com a aplicação da MAE para o desenvolvimento de LAEs, como apresentado na Tabela 2.2, que reúne exemplos de ligas contendo ao menos três elementos do sistema estudado neste trabalho (Ti-V-Nb-Cr-Mn) e que apresentaram fases com estrutura do tipo CCC após processamento por MAE.

Tabela 2.2: Exemplos de LAEs processadas por MAE com elementos do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn que apresentaram fases majoritárias com estrutura CCC.

LAE	Fase	Rotação	BPR	Tempo	Meio	Referência
TiVNbMoTa	CCC	350 rpm	10:1	40 h	Ar	Wang e et al. (2019)
TiNbCrMoW	CCC	300 rpm	10:1	20 h	Ar	Raman et al. (2019)
Ti ₃₅ V ₁₀ Cr ₁₄ Al ₃₅ Mg ₆	CCC	300 rpm	10:1	30 h	Ar	Chauhan e et al. (2020)
TiNbCrMoW	CCC	300 rpm	10:1	40 h	Ar	Yan et al. (2020)
Ti ₃ V ₂ NbAl ₂ Zr _x	CCC	350 rpm	10:1	12 h	Ar	Zhi e et al. (2021)
VNbCrMoAl _x	CCC	200 rpm	10:1	12 h	Ar	Kang et al. (2021)
TiV _{0.5} CrAlMo	CCC	400 rpm	30:1	30 h	Ar	Gao e et al. (2022)
TiV _{0.5} CrAlMo	CCC	400 rpm	30:1	30 h	Ar	Gao et al. (2023)
TiVCrTaW	CCC	300 rpm	10:1	16 h	Ar	Chen et al. (2023)
TiNbCrMoW	CCC	320 rpm	20:1	30 h	Ar	Simsek et al. (2024)
Ti ₁₀ Cr ₂₀ Mn ₂₀ Fe ₄₀ Al ₁₀	CCC	200 rpm	10:1	40 h	Ar	Jain et al. (2024)
Ti _x NbCrTaMo	CCC	350 rpm	–	50 h	Ar	Gao e et al. (2024)
Ti _{5+x} V ₃₅ (CrMnFe) _{60-x}	CCC	350 rpm	10:1	30 h	Ar	Zhai et al. (2024)

A Tabela 2.2 evidencia a possibilidade obtenção da estrutura CCC em LAEs baseadas no sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn processadas por MAE, o que está em conformidade com os benefícios associados a essa técnica. A MAE tem se consolidado como uma rota eficaz para a síntese de LAEs, principalmente por promover o refinamento de grãos até a escala nanométrica e viabilizar a formação de soluções sólidas homogêneas e entre os principais diferenciais da MAE, destaca-se o fato de ser um processo completamente em estado sólido, o que elimina as limitações dos métodos convencionais de fusão, como a segregação de elementos com diferentes temperaturas de fusão, especialmente comum em sistemas com diversos elementos (Suryanarayana, 2022; Verma e et al., 2024).

Outro benefício relevante da MAE é sua capacidade de expandir os limites de solubilidade sólida, inclusive em sistemas tradicionalmente imiscíveis, o que favorece a obtenção de estruturas homogêneas e metaestáveis (Torralba et al., 2019). Ainda assim, o processo exige controle rigoroso das condições de moagem, como tempo, velocidade e BPR, bem como do ambiente, para minimizar a contaminação dos pós, que pode comprometer as propriedades finais da liga (Vaidya et al., 2019).

A influência do tempo de moagem na evolução de fases é um objetivo comum nos estudos de LAEs processadas por MAE. Estes estudos demonstram que a maioria das fases de solução sólida em LAEs se forma entre 15 e 40 horas de moagem, evidenciado pelo monitoramento da evolução de fases por difração de raios X em intervalos regulares durante processo de moagem e os resultados ainda indicam que tempos mais longos, por outro lado, são comumente empregados para promover a formação de fases amorfas, quando desejável (Yadav et al., 2025).

Os estudos experimentais corroboram os benefícios no processamento de LAEs por MAE. Por exemplo, a liga $\text{TiAlV}_{0.5}\text{CrMo}$ apresentou uma única fase CCC nanocristalina estável até 800°C após 30 h de moagem (Gao e et al., 2022), enquanto a liga TaMoNbCrTi atingiu a estrutura CCC após 50 h. De modo similar, a liga MoNbTaTiV apresentou grãos $<15\text{ nm}$ e manteve sua fase CCC após tratamento térmico a 1200°C , demonstrando excelente estabilidade térmica (Wang e et al., 2019).

Vários trabalhos reforçam a eficiência da MAE na síntese de LAEs multifásicas com propriedades mecânicas superiores, a liga CrMoNbTiW , por exemplo, evoluiu de duas fases CCC e resíduos elementares para três fases CCC, Cr_2Nb e TiC após sinterização, com dureza elevada atribuída à estrutura ultrafina e à presença de fases secundárias (Raman et al., 2019). Resultados semelhantes foram obtidos em WVTaTiCr , cuja maior dureza foi relacionada ao reforço por partículas de óxidos ricos em Ti e Ta, embora a presença da fase frágil de Laves em ligas com Cr tenha reduzido a dureza devido à nucleação de trincas (Chen et al., 2023).

A adição de elementos como Cr e W também tem mostrado impacto positivo na resistência à oxidação e na dureza de LAEs, como observado na liga TiMoNbCrW , que obteve maior microdureza e resistência à oxidação em temperaturas elevadas (Simsek et al., 2024). Já na LAE $\text{Al}_{35}\text{Cr}_{14}\text{Mg}_6\text{Ti}_{35}\text{V}_{10}$, a estrutura CCC obtida após moagem evoluiu para uma combinação de fases HCP e CCC após sinterização, mantendo densidade reduzida e apresentando uma relação força-peso superior às ligas leves convencionais (Chauhan e et al., 2020).

Chen e Lin (2024) demonstraram que a MAE proporciona aumento significativo da dureza dos pós em comparação com o material consolidado, devido ao trabalho a frio promovido por soldagens e fraturas repetidas das partículas durante a moagem. Em diversas LAEs, como TiMoNb e $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Al}_{10}$, a MAE permitiu a formação de fases CCC estáveis ou duplas, acompanhadas por endurecimento por contorno de grão e precipitação, mesmo com divergências em relação às fases previstas por cálculos termodinâmicos (Jain et al., 2024).

Além disso, observou-se que a adição de Ti em ligas do sistema $\text{TiV}(\text{CrMnFe})$ promove o aumento da fração da fase Laves, influenciando diretamente a estabilidade térmica e a evolução microestrutural das ligas (Zhai et al., 2024). A variação do conteúdo de Cr em ligas como WMoNbTiCr mostrou correlação direta com o refinamento microestrutural e o aumento das propriedades mecânicas, devido a mecanismos combinados de solução sólida e endurecimento por segunda fase (Yan et al., 2020).

Portanto, os dados experimentais reforçam que a MAE é um processo versátil e eficiente na produção de LAEs com estruturas nanocristalinas, fases desejadas, principalmente CCC, excelente estabilidade térmica e propriedades mecânicas superiores. Além disso, a técnica se destaca por sua adaptabilidade e escalabilidade, o que a torna viável tanto em escala laboratorial quanto industrial e apesar de envolver de-

safios como desgaste dos equipamentos, necessidade de otimização rigorosa dos parâmetros de moagem e risco de contaminação em ligas com elementos reativos, tais limitações podem ser contornadas por estratégias de controle do ambiente de moagem e manutenção adequada dos moinhos (Yadav et al., 2025).

Vale destacar que, em aplicações menos críticas, a contaminação por oxigênio, nitrogênio ou partículas do meio de moagem pode não comprometer significativamente o desempenho dos materiais e, em alguns casos, até contribuir para o aumento da resistência mecânica por meio da formação de óxidos, carbonetos ou nitretos dispersos na matriz (Suryanarayana, 2022). Com isso, ao abordar esses desafios com planejamento técnico e otimização de processo, a MAE se consolida como uma rota de processamento eficaz para LAEs, oferecendo um equilíbrio estratégico entre desempenho, controle de microestrutura e aplicabilidade prática (Yadav et al., 2025).

2.3.2 Critérios de Formação de Soluções Sólidas em LAEs Processadas por MAE

A formação e estabilidade de soluções sólidas em LAEs processadas por MAE têm sido tema de crescente interesse, pois, diferentemente dos processos convencionais baseados em fusão e solidificação, nos quais predominam os parâmetros termodinâmicos em equilíbrio, a MAE opera em condições altamente fora do equilíbrio termodinâmico e nesse contexto, a energia armazenada por deformação plástica severa, resultante das colisões repetidas entre as partículas e as esferas de moagem, torna-se um dos principais fatores de estabilização microestrutural (Suryanarayana, 2022).

Embora os critérios de entropia configuracional tenham motivado o desenvolvimento das LAEs, a formação de soluções sólidas por MAE parece estar mais fortemente relacionada à energia de deformação acumulada, associada à diferença entre os raios atômicos dos elementos constituintes representada pelo parâmetro δ , com resultados demonstrando que a moagem é capaz de promover a formação de soluções sólidas em intervalos de δ mais amplos do que os observados nas ligas processadas por fusão a arco, conforme discutido por diversos autores (Blázquez et al., 2025).

Nesse sentido, os critérios baseados nas regras de Hume-Rothery, previamente discutidos neste trabalho, mostram boa aplicabilidade às LAEs processadas por MAE. Em particular, a eletronegatividade relativa entre os elementos e o parâmetro VEC permanecem válidos na previsão da estrutura cristalina resultante, especialmente quando combinados com δ . Inclusive o efeito da diferença de raios atômicos dos elementos parece ser ainda mais crítica na moagem, dada a forte influência mecânica do processo, uma vez que ela pode ser relacionada à energia armazenada pelas deformações durante processo de moagem, representada por δ^2 (Blázquez et al., 2025). Com isso,

o parâmetro geométrico Λ , proposto por Singh et al. (2014), tem se mostrado eficaz para prever a formação de soluções sólidas em LAEs obtidas por MAE, ao correlacionar diretamente a diferença de raios atômicos dos elementos do sistema com a energia armazenada de deformação.

Baseado nisso, a aplicação direta de ferramentas computacionais como o CALPHAD para prever as fases em LAEs processadas por MAE ainda apresenta limitações significativas, uma vez que se baseiam em dados termodinâmicos de equilíbrio e geralmente não consideram os efeitos cinéticos e estruturais impostos pela MAE, como o estado metaestável, o refinamento extremo de grão e a energia armazenada de deformação (Vaidya et al., 2019).

Por isso, Sun et al. (2017) apontam que as previsões do CALPHAD para fases formadas durante a moagem são em muitos casos imprecisas, mesmo quando se adota a hipótese do estado líquido como condição inicial, assumindo que a primeira fase a se solidificar será a fase majoritária na microestrutura após moagem, uma vez que os resultados nem sempre são consistentes. Contudo, essa suposição tem sido usada como abordagem prática para correlacionar simulações com microestruturas obtidas experimentalmente.

A tendência observada em alguns estudos é de que a primeira fase prevista durante a solidificação pelo CALPHAD, também aparece como fase majoritária após a moagem, principalmente quando há predominância de elementos com alto ponto de fusão e isso sugere que, mesmo em um processo fora do equilíbrio como a MAE, a termodinâmica de equilíbrio ainda é um fator importante a ser considerado, especialmente quando combinada com análises cinéticas e estruturais (Vaidya et al., 2019).

Além disso, observa-se que a moagem tende a estabilizar estruturas cristalinas correspondentes aos elementos com maiores temperaturas de fusão do sistema, conforme demonstrado em várias LAEs, nas quais a fase CCC se consolida em torno de elementos como Nb, Ta ou W. Essa observação reforça a ideia de que a solubilidade e a difusão limitada durante a moagem favorecem a formação de soluções sólidas com estruturas relacionadas aos elementos que necessitam de maior energia para interdifusão, ou seja, os de maior ponto de fusão (Jain et al., 2024).

Portanto, a formação de soluções sólidas em LAEs processadas por MAE resulta de uma complexa interação entre parâmetros estruturais, geométricos e termodinâmicos e embora a entropia configuracional contribua com o favorecimento de soluções sólidas, é a energia de deformação armazenada que desempenha o papel mais crítico. Por isso, a combinação de critérios baseados nas regras de Hume-Rothery e parâmetros termodinâmicos, em paralelo com as simulações computacionais de equilíbrios de fases, juntamente com os resultados das análises experimentais ainda se mostram como os caminhos mais indicados para o entendimento e controle da formação de soluções sólidas em LAEs processadas por MAE (Yadav et al., 2025).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizados como materiais de partida os pós metálicos de titânio (Ti, <100 μ m), vanádio (V, <45 μ m), nióbio (Nb, <100 μ m), cromo (Cr, <45 μ m) e manganês (Mn, <45 μ m), todos com pureza mínima de 99%. Os elementos foram pesados em balança de precisão conforme as proporções estequiométricas determinadas para duas composições distintas de LAEs baseadas nas composições estudadas por Serrano et al. (2023) via fusão a arco, identificadas como LAE A e LAE B. As composições em fração atômica (at.%) e em massa (%p.) são apresentadas na Tabela 3.1.

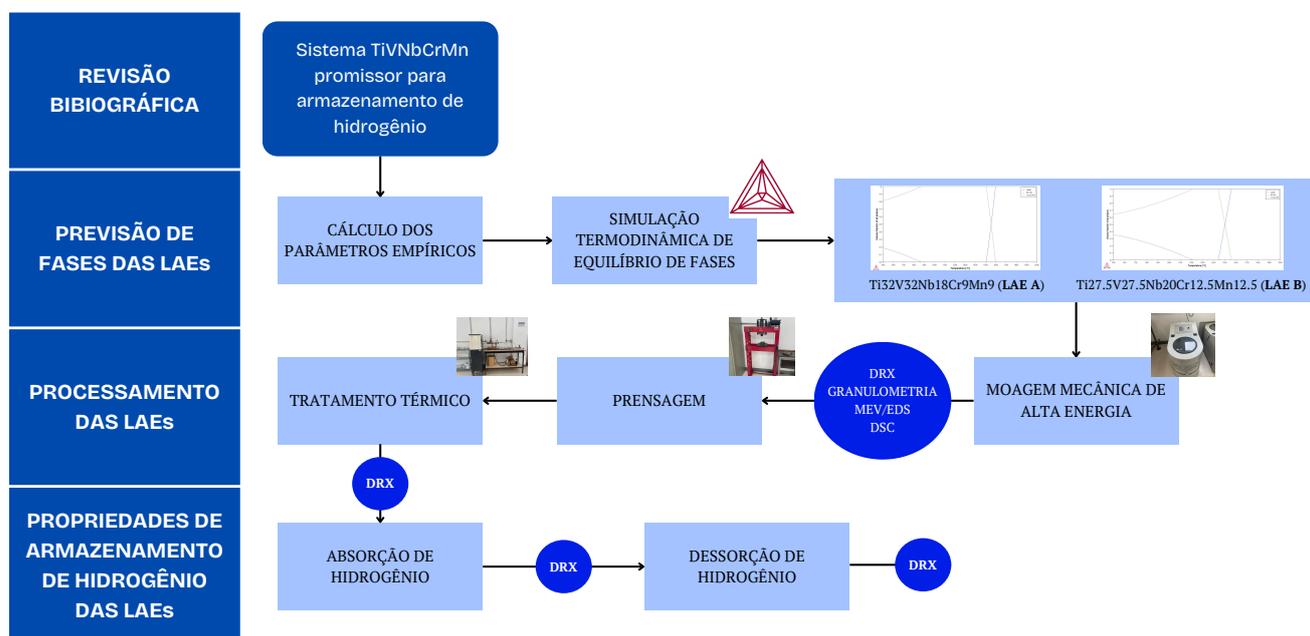
Tabela 3.1: Composições das ligas em fração atômica (at.%) e em massa (%p.). LAE A apresenta menor teor de Cr e Mn (9 at.%), enquanto LAE B possui 12,5 at.% desses elementos.

Liga	Unidade	Ti	V	Nb	Cr	Mn
LAE A(Ti ₃₂ V ₃₂ Nb ₁₈ Cr ₉ Mn ₉)	at.%	32,0	32,0	18,0	9,0	9,0
	%p.	22,2	22,2	37,1	9,3	9,2
LAE B(Ti _{27,5} V _{27,5} Nb ₂₀ Cr _{12,5} Mn _{12,5})	at.%	27,5	27,5	20,0	12,5	12,5
	%p.	19,5	19,4	39,9	10,4	10,8

3.2 Métodos

Os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho é apresentado pelo fluxograma da Figura 3.1, apresentando a sequência utilizada, desde a previsão de fases, seguido pelo processamento e análise das propriedades de armazenamento de hidrogênio das LAEs, além das técnicas utilizadas para caracterização microestrutural e análise térmica.

Figura 3.1: Fluxograma da metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho.



Fonte: Autor.

3.2.1 Previsão de Fases das LAEs

Os parâmetros empíricos e semi-empíricos para as composições das LAEs A e B foram calculados pelo software High-Entropy Alloys Predicting Software (HEAPS) para a posterior análise dos critérios de formação e estabilidade de soluções sólidas em LAEs.

Em seguida, com o objetivo de prever as fases de equilíbrio nas composições propostas, foram realizadas simulações termodinâmicas por meio do software ThermoCalc[®], utilizando o banco de dados TCHEA6, específico para ligas de alta entropia.

3.2.2 Processamento das LAEs

O processamento das LAEs A e B foi realizado por moagem mecânica de alta energia (MAE) em moinho planetário de alta energia modelo NQM, marca Noah-Nuoya, com volume de câmara de 0,2 L. Para cada composição, foram preparados 15 g da mistura de pós metálicos conforme estequiometria das ligas, utilizando razão massa-bola (BPR) de 10:1, velocidade de rotação de 300 rpm com tempo total de moagem de 40 h. Durante o processamento, amostras foram coletadas a cada 10 h, em pequenas quantidades, para posterior caracterização microestrutural, mantendo-se a estequio-

metria das ligas. Além disso, foram utilizados jarros de aço inoxidável com esferas de Nb, com o intuito de reduzir a contaminação das amostras por elementos não pertencentes ao sistema das LAEs estudadas.

As amostras finais das LAEs A e B, após 40 h de moagem, foram submetidas à análise térmica diferencial (DSC) com o objetivo de avaliar sua estabilidade térmica. Os ensaios foram realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, em atmosfera de argônio. Com base nos eventos térmicos observados nos resultados do DSC, as amostras das LAEs A e B com 40 h de moagem foram prensadas em uma prensa mecânica uniaxial com carga de 4 toneladas e submetidas a um tratamento térmico a 450 °C por 1 h, em forno tubular sob fluxo contínuo de argônio, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.3 Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio das LAEs

A capacidade de armazenamento de hidrogênio em estado sólido para as LAEs A e B foi avaliada por meio da técnica de hidrogenação volumétrica, utilizando aparato do tipo Sievert. Foram utilizadas 500 mg dos pós das amostras de cada LAE tratada termicamente após 40 h de moagem.

Inicialmente, foi realizada tentativa de ativação a temperatura ambiente sob pressão de 20 bar de H₂, porém ambas as amostras não apresentaram absorção nessas condições. Por isso, em seguida aplicou-se protocolo de ativação térmica a 400 °C por 3 h sob vácuo dinâmico das amostras. Após essa etapa, a absorção foi realizada a temperatura ambiente sob 20 bar de H₂. Para a dessorção, as amostras foram submetidas a 300 °C por 3 h sob vácuo dinâmico.

3.2.4 Caracterização Microestrutural

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As análises morfológicas e de homogeneidade química dos pós das LAEs A e B para 0 h, 10 h e 40 h de moagem, foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Carl Zeiss EVO MA15, acoplado ao sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), modelo Bruker XFlash 6|10.

Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração a Laser

A análise da distribuição de tamanho de partículas para os pós das LAEs A e B para 0 h, 10 h e 40 h de moagem, foi realizada por difração a laser, utilizando o equipamento Microtrac Bluewave S3500, com dois lasers (780 nm e 405 nm). Os

pós foram previamente dispersos em meio aquoso com adição de detergente neutro e submetidos a desaglomeração por ultrassom.

Difratometria de Raios X (DRX)

A identificação e quantificação das fases cristalinas das amostras em pó das LAEs A e B foram realizadas por difratometria de raios X (DRX), com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$), utilizando o equipamento PANalytical X'Pert Pro. As varreduras foram conduzidas no intervalo de 30° a 90° , com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 1,5 s por passo. O refinamento dos difratogramas foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS-II, permitindo a quantificação das fases e determinação dos parâmetros de rede.

As análises por DRX foram realizadas nas amostras em pó das LAEs A e B após 0 h, 10 h, 20 h e 40 h de moagem, assim como após o tratamento térmico dos pós com 40 h de moagem e após os processos de absorção e dessorção de hidrogênio, com o intuito de acompanhar a evolução microestrutural e as mudanças nas fases ao longo de todas as etapas experimentais deste trabalho.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Esta seção apresenta e discute os resultados obtidos por meio da simulação termodinâmica do equilíbrio de fases e por meio de diversas técnicas de caracterização, visando compreender a formação e evolução das fases nas LAEs identificadas como LAE A ($\text{Ti}_{32}\text{V}_{32}\text{Nb}_{18}\text{Cr}_9\text{Mn}_9$) e LAE B ($\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{27,5}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{12,5}\text{Mn}_{12,5}$) processadas por MAE, bem como sua estabilidade térmica e propriedades relacionadas ao armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Inicialmente, são abordados os parâmetros empíricos e semi-empíricos e as simulações termodinâmicas que preveem o equilíbrio de fases, em seguida a morfologia e a homogeneidade química das partículas são investigadas, com uma posterior análise detalhada da evolução das fases cristalinas ao longo do processo de moagem. Por fim, são apresentados os resultados de análise térmica por DSC e os dados de absorção e dessorção de hidrogênio das LAEs, fornecendo uma compreensão abrangente do comportamento estrutural e funcional das LAEs desenvolvidas.

4.1 Parâmetros Empíricos das LAEs A e B

Os resultados dos parâmetros empíricos e semi-empíricos das LAEs A e B obtidos pelo software HEAPS, são apresentados pela Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros empíricos e semi-empíricos das ligas LAE A e LAE B.

	ΔS_{conf} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔH_{mix} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	VEC	δ (%)	Ω	Λ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
LAE A	12,23	-2,39	4,95	5,37	11,00	0,424
LAE B	12,90	-2,74	5,10	5,47	10,13	0,431

Os parâmetros empíricos e semi-empíricos das LAEs A e B apresentados na Tabela 4.1 foram analisados de acordo os critérios sugeridos por diversos autores para previsão da formação e estabilidade de fases para LAEs e os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Predição da formação de fases segundo diferentes critérios empíricos.

Referência	Critério	LAE A	LAE B
Guo et al. (2013)	$-11,6 < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2$ e $\delta \leq 6,6$	Solução Sólida	Solução Sólida
Yang e Zhang (2012)	$\Omega \geq 1,1$ e $\delta \leq 6,6$	Solução Sólida	Solução Sólida
Guo et al. (2011)	$VEC < 6,87$	CCC	CCC
Singh et al. (2014)	$0,24 < \Lambda < 0,96$	Múltiplas fases de solução sólida	Múltiplas fases de solução sólida

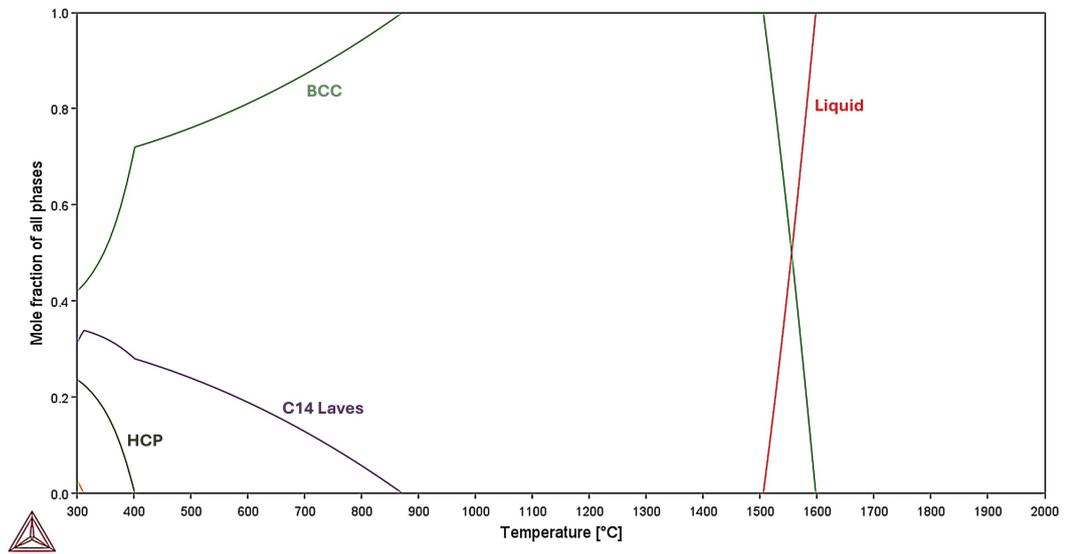
A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.2 é possível perceber que os critérios sugeridos por diferentes autores preveem a formação de soluções sólidas sem intermetálicos e a obtenção da estrutura CCC, que é a estrutura desejada na aplicação de LAEs para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Além disso, o critério geométrico, prevê a formação de múltiplas fases de solução sólidas, sendo esse parâmetro associado principalmente para LAEs processadas por MAE, uma vez que seu teor geométrico considera a energia armazenada pelas deformações plásticas.

Portanto, basedos nos critérios apresentados, as LAEs A e B obedecem os requisitos para a formação de solução sólida e obtenção da estrutura CCC, o que justifica a seleção das composições utilizadas, em conjunto com resultados experimentais já obtidos nesse mesmo sistema pela fusão a arco por Serrano et al. (2023).

4.2 Simulações Termodinâmicas do Equilíbrio de Fases das LAEs A e B

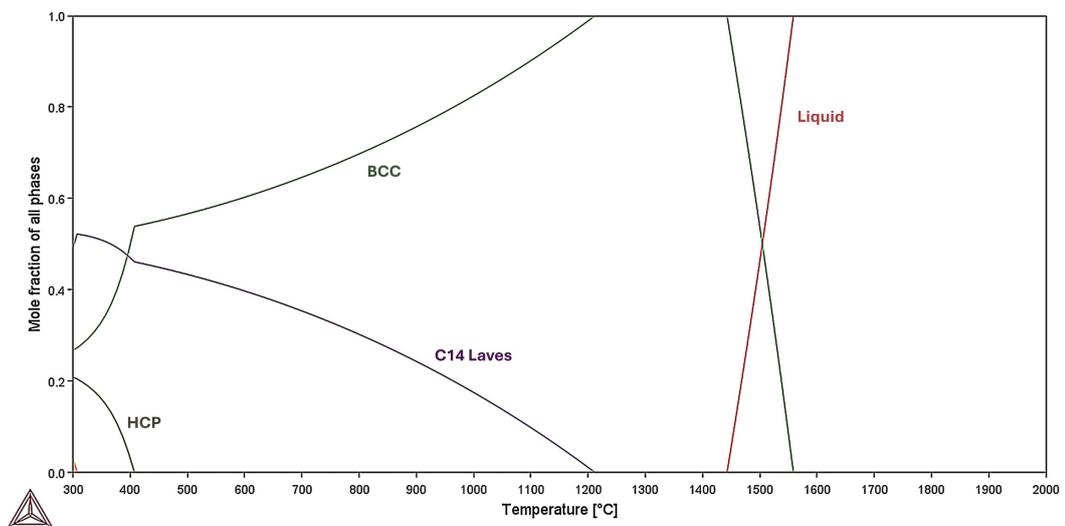
As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases das LAEs A e B, realizadas com o software Thermo-Calc utilizando a base de dados TCHEA6, específica para LAEs no intervalo de temperatura entre 300 °C e 2000 °C.

Figura 4.1: Simulação termodinâmica do equilíbrio de fases da LAE A utilizando a base de dados TCHEA6 com o software Thermo-Calc.



Fonte: Autor.

Figura 4.2: Simulação termodinâmica do equilíbrio de fases da LAE B utilizando a base de dados TCHEA6 com o software Thermo-Calc.



Fonte: Autor.

As simulações termodinâmicas dos equilíbrios de fases das LAEs A e B, apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2 revelam a formação das mesmas três fases no intervalo de temperatura analisado: uma fase CCC - grupo espacial $Im-3m$, uma fase do tipo de Laves C14 com estrutura HCP - grupo espacial $P63/mmc$, e outra fase também com estrutura HCP - grupo espacial $P63/mmc$. Ambas as LAEs exibem um comportamento de solidificação de fases semelhantes durante o resfriamento a partir do estado líquido, com a LAE A apresentando um ponto de fusão de aproximadamente 1600°C e a LAE B aproximadamente 1560°C. Acima dessas temperaturas, apenas a fase líquida está presente.

A primeira fase a solidificar a partir do líquido é a CCC, iniciando exatamente abaixo dos pontos de fusão apontados, o que está relacionado a presença e concentração dos elementos Ti, V e Nb, os quais são amplamente entendidos como estabilizadores dessa fase. A fase CCC cresce em proporção, tornando-se a única fase presente na LAE ao atingir 100% de sua composição em aproximadamente 1507°C (LAE A) e 1445°C (LAE B) e se mantém estável como fase única até cerca de 870°C para a LAE A e 1210°C para a LAE B.

Imediatamente abaixo dessas temperaturas, inicia-se a precipitação de uma segunda fase, indentificada como Laves C14 que continua a crescer em proporção até a temperatura mínima analisada de 300°C. Esta fase é do tipo AB_2 , caracterizada por ser rica em Nb, Cr, Mn e Ti nos sistemas estudados, com um protótipo sugerido de $(Ti,Nb)(Cr,Mn)_2$. Paralelo a isso, a fase CCC atinge sua composição mínima nessas temperaturas, com 43 at.% para a LAE A e 28 at.% para a LAE B. A maior estabilidade e proporção da fase Laves C14 observada para a LAE B (atingindo 53 at.% em 310°C *versus* 45 at.% na LAE A) pode ser explicada pela sua maior concentração de Cr e Mn, que são conhecidos por serem bons estabilizadores dessa fase.

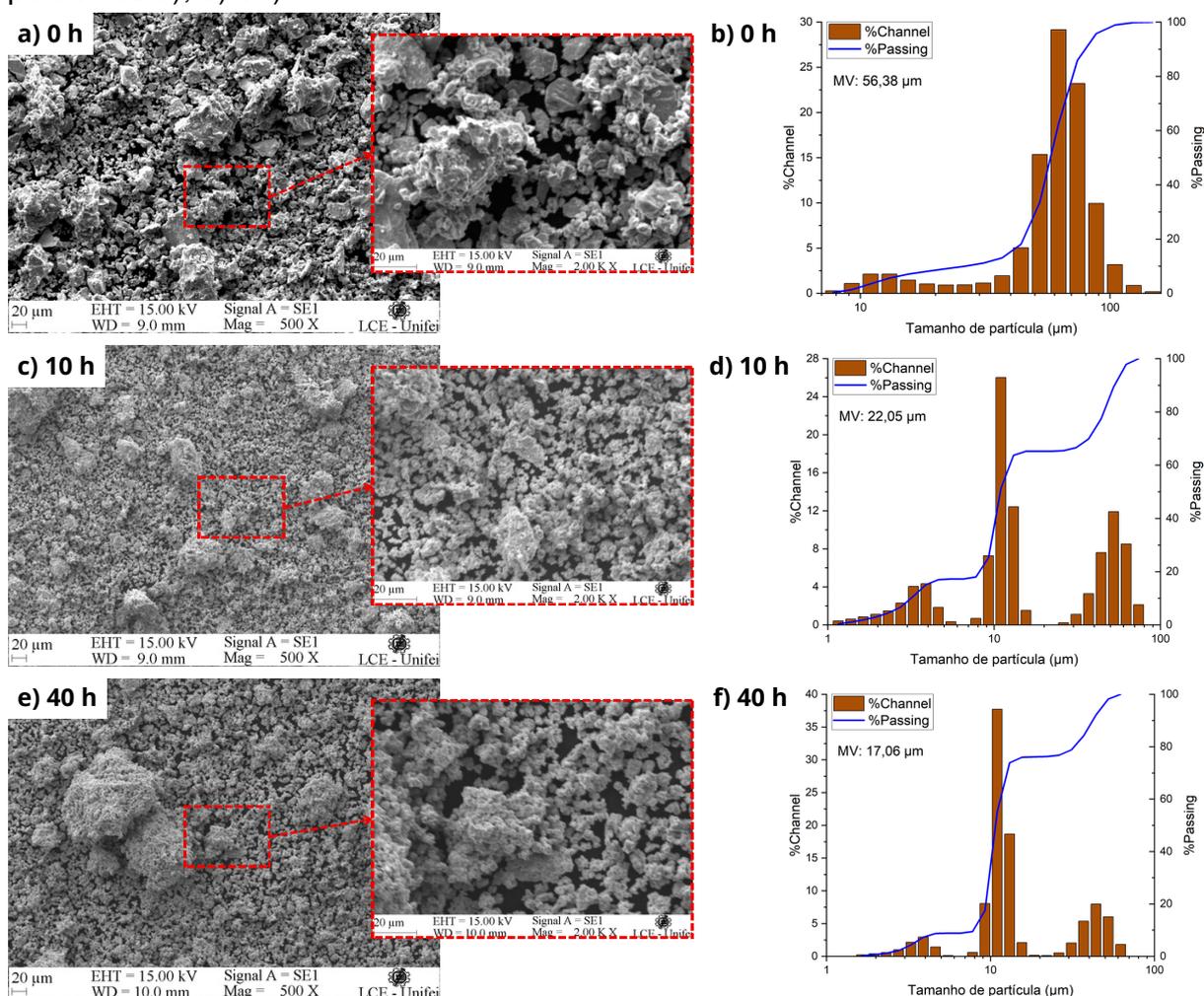
Por fim, em baixas temperaturas, aproximadamente em 400°C para as LAEs A e B, observa-se o início da precipitação de uma terceira fase, com uma estrutura HCP. Esta fase é composta em sua totalidade pelo elemento Ti, referindo-se a uma segregação desse elemento abaixo dessas temperaturas, a qual ocorre à medida que o Ti migra-se da fase CCC, enquanto os outros elementos (Ti, Nb, Cr e Mn) são consumidos dessa fase para o enriquecimento da fase de Laves C14.

É crucial destacar que, para o objetivo de armazenamento de hidrogênio, a estrutura CCC é a mais desejável, uma vez que os resultados obtidos em diversos estudos de LAEs para armazenamento de hidrogênio apontam a fase CCC como promissora para essa finalidade, tornando a estabilidade e a proporção dessa fase nas LAEs A e B apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2 de particular interesse e a principal justificativa da utilização do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn neste trabalho, corroborando com os resultados obtidos para os critérios de estabilidade e formação de fases em LAEs.

4.3 Análise da Morfologia e Granulometria das Partículas das LAEs A e B Após MAE

Com o intuito de investigar as alterações morfológicas e a evolução dos tamanhos de partículas decorrentes do processo de MAE, as Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando a opção de elétrons secundários e os dados das análises granulométricas referentes aos pós das LAEs A e B após 0h, 10h e 40h de moagem.

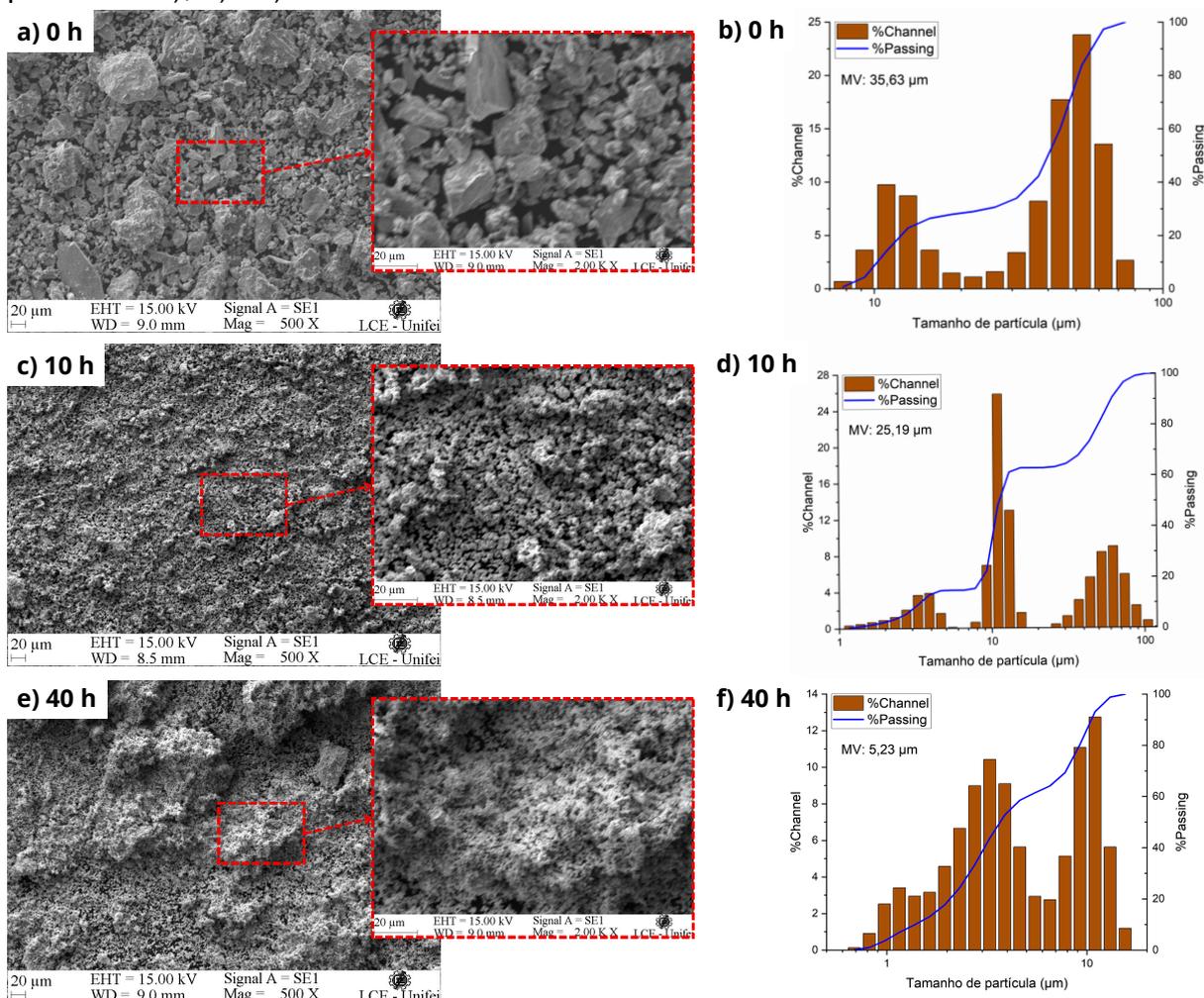
Figura 4.3: Micrografias das amostras da LAE A após a) 0 h c) 10 h e e) 40 h de moagem com magnificação de 500x e 2000x e suas respectivas distribuições de tamanhos de partículas b), d) e f).



Fonte: Autor.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam a evolução morfológica (imagens à esquerda) e da análise granulométrica por volume (gráficos à direita) das amostras das LAEs A e B ao longo do processo de MAE. Para ambas as LAEs, a condição inicial de 0 h de moagem (mistura dos pós precursores) revela partículas com morfologia irregu-

Figura 4.4: Micrografias das amostras da LAE B após a) 0 h c) 10 h e e) 40 h de moagem com magnificação de 500x e 2000x e suas respectivas distribuições de tamanhos de partículas b), d) e f).



Fonte: Autor.

lar e de tamanhos variados, refletindo a natureza dos elementos puros combinados. Nesse estágio, o sistema ainda não recebeu energia mecânica e não apresenta transformações de fase. As análises granulométricas para ambas as LAEs em 0 h (Figuras 4.3.b) e 4.4.b)) indicam uma distribuição bimodal de tamanhos de partículas, com um tamanho médio de aproximadamente 56,38 µm e 35,63 µm para as LAEs A e B, respectivamente.

Após 10 h de moagem, observa-se uma melhor homogeneização do tamanho e formato das partículas em ambas as LAEs. As Figuras 4.3.c) e 4.4.c)) mostram partículas mais regulares e uma diminuição significativa no tamanho médio em relação à amostra inicial, atingindo cerca de 22,05 µm e 25,19 µm para as LAEs A e B, respectivamente. Essa redução é acompanhada por uma mudança na distribuição granulométrica para um perfil trimodal. Esse fenômeno observado indica o início efetivo do processo de MAE em promover a redução do tamanho de partícula médio e a

ocorrência do *mechanical alloying*.

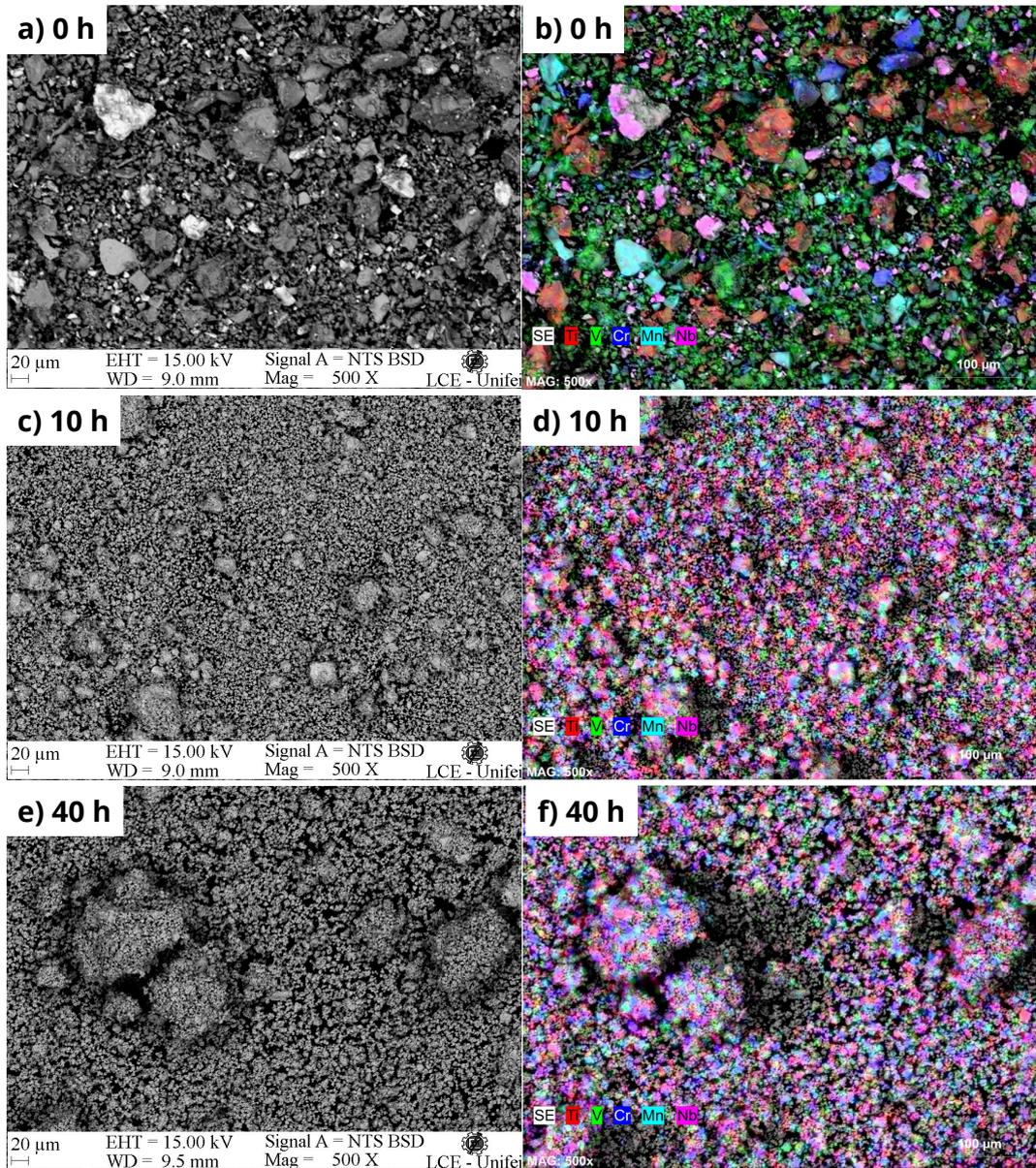
Com o aumento do tempo de moagem para 40 h, a energia adicionada ao sistema pelos impactos jarro-esfera-amostra intensifica os ciclos de soldagem a frio e fratura. Esse processo favorece a ocorrência de *mechanical alloying*, resultando em uma drástica redução do tamanho médio de partícula. As Figuras 4.3.e) e 4.4.e) confirmam a obtenção de partículas ainda mais refinadas, com aglomerações aparentes. A distribuição granulométrica para 40 h (Figuras 4.3.f) e 4.4.f)) mantém o perfil aproximadamente trimodal, o que é considerado ideal para amostras processadas por MAE. A presença de diferentes tamanhos de partículas nessa distribuição, com um tamanho médio de aproximadamente 17,06 μm e 5,23 μm para as LAEs A e B, respectivamente é vantajosa, pois melhora a densificação durante a consolidação da LAE ao aumentar a superfície de contato e, conseqüentemente, favorecer a difusão em etapas posteriores de sinterização.

A LAE B, por possuir maior concentração atômica de Nb, Cr e Mn, apresentou um grau de refinamento de tamanho de partícula maior que a LAE A, assim como uma menor aglomeração de partículas ao final do processo em 40 h. A maior concentração desses elementos específicos na LAE B é relevante, pois o Nb, por apresentar uma melhor ductilidade dentre os elementos, favorece a ocorrência da soldagem a frio, enquanto o Cr e o Mn podem contribuir para o endurecimento por solução sólida e facilitar a fratura sob deformação intensa. Essa combinação resulta em um balanço otimizado entre soldagem a frio e fratura, promovendo um ciclo mais eficiente de redução de tamanho de partícula e homogeneização.

4.4 Homogeneidade Química e Distribuição Elementar das Partículas das LAEs A e B Após MAE

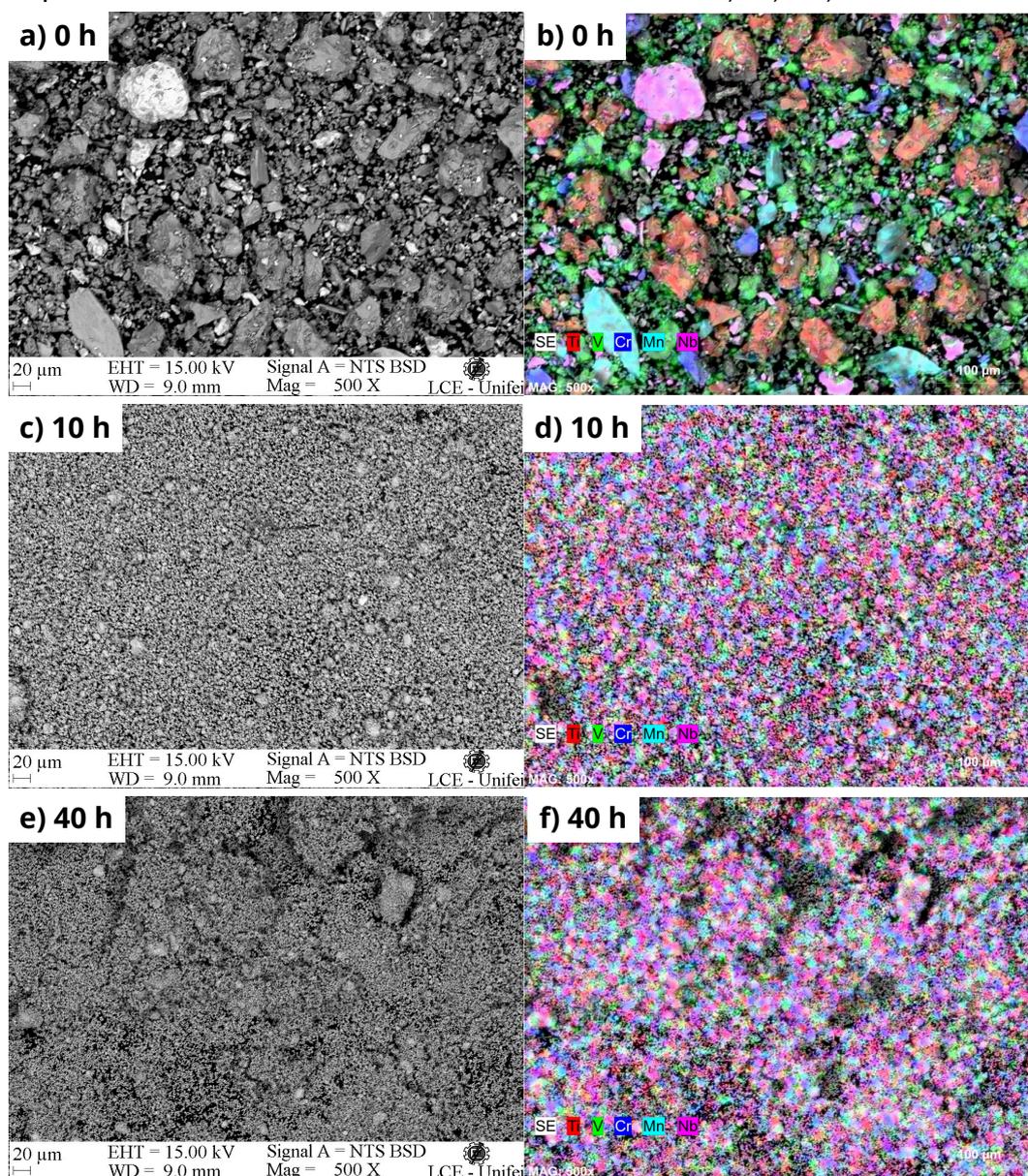
As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando a opção de elétrons retroespalhados (BSD) para as LAEs A e B, em 0h, 10h e 40h de moagem com uma magnificação de 500x. Essas micrografias são acompanhadas pelos respectivos mapas de distribuição elementar, que visam identificar a dispersão e a homogeneidade química dos elementos constituintes dos pós precursores utilizados nas LAEs (Ti, V, Nb, Cr e Mn) ao longo do processo de MAE.

Figura 4.5: Micrografias das amostras da LAE A após a) 0 h c) 10 h e e) 40 h de moagem com os mapeamentos dos elementos do sistema estudado b), d) e f).



Fonte: Autor.

Figura 4.6: Micrografias das amostras da LAE B após a) 0 h c) 10 h e e) 40 h de moagem com os mapeamentos dos elementos do sistema estudado b), d) e f).



Fonte: Autor.

A homogeneização química das LAEs A e B seguiu um padrão semelhante ao observado para a evolução morfológica das partículas, conforme detalhado na seção anterior, e é apresentada pelas Figuras 4.5 e 4.6. Na condição inicial de 0 h de moagem (4.5.a) e 4.6.a)), as micrografias revelam claras diferenças de tonalidade referentes aos elementos precursores (Ti, V, Nb, Cr e Mn), sendo possível notar a presença de partículas maiores, especialmente aquelas referentes ao Nb e ao Ti, o que é consistente com o tamanho de partícula dos pós precursores antes do processamento.

Após 10 h de moagem, percebe-se uma significativa homogeneização dos elemen-

tos em ambas as LAEs. As Figuras 4.5.d) e 4.6.d) demonstram a ausência de segregação visível, indicando uma homogeneidade química promovida pelo refinamento do tamanho de partículas.

A homogeneidade química torna-se ainda mais evidente e completa após 40 h de moagem, consistente com o contínuo atrito e à energia adicional fornecida pelos impactos do sistema esfera-jarro-pó, ocasionando um aumento na densidade de defeitos e nas tensões internas das partículas. Isso intensifica o fenômeno de *mechanical alloying* e a fratura das partículas, culminando em um elevado grau de refinamento do tamanho das partículas, conforme observado na seção anterior. Conseqüentemente, favorece um alto grau de homogeneidade composicional, sem segregação aparente de elementos nas micrografias e nos mapeamentos.

Por isso, a composição química global das amostras das LAEs A e B após 10h e 40 h de moagem, foram obtidas por EDS nas mesmas regiões das Figuras 4.5 e 4.6 e os resultados são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4, as quais comparam as composições teóricas com aquelas obtidas experimentais em porcentagem em peso das LAEs (%p.).

Tabela 4.3: Composição química geral da LAE A obtida por EDS em diferentes tempos de moagem comparada com os valores teóricos.

Elemento	Teórico (%p.)	EDS – 10 h (%p.)	EDS – 40 h (%p.)
Ti	26,40	25,62 ± 0,74	23,62 ± 0,72
V	28,13	24,91 ± 0,73	24,67 ± 0,76
Nb	28,87	32,49 ± 1,08	32,87 ± 1,13
Cr	8,07	6,42 ± 0,28	6,59 ± 0,30
Mn	8,53	8,09 ± 0,35	7,80 ± 0,35
Fe	–	2,47 ± 0,19	4,44 ± 0,27

Tabela 4.4: Composição química geral da LAE B obtida por EDS em diferentes tempos de moagem comparada com os valores teóricos.

Elemento	Teórico (%p.)	EDS – 10 h (%p.)	EDS – 40 h (%p.)
Ti	22,28	24,69 ± 0,74	22,69 ± 0,67
V	23,68	20,84 ± 0,65	22,06 ± 0,67
Nb	31,42	32,39 ± 1,12	33,58 ± 1,12
Cr	11,01	10,28 ± 0,39	10,61 ± 0,39
Mn	11,61	11,81 ± 0,45	11,07 ± 0,43

Como detalhado nas Tabelas 4.3 e 4.4, a LAE A apresentou a presença do elemento Ferro (Fe) em suas composições, com teores médios de 2,47% (em peso) e 4,47% (em peso) após 10 h e 40 h de moagem, respectivamente. Essa contaminação, embora não prevista inicialmente, dado que as LAEs estudadas neste trabalho não contêm Fe em suas composições teóricas, é um fenômeno comum em processos de

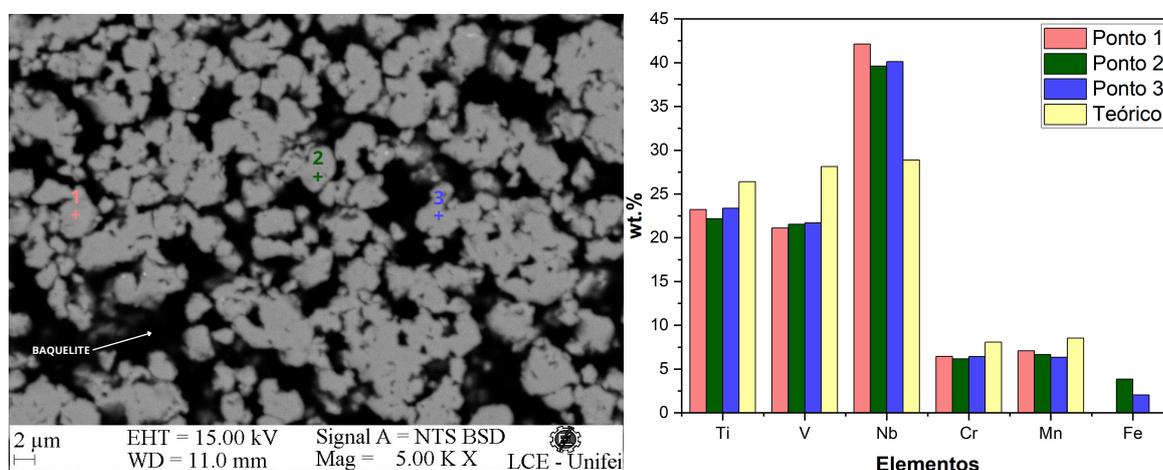
MAE e geralmente é atribuída ao desgaste dos componentes do equipamento, como neste caso, o jarro de moagem de ferro inoxidável utilizado para o processamento da LAE A, uma vez que neste estudo, foram utilizadas esferas de Nb, elemento presente nas composições das LAEs, justamente afim de evitar a contaminação.

Mesmo assim, a quantidade de Fe detectada é considerada relativamente aceitável para o processo de MAE, uma vez que outras LAEs processadas por MAE, empregando jarros e esferas feitos de materiais não constituintes de seus sistemas, frequentemente exibem graus de contaminação significativamente mais elevados, atingindo até 11% em peso de contaminação (Yadav et al., 2025). Essa comparação sugere que, mesmo com a presença de Fe nas amostras da LAE A, o controle da contaminação neste trabalho foi eficaz.

Além disso, ambas as LAEs apresentaram uma composição química próxima aos valores teóricos previstos, o que confirma a boa homogeneização química alcançada pelo processo de MAE, como evidenciado nos mapeamentos de distribuição elementar das Figuras 4.5 e 4.6, especialmente após 40 h de moagem. É notável ainda que a LAE B demonstrou melhor concordância com os valores teóricos, uma vez que ela não exibiu contaminação do elemento Fe ao longo da evolução do processo de moagem.

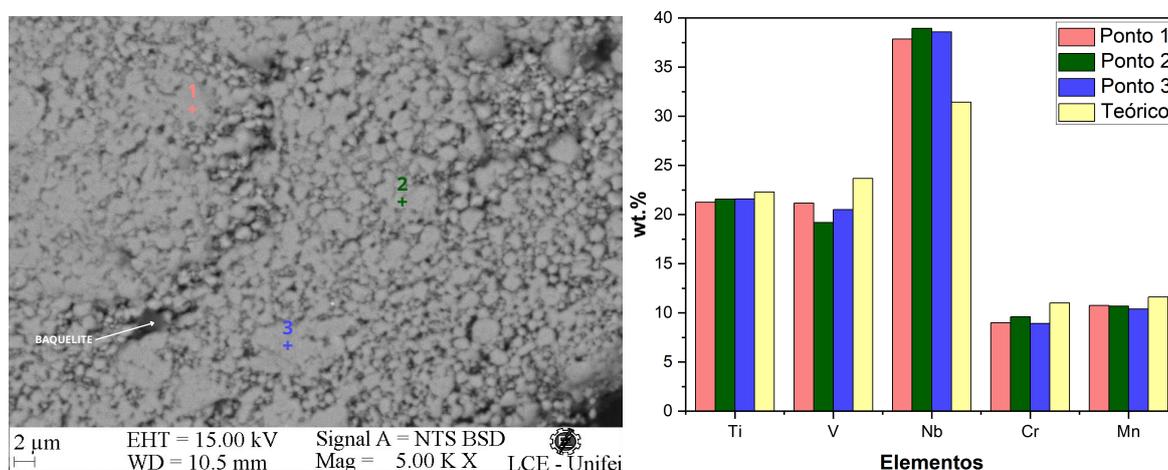
Com o intuito de complementar a análise de composição e homogeneidade química das amostras das ligas A e B após 40 h de moagem, foram realizadas análises de EDS pontuais em diferentes regiões das seções transversais dos pós embutidos das amostras das LAEs A e B após 40 h de moagem com uma maior magnificação de 5000x. As Figuras 4.7 e 4.8 (micrografias à esquerda e gráficos de composição à direita) apresentam os resultados dessas análises, fornecendo informações detalhadas sobre a composição química local em pontos específicos das ligas A e B.

Figura 4.7: Análise química pontual da LAE A com 40 h de moagem.



Fonte: Autor.

Figura 4.8: Análise química pontual da LAE B com 40 h de moagem.



Fonte: Autor.

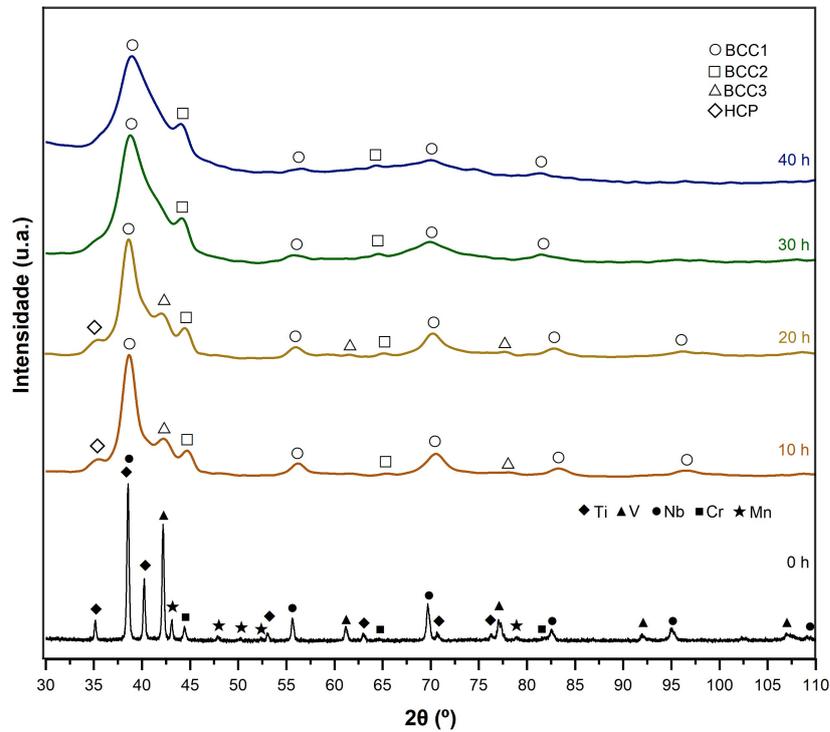
Os resultados das análises pontuais nos 3 pontos das amostras das LAEs A e B com magnificação de 5000x apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, complementam as observações obtidas pelo mapeamento elementar e análise de composição química global da liga, uma vez que, mesmo com uma maior magnificação não é possível visualizar uma mudança de tonalidade de diferentes fases nos pós, além dos gráficos de composição nos pontos das amostras indicando composições químicas homogêneas e próximas aos valores teóricos em todos os pontos, indicando assim a possível ocorrência do mechanical alloying e a formação de solução sólida para as LAEs A e B após 40 h de moagem.

Além disso, o baixo teor de Fe presente nos pontos 2 e 3 da amostra da LAE A, referente à contaminação observada anteriormente, sugere que este elemento esteja solubilizado juntamente com os outros elementos da liga, uma vez que não é possível observar regiões com tonalidades diferentes, indicando uma homogeneidade química em toda a liga. Por fim, é possível observar também que em ambas as ligas apenas os teores de Nb em todos os pontos foram superiores aos valores teóricos, isso pode ser um indício da adição de Nb durante os impactos entre jarro-esfera-pós, uma vez que as esferas utilizadas são de Nb, propositalmente para evitar a contaminação por elementos externos ao sistema.

4.5 Evolução de Fases das LAEs A e B Durante MAE

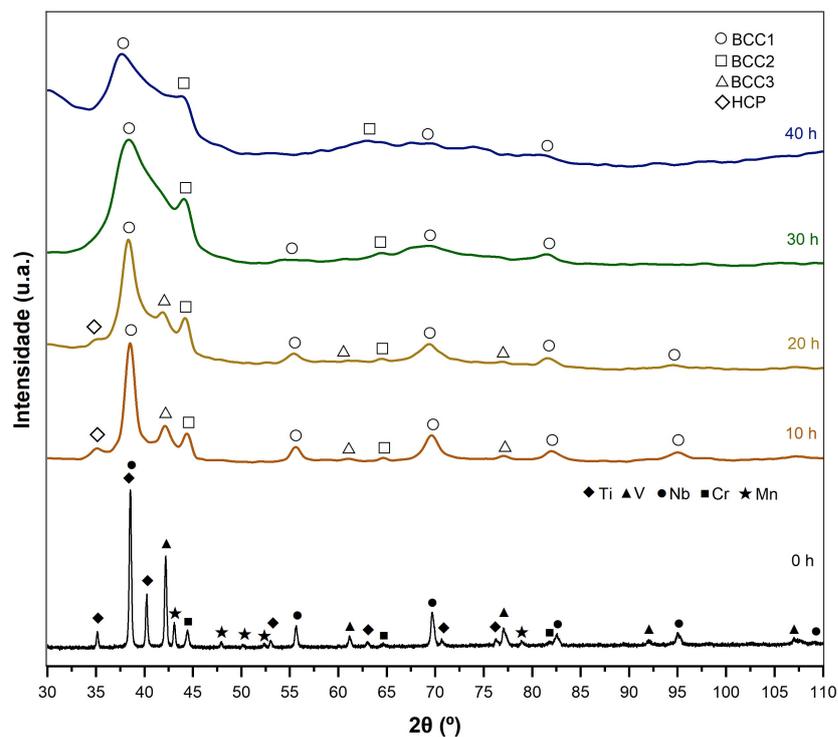
As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os difratogramas de raios X das amostras das LAEs A e B, evidenciando a evolução das fases cristalográficas ao longo de todo o processo de MAE. Os resultados abrangem desde a condição inicial de pós precursores misturados (0 h) até o tempo máximo de 40 horas de moagem.

Figura 4.9: Difratogramas de raios X das amostras da LAE A em diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

Figura 4.10: Difratogramas de raios X das amostras da LAE B em diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

As LAEs A e B demonstram evolução de fases semelhantes em função do tempo de moagem, conforme apresentado nos difratogramas de raios X das Figuras 4.9 e 4.10. Inicialmente (0 h), os difratogramas de raios X revelam os picos de difração referentes aos elementos puros (Ti, V, Nb, Cr e Mn) que compõem as LAEs na condição de pós-precursos misturados.

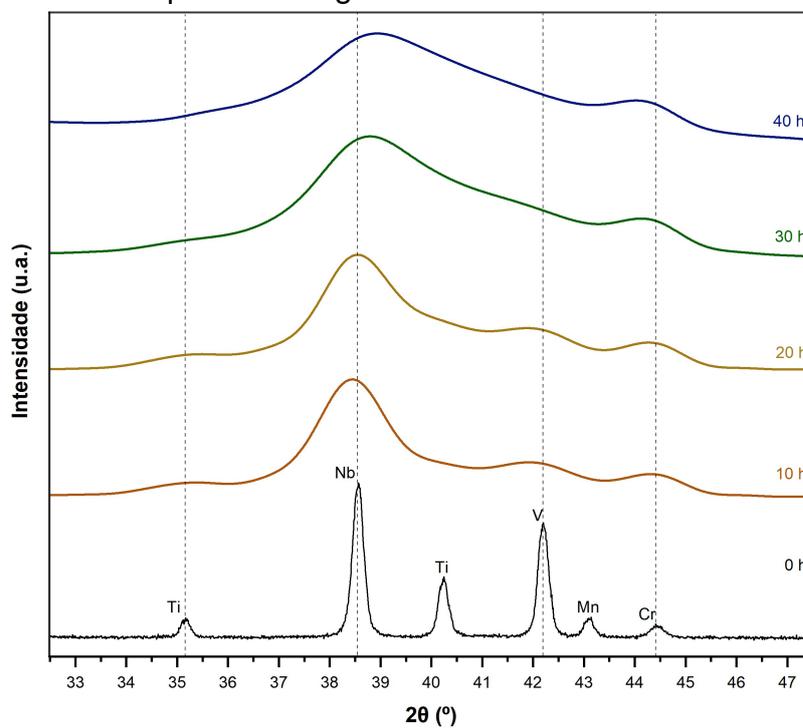
Após 10 h de MAE, observa-se o desaparecimento dos picos referentes ao Mn, possivelmente em consequência ao seu menor ponto de fusão em relação aos demais elementos do sistema, o que demanda uma menor energia para a ocorrência de interdifusão e solubilização nas redes estruturais dos outros elementos durante o processo de MAE.

Além disso, os difratogramas de raios X referentes à 10 h de moagem ainda apresentam picos nas posições próximas aos picos referentes aos elementos puros Ti, V, Nb e Cr, entretanto os deslocamentos e alargamentos destes picos, indicam que esses elementos possam estar incorporados em soluções sólidas, não sendo possível afirmar que eles se encontram mais em sua forma elementar. Por isso, as fases foram renomeadas de acordo às suas estruturas cristalinas, como a fase HCP (referente a estrutura do Ti), BCC1 (referente a estrutura do Nb), BCC2 (referente a estrutura do Cr) e BCC3 (referente a estrutura do V).

Com o aumento do tempo de moagem para 20 h, os picos de difração das mesmas fases ainda são observados nos difratogramas de raios X em ambas as LAEs. Contudo, há um alargamento generalizado dos picos e uma redução em suas intensidades, particularmente para as fases HCP e BCC3, o que sugere uma diminuição na proporção dessas fases nas LAEs, um comportamento intrínseco ao processo de moagem. Este padrão de perda de intensidade persiste com 30 h de moagem, quando os picos referentes às estruturas HCP e BCC3 já não são mais detectados. Isso indica a completa solubilização dos elementos Ti e V e o consumo das fases correspondentes às suas estruturas cristalinas pelas fases remanescentes BCC1 e BCC2. Esse comportamento também foi observado no estudo da LAE TiVFeNi processada por MAE, com os picos referentes às fases associadas ao Ti e V também desaparecendo a partir de 30 h de moagem, indicando a completa solubilização desses elementos e as respectivas fases referentes à suas estruturas nesta etapa da moagem.

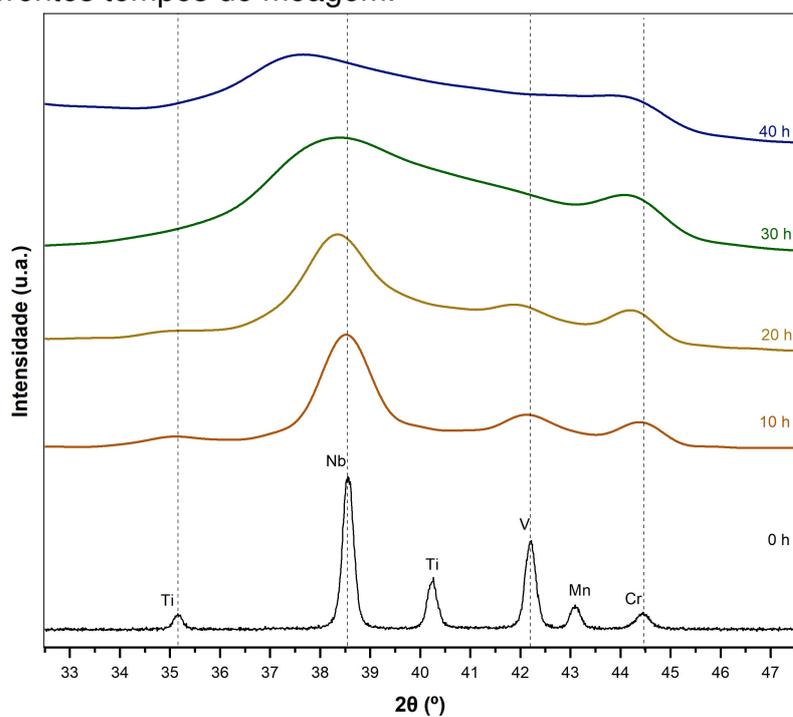
O contínuo alargamento e a diminuição da intensidade dos picos das fases BCC1 e BCC2 remanescentes estendem-se até o tempo final de moagem de 40 h. Nesse estágio, os picos apresentam-se ainda mais alargados e com menor intensidade em comparação aos padrões de difração iniciais, o que indica uma solubilização contínua dos elementos nas redes hospedeiras principais, BCC1 e BCC2, que se mantêm presentes ao final da moagem.

Figura 4.11: Zoom dos picos principais do difratograma de raios X das amostras da LAE A em diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

Figura 4.12: Zoom dos picos principais do difratograma de raios X das amostras da LAE B em diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

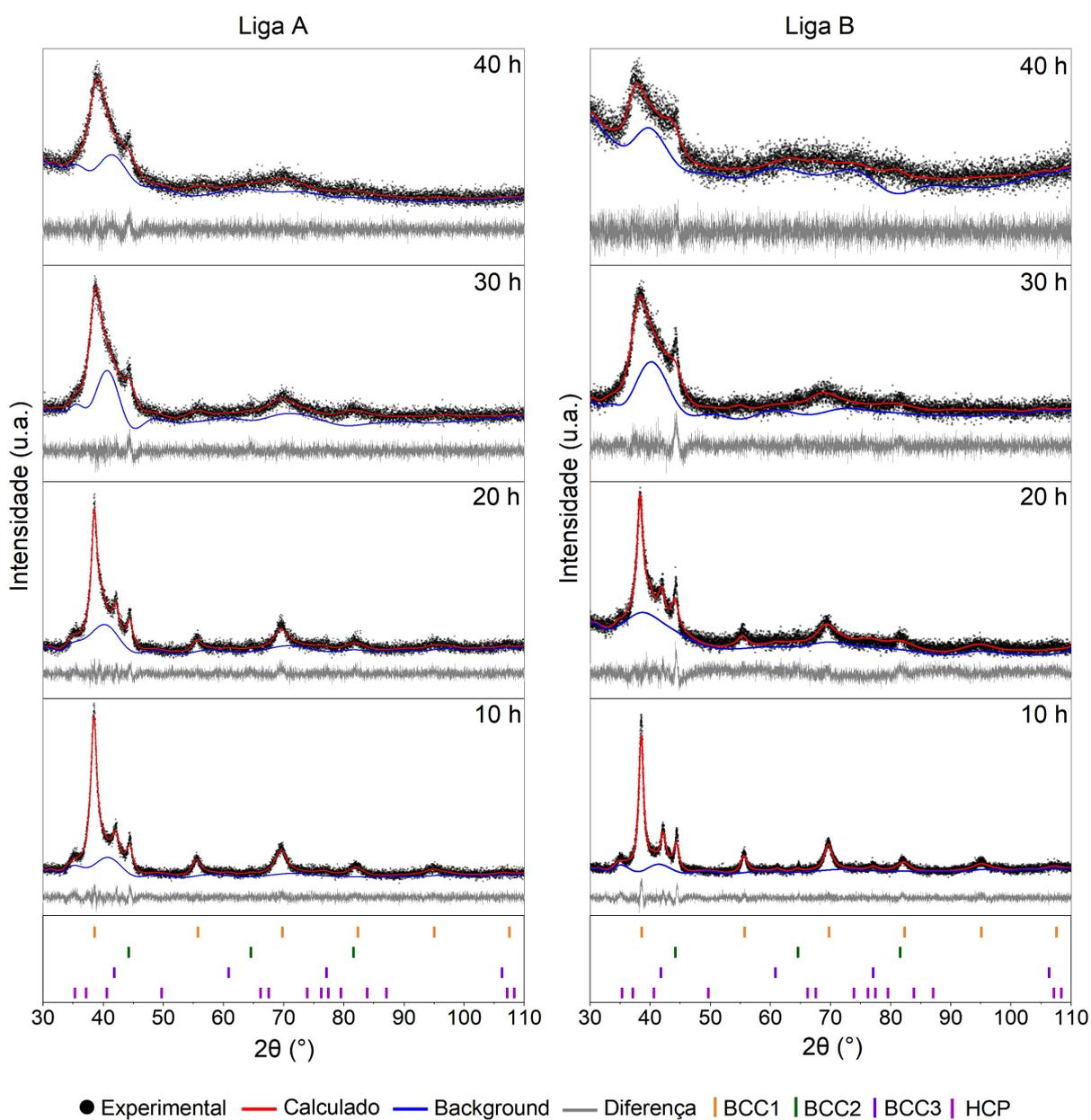
As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a ampliação dos picos principais das fases presentes nos difratogramas de raios X das LAEs A e B ao longo do processo de moagem, evidenciando as alterações ocorridas com o aumento do tempo de processamento. Para a LAE A, a fase BCC1 (com parâmetro de rede próxima ao do Nb) apresenta um deslocamento dos picos para ângulos 2θ maiores ao longo do tempo de moagem, indicando uma contração do parâmetro de rede. Este comportamento difere do observado na LAE B, onde os picos da fase BCC1 se deslocam para ângulos 2θ menores, sugerindo uma expansão do parâmetro de rede. Já para a fase BCC2 (com parâmetro de rede próximo ao do Cr), em ambas as LAEs, os picos se deslocam para ângulos 2θ menores, o que também aponta para uma expansão do parâmetro de rede.

Além desses deslocamentos, é observado o alargamento dos picos em todos os difratogramas de raios X com o aumento do tempo de moagem. Este fenômeno é uma característica associada ao processo de MAE, onde a energia liberada durante as colisões do sistema esfera-jarro-amostra promove intensa deformação plástica e conseqüentemente, ocorre uma redução da cristalinidade do material e a acumulação de altas tensões internas na rede cristalina, transparecendo no alargamento dos picos de difração, que se intensifica com o aumento do tempo de moagem.

4.6 Quantificação de Fases das Amostras das LAEs A e B Após MAE por Refinamento de Rietveld

Para quantificar as frações mássicas das fases e compreender melhor os fenômenos observados e discutidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras das LAEs A e B durante a evolução do processo de MAE, foi realizado o método de refinamento de Rietveld, cujos resultados são apresentados na Figura 4.13 e na Tabela 4.6.

Figura 4.13: Refinamento de Rietveld realizado para os padrões de difração de raios X referentes a evolução do processo de MAE das LAEs A e B.



Fonte: Autor.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros estruturais extraídos pelo método do refinamento de Rietveld, apresentado na Figura 4.13 das LAEs A e B durante evolução do

processo de MAE. As fichas de identificação cristalográficas utilizadas no refinamento para a quantificação das fases das LAEs A e B seguiram as nomenclaturas adotadas na identificação dos picos nos difratogramas de raios X, baseadas na similaridade estrutural com os elementos majoritários do sistema, sendo a fase BCC1 associada à estrutura do Nb (grupo espacial $Im-3m$, nº 229, COD 00-034-0370), BCC2 associada à estrutura do Cr (grupo espacial $Im-3m$, nº 229, COD 01-085-1336), BCC3 associada à estrutura do V (grupo espacial $Im-3m$, nº 229, COD 96-150-6412) e HCP associada à estrutura do Ti (grupo espacial $P63/mmc$, nº 194, COD 00-044-1294).

Tabela 4.5: Parâmetros estruturais das LAEs A e B em diferentes tempos de moagem

Tempo (h)	BCC1		BCC2		BCC3		HCP		GoF	Rw (%)	
	%p.	a (Å) c (Å)									
LAE A											
10	56.50	3.317	17.30	2.888	19.20	3.041	7.00	2.955	4.773	1.07	5.265
20	41.60	3.315	21.80	2.893	18.30	3.046	18.30	2.977	4.781	1.05	5.599
30	60.40	3.306	39.60	2.900						1.02	5.256
40	62.10	3.304	37.90	2.909						1.02	5.416
LAE B											
10	48.50	3.310	16.80	2.892	22.30	3.033	12.30	2.855	5.160	1.13	5.724
20	43.80	3.323	22.70	2.904	22.60	3.053	10.90	2.990	4.599	1.19	6.616
30	50.80	3.369	49.20	2.922						1.08	5.380
40	57.50	3.376	42.50	2.911						1.02	6.050

A partir dos dados apresentados na Figura 4.13 e extraídos do refinamento de Rietveld (Tabela 4.6), observa-se que a fase BCC1 é predominante em ambas as LAEs e em todos os tempos de moagem. Esta predominância está alinhada com a tendência comum em LAEs processadas por MAE em formar soluções sólidas preferencialmente na rede cristalina do elemento com maior ponto de fusão do sistema, neste caso o Nb.

Na LAE A, o parâmetro de rede da fase BCC1 diminui gradualmente com o tempo de moagem, passando de 3,317 Å (10 h) para 3,304 Å (40 h). Essa leve redução do parâmetro de rede da célula unitária, compatível com o deslocamento dos picos para ângulos 2θ maiores observado na ampliação dos difratogramas de raios X (Figura 4.11), pode ser atribuída à solubilização de elementos com raios atômicos menores, como Cr (1,28 Å) e Mn (1,27 Å), na rede cristalina da fase BCC1, associada ao Nb (1,46 Å), especialmente após 40 h de moagem, quando parte da fase BCC2 é consumida pela BCC1. No entanto, o maior teor de elementos com raios atômicos mais próximos ao do Nb, como Ti (1,47 Å) e V (1,34 Å), presentes na liga A e também susceptíveis à solubilização na fase BCC1, favorece a estabilização dessa fase, atenuando a contração da rede e favorecendo que a redução do parâmetro de rede ocorra de forma gradual.

Em contrapartida, para a LAE B, o parâmetro de rede da fase BCC1 sofre alterações significativas, apresentando um aumento expressivo de 3,310 Å (10 h) para 3,376 Å (40 h). Essa expansão é consistente com o deslocamento dos picos para ângulos 2Θ menores, como observado na ampliação dos picos principais da LAE B (Figura 4.12). Esse alargamento significativo da célula unitária está possivelmente relacionado à maior concentração de Nb (1,46 Å) e Cr (1,28 Å) na LAE B em comparação com a LAE A, uma vez que as diferenças expressivas entre seus raios atômicos intensificam o efeito da distorção severa da rede, aumentando as tensões internas e favorecendo a expansão da célula cristalina. Além disso, esses elementos tendem a intensificar as soldagens a frio e as fraturas durante a moagem, contribuindo para um refinamento de partículas mais acentuado, como observado e já discutido anteriormente para a LAE B. Esse nível elevado de refinamento promove maior área superficial e mais interfaces, favorecendo a incorporação forçada de átomos na rede durante o processo de MAE. Assim, o alto grau de deformação acumulada, associado à elevada densidade de defeitos e ao refino extremo, pode facilitar a formação de uma solução sólida supersaturada, o que contribui adicionalmente para o aumento do parâmetro de rede.

Em ambas as LAEs A e B, a fase BCC2 apresentou aumento do parâmetro de rede ao longo do tempo de moagem, passando de 2,888 Å para 2,909 Å (40 h) na LAE A e de 2,892 Å para 2,922 Å (30 h) na LAE B. Esse comportamento sugere a incorporação progressiva de elementos com raios atômicos maiores que o do Cr (1,28 Å), como Ti (1,47 Å) e V (1,34 Å), em sua rede cristalina com o aumento do tempo de moagem, especialmente a partir de 30 h, quando as fases BCC3 e HCP são completamente consumidas pelas fases remanescentes BCC1 e BCC2. O aumento mais acentuado do parâmetro de rede para a fase BCC2 da LAE B em relação a LAE A, é provavelmente decorrente das mesmas características e efeitos discutidos para a evolução da fase BCC1 na LAE B com o aumento do tempo de moagem. Adicionalmente, a maior fração mássica da fase BCC2 na LAE B, comparada à LAE A, está diretamente associada ao seu maior teor de Cr, como apresentado por Yan et al. (2020), que observaram uma tendência de estabilização da fase CCC similar a estrutura cristalina do Cr com o aumento de seu teor nas LAEs processadas por MAE.

Já as outras fases BCC3 (com parâmetro de rede próximo ao do V) e HCP (com parâmetro de rede próximo ao do Ti) são gradualmente consumidas em ambas as LAEs, desaparecendo completamente a partir de 30 h, o que pode ser explicado pela sua dissolução sólida nas fases BCC1 e BCC2, contribuindo para as variações estruturais e composicionais observadas.

Apesar da identificação de duas fases com estrutura CCC apresentando parâmetros de rede distintos (BCC1 entre 3,30 e 3,37 Å e BCC2 entre 2,89 e 2,93 Å) por DRX em ambas as LAEs, as análises por EDS e mapeamento composicional reve-

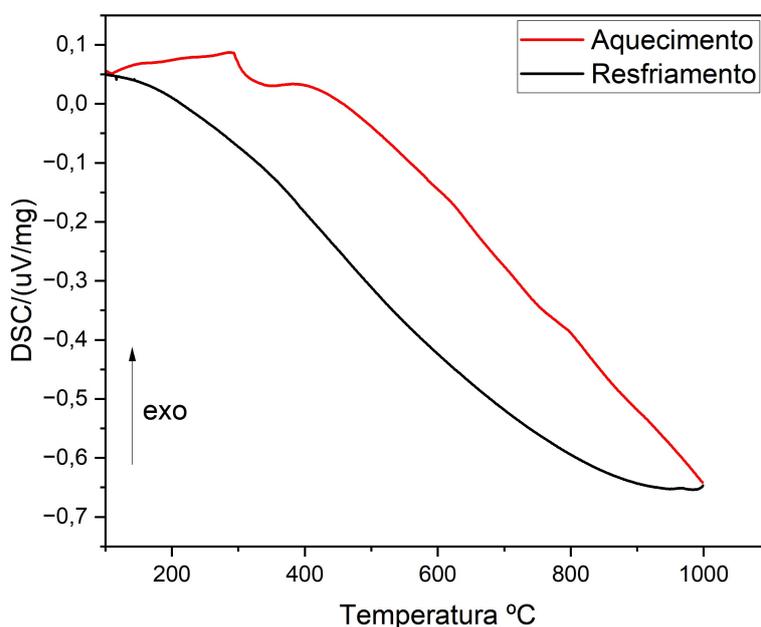
laram aparente homogeneidade química, sem evidência de segregação ou distinção clara entre as fases. Essa discrepância pode ser atribuída às limitações do EDS em detectar variações composicionais sutis, à sua baixa resolução espacial para distinguir microestruturas finamente distribuídas nos pós, ou, principalmente, ao fato de que o processo de *mechanical alloying* induzido pela MAE pode gerar microestruturas nanocristalinas com elevada mistura elementar.

Por fim, os valores obtidos para o Goodness of Fit (GoF) $<1,2$ e para o fator de ponderação $R_w <7\%$, os quais representam parâmetros que avaliam a qualidade e a confiabilidade do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, confirmam a boa qualidade dos ajustes realizados, mesmo diante do intenso alargamento dos picos de difração com o aumento do tempo de moagem, fornecendo resultados consistentes e comparáveis entre ambas as LAEs. Esses dados, associados aos resultados microestruturais discutidos anteriormente, reforçam a hipótese de que o processo de moagem promove transformações estruturais e difusionais significativas, com efeitos mais pronunciados na LAE B.

4.7 Estabilidade Térmica das LAEs A e B

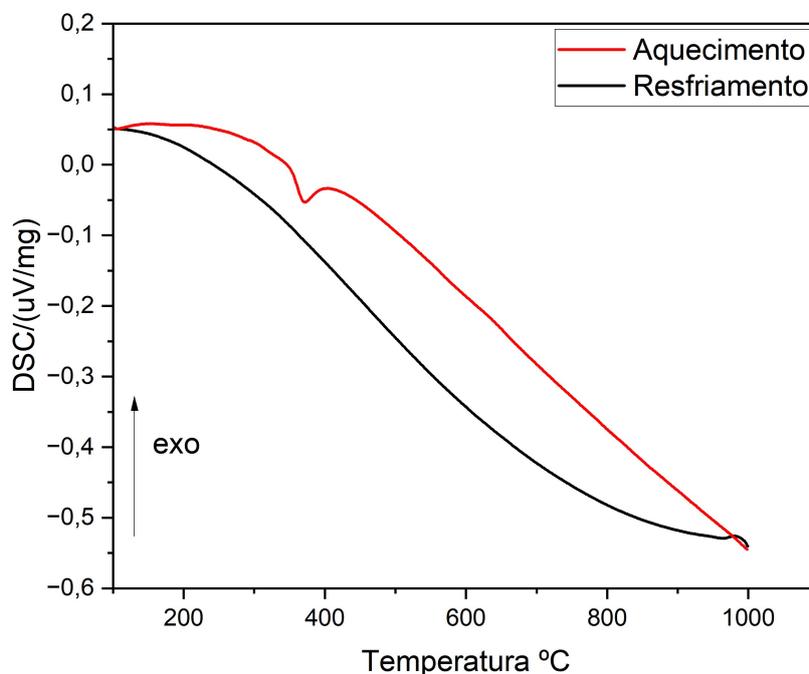
As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as curvas obtidas da avaliação do comportamento térmico das LAEs A e B após 40 h de moagem por DSC durante aquecimento até 1000 °C.

Figura 4.14: DSC da amostra da LAE A após 40 h de moagem durante aquecimento até 1000 °C



Fonte: Autor.

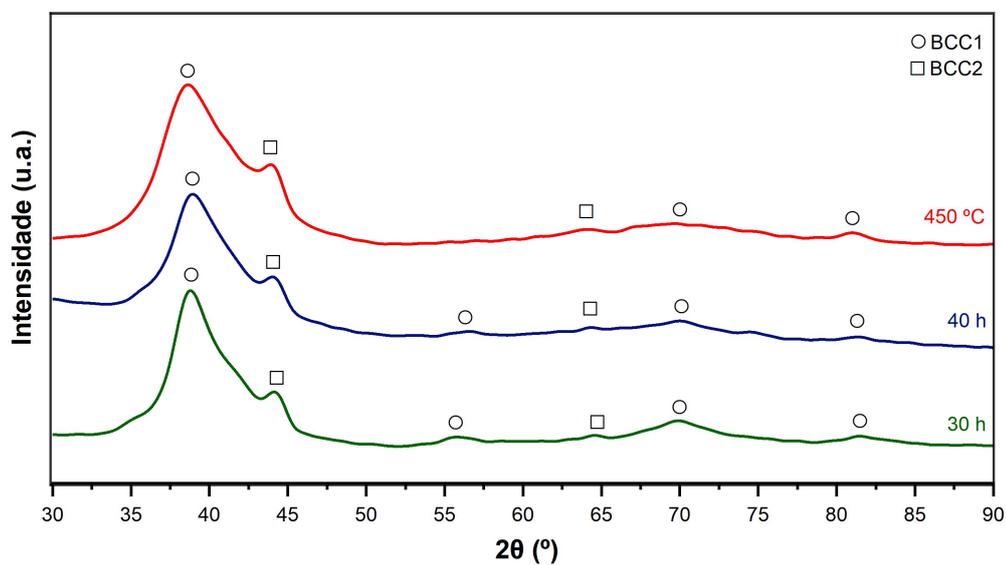
Figura 4.15: DSC da amostra da LAE B após 40 h de moagem durante aquecimento até 1000 °C



Fonte: Autor.

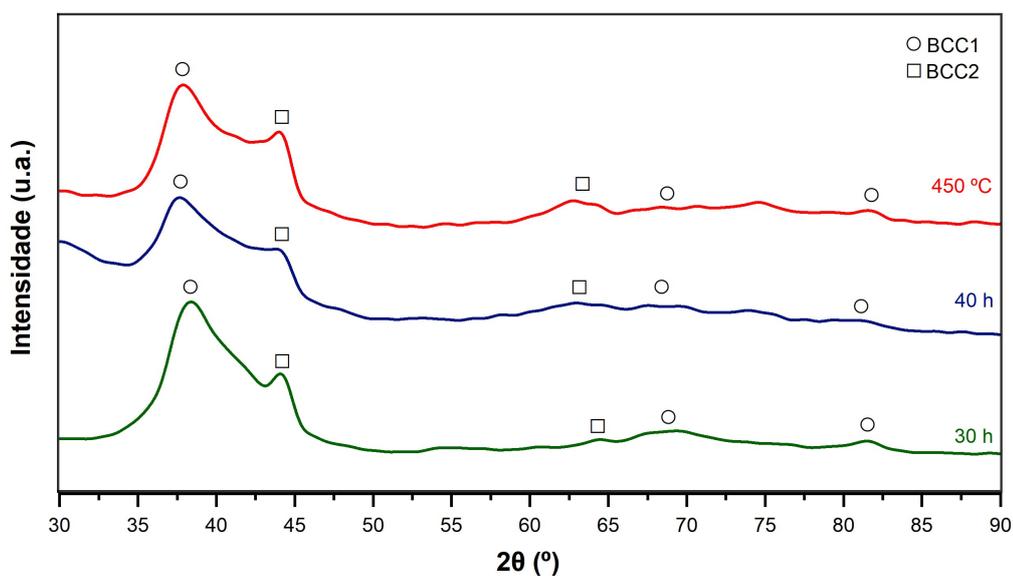
As curvas de DSC apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15 revelam um comportamento semelhante para as LAEs A e B, sendo possível observar a presença de um único pico endotérmico em baixa temperatura, o qual ocorre aproximadamente a 350 °C para a LAE A e a 370 °C para a LAE B. Este evento térmico endotérmico, ou seja, que envolve a absorção de energia, sugere uma reorganização microestrutural ou uma transformação de fase em baixa temperatura para as LAEs A e B após 40 h de moagem. Com o intuito de investigar a natureza desse evento térmico, as Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os difratogramas de raios X das amostras das LAEs A e B após 40 h de moagem e posteriormente submetidas a tratamento térmico a 450 °C por 1 hora, as Figuras ainda trazem os difratogramas de raios X das amostras após 30 h e 40 h de moagem para fins de comparação.

Figura 4.16: Difratoograma de raios X da LAE A tratada a 450 °C em comparação com as asmotras após 30 h e 40 h de moagem



Fonte: Autor.

Figura 4.17: Difratoograma de raios X da LAE B tratada a 450 °C em comparação com as asmotras após 30 h e 40 h de moagem



Fonte: Autor.

As comparações dos difratogramas de raios X apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17 para 30 h, 40 h e pós-tratamento térmico das LAEs A e B revelam que, após o tratamento térmico, novas fases não foram formadas e os picos principais das fases BCC1 e BCC2 ficam mais intensos em comparação aos obtidos em 40 h de moagem, indicando um aumento na cristalinidade e uma redução na densidade de defeitos na microestrutura das amostras. O perfil do difratograma da amostra tratada se aproxima do observado em 30 h de moagem, sugerindo uma reversão parcial dos efeitos da moagem prolongada.

Essas observações foram quantificadas pelo método de refinamento de Rietveld e apresentadas na Tabela 4.6, na qual é evidenciado um aumento na proporção da fase BCC2 e uma redução na proporção da fase BCC1 em ambas as LAEs após o tratamento térmico, com as frações de fase se aproximando daquelas obtidas em 30 h de moagem, assim como os parâmetros de rede das fases pós-tratamento, uma vez que para a LAE A, o parâmetro de rede da fase BCC1 aumenta, enquanto para a LAE B, esse parâmetro diminui. Já para a fase BCC2, o parâmetro de rede aumenta em ambas as LAEs.

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais das LAEs A e B após 30 h, 40 h de moagem e tratamento térmico.

Tempo	BCC1		BCC2		GoF	Rw (%)
	%p.	a (Å)	%p.	a (Å)		
LAE A						
30 h	60.40	3.306	39.60	2.900	1.02	5.256
40 h	62.10	3.304	37.90	2.909	1.02	5.416
Tratada	61.80	3.320	38.20	2.921	1.06	4.876
LAE B						
30 h	50.80	3.369	49.20	2.922	1.08	5.380
40 h	57.50	3.376	42.50	2.911	1.02	6.050
Tratada	56.60	3.356	43.40	2.920	1.03	5.443

Essa combinação de pico endotérmico no DSC, aumento da intensidade dos picos nos difratogramas de raios X e reorganização nas proporções e parâmetros de rede das fases BCC1 e BCC2 após o tratamento térmico em ambas as LAEs sugere um processo de recuperação e/ou recristalização parcial da microestrutura, além de um alívio de tensões residuais que, isoladamente, seria exotérmico, mas que pode ser parte de um processo endotérmico maior de reorganização microestrutural.

Os resultados de DSC ainda indicam uma boa estabilidade térmica das fases BCC1 e BCC2 formadas durante a MAE para ambas as LAEs, uma vez que não foram observados outros picos térmicos significativos (endotérmicos ou exotérmicos) até a temperatura máxima avaliada no ensaio de 1000 °C. Isso sugere que, após o evento de baixa

temperatura, as fases obtidas, são termicamente estáveis dentro do intervalo investigado, o que é crucial para potencial aplicação no armazenamento de hidrogênio, uma vez para avaliação das propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, o aquecimento das LAEs pode ser necessário, especialmente durante ativação e dessorção de hidrogênio.

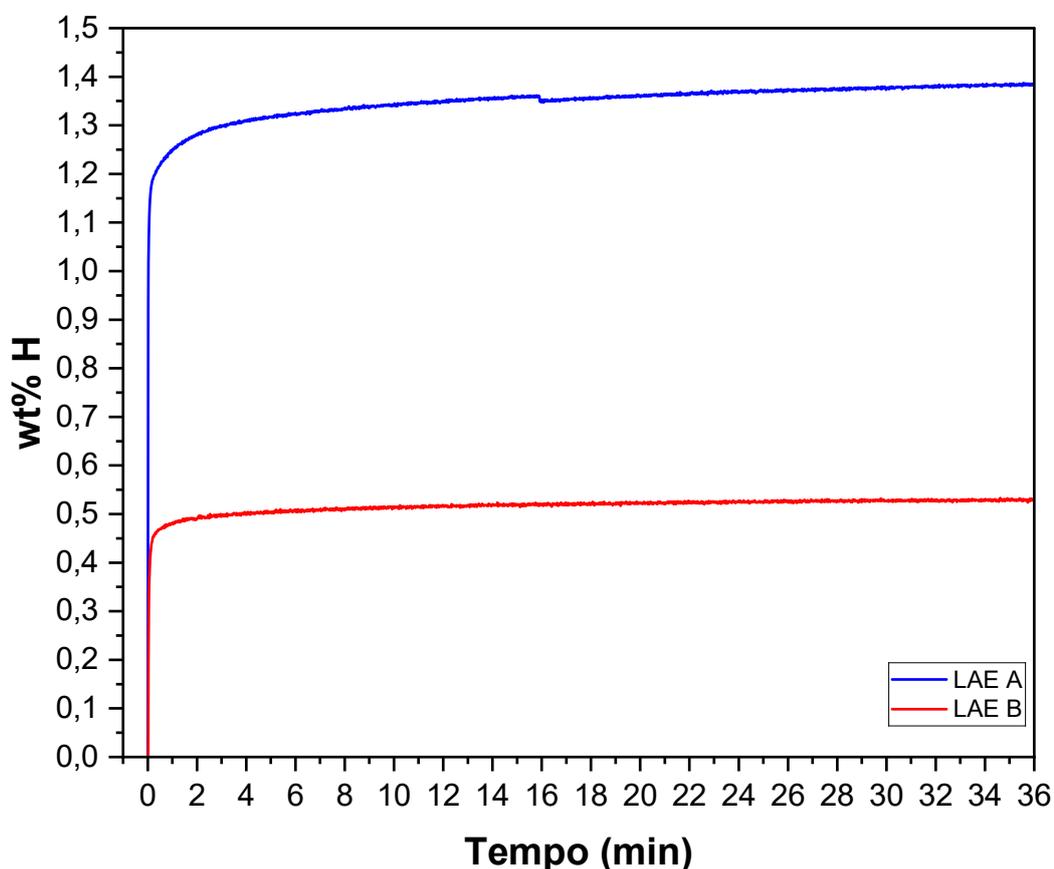
Importante destacar que, de acordo as simulações termodinâmicas do equilíbrio de fases das LAEs A e B, era esperado a formação de uma fase CCC majoritária e uma fase de Laves C14 a 450 °C, entretanto, após o tratameto térmico, as LAEs A e B, apresentaram as mesmas duas fases BCC1 e BCC2 obtidas após MAE, que não foram previstas pelas simulações termodinâmicas, e isso se deve principalmente à contribuição do processamento das LAEs por MAE, uma vez que o método CALPHAD considera o equilíbrio termodinâmico partindo do estado líquido para a previsão das fases, o que não ocorre durante a MAE. Mesmo assim, as LAEs A e B apresentaram a fase BCC1 em maior proporção, seguindo a tendência observada em alguns estudos que sugerem que a fase majoritária obtida em LAEs processadas por MAE é a primeira fase a se solidificar de acordo as simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases.

Além disso, as fases obtidas após MAE, assim como tratadas termicamente, seguiram as previsões de formação de soluções sólidas obtidas pelos critérios baseados nos parâmetros empíricos e semi-empíricos, com a obtenção da estrutura CCC prevista pelo VEC e principalmente a obtenção de múltiplas soluções sólidas prevista pelo parâmetro geométrico Λ , corroborando com a ideia da associação deste parâmetro com LAEs processadas por MAE.

4.8 Propriedades de Hidrogenação das LAEs A e B

A figura 4.18 apresenta as curvas de cinética de absorção de hidrogênio, relacionando a capacidade de hidrogênio absorvida pelas ligas em %p. em função do tempo do experimento para as LAEs A e B em temperatura ambiente submetidas a uma pressão de 20 bar, após ativação em 400 °C por 3 h.

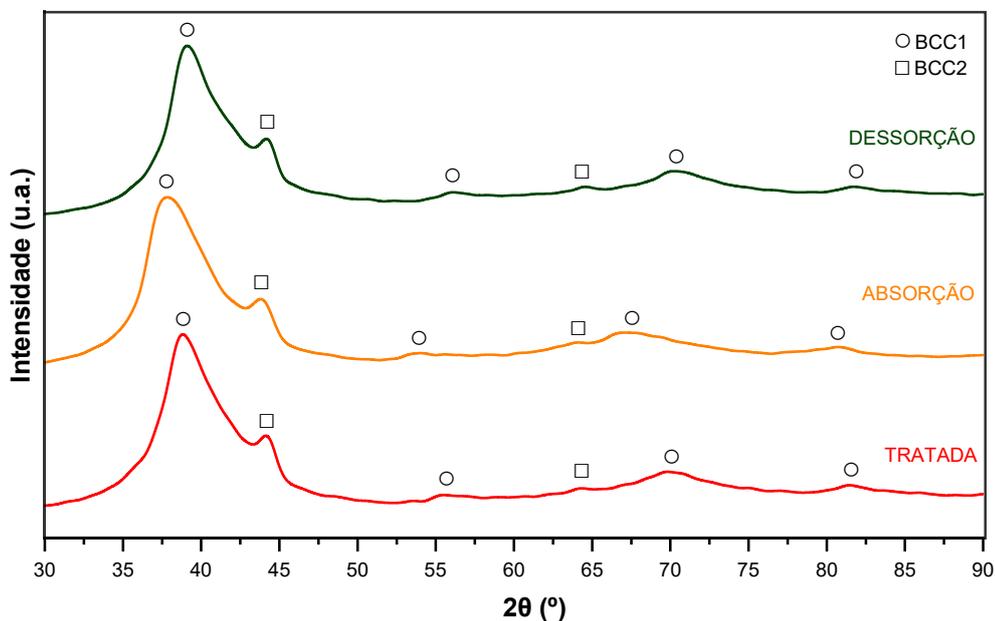
Figura 4.18: Curvas de absorção de hidrogênio em função do tempo para as LAEs A e B em temperatura ambiente à 20 bar.



Fonte: Autor.

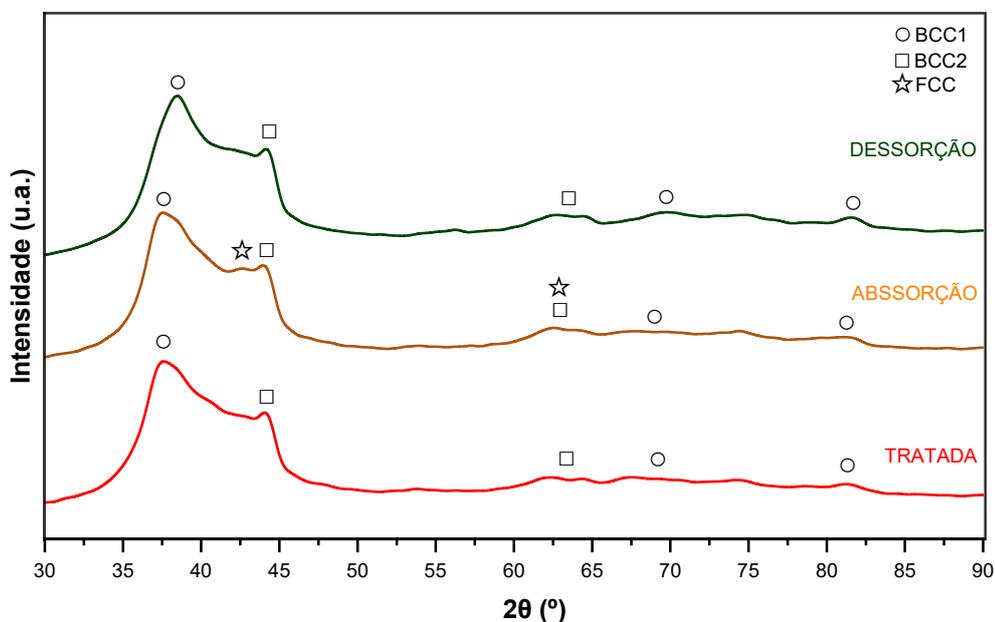
A partir da Figura 4.18, é possível perceber que a LAE A absorveu a maior quantidade de hidrogênio entre as ligas, com um armazenamento máximo de 1,4 %p. em comparação com 0,5 %p. para a LAE B, com a absorção de hidrogênio ocorrendo em ambas as ligas de forma quase instantânea, ou seja, em poucos segundos. Para melhor entendimento das propriedades de armazenamento de hidrogênio para as LAEs A e B, as Figuras 4.19 e 4.20, apresentam os padrões de DRX e a Tabela 4.7 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld para ambas as ligas tratadas e após absorção e dessorção de hidrogênio.

Figura 4.19: Comparação de DRX da LAE A antes, após absorção e dessorção de hidrogênio.



Fonte: Autor.

Figura 4.20: Comparação de DRX da LAE B antes, após absorção e dessorção de hidrogênio.



Fonte: Autor.

Tabela 4.7: Composição em %p. e parâmetro de rede a (Å) das fases nas ligas LAE A e LAE B após tratamento térmico, hidrogenação e dessorção.

LAE A								
	BCC1		BCC2		Gof	Rw (%)		
	%p.	a (Å)	%p.	a (Å)				
Tratada	61,8	3,320	38,2	2,921	1,06	4,876		
Absorção	62,6	3,392	37,4	2,932	1,22	2,45		
Dessorção	62,1	3,309	37,9	2,920	1,17	2,404		

LAE B								
	BCC1		BCC2		FCC		Gof	Rw (%)
	%p.	a (Å)	%p.	a (Å)	%p.	a (Å)		
Tratada	56,6	3,356	43,4	2,920	–	–	1,03	5,443
Absorção	32,7	3,382	42,9	2,930	24,4	4,200	1,18	3,254
Dessorção	57,2	3,349	42,8	2,927	–	–	1,07	4,896

A partir dos difratogramas das Figuras 4.19 e 4.20 e dos resultados apresentados na Tabela 4.7, é possível perceber que a fase BCC1, identificada como rica em Nb (elemento do tipo A), apresentou um deslocamento expressivo dos picos de DRX para menores ângulos após a absorção de hidrogênio, evidenciando expansão da rede cristalina típica da absorção intersticial de hidrogênio (fase α). Por outro lado, a fase BCC2, com parâmetro de rede próximo ao do Cr, apresentou apenas um leve aumento do seu parâmetro de rede em ambas as ligas após absorção de hidrogênio, indicando baixa reatividade com o hidrogênio, isso corrobora com a hipótese levantada sobre a fase BCC2 ser uma solução sólida rica em Cr, uma vez que esse elemento é do tipo B, ou seja, apresenta baixa reatividade com hidrogênio, justificando a baixa absorção de hidrogênio nesta fase, mesmo apresentando uma estrutura CCC.

Além disso, na LAE B, observa-se uma maior fração da fase BCC2, o que reduz a quantidade relativa da fase BCC1, principal responsável pela absorção de hidrogênio nas LAEs estudadas e limita, portanto, sua capacidade máxima de armazenamento. Outro ponto importante está relacionado ao parâmetro de rede da fase BCC1, já que antes da absorção de hidrogênio, a LAE B apresentou um parâmetro de rede maior do que a LAE A, indicando uma rede mais expandida, e essa condição pode facilitar a difusão e incorporação de hidrogênio nos sítios intersticiais, mas também pode comprometer a estabilidade da fase, levando a uma saturação de hidrogênio e favorecer a formação da fase de hidreto metálico (fase β), justificando assim a formação de uma nova fase FCC após absorção de hidrogênio, ausente na liga A, e que provavelmente corresponde a um hidreto metálico, uma vez que em geral, LAEs com estrutura CCC apresentam uma fase de hidreto metálico com estrutura FCC, e como essa fase

desaparece após o processo de dessorção de hidrogênio, reforça ainda mais essa hipótese, indicando se tratar de um hidreto metálico reversível.

Portanto, a principal limitação da LAE B em termos de armazenamento de hidrogênio parece estar associada à maior presença da fase BCC2 pouco reativa, que reduz a fração da fase BCC1 rica em Nb e a formação da fase CFC na LAE B pode ser interpretada como uma reorganização estrutural induzida pela hidrogenação, associada ao maior parâmetro de rede inicial da BCC1 e ao alto grau de refinamento microestrutural, além disso, os resultados indicam que ambas as LAEs conseguiram dessorver toda a quantidade de hidrogênio absorvida no seu primeiro ciclo, uma vez que os parâmetros de rede e as proporções das fases antes da absorção e após a dessorção de hidrogênio não apresentaram nenhuma alteração significativa.

Por fim, os resultados das propriedades de hidrogenação das LAEs A e B são comparados com aqueles obtidos por Serrano et al. (2023) via fusão por arco, que apresentaram uma capacidade de armazenamento na primeira absorção de hidrogênio de 1,5 %p. com 150 minutos e 3,38 %p. em 50 minutos para as ligas com as mesmas composições químicas das LAEs A e B respectivamente, com a LAE A-via fusão apresentando uma única fase CCC e a LAE B-via fusão apresentando além da fase CCC, 7 %p. da fase de Laves C14 favorecida pelo maior teor de Cr e Mn na composição da LAE B em relação a LAE A.

Com isso, a presença da fase de Laves C14 na LAE B-via fusão pode estar relacionada com a maior capacidade de absorção observada para esta liga, uma vez que estudos sugerem que a fase de Laves pode atuar como um canal para a difusão de hidrogênio, facilitando seu transporte na estrutura metálica. Porém, tal fase não foi observada na LAE B processada por MAE, provavelmente em função da rota de processamento como já discutido anteriormente, com o maior teor de Cr favorecendo a obtenção de um maior teor da fase BCC2, que indica ser rica em Cr, não prevista inicialmente pelas simulações termodinâmicas e nem obtidas quando processadas por fusão a arco, justificando assim a discrepância entre a capacidade de armazenamento de hidrogênio entre as LAEs B processadas por MAE (0,5 %p.) e por fusão a arco (3,38 %p.).

Apesar da presença da fase BCC2, que apresentou baixa reatividade com o hidrogênio, a LAE A processada por MAE apresentou excelente capacidade de absorção de hidrogênio, com valor próximo ao obtido pela LAE A-via fusão durante a primeira absorção, evidenciando o potencial do processamento de LAEs para armazenamento de hidrogênio via MAE. É notável ainda a melhora na cinética de absorção para as LAEs obtidas por MAE, a qual ocorreu em poucos segundos em comparação com os 150 e 50 minutos necessários para a absorção de hidrogênio para as LAEs processadas via fusão. Isso se deve provavelmente à maior área superficial dos pós em comparação com as amostras fundidas, facilitando o acesso do hidrogênio à superfície do material.

Por outro lado, essa mesma área superficial está associada à necessidade de um processo de ativação inicial mais intenso, o que revela um “trade-off” entre maior cinética e maior exigência para ativação.

Por fim, os resultados das propriedades de armazenamento de hidrogênio das LAEs A e B ainda reforçam que, embora a estrutura CCC seja reconhecida como ideal para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido na forma de hidretos metálicos, a composição química e, principalmente, os elementos que estabilizam as fases CCC exercem papel fundamental na eficiência da absorção, uma vez que isso é evidenciado pela diferença de comportamento entre a BCC1, rica em Nb e com alta capacidade de absorção, e a BCC2, que indica ser rica em Cr, de baixa reatividade com o hidrogênio, mesmo mantendo estrutura CCC.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o desenvolvimento de LAEs do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para armazenamento de hidrogênio, especificamente as composições $Ti_{32}V_{32}Nb_{18}Cr_9Mn_9$ (LAE A) e $Ti_{27,5}V_{27,5}Nb_{20}Cr_{12,5}Mn_{12,5}$ (LAE B), ambas processadas por MAE.

A MAE se demonstrou ser uma rota eficaz para a síntese de LAEs com estrutura BCC, promovendo microestruturas refinadas, homogêneas e com boa estabilidade térmica com potencial para armazenamento de hidrogênio. O intenso refinamento de partículas, evidenciado pela distribuição trimodal e pelas partículas ultrafinas na LAE B, teve papel fundamental na melhoria da cinética de absorção de hidrogênio, que ocorreu em segundos, em comparação com os longos tempos necessários em ligas processadas por fusão a arco de mesma composição. Esse comportamento é atribuído à maior área superficial dos pós processados por MAE, que favorecem a absorção de hidrogênio e sua difusão intersticial.

Apesar da excelente cinética, a LAE B processada por MAE apresentou uma capacidade de apenas 0,5 %p. de H após a primeira absorção, significativamente inferior à obtida via fusão por arco (3,38 %p.), cuja estrutura incluía uma fração da fase Laves C14, associada à facilitação da difusão de hidrogênio. Na LAE B por MAE, a ausência dessa fase e a estabilização da BCC2, possivelmente rica em Cr e com baixa reatividade com H e não prevista pelas simulações de equilíbrio, sugerem que o alto teor de Cr, aliado ao efeito da moagem, favoreceu a formação de uma fase que atua como barreira ao armazenamento, mesmo com uma estrutura BCC. Esse resultado reforça que a simples presença da estrutura BCC não é suficiente, uma vez que a composição química é determinante para a eficiência da absorção.

Por outro lado, a LAE A processada por MAE alcançou 1,4 %p. de H, valor próximo ao obtido por fusão a arco (1,5 %p.), mesmo contendo a fase BCC2, possivelmente rica em Cr e com baixa reatividade com hidrogênio, evidenciando o potencial da MAE para produzir LAEs funcionais com boa capacidade e cinética equilibradas. A fase BCC1 (rica em Nb) mostrou-se altamente reativa, sendo a principal responsável pela

absorção de hidrogênio, enquanto a BCC2 se manteve estável mesmo após hidrogenação.

Além disso, os critérios empíricos e semi-empíricos utilizados, como o VEC e o parâmetro Λ (relacionado à diferença de raios atômicos e à energia de deformação) mostraram boa capacidade preditiva para as fases formadas, prevendo a formação de estruturas BCC e múltiplas soluções sólidas, em conformidade com os resultados experimentais. Isso reforça a ideia de que esses critérios, fundamentados nas regras de Hume-Rothery, são adequados para prever o comportamento de LAEs processadas por MAE, uma vez que não assumem a condição inicial de equilíbrio termodinâmico a partir do estado líquido.

Assim, este trabalho evidencia que a rota de processamento, o grau de refinamento e as composições são fatores relacionados e cruciais no desenvolvimento de LAEs do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para armazenamento de hidrogênio. A MAE oferece vantagens claras em termos de cinética e flexibilidade composicional, mas exige atenção à estabilização de fases desejáveis e ao controle da microestrutura para otimizar a capacidade de armazenamento. A presença de fases pouco reativas, como a BCC2, possivelmente rica em Cr, levanta importantes considerações para o design de futuras ligas, uma vez que não basta apenas possuir fases com estrutura BCC, sendo essencial controlar quais elementos compõem essa estrutura.

5.1 Trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos, algumas sugestões podem ser propostas para aprofundar a compreensão e otimização das LAEs do sistema Ti-V-Nb-Cr-Mn para o armazenamento de hidrogênio processadas por MAE. Primeiramente, investigar a influência dos parâmetros de moagem na formação, estabilidade e distribuição de fases, especialmente no que diz respeito à relação entre as fases BCC1 e BCC2. A extensão do tempo de moagem e/ou a utilização de uma razão BPR mais elevada são estratégias viáveis para aumentar a energia mecânica inserida no sistema, favorecendo a completa solubilização dos elementos e, possivelmente, o consumo da fase BCC2 pela BCC1, visando à obtenção de uma única fase com propriedades próximas da fase BCC1 com maior reatividade com o hidrogênio.

Adicionalmente, seria interessante a realização de ensaios cíclicos de absorção e dessorção de hidrogênio nas LAEs A e B produzidas por MAE, permitindo assim avaliar a estabilidade estrutural das fases formadas e suas propriedades de ciclabilidade. A análise da degradação da capacidade de armazenamento ao longo de múltiplos ciclos também poderá fornecer informações importantes sobre a estabilidade das fases obtidas por MAE, contribuindo para o aprimoramento do design dessas ligas.

Referências

- Balcerzak, M. (2017). Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed ti–v alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37):23698–23707.
- Blázquez, J. S., Manchón-Gordón, A. F., Vidal-Crespo, A., Caballero-Flores, R., Ipus, J. J., e Conde, C. F. (2025). Revisiting stability criteria in ball-milled high-entropy alloys: Do hume–rothery and thermodynamic rules equally apply? *Advanced Engineering Materials*, 27(2401148).
- Borges, Z. V. (2015). Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga nanoestruturada SnSe₂ produzida por mechanical alloying. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.
- Bouzidi, A., Laversenne, L., Nassif, V., Elkaim, E., e Zlotea, C. (2022). Hydrogen storage properties of a new ti–v–cr–zr–nb high entropy alloy. *Hydrogen*, 3:270–284.
- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., e Vincent, A. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375–377:213–218.
- Cao, B. X., Wang, C., Yang, T., et al. (2020). Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures. *Scripta Materialia*, 187:250–255.
- Carroll, R. e et al. (2015). Experiments and model for serration statistics in low-entropy, medium-entropy and high-entropy alloys. *Scientific Reports*, 5(1):16997.
- Chauhan, P. e et al. (2020). Development of a novel light weight Al₃₅Cr₁₄Mg₆Ti₃₅V₁₀ high entropy alloy using mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 820:153367.
- Chen, C. L., Chang, C. A., e Chen, H. H. (2023). Investigation of cr content, second phase, and sintering temperature on characteristics of wmovticr refractory high entropy alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 110.
- Chen, C.-L. e Lin, J.-H. (2023). Effects of alloying elements and mechanical alloying on characteristics of wvtaticr refractory high-entropy alloys. *Materials*, 16(18):6194.

- Chen, C. L. e Lin, P. H. (2024). Influences of ta content and mechanical alloying on synthesis and characteristics of cocrnifetax high entropy alloys. *Intermetallics*, 172:108362.
- Cheng, B., Li, Y., Li, X., Ke, H., Wang, L., Cao, T., Wan, D., Wang, B., e Xue, Y. (2022). Solid-state hydrogen storage properties of ti–v–nb–cr high-entropy alloys and the associated effects of transitional metals (m = mn, fe, ni). *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*.
- Daryoush, S., Mirzadeh, H., e Ataie, A. (2022). Amorphization, mechano-crystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys. *Materials Letters*, 307:131098.
- Dąbrowa, J. e Danielewski, M. (2020). State-of-the-art diffusion studies in the high entropy alloys. *Metals*, 10(3):347.
- Fang, S. S., Xiao, X., Li, W. H., e Dong, Y. D. (2003). *J. Non-Cryst. Solids*, 321:120.
- Ferrari, A. e Kormann, F. (2020). Surface segregation in Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloys. *Applied Surface Science*, 533:147471.
- Floriano, R., Zepon, G., Edalati, K., Fontana, G. L. B. G., Mohammadi, A., Ma, Z., Li, H.-W., e Contieri, R. J. (2021). Hydrogen storage properties of new A_3B_2 -type TiZrNbCrFe high-entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46:23757–23766.
- Gao, F. e et al. (2022). Microstructural evolution and thermal stability in a nanocrystalline lightweight TiAlV_{0.5}CrMo refractory high-entropy alloy synthesized by mechanical alloying. *Materials Letters*, 329:133179.
- Gao, F., Sun, Y., Hu, L., Shen, J., Liu, W., Ba, M., e Deng, C. (2023). Microstructure and strengthening mechanisms of novel lightweight tialv_{0.5}crmo refractory high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 941:168813.
- Gao, M., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., e Zhang, Y., editores (2016). *High-Entropy Alloys*. Springer International Publishing, Switzerland, 1 edição.
- Gao, S. e et al. (2024). Effect of Ti content on microstructure and mechanical properties of TaMoNbCrTi_x refractory high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 898:146394.
- Glenk, G. e Reichelstein, S. (2019). Economics of converting renewable power to hydrogen. *Nature Energy*, 4:216–222.

- Guo, S., Hu, Q., Ng, C., e Liu, C. T. (2013). More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*, 41:96–103.
- Guo, S., Ng, C., Lu, J., e Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10):103505.
- Hirscher, M. e et al. (2020). Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*, 827:153548.
- Hu, H. Z., Zhang, X. X., Li, S. S., et al. (2025). A review of body-centered cubic-structured alloys for hydrogen storage: composition, structure, and properties. *Rare Metals*, 44:1497–1521.
- Hume-Rothery, W. (1934). *The Metallic State*. Oxford University Press, Oxford.
- Jain, H., Shadangi, Y., Chakravarty, D., Dubey, A. K., e Mukhopadhyay, N. K. (2024). Structure and properties of Fe₄₀Mn₂₀Cr₂₀Ti₁₀Al₁₀ high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, páginas 1–21.
- Jiang, K. e et al. (2022). Abnormal hardening and amorphization in an FCC high entropy alloy under extreme uniaxial tension. *International Journal of Plasticity*, 159:103463.
- Joo, S.-H. e et al. (2020). Beating thermal coarsening in nanoporous materials via high-entropy design. *Advanced Materials*, 32(6):1906160.
- Kang, B., Kong, T., Ryu, H. J., e Hong, S. H. (2021). Superior mechanical properties and strengthening mechanisms of lightweight al_xcrnbvmo refractory high-entropy alloys (x = 0, 0.5, 1.0) fabricated by the powder metallurgy process. *Journal of Materials Science and Technology*, 69:32–41.
- Kang, B., Lee, S., Lee, W., e et al. (2024). Review on thermal transport and lattice dynamics of high-entropy alloys containing Ni. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 29:101146.
- Lebrouhi, B. E., Djoupo, J. J., Lamrani, B., Benabdelaziz, K., e Kousksou, T. (2022). Global hydrogen development - a technological and geopolitical overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47:7016–7048.
- Liu, X., Duan, Y., Yang, X., e et al. (2021). Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr_{0.4}CuX high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 872:159602.

- Miracle, D. B. e Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511.
- Mishra, R. S., Haridas, R. S., e Agrawal, P. (2021). High entropy alloys—tunability of deformation mechanisms through integration of compositional and microstructural domains. *Materials Science and Engineering: A*, 812:141085.
- Mizutani, U. (2012). *MRS Bulletin*, 37:169.
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., e Ranganathan, S. (2014). *High-entropy Alloys*.
- Peng, Z., Li, J., e Mohammadzadeh, R. (2022). Role of lattice resistance in the shock dynamics of fcc-structured high entropy alloy. *Materials Today Communications*, 33:104884.
- Peng, Z., Li, Q., Ouyang, L., Jiang, W., Chen, K., Wang, H., Liu, J., Li, Z., Wang, S., e Zhu, M. (2023). Overview of hydrogen compression materials based on a three-stage metal hydride hydrogen compressor. *Journal of Alloys and Compounds*, 895:162465.
- Pickering, E. J. e Jones, N. G. (2016). High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, 61(3):183–202.
- Poletti, M. G. e Battezzati, L. (2014). *Acta Materialia*, 75:297.
- Qureshi, T., Khan, M. M., e Pali, H. S. (2024). The future of hydrogen economy: Role of high entropy alloys in hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 1004:175668.
- Rajendrachari, S. (2022). An overview of high-entropy alloys prepared by mechanical alloying followed by the characterization of their microstructure and various properties. *Alloys*, 1:116–132.
- Raman, L., Guruvadyathri, K., Kumari, G., Narayana Murty, S. V. S., Kottada, R. S., e Murty, B. S. (2019). Phase evolution of refractory high-entropy alloy during mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, 34(5):756–766.
- Ranganathan, S. (2003). Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails. *Current Science*, 85:1404–1406.
- Rao, P. e Yoon, M. (2020). Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: a review on recent progress. *Energies*, 13:6040.

- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., e Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1121–1140.
- Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M., e Miracle, D. B. (2019). Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5):698–706.
- Seoane, A., Farkas, D., e Bai, X. M. (2023). Molecular dynamics studies of sluggish grain boundary diffusion in equiatomic FeNiCrCoCu high-entropy alloy. *Journal of Materials Science*, 58(21):8845–8861.
- Serrano, L., Moussa, M., Yao, J., Silva, G., Bobet, J., Santos, S. F., e Cardoso, K. R. (2023). Development of Ti-V-Nb-Cr-Mn high entropy alloys for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 945:169289.
- Shahi, R. R., Gupta, A. K., e Kumari, P. (2023). Perspectives of high entropy alloys as hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Silva, B. H., Zlotea, C., Champion, Y., Botta, W. J., e Zepon, G. (2021). Design of TiVNB-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 865:158767.
- Simsek, Tuncay, e et al. (2024). Effects of Cr and W in TiMoNb refractory high entropy alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*.
- Singh, A. K., Kumar, N., Dwivedi, A., e Subramaniam, A. (2014). A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*, 53:112–119.
- Strozi, R., Silva, B., Leiva, D., Zlotea, C., Botta, W., e Zepon, G. (2023). Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio. *Journal of Alloys and Compounds*, 932:167609.
- Sun, W., Huang, X., e Luo, A. A. (2017). Phase formations in low density high entropy alloys. *Calphad*, 56:19.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, páginas 1–184.
- Suryanarayana, C. (2019). Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials. *Research*, 2019.
- Suryanarayana, C. (2022). Mechanical alloying: a critical review. *Materials Research Letters*, 10:619–647.

- Torralba, J. M., Alvaredo, P., e Garcia-Junceda, A. (2019). High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy: a critical review. *Materials Science and Technology*, 62(2):84–114.
- Tsai, M.-H. e Yeh, J.-W. (2014). High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*, 2(3):107–123.
- Vaidya, M., Muralikrishna, G. M., e Murty, B. S. (2019). High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*, 34:664–686.
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M., e Murty, B. S. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 460:253.
- Verma, V. e et al. (2024). Diffusion in high entropy alloy systems – a review. *Progress in Materials Science*, página 101245.
- Wang, G. e et al. (2019). Synthesis and thermal stability of a nanocrystalline MoNb-TaTiV refractory high-entropy alloy via mechanical alloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 84:104988.
- Xia, S., Yang, W., e Zhang, Y. (2024). Prediction of the optimal hydrogen storage in high entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 328:130010.
- Yadav, Y. K., Shaz, M. A., Mukhopadhyay, N. K., e Yadav, T. P. (2025). High entropy alloys synthesized by mechanical alloying: A review. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, 9:100170.
- Yan, J., Li, M., Li, K., e et al. (2020). Effects of Cr content on microstructure and mechanical properties of WMoNbTiCr high-entropy alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29:2125–2133.
- Yang, X. e Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3):233–238.
- Yao, J.-Y., Santos, W. d. P., Moussa, M., Serrano, L. B., Bobet, J.-L., Santos, S. F., e Cardoso, K. R. (2024). Effect of nb on hydrogen storage properties of ti–v–cr-based alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 328:130011.
- Yeh, J.-W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control - EUR J CONTROL*, 31:633–648.
- Yeh, J.-W. (2015). Physical metallurgy of high-entropy alloys. *Jom*, 67(10):2254–2261.

- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., e Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Materials Engineering*, 6:299e303.
- Zhai, Y. T., Li, Y. M., Bolzoni, L., Kennedy, J., e Yang, F. (2024). Effect of heat treatment on microstructural evolution and hydrogen storage performance of as-milled $Ti_{5+x}V_{35}(CrMnFe)_{60-x}$ ($x=0, 10, 20, 30$) high-entropy alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 81:584–594.
- Zhang, W., Liaw, P. K., e Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, 61(1):2–22.
- Zhang, Y., Wang, D., e Wang, S. (2022). High-entropy alloys for electrocatalysis: design, characterization, and applications. *Small*, 18(7):2104339.
- Zhang, Y., Zhou, Y., Lin, J., Chen, G., e Liaw, P. (2008). Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10:534–538.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., e Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61:1–93.
- Zheng, J. Y., Liu, X. X., Xu, P., Liu, P. F., Zhao, Y. Z., e Yang, J. (2012). Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:1048.
- Zhi, Q. e et al. (2021). Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of lightweight $Al_2NbTi_3V_2Zr_x$ high entropy alloy. *Micron*, 144:103031.
- Zuttel, A. e Borgschulte, L. (2008). *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Wiley VCH Press, Germany.