



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Rodrigo Sena Barbosa Leite

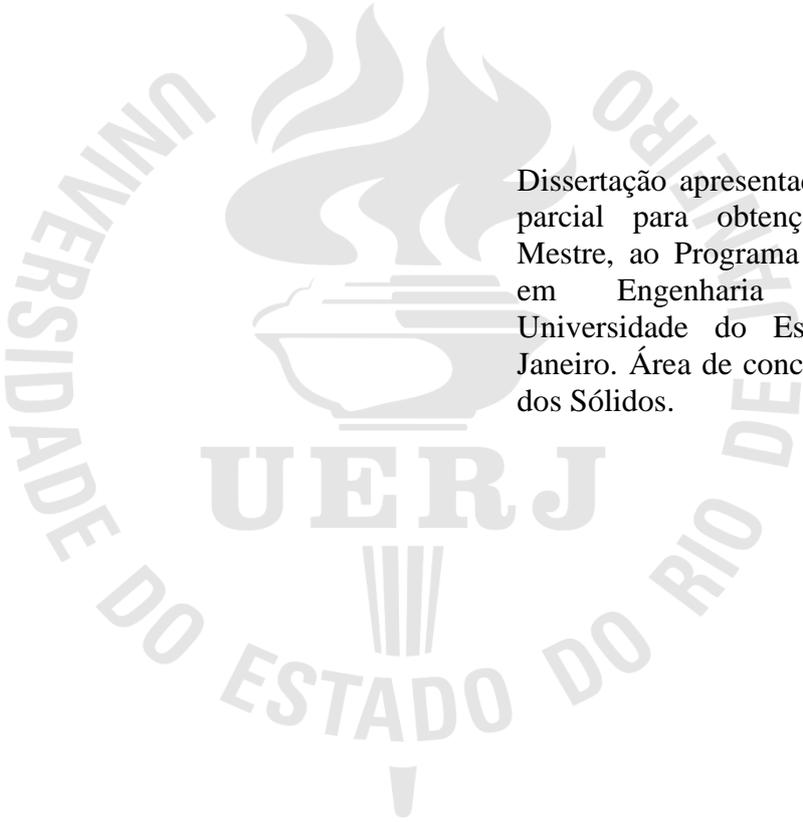
**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO-
ZIRCÔNIO-VANÁDIO PARA SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO E PREVENÇÃO DE HIDRETOS**

Rio de Janeiro

2020

Rodrigo Sena Barbosa Leite

Fabricação e caracterização de ligas de Titânio-Zircônio-Vanádio para sistemas de armazenamento de hidrogênio e prevenção de hidretos



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos

Coorientador: Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

L533 Leite, Rodrigo Sena Barbosa.
Fabricação e caracterização de ligas de titânio-zircônio-vanádio para sistemas de armazenamento de hidrogênio e prevenção de hidretos / Rodrigo Sena Barbosa Leite. – 2020.
108f.

Orientador: José Brant de Campos.
Coorientador: Dilson Silva dos Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Ligas (Metalurgia) - Teses. 3. Hidretos - Teses. 4. Termodinâmica - Teses. 5. Raios X - Difração - Teses. 6. Microscopia eletrônica - Teses. I. Campos, José Brant de. II. Santos, Dilson Silva dos. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 669.055

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Rodrigo Sena Barbosa Leite

Fabricação e caracterização de ligas de Titânio-Zircônio-Vanádio para aplicações em ambientes expostos ao hidrogênio

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração Mecânica dos Sólidos.

Aprovada em 02 de setembro de 2020.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos (Coorientador)

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFRJ

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Prof.^a Dr.^a. Suzana Bottega Peripolli

Faculdade de Engenharia - UERJ

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

A minha esposa, a minha família e aos meus amigos, por todo o apoio e incentivo durante toda a pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador José Brant de Campos, por todo o ensino, a paciência e a flexibilidade para fazer a pesquisa acontecer.

Ao meu coorientador Dilson Silva dos Santos, por todo o incentivo, ajuda e boa vontade durante a pesquisa.

Aos meus amigos da Propmec, em especial ao Rafael, Leandro, Laryssa e Débora por toda a ajuda na pesquisa.

A UERJ por oferecer todos os meios para que chegasse a esse momento.

A UFRJ por oferecer todos os meios para que chegasse a esse momento.

Ao CBPF por oferecer os meios necessários em uma das etapas.

À minha esposa por todos os momentos de suporte e incentivo, que me permitiu chegar até o final. Aos meus pais por todo o incentivo e companheirismo durante todos os momentos.

RESUMO

LEITE, Rodrigo Sena Barbosa. **Fabricação e caracterização de ligas de Titânio-Zircônio-Vanádio para aplicações em ambientes expostos ao hidrogênio**. 2020. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

A pesquisa propõe o desenvolvimento e a fabricação de ligas de titânio-zircônio com elementos de liga capazes de inibir, ou reduzir a formação de hidretos, nesses materiais. Tais ligas têm potencial para aplicações industriais em ambientes corrosivos com presença de alta concentração de hidrogênio, para quaisquer componentes de interesse da aplicação. Busca-se nesse projeto integrar simulações termodinâmicas teóricas com um posterior desenvolvimento experimental da liga. Foram avaliadas as combinações teóricas de ligas, sendo selecionadas as mais interessantes para a fabricação e realização de testes. O foco principal foi em realizar experimentos de permeação eletroquímica por hidrogênio, além de caracterizações da liga com técnicas de difração de raio-x e microscopia eletrônica de varredura. Os experimentos geraram resultados satisfatórios, onde a permeação eletroquímica permitiu calcular os coeficientes de difusão do hidrogênio nas ligas, e as análises de difração de raio-x combinadas com as de microscopia eletrônica de varredura, permitiram avaliar as fases presentes nas ligas.

Palavras-chave: Titânio; Zircônio; Hidrogênio; Hidretos.

ABSTRACT

LEITE, Rodrigo Sena Barbosa. **Manufacture and characterization of Titanium-Zirconium-Vanadium alloys for hydrogen storage and hydride prevention systems.** 2020. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

The research proposes the development and manufacture of titanium-zirconium alloys with alloying elements capable of inhibiting, or reducing the formation of hydrides, in these materials. Such alloys have the potential for industrial applications in corrosive environments with the presence of a high concentration of hydrogen, for any components of interest to the application. This project seeks to integrate theoretical thermodynamic simulations with further experimental development of the alloy. Theoretical combinations of alloys were evaluated and the most interesting ones were selected for manufacturing and testing. The main focus was on conducting electrochemical hydrogen permeation experiments, in addition to characterization of the alloy with x-ray diffraction techniques and scanning electron microscopy. The experiments generated satisfactory results, where the electrochemical permeation allowed to calculate the hydrogen diffusion coefficients in the alloys, and the x-ray diffraction analyzes combined with those of scanning electron microscopy, allowed to evaluate the phases present in the alloys.

Keywords: Titanium; Zirconium; Hydrogen; Hydrides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Uso típico de ligas de titânio em uma turbina a gás de aeronaves.	14
Figura 2 – Exemplo de aplicação do zircônio na área nuclear, onde é utilizado como isolante de urânio, um elemento radioativo.	15
Figura 3 - Diagrama de Pressão-Temperatura para o titânio puro.	18
Figura 4 – Diagrama de Pressão-Temperatura para o zircônio puro.	19
Figura 5 – Diagrama isomorfo binário do Sistema Titânio-Zircônio, onde se pode observar que é possível ocorrer à mudança da fase α (hexagonal compacta) para a fase β (cúbica de corpo centrada) em 605° C dependendo da composição da liga.	21
Figura 6 – Diagrama de fases do sistema Ti-H, onde as fases δ e ϵ são hidretos.	24
Figura 7 – Diagrama de fases do sistema Zr-H, onde as fases δ e ϵ são hidretos.	25
Figura 8 – Curva cinética de absorção do hidrogênio para ligas de Ti-Zr na temperatura de 573K, realizado experimentalmente. Observa-se a capacidade de absorção em porcentagem de peso (wt), seu aumento, e em seguida, sua estabilização.	27
Figura 9 – Avaliação do efeito do aumento da porcentagem de titânio na capacidade de absorção de hidrogênio em 573K, sendo verificado que 60% representa a capacidade máxima.	28
Figura 10 - Avaliação da imagem de microscopia ótica mostrando a precipitação e a distribuição de hidretos para um mesmo material em diferentes tempos de hidrogenação, sendo (a) 8 horas, (b) 32 horas e (c) 72 horas.	31
Figura 11 – Curvas da resistência à tração e do limite de elasticidade conforme o aumento da concentração de hidrogênio na liga.	32
Figura 12 – Curvas de alongamento e energia absorvida em relação ao aumento da concentração de hidrogênio na liga.	32
Figura 13 – Relação do hidrogênio em solução sólida versus o aumento da tensão no material.	36
Figura 14 – Diagrama de fases da liga (30%)Ti-(70-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.	38

Figura 15 – Diagrama de fases da liga (50%)Ti-(50-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.....	39
Figura 16 – Diagrama de fases da liga (70%)Ti-(30-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.....	40
Figura 17 – Diagrama binário Ti-Zr no intervalo de 30% a 70%, o mesmo utilizado na adição de elementos de liga.	42
Figura 18 – Equipamento para fusão a arco, com os materiais utilizados posicionados no vale onde foram fundidos.....	45
Figura 19 – Lingote produzido pelo processo de Fundição. Na imagem acima o de 50% de titânio, com comprimento de aproximadamente 9 centímetros.....	46
Figura 20 - Imagem do laminador utilizado no processo [4].	47
Figura 21 - Modelo esquemático da permeação eletroquímica.....	50
Figura 22 – Conjunto de aparatos utilizados no ensaio de permeação eletroquímica.....	51
Figura 23 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 30%Ti-68%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.....	53
Figura 24 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 50%Ti-48%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.....	54
Figura 25 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 70%Ti-28%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.....	55
Figura 26 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 30%Ti-68%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.....	56
Figura 27 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 50%Ti-48%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.....	57
Figura 28 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 70%Ti-28%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.....	58
Figura 29 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	61
Figura 30 - Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	61
Figura 31 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	62

Figura 32 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	63
Figura 33 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.....	64
Figura 34 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.....	65
Figura 35 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	66
Figura 36 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	67
Figura 37 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	68
Figura 38 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	69
Figura 39 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.....	70
Figura 40 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x.....	71
Figura 41 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.	72
Figura 42 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 1.000 x.	73
Figura 43 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 2.500 x.	74
Figura 44 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x.....	75
Figura 45 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas indicam o contraste da morfologia, onde a laranja indica uma morfologia mais entrelaçada.....	75

Figura 46 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x.....	76
Figura 47 – Curva original da amostra da liga com 30% de Titânio.....	77
Figura 48 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 30% de Titânio.....	78
Figura 49 – Curva teórica da difusividade $D_{fitting}$, considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 30% de Titânio.....	79
Figura 50 – Curva original da amostra da liga com 50% de Titânio.....	80
Figura 51 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 50% de Titânio.....	81
Figura 52 – Curva teórica da difusividade $D_{fitting}$, considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 50% de Titânio.....	82
Figura 53 – Curva original da amostra da liga com 70% de Titânio.....	83
Figura 54 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 70% de Titânio.....	83
Figura 55 - Curva teórica da difusividade $D_{fitting}$, considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 70% de Titânio.....	84
Figura 56 - Diagrama de Fases do Nióbio da liga com 30% de Titânio.....	93
Figura 57 - Diagrama de Fases do Nióbio da liga com 50% de Titânio.....	94
Figura 58 - Diagrama de Fases do Nióbio da liga com 70% de Titânio.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns parâmetros de solubilidade para o hidrogênio no Titânio e no Zircônio. ...	25
Tabela 2 – Algumas características do Titânio e do Zircônio.	44
Tabela 3 – Condições Experimentais utilizadas na Difração de Raios X:	48
Tabela 4 – Quantificação das fases e Estruturas Cristalinas obtidas nos difratogramas.	59
Tabela 5 - Informações dos parâmetros Rwp e Gof resultantes dos ajustes.....	60
Tabela 6 – Coeficientes de difusão aparente D_{app} e de atraso $D_{fitting}$ – Lista dos parâmetros das colunas obtidos pelo ensaio da permeação eletroquímica.	84

SUMÁRIO

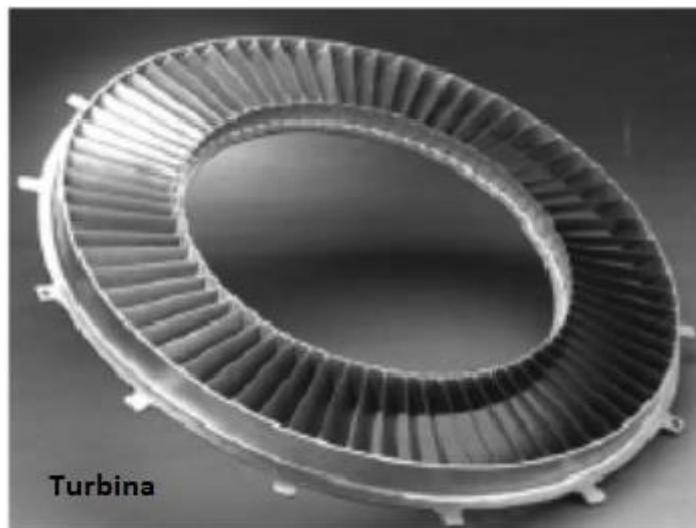
INTRODUÇÃO	14
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 Características do Titânio e do Zircônio.....	17
1.1.1 Titânio	17
1.1.2 Zircônio	19
1.1.3 Diagrama de Fases	20
1.1.4 Fusão de ligas de Titânio e Zircônio.....	21
1.2 Hidrogênio nos Materiais	23
1.2.1 Hidrogênio	23
1.2.2 Hidrogênio e o efeito dos elementos de liga	26
1.2.3 Hidretos.....	29
1.3 Simulação Termodinâmica e Computacional.....	33
1.3.1 O método Calphad	33
1.3.2 Hidrogênio e o método Calphad.	35
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	37
2.1 Simulação no Thermocalc	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais utilizados	43
3.2 Procedimentos experimentais	44
3.2.1 Fabricação por fusão a arco.....	44
3.2.2 Processamento Termomecânico	46
3.2.3 Difração de Raios X (DRX)	47
3.2.4 Análise Microestrutural	49
3.2.5 Permeação Eletroquímica	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Difração de Raios X (DRX)	52
4.2 Análise Microestrutural (MEV)	60
4.2.1 Análise Microestrutural da liga 30% Ti - 68% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.	61

4.2.2	Análise Microestrutural da liga 50% Ti - 48% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.	66
4.2.3	Análise Microestrutural da liga 70% Ti - 28% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.	72
4.3	Permeação Eletroquímica por Hidrogênio	76
5.	CONCLUSÕES.....	86
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88
	ANEXO A – Diagrama de fases do Nióbio como elemento de liga.	93
	ANEXO B – Fichas CIF das estruturas cristalinas apresentadas nos difratogramas.	96

INTRODUÇÃO

O titânio puro é um elemento que possui propriedades interessantes para diversas aplicações, como ótima resistência a corrosão, baixa densidade e elevada resistência mecânica. A gama de possibilidades faz esse material ser utilizada em áreas totalmente distintas, indo desde a indústria petroquímica, offshore e aeroespacial (como mostrado na figura 1), até a biomédica, com a aplicação em próteses e implantes para o corpo humano. [1].

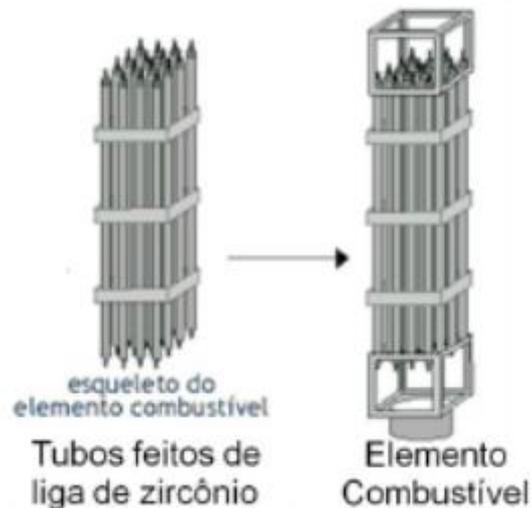
Figura 1 – Uso típico de ligas de titânio em uma turbina a gás de aeronaves.



Adaptado de [1].

O zircônio é igualmente resistente à corrosão, inclusive à água em elevadas temperaturas e é transparente a nêutrons térmicos, essa segunda característica o torna um material bastante utilizado com isolante na indústria nuclear conforme mostrado na figura 2, sendo esse um dos seus principais interesses para pesquisas, apesar de ser um material também interessante na indústria química, dado sua resistência à corrosão, e na área biomédica, assim como o titânio.

Figura 2 – Exemplo de aplicação do zircônio na área nuclear, onde é utilizado como isolante de urânio, um elemento radioativo.



Adaptado de [2].

Os elementos químicos titânio e o zircônio, quando combinados, formam uma solução sólida e abrem a possibilidade de manipular as suas já excelentes propriedades. Os elementos de liga devem ser avaliados com o objetivo de adaptar a liga (ou melhorar, quando ela já utilizada em determinada área) a uma nova aplicação e quando possível manter as propriedades interessantes. O sistema Titânio-Zircônio apresenta uma boa compatibilidade devido aos elementos possuírem a mesmo número de valência, além de propriedades físicas e químicas semelhantes, mm grande interesse para indústria com relação a essas ligas é sua elevada resistência à corrosão em meios ácidos e básicos. [1]

Apenas avaliar os materiais, suas propriedades e suas possíveis aplicações não são suficientes para desenvolver uma liga totalmente funcional. Deve-se também avaliar os possíveis problemas que possam surgir e como se precaver e evitá-los.

No caso das ligas de titânio-zircônio, os materiais são muito reativos a formação de hidretos e essa é uma característica indesejável, pois pode prejudicar sua resistência mecânica, sua resistência à corrosão e levar a uma fratura do material por fragilização de hidrogênio. [1,2]

Contudo, existe a possibilidade do estudo e da adição de outros elementos de liga ao sistema, com o objetivo de agir como inibidores da formação de hidretos.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma liga de titânio-zircônio com um elemento de liga que iniba a formação de hidretos e possibilite um material com elevada resistência à corrosão em meios ácidos e básicos, ampliando a uma maior gama de áreas a ser utilizado, como a petrolífera, química e nuclear.

Foi utilizado o software Thermocalc para realizar simulações de possíveis composições da liga e avaliar o comportamento do seu diagrama de fases, com esses dados foram fabricadas as ligas de interesse por meio de fusão a arco, para a realização da parte experimental do trabalho.

As ligas foram laminadas e submetidas à presença de hidrogênio por meio de permeação eletroquímica.

O material foi caracterizado por meio de técnicas de difração de raio-x e de metalografia em um MEV (microscópio eletrônico de varredura) antes e depois da interação com o hidrogênio.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Características do Titânio e do Zircônio

A combinação de elementos químicos distintos é há muito tempo utilizada na área metalúrgica, para o titânio e o zircônio essa avaliação se mostra muito interessante devido à grande semelhança entre propriedades e características que os materiais possuem.

O estudo relacionado ao hidrogênio e seus efeitos, bem como maneiras de amenizar comportamentos prejudiciais nas ligas, já é alvo de interesse de pesquisas, como do zircônio na indústria nuclear [2, 3, 4, 5] e do efeito da adição do zircônio em ligas de titânio e ferro em relação às propriedades relacionadas com o hidrogênio [6]. Em [7] é realizada uma perspectiva geral da indústria em ligas de titânio e zircônio, bem como os modos de falhas gerados pelo hidrogênio e alguns de seus mecanismos.

Além do efeito e danos causados aos materiais, há também foco em melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em ligas de titânio e zircônio, como em uma pesquisa que avaliou a substituição parcial de titânio por zircônio em uma liga Ti-V-Mn e o efeito gerado na capacidade em aprisionar hidrogênio [8]. Outro estudo focou na caracterização dessa propriedade em ligas de titânio [9].

As principais características, propriedades e comportamento desses materiais serão abordados nos próximos tópicos.

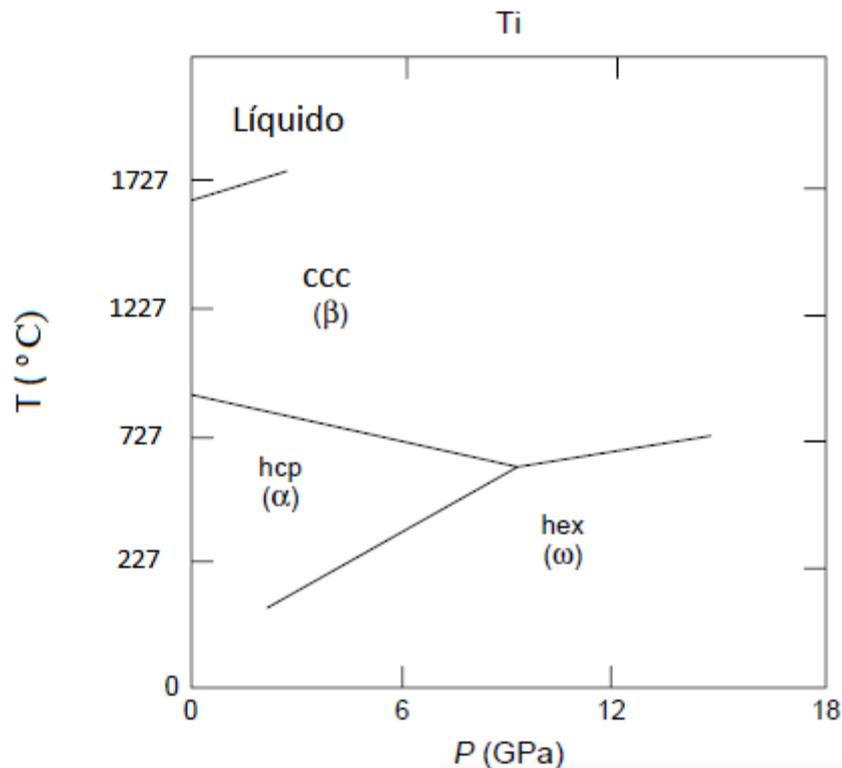
1.1.1 Titânio

Apesar de descoberto no ano de 1790, o titânio só começou a ser refinado no começo de 1900 e propriamente utilizado na segunda metade do século XX, contudo, atualmente, o titânio possui mais de 50 anos de experiência prática da indústria acumulada, além de aplicações de design para permitir sua utilização [1].

Na temperatura ambiente o titânio apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta, exibindo a fase α . Mantendo-se as condições de pressão, ocorre uma mudança para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrada de fase β quando atinge a temperatura de 882 °C [10].

Em condições de pressão fora da pressão atmosférica, o titânio ainda pode exibir uma fase ω hexagonal, na figura 3 consta o diagrama de pressão e temperatura para o titânio puro [10].

Figura 3 - Diagrama de Pressão-Temperatura para o titânio puro.



Adaptado de [10].

O titânio é um metal considerado promissor quando se deseja alinhar baixa densidade ($4,51\text{g/cm}^3$) com elevada resistência mecânica, permitindo aplicações estruturais. Além disso, ainda pode ser utilizado na indústria química e é capaz de resistir a diversos agentes corrosivos [11, 12 apud 13].

Para reafirmar a diversidade de utilização do material, na área biomédica é muito utilizado em próteses, em ortopedia e em implantes dentários [14, 15 apud 13].

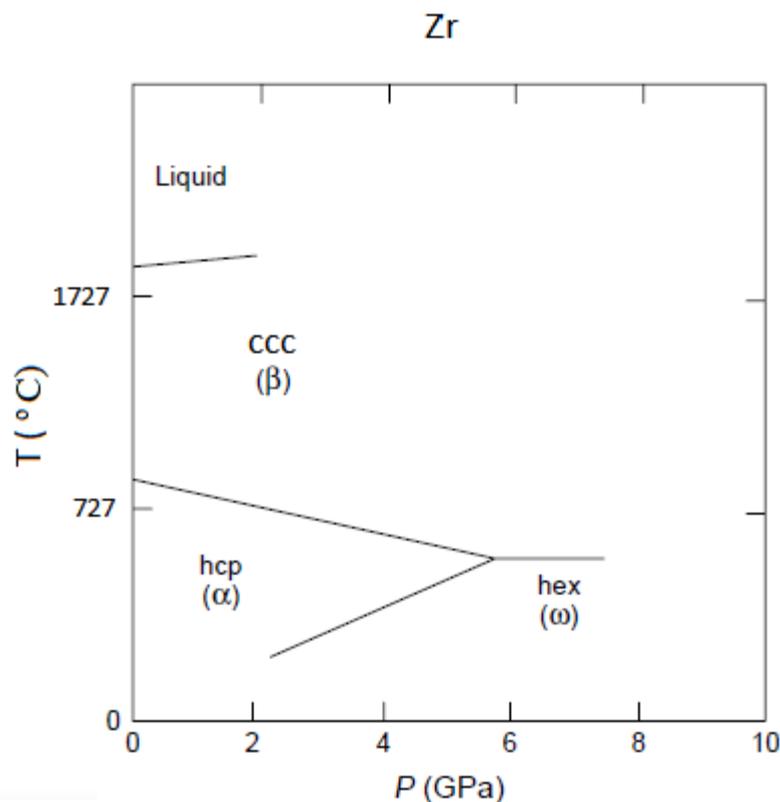
1.1.2 Zircônio

É encontrado na natureza apenas na forma mineral sendo necessária uma separação para obter a forma metálica, considerado um processo difícil e caro. A zirconita ($ZrSiO_4$) é considerada o mineral de maior importância comercial e mais utilizado para o refino do zircônio [2].

O zircônio também apresenta a mesma estrutura cristalina do titânio na temperatura ambiente, a fase α hexagonal compacta, e também a fase β cúbica de corpo centrada quando a temperatura se eleva, com a pequena diferença que tal mudança ocorre na temperatura de 866°C [10].

Também fora das condições de pressão, o zircônio apresenta a mesma fase ω hexagonal. Na figura 4 é mostrado o diagrama de pressão e temperatura para o zircônio puro, onde fica bem clara sua semelhança com o titânio [10].

Figura 4 – Diagrama de Pressão-Temperatura para o zircônio puro.



Adaptado de [10].

Com relação as suas aplicações, o zircônio é um material dúctil, com alta dureza e resistência a tração, além de elevada resistência à corrosão. Com relação a sua densidade ($6,4 \text{ g/cm}^3$), já apresenta uma diferença em relação ao titânio apesar das inúmeras semelhanças e áreas de utilização em comum [16 apud 4].

A principal diferença do zircônio para o titânio em relação a aplicações com alta demanda está na área nuclear, onde o zircônio é um material de grande interesse devido a sua propriedade de transparência à energia térmica de nêutrons, que favorece o trabalho com urânio, sendo utilizado como revestimentos de pastilhas de urânio nos reatores nucleares, além de sua capacidade de resistir à corrosão em meios com água superaquecida, quando é realizado o resfriamento dos reatores [17].

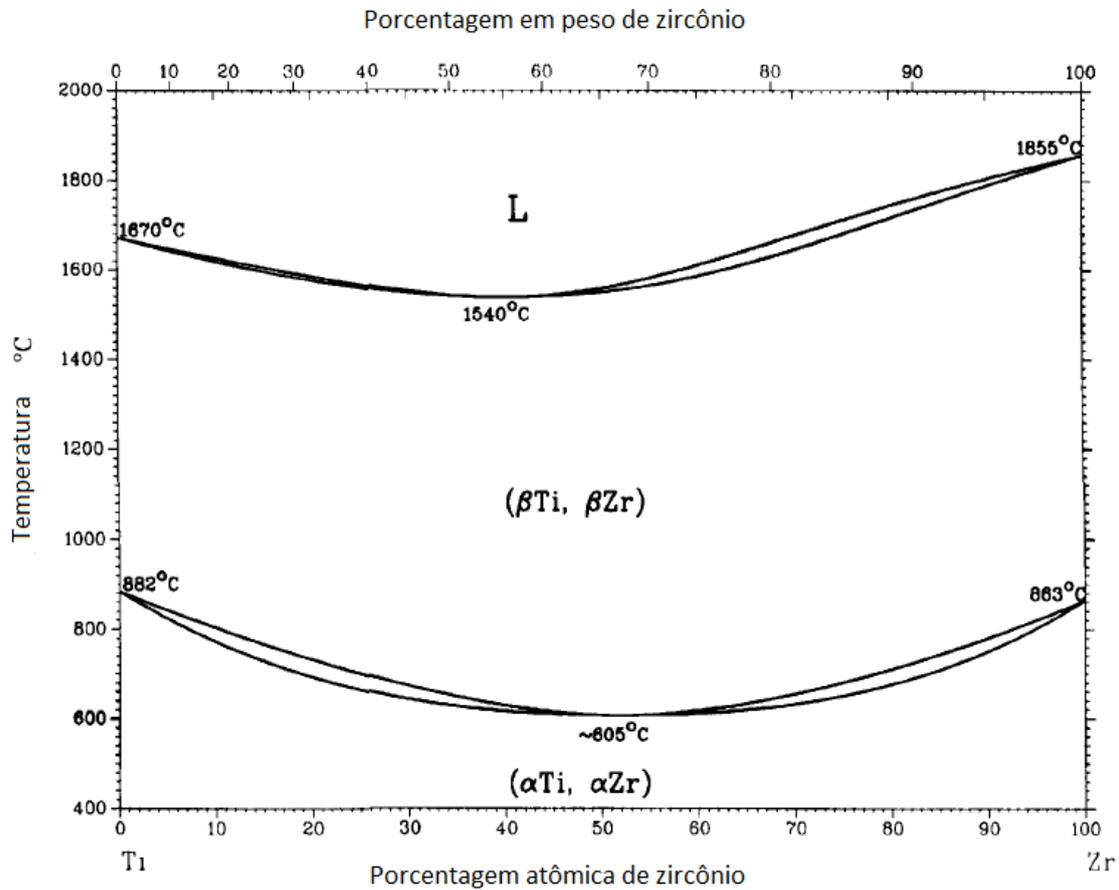
1.1.3 Diagrama de Fases

O diagrama de fases é fundamental no estudo, ele apresenta o comportamento das fases do material em condições de equilíbrio e por meio dele é possível avaliar quando irão ocorrer transformações, prever a microestrutura e mudanças nas propriedades dos materiais.

Na pesquisa serão avaliados apenas diagramas binários, aqueles que apresentam dois materiais puros combinados. Com ele é possível avaliar os efeitos da adição de elementos de ligas e estabilização das fases. Contudo, existem ainda diagramas de fases mais complexos e que englobam mais elementos, como os ternários.

Na figura 5 é possível verificar o comportamento das transformações de fase da combinação Titânio-Zircônio, utilizando-se o diagrama de fases teórico da literatura dessa liga.

Figura 5 – Diagrama isomorfo binário do Sistema Titânio-Zircônio, onde se pode observar que é possível ocorrer à mudança da fase α (hexagonal compacta) para a fase β (cúbica de corpo centrada) em 605°C dependendo da composição da liga.



Adaptado de [18].

1.1.4 Fusão de ligas de Titânio e Zircônio

O titânio é um material que quando se encontra no estado fundido tende a reagir com o oxigênio e o nitrogênio, por isso o processo de fusão deve ser realizado em vácuo [19]. Desde que o titânio passou a ser utilizado comercialmente, a partir do ano de 1950, a fusão a arco sob vácuo é o principal método utilizado na produção de seus lingotes, que posteriormente são destinados aos tratamentos necessários para sua aplicação, sendo comercial ou para pesquisas [1].

O método possibilita uma excelente replicação do processo em geral, além de um bom controle e elevada pureza no material gerado. Como desvantagem pode-se citar a possibilidade de ocorrer segregação induzida pela gravidade, devido à posição de fusão.

Deve-se ter cuidado tanto com a pureza do titânio quando dos elementos de liga que serão fundidos com ele, de modo a evitar contaminação [1].

Como todos os processos de fabricação do zircônio também sempre envolvem fusão, mesmo com diferentes aplicações [4 apud 10], praticamente todos os cuidados e métodos usados para o titânio podem ser considerados válidos também para o zircônio, dado que as suas fases, estruturas cristalinas e temperatura de fusão, além das propriedades relacionadas a essas características, são praticamente idênticas.

Além do método citado, pesquisas na área biomédica [20, 21, 22] têm utilizado a técnica de fusão por laser seletivo, que é basicamente uma forma das novas tecnologias de impressão em 3D, o titânio é muito usado nessa área e a mesma muitas vezes requer geometrias mais complexas e precisas que a indústria, sendo favorecida por esse método [21]. Contudo, estudos recentes [19, 23, 24] apontam que o método de fusão a arco sob vácuo ainda se mostra bastante efetivo e utilizado.

Devido ao fato da fusão a arco sob vácuo se tratar de um método antigo e amplamente aceito como funcional, ela quase nunca é o foco em trabalhos relacionados às ligas de titânio, sendo várias vezes apenas reportada como o método de fabricação das ligas. Em [19] o trabalho focou em avaliar a inclusão de impurezas relacionadas ao método e concluiu que impurezas de baixa densidade são as mais difíceis de detectar e é o defeito mais prejudicial às ligas, tais impurezas normalmente são ocasionadas pelo nitrogênio e oxigênio.

Em [23] o objetivo era avaliar as fases e as propriedades mecânicas da liga de titânio, contudo a pesquisa dedicou um espaço maior na avaliação da fusão a arco sob vácuo, onde considerou o método mais adequado devido à homogeneidade na liga que ele proporciona, além de ser mais economicamente viável que métodos como a fusão a arco de plasma ou a de feixe de elétrons, onde ocorre perda de materiais não previstas, e com relação à metalurgia do pó que é um processo mais caro.

Já o trabalho [24] abordou ligas de titânio aprisionadoras de hidrogênio e avaliou que a fusão a arco sob vácuo segue sendo promissora devido sua flexibilidade, simplicidade e capacidade de gerar lingotes homogêneos.

Na seção de materiais e métodos desta pesquisa a fusão a arco sob vácuo terá seus procedimentos e etapas detalhadas até se chegar ao lingote da liga, que será utilizado nas caracterizações.

1.2 Hidrogênio nos Materiais

Em alguns materiais pode haver a formação de compostos intersticiais que ficam distribuídos aleatoriamente na rede. O hidrogênio pode ser enquadrado nessa categoria, como um composto formado por ordenamento intersticial, inclusive gerando os hidretos nas ligas de titânio- zircônio, um dos interesses dessa pesquisa.

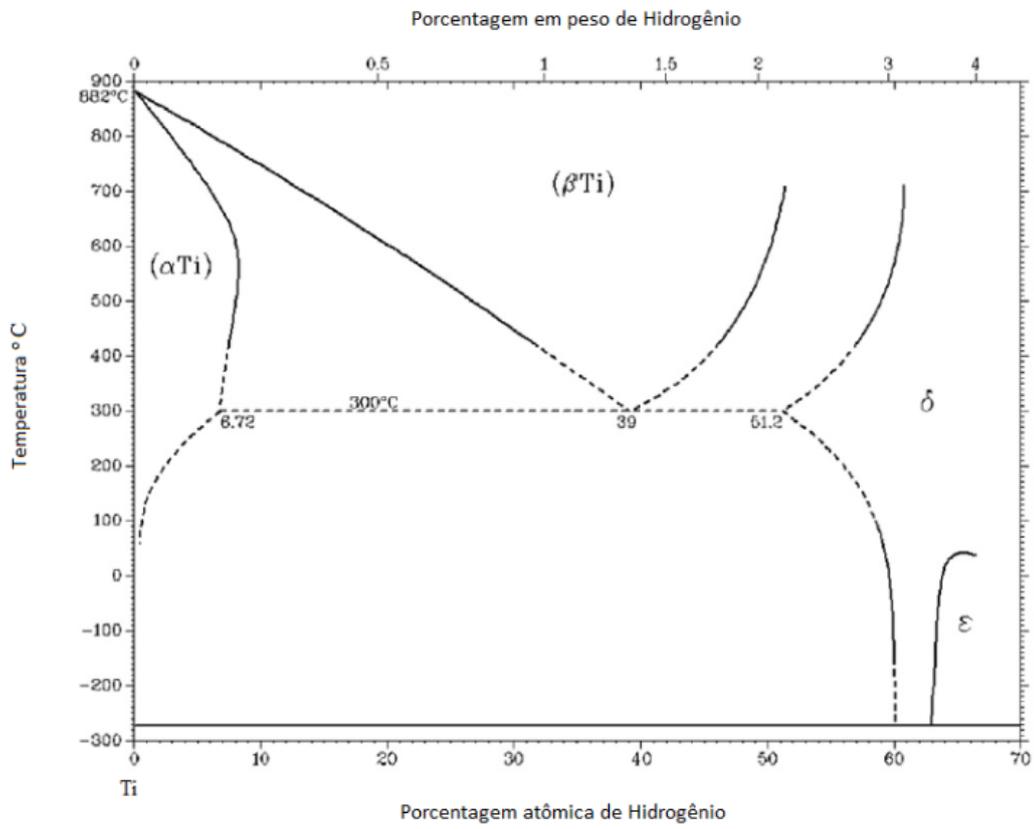
1.2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é soluto, de alguma maneira, em quase todo tipo de metais. Contudo, existe um limite de solubilidade que deve ser sempre avaliado, pois quando o hidrogênio excede esse limite, passa a ser danoso ao material, principalmente em se tratando das suas propriedades relacionadas às fraturas e afetando as propriedades mecânicas [10].

O titânio e o zircônio fazem parte de uma classe de metais que possuem forte afinidade química com o hidrogênio, onde os hidretos metálicos são precipitados quando o limite de solubilidade é excedido. Em altas temperaturas tal solubilidade é bem elevada, porém ela cai drasticamente quando a temperatura baixa, levando a precipitação dos hidretos [25].

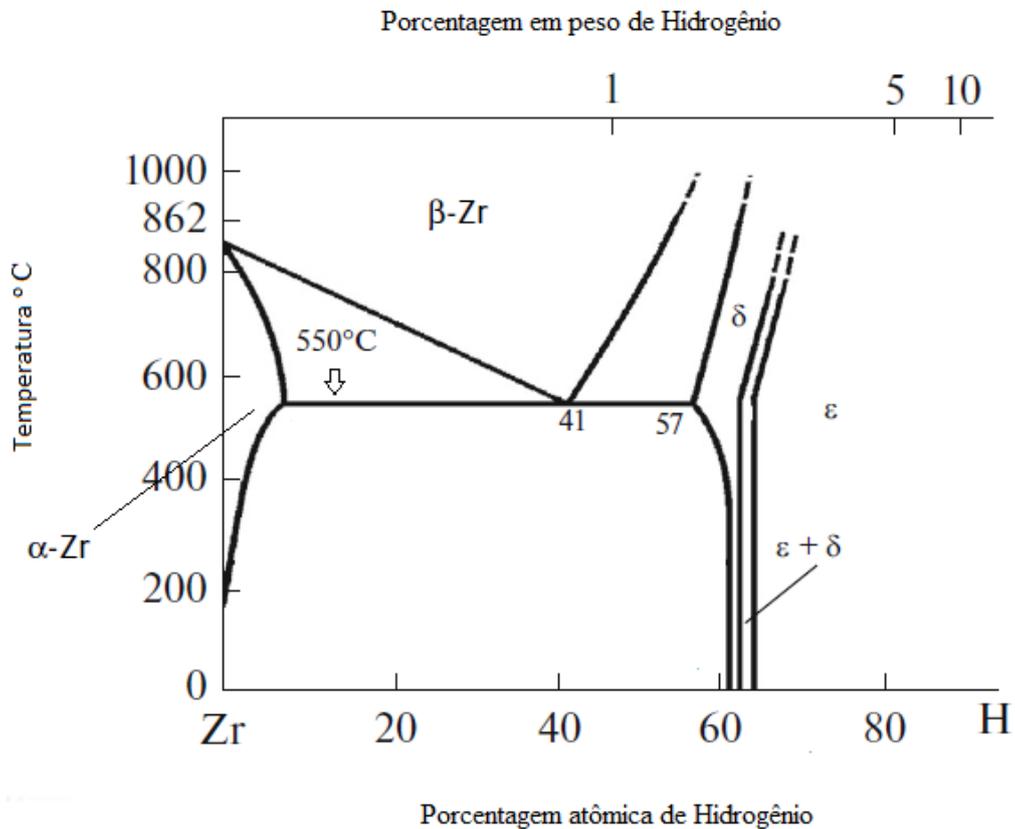
Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os diagramas de fases nos sistemas Titânio-Hidrogênio e Zircônio-Hidrogênio respectivamente, onde pode-se observar alguns limites de transformação de fases e quando surgem os hidretos.

Figura 6 – Diagrama de fases do sistema Ti-H, onde as fases δ e ε são hidretos.



Adaptado de [26].

Figura 7 – Diagrama de fases do sistema Zr-H, onde as fases δ e ϵ são hidretos.



Adaptado de [3].

Na literatura também estão disponíveis os valores da entalpia e com a análise do diagrama de fases é possível montar uma tabela:

Tabela 1 – Alguns parâmetros de solubilidade para o hidrogênio no Titânio e no Zircônio.

Fase	Entalpia da solução ΔH (kcal/mole)	Concentração máxima (em %)	Temperatura de solubilidade do H (em °C)
α – Ti (HC)	- 10.8	6.72	300
β – Ti (CCC)	- 13.9	>50	600
α – Zr (HC)	- 12.2	5.9	550
β – Zr (CCC)	-15.5	>50	750

Adaptado de [10].

É chamada de solubilidade sólida terminal ou TSS (terminal solid solubility) a concentração máxima de hidrogênio que pode ser absorvida, em solução sólida, sem formar

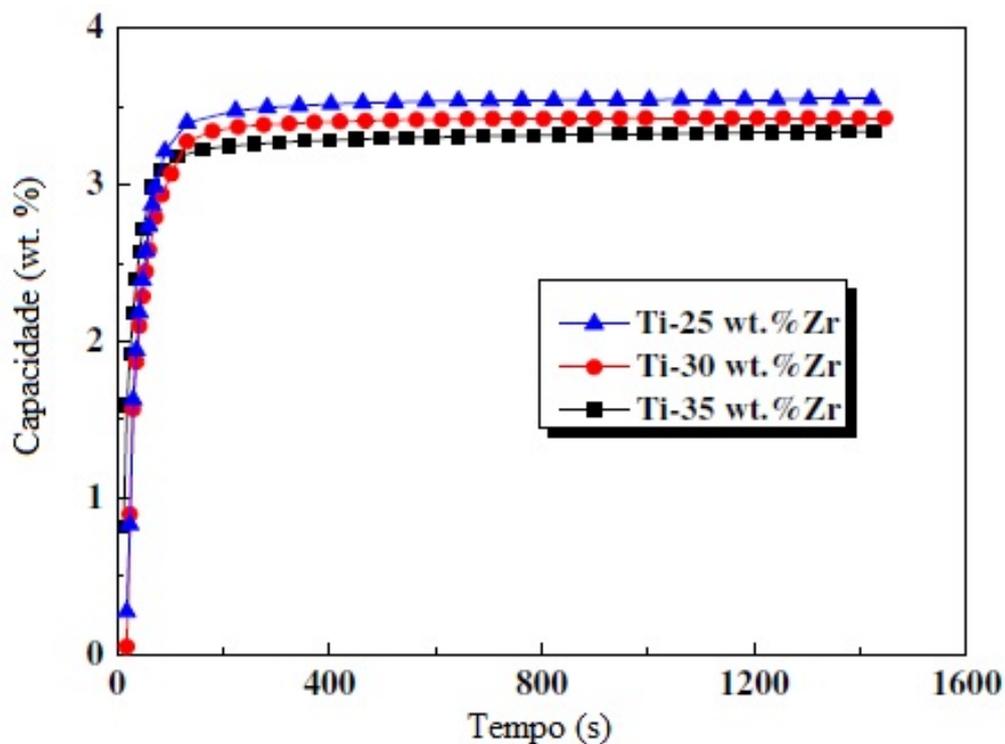
hidretos [27]. É importante ressaltar que novas combinações de elementos ao titânio e ao zircônio podem resultar em diferentes capacidades de armazenamento mostradas na tabela 1, já que ela é baseada num diagrama binário metal-hidrogênio.

1.2.2 Hidrogênio e o efeito dos elementos de liga

Como o titânio é um material considerado absorvedor de hidrogênio, sendo essas umas das razões de suas ligas terem atraído tanta atenção recentemente e motivando pesquisas relacionadas ao tema. Além da já citada interessante a combinação com o zircônio pelas características desses materiais, ainda é interessante a possibilidade de inserir um terceiro elemento na liga, como por exemplo o vanádio, cuja combinação Ti-Zr-V foi apontada como tendo a vantagem de ter a mais baixa temperatura de ativação das propriedades necessárias para a aplicação de materiais de filmes finos não-evaporáveis, para trabalho em alto vácuo [28].

Outro trabalho [9] avaliou experimentalmente essa capacidade de absorção das ligas Ti-Zr, realizando uma etapa experimental (para ligas com Ti-25%Zr, Ti-30%Zr e Ti-35%Zr) e uma etapa de simulação, com extrapolação teórica, ambas na temperatura de 573K. A figura 8 mostra o comportamento das ligas em relação à capacidade de absorção de hidrogênio.

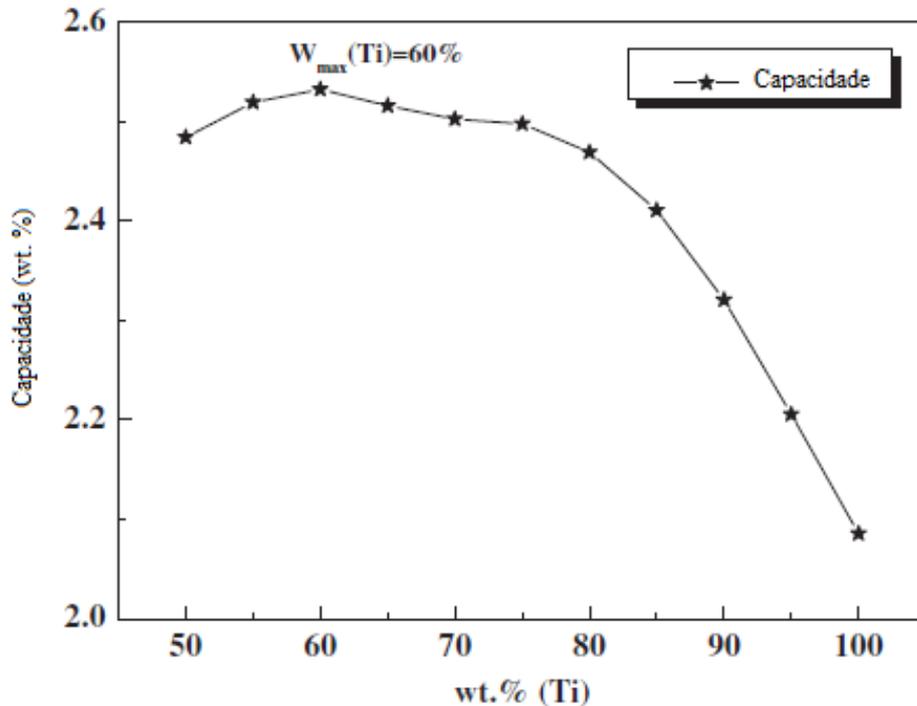
Figura 8 – Curva cinética de absorção do hidrogênio para ligas de Ti-Zr na temperatura de 573K, realizado experimentalmente. Observa-se a capacidade de absorção em porcentagem de peso (wt), seu aumento, e em seguida, sua estabilização.



Adaptado de [9].

O estudo também avaliou teoricamente uma extrapolação termodinâmica, de modo a avaliar o efeito da concentração de titânio (e conseqüente variação de zircônio) na capacidade de absorção de hidrogênio, mostrado na figura 9:

Figura 9 – Avaliação do efeito do aumento da porcentagem de titânio na capacidade de absorção de hidrogênio em 573K, sendo verificado que 60% representa a capacidade máxima.



Adaptado de [9].

Com este exemplo é possível verificar que não basta apenas aumentar a composição de um elemento que causou um efeito desejado, já que após certa porcentagem o aumento de titânio (ou a diminuição da porcentagem de outro elemento) causou justamente o efeito contrário, por isso deve-se avaliar bem as combinações da liga Ti-Zr, além do efeito de um terceiro elemento de liga e a temperatura de trabalho da aplicação.

O estudo afirma que considera as diferenças de concentração das ligas mostradas na figura 8 baixas e próximas, como a simulação realizada posteriormente só considerou a concentração a partir de 50% de titânio, não foi possível realizar uma comparação. Porém é possível verificar que pode ser necessário calcular a capacidade de armazenamento de hidrogênio experimentalmente, dependendo da necessidade da pesquisa ou da aplicação, já que qualquer elemento a mais pode mudar o comportamento da liga.

O efeito da adição do zircônio em relação à propriedade de armazenamento de hidrogênio foi avaliado em uma liga de Ti-Fe em [29], onde foi concluído que a inclusão do

zircônio aumentou a capacidade de armazenamento da liga. Em [30] o zircônio também é considerado um material promissor com relação ao armazenamento de hidrogênio, combinado em ligas com titânio e vanádio.

1.2.3 Hidretos

Existem três tipos de fases de hidretos que podem ser formadas no sistema Ti-Zr, são elas a fase γ , a fase δ e a fase ϵ . Em termos de cinética, enquanto a transformação das fases α e β no hidreto γ ocorre de maneira tão rápida que não pode ser suprimido na têmpera, as outras duas fases de hidreto apenas se formam por um processo de envelhecimento. Os hidretos precipitam em ambas as fases da liga em altas taxas de têmpera, qualquer material que ultrapasse a taxa limite da solução sólida terminal, irá espontaneamente precipitar hidretos [10].

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser drasticamente afetadas pela presença de hidretos, a presença destes pode causar a redução dos valores de tensão de falha ou a forma a qual ocorre à fratura (dúctil ou frágil). Nas ligas de titânio ocorre o favorecimento de fraturas causadas por deformações plásticas localizadas ou da fratura frágil. Além disso, as diferenças apontadas anteriormente entre as fases α e β fazem com que as mesmas tenham diferente suscetibilidade a fragilização por hidrogênio (uma das falhas geradas pela presença de hidretos), sendo a fase α HC mais sensível e tendo menor capacidade de absorção de hidrogênio do que a fase β CCC, fazendo com que em materiais que apresentem as duas fases, a fratura ocorra na interface entre elas [31].

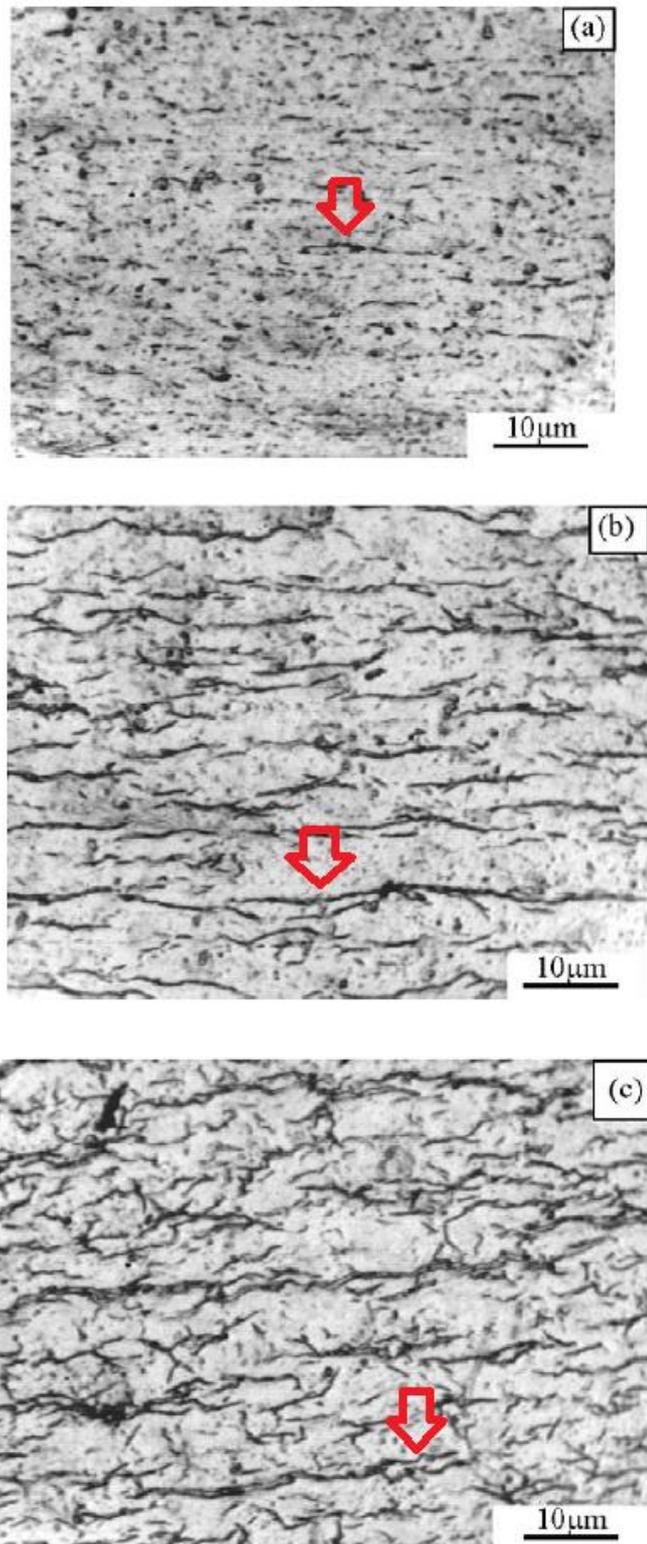
O interesse por ligas chamadas de aprisionadoras de hidrogênio se dá porque enquanto o mesmo permanecer em solução sólida e não formar os hidretos, não irá causar dano ao material, em algumas aplicações é praticamente impossível ou inviável economicamente fugir da presença do hidrogênio. Em sistemas baseados em titânio, alguns exemplos de elementos que podem auxiliar no favorecimento dessa capacidade são o nióbio, o vanádio, o níquel, o manganês, cromo e o ferro. [10].

Um exemplo pode ser dado com ligas de titânio-alumínio-zircônio utilizadas em tubulações de aplicação aeroespaciais e em aplicações nucleares para reatores, cujo um estudo [31] avaliou como os hidretos podem modificar as propriedades mecânicas do material. No

referido estudo, foram realizados testes das propriedades mecânicas e observadas as mudanças na microestrutura conforme o aumento de tempo exposto à hidrogenação, na temperatura de interesse.

Na figura 10 é possível ver a evolução da precipitação de hidretos, que possuem o formato semelhante a agulhas. As setas vermelhas indicam a aparência dos hidretos, sendo que na imagem (a) se trata do início da transformação, enquanto nas imagens (b) e (c) já possuem um formato mais comum e estão em maior quantidade na microestrutura.

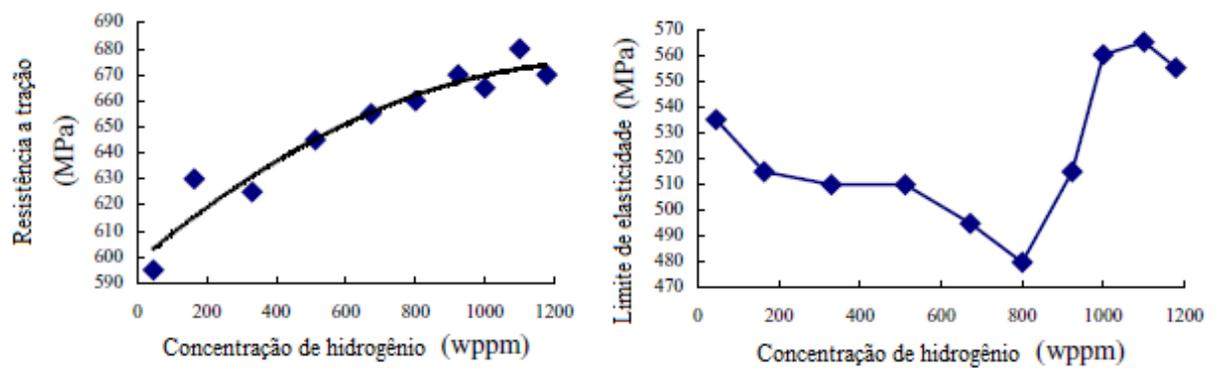
Figura 10 - Avaliação da imagem de microscopia ótica mostrando a precipitação e a distribuição de hidretos para um mesmo material em diferentes tempos de hidrogenação, sendo (a) 8 horas, (b) 32 horas e (c) 72 horas.



Adaptado de [31].

Observa-se uma grande diferença da microestrutura em cada imagem da figura 10, conforme o aumento do tempo que ocorreu com o aumento do teor de hidrogênio e trouxe também mudanças nas propriedades mecânicas, conforme mostrado na figura 11:

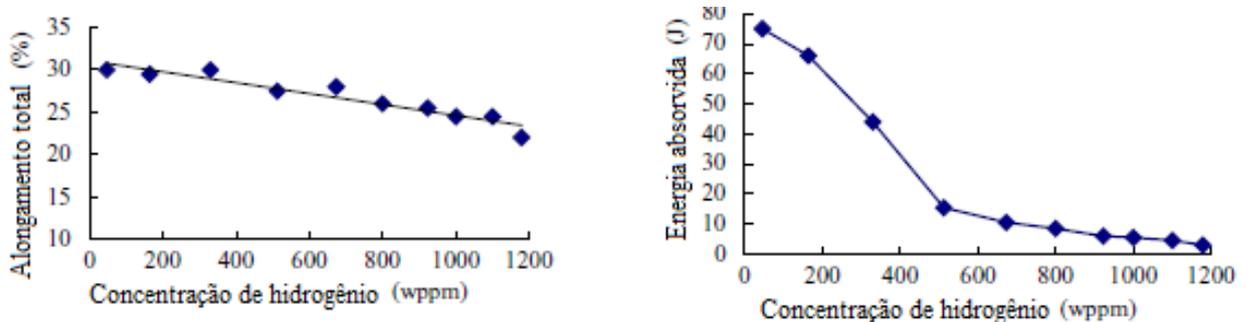
Figura 11 – Curvas da resistência à tração e do limite de elasticidade conforme o aumento da concentração de hidrogênio na liga.



Adaptada de [31].

Na figura 12 verifica-se um aumento na resistência a tração conforme o aumento de hidrogênio e um comportamento sem um padrão definido do limite de elasticidade, também se avalia outras propriedades para uma análise mais completa:

Figura 12 – Curvas de alongamento e energia absorvida em relação ao aumento da concentração de hidrogênio na liga.



Adaptada de [31].

Com a diminuição do alongamento e da energia o material já começa a fugir de características vantajosas da utilização de alumínio como elemento de liga. Por fim, o estudo conclui que até determinado ponto, a ductilidade não é tão influenciada pela presença dos precipitados hidretos, porém a resistência ao impacto já mostra grande sensibilidade, levando a presença de trincas após ensaios de impacto e verificando o problema da fragilização por hidrogênio.

Outro trabalho [32] que caracterizou a fratura frágil transgranular dos hidretos de titânio também conclui que o aumento de hidrogênio foi prejudicial na ductilidade dos hidretos já formados, diminuindo-a e favorecendo uma fragilização o material. Em [33] foi avaliada a fragilização por hidrogênio em tubos revestidos por zircônio, utilizados na área nuclear, e concluiu-se que trincas por fadigas se iniciaram nos hidretos precipitados no material.

1.3 Simulação Termodinâmica e Computacional

Com o avanço da tecnologia já é possível alinhar a simulação com a engenharia metalúrgica e de materiais, favorecendo inclusive as pesquisas experimentais e poupando tempo em algumas etapas. Em [34] foi realizado um modelo matemático da solidificação de uma liga de titânio sob a já mencionada fusão a arco sob vácuo, a mesma pesquisa realiza também a confirmação experimental, concluindo que o modelo obtido mostrou compatibilidade suficiente entre a simulação e o experimento.

1.3.1 O método Calphad

Uma definição mais detalhada e alinhada com a termodinâmica do que representa o diagrama de fases, seria a visualização gráfica do estado do material em função da temperatura, pressão e concentração dos componentes constituintes, podendo ser utilizados como roteiros para o desenvolvimento, processamento e entendimento de ligas [35].

O método Calphad (CALculation PHAse Diagrams ou cálculo do diagrama de fases, em português) foi iniciada com a visão da combinação da termodinâmica, dos diagramas de fases e das propriedades atômicas unificadas em um modelo consistente [36].

Com a modelagem das curvas de energia de Gibbs, o método é capaz de calcular propriedades, além de simular transformações de sistemas multicomponentes reais através de extrapolações [36].

A tecnologia atual já conta com softwares de termodinâmica computacional capazes de realizar simulações, com isso é notável o avanço em relação ao passado, quando os diagramas de fases só podiam ser obtidos experimentalmente. Isso faz com que se abra novos leques para a pesquisa ou permita ganhar tempo em um trabalho experimental, como em [37], em que a extrapolação por Calphad permitiu verificar que a liga Sn-Ag-Bi, que na época não dispunha do seu diagrama de fases, quando utilizada na soldagem deveria ter seu lado eutético rico em prata evitado, pois a sua temperatura liquidus aumenta significativamente com o aumento da concentração de prata.

Em [38] foi realizado um estudo experimental combinado com o método Calphad em uma liga de Ti-V-Zr, onde a parte experimental contou com análises de difração de raio-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, por fim, o artigo utilizou uma modelagem termodinâmica baseada em Calphad para gerar o diagrama de fases ternário e uma isoterma na faixa de temperatura utilizada nos trabalhos experimentais, a fim de comparação.

Outra validação, porém, dessa vez usando apenas dados experimentais disponíveis da literatura, foi realizada em [39] no sistema Ti-Zr-N, onde foi gerado diagrama de fases ternário e encontrado dados termodinâmicos em um bom acordo com a literatura experimental.

Na área aeronáutica e espacial, foi avaliada a adição de zircônio em relação à melhora das propriedades anticorrosivas e a durabilidade em altas temperaturas de ligas de Ti-Al [40]. O método Calphad foi utilizado para gerar e avaliar o sistema ternário Ti-Al-Zr com a adição do zircônio na liga.

O método também é utilizado na área biomédica, em [41] o trabalho avaliou modelagens de ligas de Ti-Zr-Sn e realizou as validações através de bancos de dados experimentais do titânio e do zircônio, a pesquisa avaliou as solubilidades de fases e considerou os resultados consistentes, tendo inclusive disponibilizado o modelo gerado como mais uma contribuição aos bancos de dados de ligas de titânio-zircônio da área biomédica.

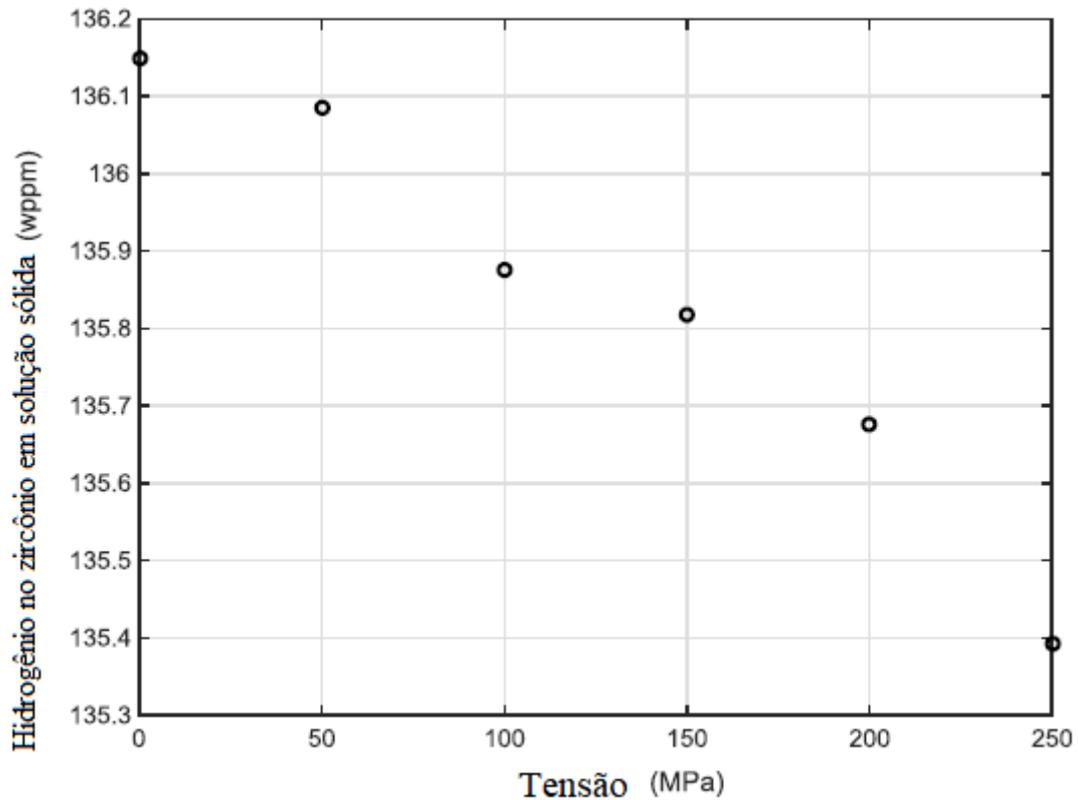
Apesar da grande gama de possibilidades e de estudos relacionados apenas a simulação termodinâmica, o objetivo desse trabalho é experimental, com isso a utilização da simulação é apenas como uma ferramenta de auxílio, possibilitando testar composições de ligas para selecionar os materiais candidatos e iniciar um procedimento prático.

1.3.2 Hidrogênio e o método Calphad.

O método também é utilizado em estudos relacionados ao hidrogênio, incluindo em ligas para aprisionamento, podendo ser para uma modelagem computacional completa, uma combinação de estudos teóricos e práticos ou como uma maneira de validar um estudo experimental realizado.

A relação da interação do hidrogênio no zircônio foi abordada utilizando o Calphad em [42] onde o objetivo era validar a modelagem do código Hyrax (baseado em Calphad), onde o resultado mostrou compatibilidade com os dados experimentais disponíveis. Na figura 13 é possível observar um dos tópicos abordados pelo artigo, mostrando o comportamento da concentração do hidrogênio sob tensão, na temperatura de 600°C.

Figura 13 – Relação do hidrogênio em solução sólida versus o aumento da tensão no material.



Adaptado de [42].

O artigo observa que ocorre redução de hidrogênio que permanece em solução sólida conforme se aumenta a tensão, comportamento esperado do zircônio conforme a literatura consultada pelo trabalho.

Em [43] é avaliado um modelo termodinâmico inteiro de dois materiais candidatos a ligas aprisionadoras de hidrogênio, Cr-Ti-Zr e Fe-Ti-Zr. O trabalho gera diagramas de fases ternários em conformidade com os dados experimentais disponíveis.

Já em [44] o Calphad é usado como ferramenta de apoio para um trabalho experimental, no estudo de ligas de alta entropia (TiZrCrMnFeNi) absorvedoras de hidrogênio. Contudo, no trabalho em questão o foco é na possibilidade da reversão do armazenamento de hidrogênio em temperatura ambiente, sem a necessidade de aumento da temperatura ou tratamento de ativação. O trabalho incluiu métodos experimentais como a fusão a arco na fabricação, DRX, MEV e PCT na caracterização, tendo utilizado o Calphad para gerar o diagrama de fases e encontrar o ponto da liga onde era possível se obter uma única fase.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para selecionar as ligas a serem utilizadas nessa pesquisa, foram realizadas simulações no software Thermocalc, variando as composições de titânio e zircônio e incluindo separadamente, em cada composição, os elementos de liga: alumínio, vanádio e nióbio, de modo a avaliar o diagrama de fases e selecionar uma combinação que favoreça o sistema de armazenamento de hidrogênio e evite ou retarde a formação de hidretos com as variações de temperatura.

A seleção dos elementos de liga para a simulação foi baseada na literatura [45] relacionada às ligas de titânio, de modo a escolher um estabilizador da fase α , no caso o alumínio, e dois estabilizadores da fase β , o nióbio e o vanádio.

2.1 Simulação no Thermocalc

Foram feitas simulações de 3 composições de Titânio-Zircônio para cada um dos 3 elementos de liga, totalizando 9 diagramas de fases no total. Em todas as simulações foram mantidas fixas as porcentagens de titânio, sendo escolhidas as composições de liga de 30% de titânio, 50% de titânio e 70% de titânio, variando de 1 a 5% a composição do elemento de liga e adaptando a porcentagem de zircônio a esses valores.

Foi utilizada o Thermocalc versão 5, base de dados de ligas de titânio de 2017. A seguir, seguem os diagramas obtidos das ligas selecionadas:

Figura 14 – Diagrama de fases da liga (30%)Ti-(70-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.

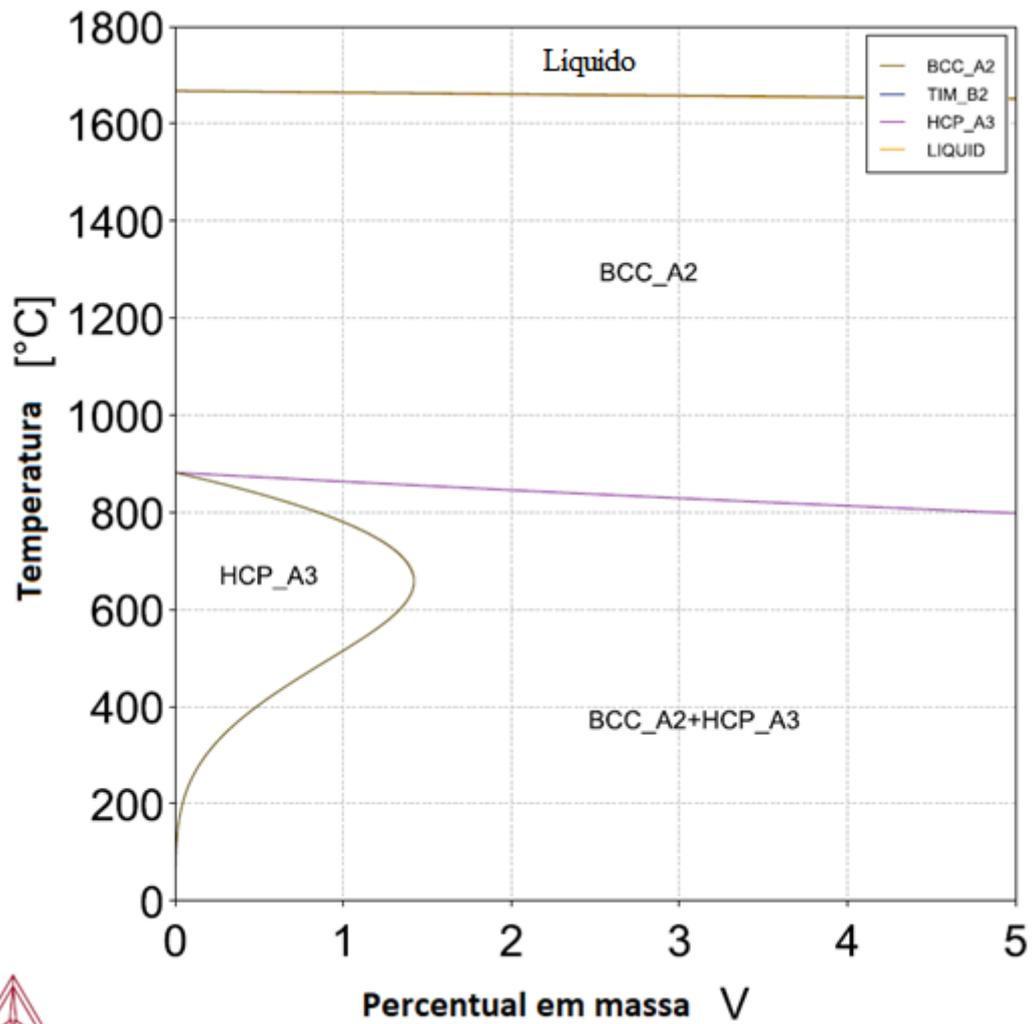


Figura 15 – Diagrama de fases da liga (50%)Ti-(50-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.

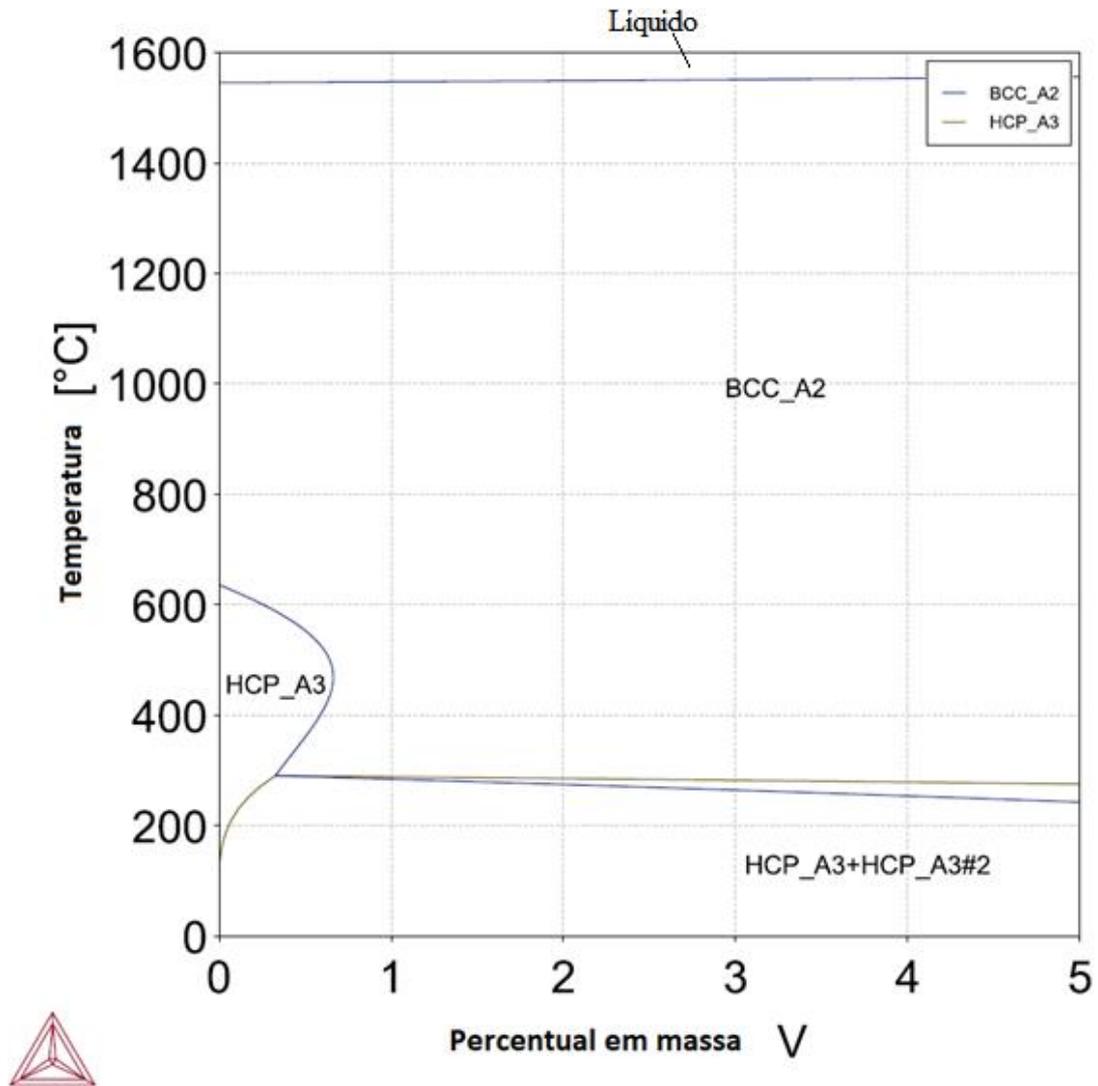
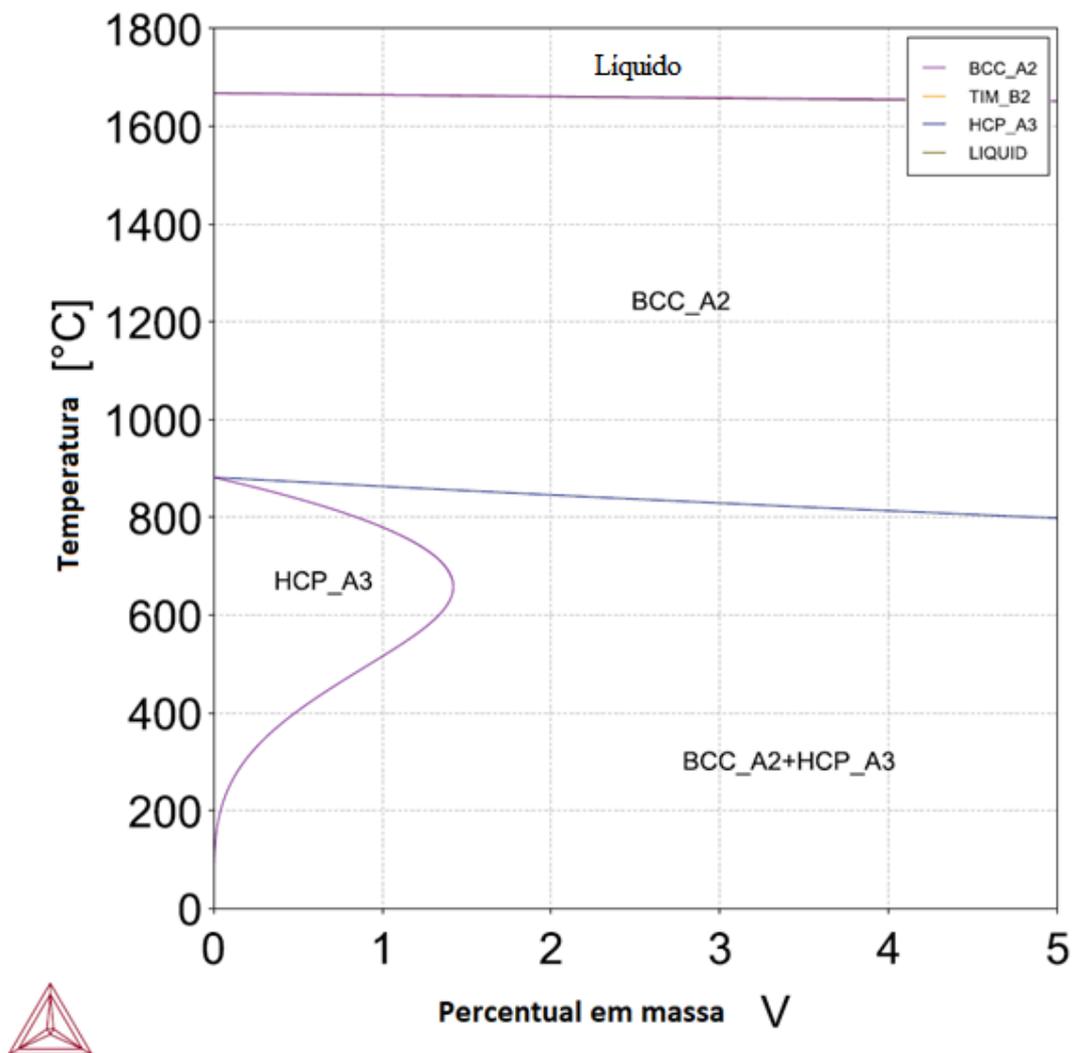


Figura 16 – Diagrama de fases da liga (70%)Ti-(30-X%)Zr-(X%)V, onde X varia de 0 a 5 e BCC representa uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e HCP uma estrutura hexagonal.



Após a análise dos diagramas, foi selecionado o vanádio como elemento de liga. A escolha pelo vanádio em relação ao alumínio foi por ele ser um estabilizador da fase β , que conforme dito, proporciona uma maior quantidade de hidrogênio armazenado na estrutura antes da precipitação, que é o interesse do trabalho. O nióbio também poderia ter sido selecionado, já que também é um estabilizador da fase β , porém a preferência foi pelo vanádio por seu diagrama mostrar a possibilidade de passar por menos transformações de fases em porcentagens entre 2% e 5%, quando ocorrer o aumento da temperatura. Já o nióbio apresenta um diagrama de fases (anexo A) com mais transformações de fases com o aumento da

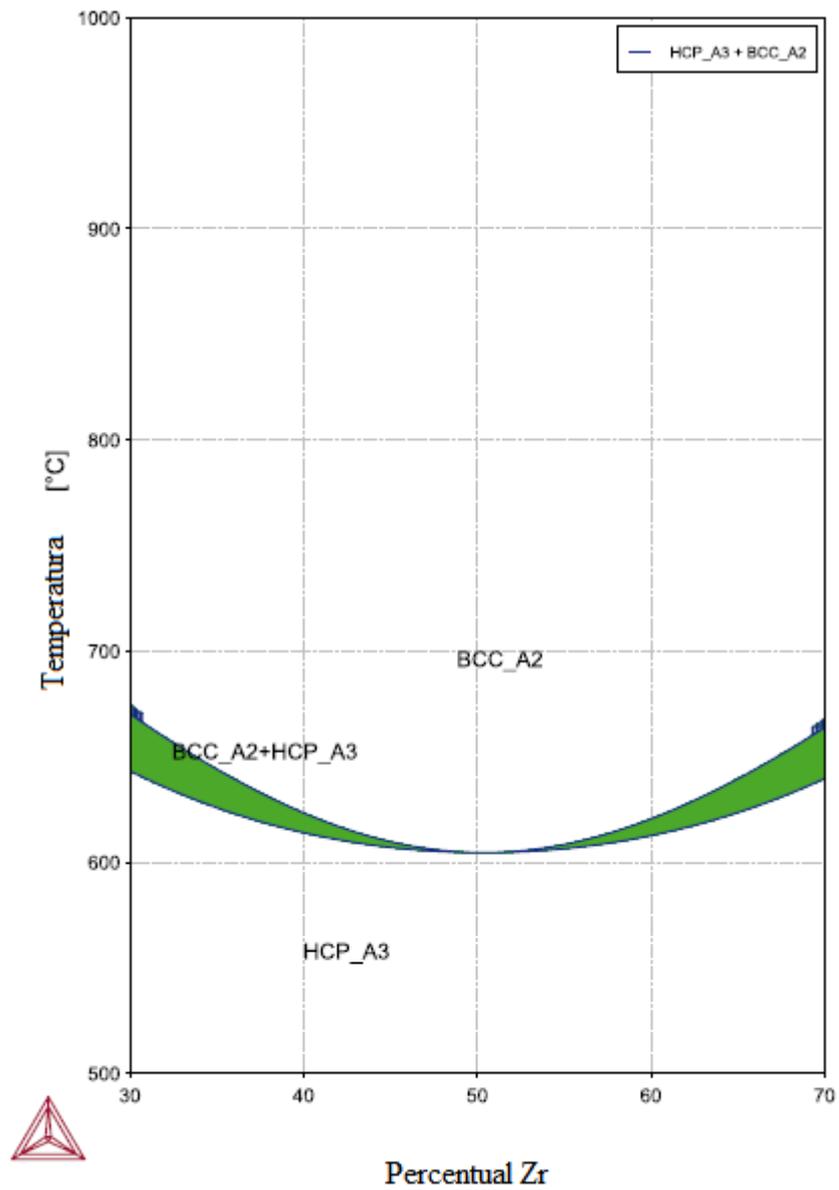
temperatura, isso poderia dificultar em manter a fase desejada em temperatura ambiente caso ocorra variações de temperatura. O percentual de vanádio escolhido foi de 2%.

Pode-se observar que era possível utilizar percentuais maiores (entre 2% e 5%) de vanádio e ainda assim evitar transformações de fases, porém pensando no custo de uma liga comercial, é interessante utilizar o menos possível já que o vanádio é um elemento caro e 2% em massa já seria suficiente para evitar a região com mais transformações. Com relação à liga de 50% de titânio, seria possível até mesmo utilizar 1% de vanádio, mas a opção foi em manter uma mesma porcentagem fixa para todas as ligas, a fim de manter a comparação entre elas com os mesmos parâmetros de elemento de liga.

Além disso, o vanádio é um material que individualmente apresenta capacidade de armazenamento de hidrogênio superior aos próprios titânio e zircônio [46] sendo alvo de estudo na área isoladamente [46], constantemente utilizado em pesquisas presente como elemento de ligas de titânio armazenadoras de hidrogênio [47,48,49], em ligas de titânio armazenadora de hidrogênio com adição de zircônio [50,51] e em ligas armazenadoras de hidrogênio de titânio e zircônio [52,53].

Para confirmar a confiabilidade do banco de dados do Thermocalc, foi realizada também uma simulação do diagrama de fases binário do já conhecido sistema titânio-zircônio, exibido na figura 17, sendo realizado na mesma faixa de percentual (30%-70%) que ocorreram as simulações com adição de elementos de liga. O resultado se mostrou compatível com a literatura [18].

Figura 17 – Diagrama binário Ti-Zr no intervalo de 30% a 70%, o mesmo utilizado na adição de elementos de liga.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

Depois de realizadas simulações no software Thermocalc, baseando-se nos diagramas de fases gerados, a escolha foi por fundir e trabalhar com a liga possuindo o vanádio como elemento de liga, sendo fabricados três tipos de ligas. As ligas foram produzidas mantendo-se sempre a porcentagem de vanádio e variando as porcentagens de titânio e zircônio.

Após a fusão das ligas, seus lingotes foram laminados e cortados, de modo a ser possível utiliza-los nas etapas de caracterização. Inicialmente foram feitas imagens em MEV e difratogramas em DRX do material puro, sem a influência do hidrogênio. Após essas caracterizações iniciais, o material foi submetido a uma permeação de hidrogênio eletroquímica, posteriormente foram novamente feitas imagens em MEV e difratogramas em DRX do material agora permeado pelo hidrogênio.

3.1 Materiais utilizados

Para a produção das amostras experimentais fundidas neste trabalho, foi utilizado o seguinte conjunto de amostras:

1. Liga de Titânio-Zircônio-Vanádio – fabricada por fusão a arco, com a composição química de 30% de Titânio, 68% de Zircônio e 2% de Vanádio.
2. Liga de Titânio-Zircônio-Vanádio – fabricada por fusão a arco, com a composição química de 50% de Titânio, 48% de Zircônio e 2% de Vanádio.
3. Liga de Titânio-Zircônio-Vanádio – fabricada por fusão a arco, com a composição química de 70% de Titânio, 28% de Zircônio e 2% de Vanádio.

A tabela 2 apresenta algumas das propriedades dos elementos:

Tabela 2 – Algumas características do Titânio e do Zircônio.

	Número atômico	Peso atômico	Densidade (kg/m ³)	Temperatura de fusão (K)	Entalpia de fusão (kJ/mol)	Raio atômico (nm)
Titânio	22	47,90	4510	1941	16,7	0,147
Zircônio	40	91,22	6510	2128	18,8	0,160
Vanádio	23	50,94	6110	2183	21,5	0,134

Adaptado de [10].

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Fabricação por fusão a arco

As ligas foram fundidas no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da COPPE-UFRJ. Para esse procedimento, os materiais foram limpos com acetona, pesados antes e após a limpeza, depois manipulados com luvas e posicionados adequadamente na forma de lingote do forno, onde foram fundidos sob a atmosfera de argônio.

A primeira etapa para o procedimento é realizar o vácuo no equipamento. Uma purga de argônio é realizada, sendo esta feita em 3 etapas. Após a conclusão desses procedimentos, é deixado argônio na atmosfera em pressão de 200 mbar. Antes de realizar a fusão da liga, um disco de titânio é fundido com o objetivo de capturar a maior quantidade possível de oxigênio (por meio da formação de óxido) presente na atmosfera. Isto permite diminuir a contaminação e oxidação do material. A figura 18 mostra o Forno a arco Bühler AM-VARIO 400 do Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT), utilizado para a fusão.

Figura 18 – Equipamento para fusão a arco, com os materiais utilizados posicionados no vale onde foram fundidos.



O local onde o material a ser fundido é colocado e que dá a forma à peça é denominado “poço de fusão”. O posicionamento adequado dos materiais no “poço de fusão” também é importante para facilitar a homogeneização da liga em processos onde algum dos componentes está presente em uma porcentagem bem reduzida, como foi o caso do Vanádio nesse trabalho. Após as etapas anteriores, a liga foi fundida, sendo cada uma das faces dos lingotes (laterais de frente e de trás) refundidas três vezes, para proporcionar mais homogeneidade. O equipamento utilizado permite o manuseio do material dentro da câmara

fechada sob a atmosfera de argônio, sem a necessidade de reabrir e realizar novamente todos os procedimentos.

3.2.2 Processamento Termomecânico

Após a fusão foram gerados 3 lingotes, uma para cada composição, sendo necessário adapta-los as condições de trabalho. Foram realizadas laminações à temperatura de 700°C, com o objetivo de “amaciar” o material durante laminação. A figura 19 mostra um dos lingotes, todos os 3 possuem a mesma aparência e tamanho.

Figura 19 – Lingote produzido pelo processo de Fundição. Na imagem acima o de 50% de titânio, com comprimento de aproximadamente 9 centímetros.



O processamento termomecânico foi realizado no Laboratório de Tratamento Termomecânico do DEMM da COPPE/UFRJ e o equipamento utilizado foi um laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURGH E SCOTT (Figura 20). O procedimento adotado foi em retornar o material ao forno a cada 2 passos de laminação, até o mesmo atingir uma espessura de 1 mm. Concluído o processo, foram geradas lâminas que tiveram uma pequena parte cortada, para ser usada nas etapas de caracterizações.

Figura 20 - Imagem do laminador utilizado no processo [4].



3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para uma análise qualitativa do material, com o objetivo de avaliar a estrutura cristalina e, através delas, identificar as fases também presentes.

A caracterização foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X. O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas foi o detector angular de 128 canais (XCELERATOR) X'PERT PRO da PANalytical. Para essa caracterização as amostras foram lixadas e polidas com pasta de alumina.

A identificação e a quantificação das fases foram realizadas pelo Método de Rietveld utilizando o software TOPAS-Academic versão 4.1, que utiliza parâmetros fundamentais para

método de refinamento de estrutura. As fichas de indexação empregadas foram obtidas no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A tabela 3 apresenta as condições experimentais utilizadas na obtenção dos difratogramas.

Tabela 3 – Condições Experimentais utilizadas na Difração de Raios X:

Parâmetros	Valores
Radiação	Cu-K α
Tensão do tubo	40 Kv
Corrente elétrica do tubo	45 mA
Fenda Soller	0,04 rad
Máscara	10mm
Monocromador	Grafite
Fenda divergente	1/2°
Fenda anti-espalhamento	1°
Passo	0,02°
Tempo por passo	0,5s
Intervalo angular	10° - 100°

3.2.4 Análise Microestrutural

As caracterizações da microestrutura das ligas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram feitas em um MEV de elétrons secundários, do fabricante JEOL, modelo 7100FT em alto vácuo, no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Foram feitas imagens em duas condições do material, uma com liga como recebida após a fusão e laminação, e outra após a liga passar pelo processo de permeação de hidrogênio eletroquímica.

Para a condição como recebida, as amostras foram lixadas e polidas com alumina, após foram submetidas a um ataque químico para revelar a microestrutura durante 5 minutos, onde foi utilizada uma solução de 250 mL de H_2O + 20 mL HNO_3 + 2 mL HF .

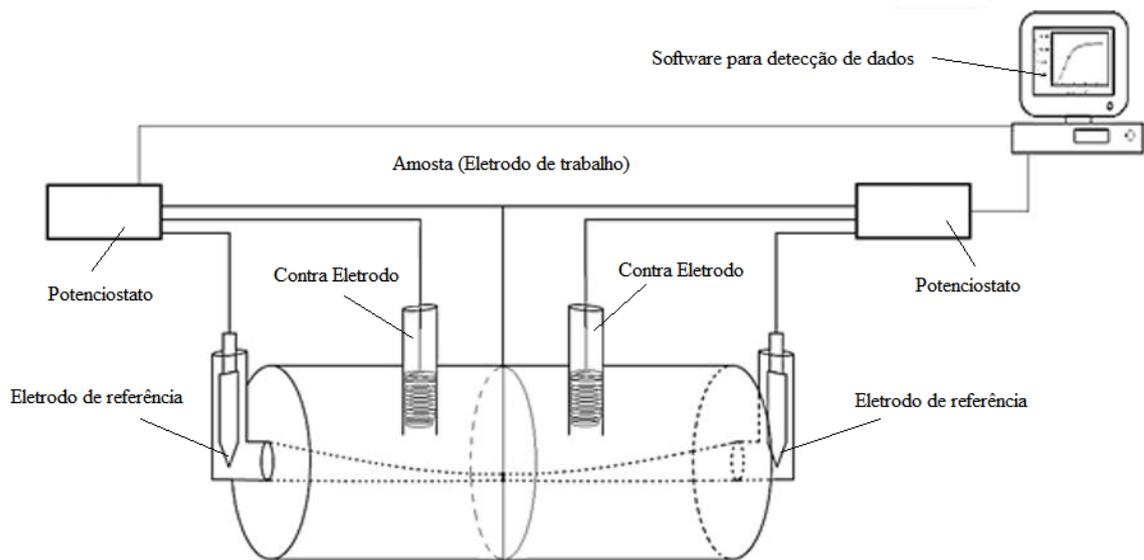
Nas amostras que sofreram a permeação eletroquímica foi também realizado um lixamento e um polimento com alumina. Para revelar os hidretos na amostra foi realizado um ataque químico durante 10 segundos em uma solução de H_2O + HNO_3 + H_2SO_4 + HF , nas proporções de 10 : 10 : 10 : 1.

3.2.5 Permeação Eletroquímica

O ensaio de permeação eletroquímica foi realizado para avaliar a difusão do hidrogênio nas ligas. De maneira simplificada, o princípio de funcionamento desse ensaio consiste em duas células eletroquímicas (uma para a geração e outra para a detecção do hidrogênio) com a amostra do material inserida entre elas. A amostra funciona como um eletrodo de trabalho e as reações eletroquímicas geram o hidrogênio na mesma, por meio do princípio químico de eletrólito e eletrodo.

Na figura 21 é apresentado um esquema do equipamento para o ensaio eletroquímico.

Figura 21 - Modelo esquemático da permeação eletroquímica.

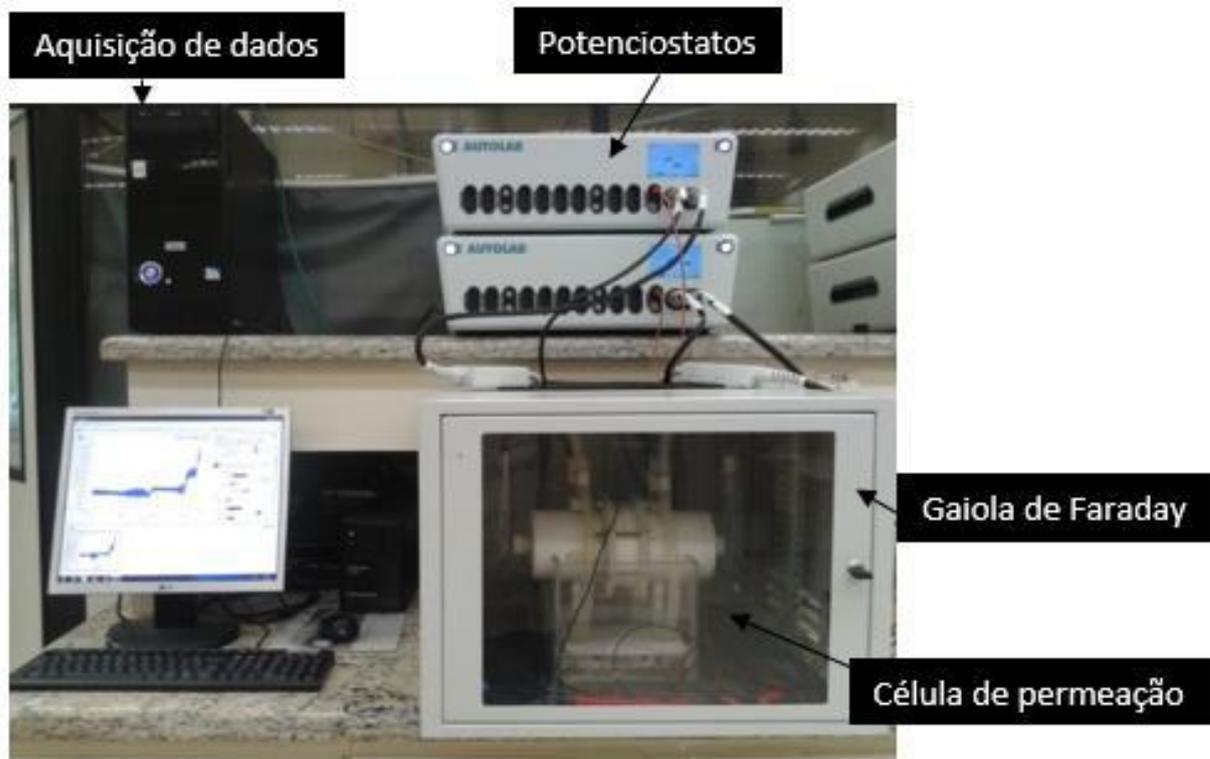


Adaptado de [54].

O ensaio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas (Propmec) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT 100N em conjunto com o software de controle NOVA versão 2.1.

O eletrólito utilizado no experimento foi uma solução de NaOH 0,1 M, tanto na célula de geração quanto na célula de detecção. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (KCL) nas duas células eletroquímicas e como contra-eletródo, um fio de platina. A corrente aplicada para gerar o carregamento foi de 5mA. Todo o aparato é protegido por uma caixa metálica que atua como uma “gaiola de Faraday” com objetivo de reduzir os ruídos na detecção dos dados. A figura 22 mostra todo o equipamento usado no ensaio.

Figura 22 – Conjunto de aparatos utilizados no ensaio de permeação eletroquímica



Adaptado de [54].

Para o cálculo da difusividade de hidrogênio nas ligas, foram consideradas as soluções das leis de Fick e utilizada a equação correspondente ao método galvanostático-potenciostático [55]:

$$tb = \frac{0,76L^2}{\pi^2 D}$$

Onde t_b (break-through time) é obtido na interseção da tangente com o ponto de inflexão da curva de corrente em função do tempo, L é a espessura da amostra, e D é o coeficiente de difusão.

As curvas, os cálculos e os ajustes dos pontos experimentais foram realizados utilizando-se o software Origin.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os procedimentos realizados levaram a obtenção dos resultados a seguir descritos de maneira mais detalhada, onde são discutidos alguns pontos e as justificativas das escolhas feitas no trabalho.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Nas figuras 23 a 28 são apresentados os difratogramas obtidos das amostras de 30% Ti, 50% Ti e 70% Ti. O gráfico em azul representa os dados adquiridos experimentalmente e o gráfico em vermelho representa o ajuste adquirido por meio do refinamento pelo método de Rietveld. O gráfico cinza representa a diferença entre os resultados. As fichas de indexação empregadas no Método de Rietveld foram obtidas no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). As amostras avaliadas foram de titânio-zircônio-vanádio puras (figuras 23 a 25) e de titânio-zircônio-vanádio após a permeação por hidrogênio (figuras 26 a 28).

Figura 23 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 30%Ti-68%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.

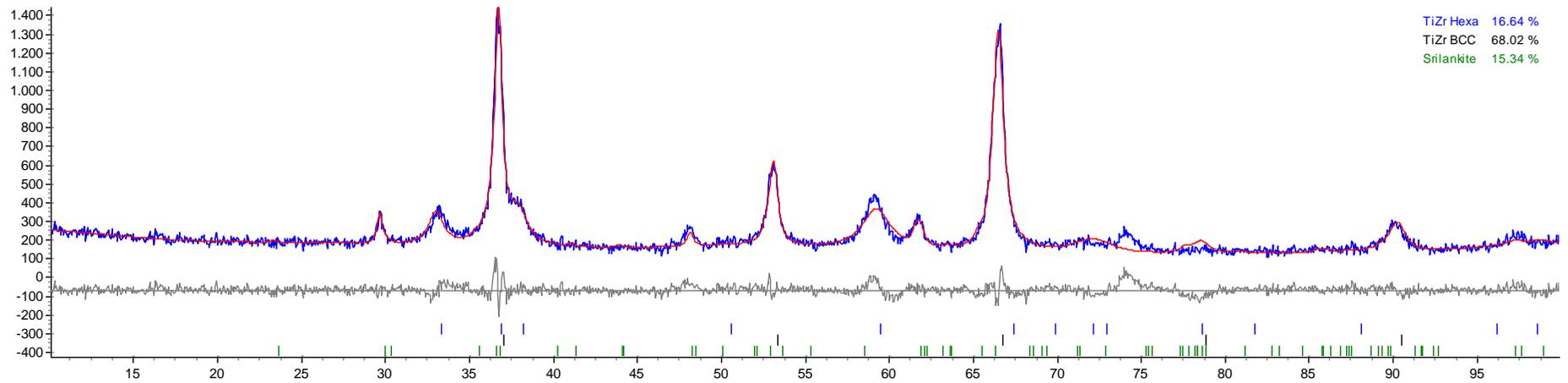


Figura 24 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 50%Ti-48%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.

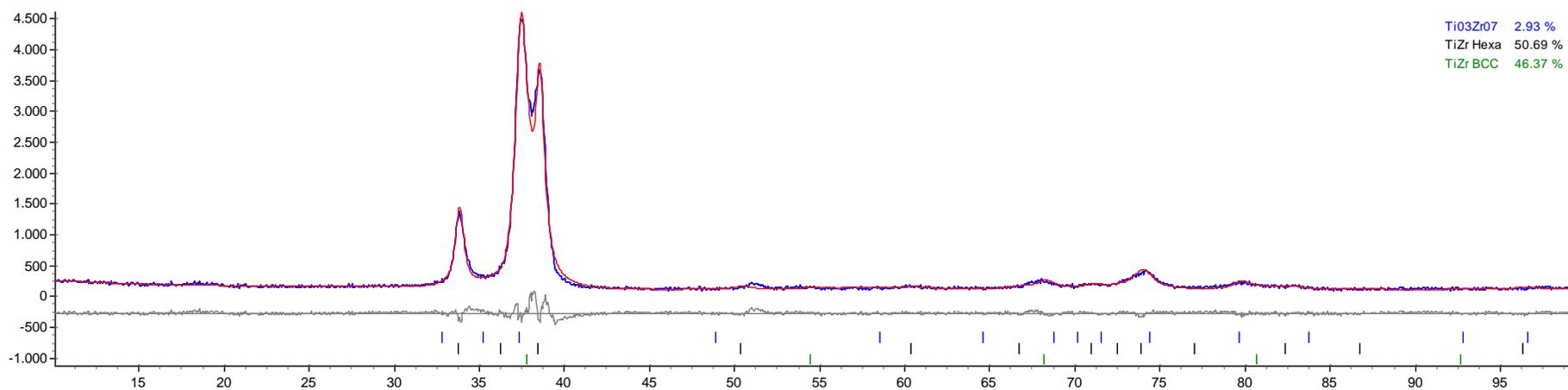


Figura 25 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 70%Ti-28%Zr-2%V. Amostra a qual o material não sofreu permeação por hidrogênio.

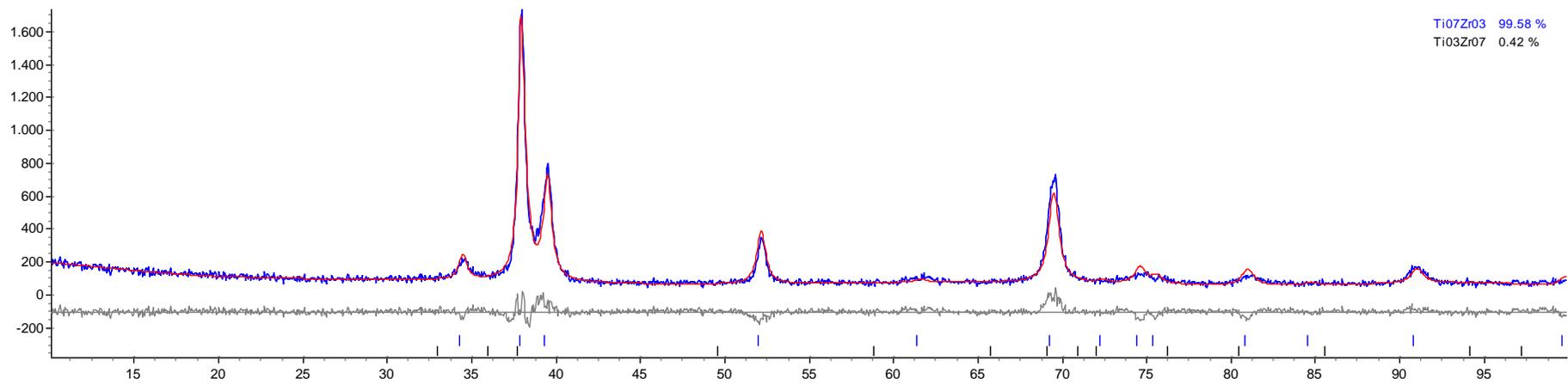


Figura 26 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 30%Ti-68%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.

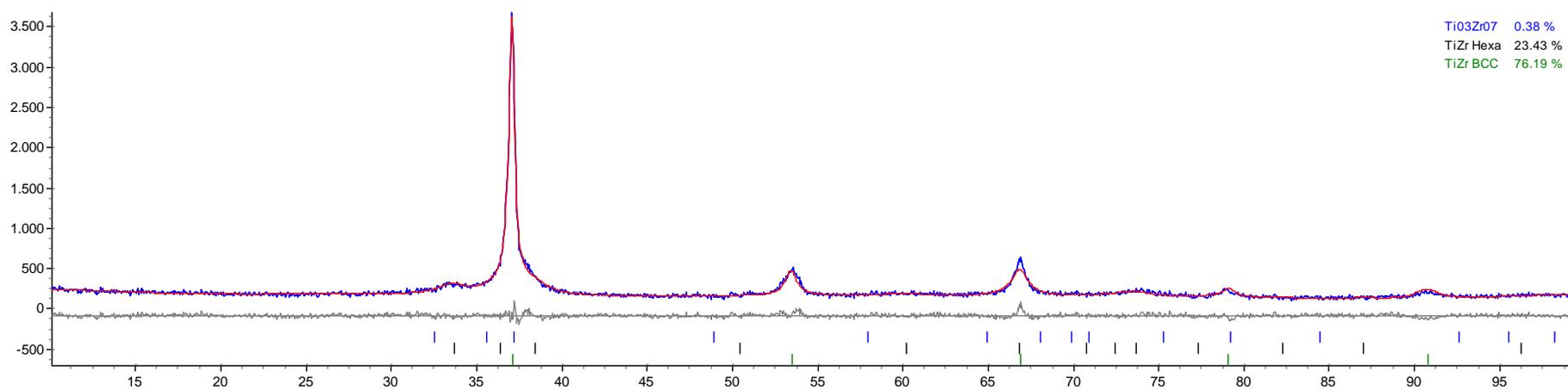


Figura 27 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 50%Ti-48%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.

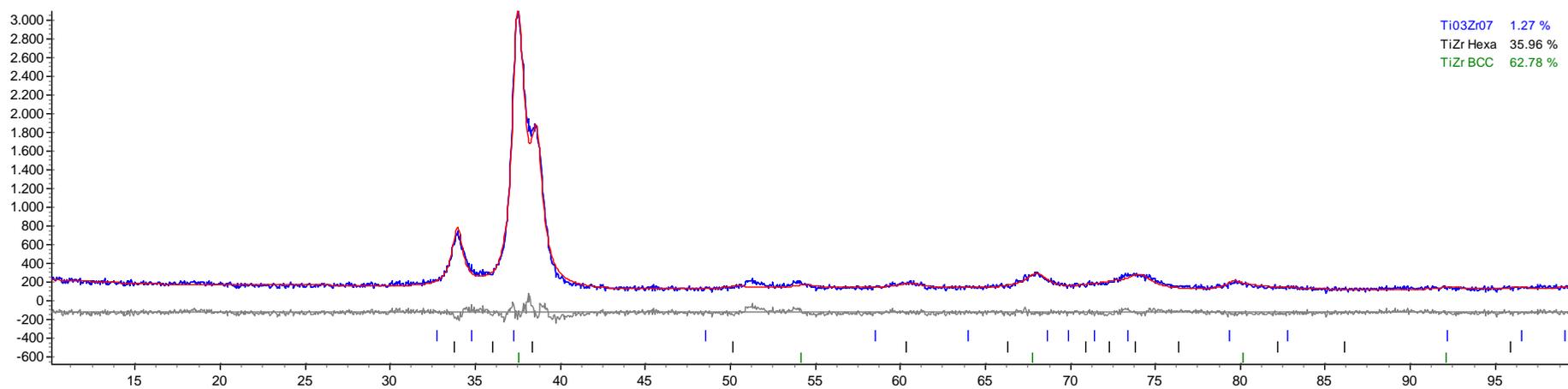
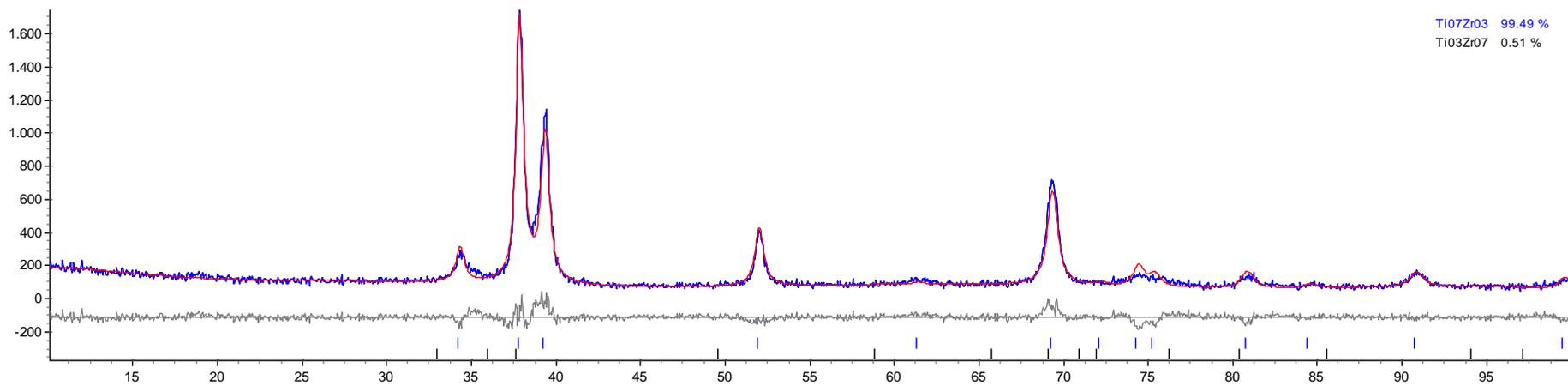


Figura 28 – Difratoograma de raio-x da amostra com composição 70%Ti-28%Zr-2%V. Amostra a qual o material sofreu permeação por hidrogênio.



A tabela 4 apresenta os resultados dos ajustes para a quantificação das fases e as estruturas cristalinas observadas, onde as casas decimais das porcentagens são aproximadas:

Tabela 4 – Quantificação das fases e Estruturas Cristalinas obtidas nos difratogramas.

Amostra	Porcentagem bcc β	Porcentagem Hexa α
30% Ti	TiZr - 68,02%	TiZr - 16,64%
30% Ti (hidrogênio)	TiZr - 76,19%	Ti ₃ Zr ₇ - 0,38% TiZr - 23,43%
50% Ti	TiZr - 46,37%	Ti ₃ Zr ₇ - 2,93% TiZr - 50,69%
50% Ti (hidrogênio)	TiZr - 62,78%	Ti ₃ Zr ₇ - 1,27% TiZr - 35,96%
70% Ti	-	Ti ₇ Zr ₃ - 99,58% Ti ₃ Zr ₇ - 0,42%
70% Ti (hidrogênio)	-	Ti ₇ Zr ₃ - 99,49% Ti ₃ Zr ₇ - 0,51%

Nas amostras de 30% Ti (figuras 23 e 26) as análises mostraram a presença de titânio-zircônio hexagonal, característica da fase α , e de titânio-zircônio bcc (cúbico de corpo centrado), característico da fase β . A principal diferença entre as amostras foi à presença de uma fase de titânio-zircônio em proporção 3:7 na amostra permeada pelo hidrogênio. A amostra não permeada (figura 23) apresenta um composto que pode indicar uma fase hexagonal de mais difícil identificação devido à interação do Vanádio com a solução sólida Titânio-Zircônio, além disso, existe uma fase não mencionada em um pico não ajustado entre 70° e 80°.

Para as amostras de 50% Ti (figuras 24 e 27) também foram observadas fases titânio-zircônio hexagonal, que é característica da fase α , e fases de titânio-zircônio bcc (cúbico de corpo centrado), que é característico da fase β . Nessas amostras, as fases não se alteraram antes e depois da permeação, com uma mudança observada, depois da permeação, na concentração, com a diminuição do Ti-Zr hexagonal e o aumento do Ti-Zr bcc. As figuras 24 e 27 também apresenta um pico não ajustado, em aproximadamente 50°.

Por fim, as amostras de 70% Ti (figuras 25 e 28), apresentaram apenas Ti-Zr hexagonal, característica da fase α , sendo mais de 99% de uma fase na proporção 7:3. Essas amostras praticamente não tiveram diferença de concentração antes e após a permeação, mantendo as mesmas fases nas mesmas proporções.

As fichas CIF utilizadas constam no Anexo B. A tabela 5 apresenta os parâmetros Rwp e Gof.

Tabela 5 - Informações dos parâmetros Rwp e Gof resultantes dos ajustes.

	30%Ti	50%Ti	70%Ti	30%Ti (hidrogênio)	50%Ti (hidrogênio)	70%Ti (hidrogênio)
Rwp	10.062	10.145	13.403	8.983	9.749	12.457
Gof	1.514	1.659	1.496	1.349	1.466	1.455

4.2 Análise Microestrutural (MEV)

Para a análise das microestruturas das amostras foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados permitem uma avaliação mais completa do material, estabelecer comparações das mudanças após a permeação por hidrogênio e a observação da microestrutura das ligas puras. As setas em laranja e em verde indicam o contraste da morfologia (por elétrons secundários) na microestrutura, que pode indicar a presença de fases diferentes. As imagens das amostras de 30%Ti, 50%Ti e 70%Ti são mostradas nas figuras 29 a 46.

4.2.1 Análise Microestrutural da liga 30% Ti - 68% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.

Figura 29 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

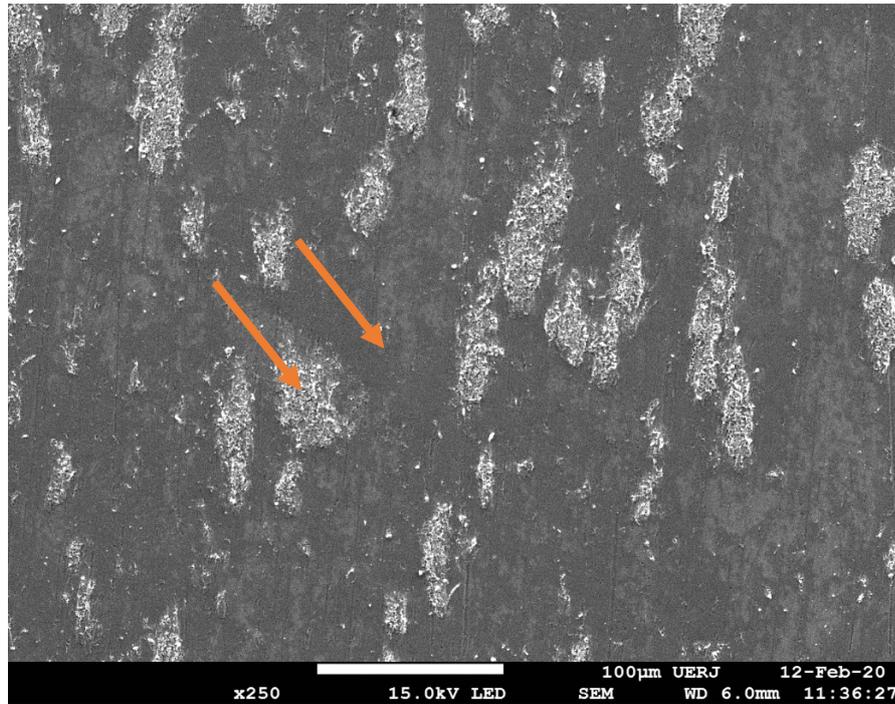


Figura 30 - Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

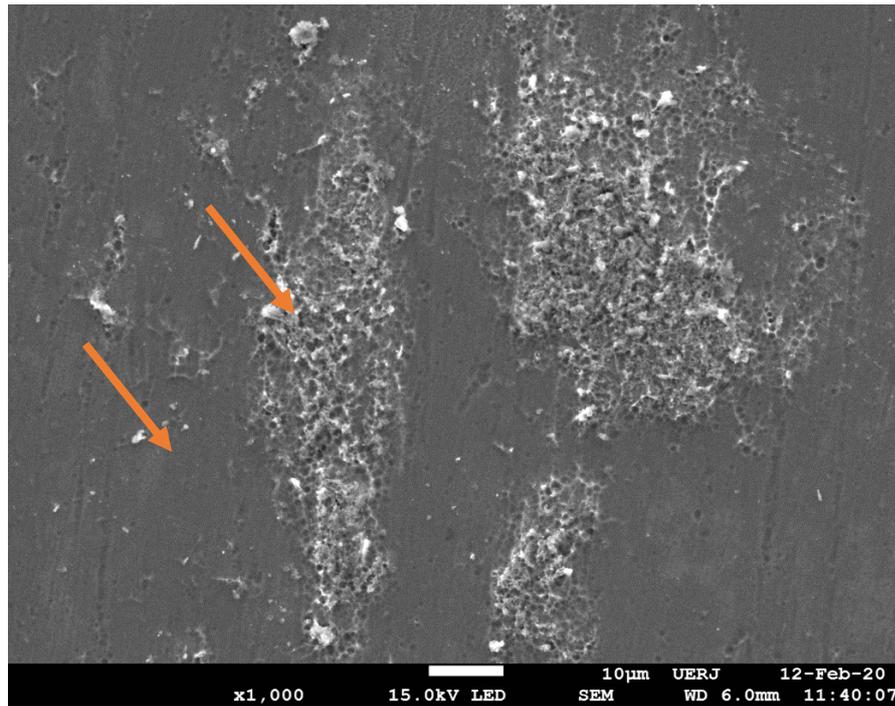
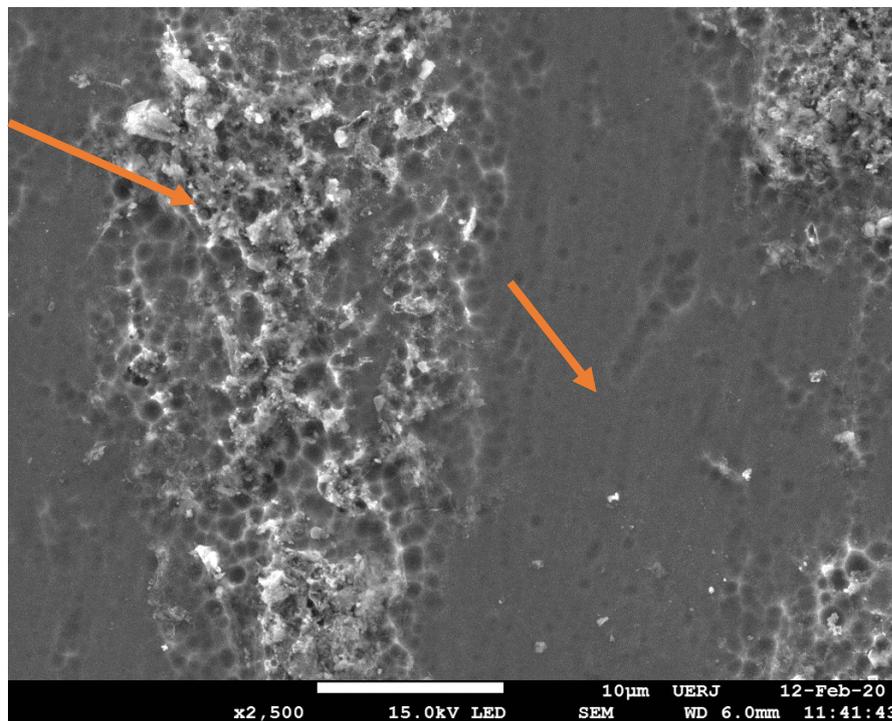


Figura 31 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.



Nas imagens das figuras 29 a 31 é possível indicar a que se tratam de pelo menos duas fases conforme apontado pelas setas, o que é confirmado no resultado obtido na difração de

raios x. Em seguida, nas figuras 32 a 34, constam as imagens após a permeação por hidrogênio.

Figura 32 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

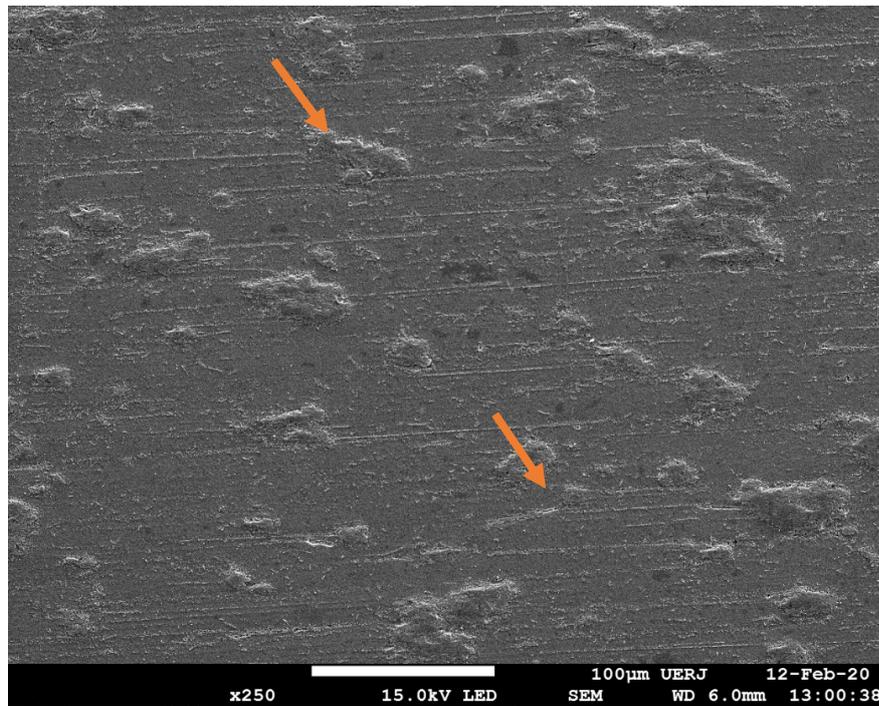


Figura 33 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia

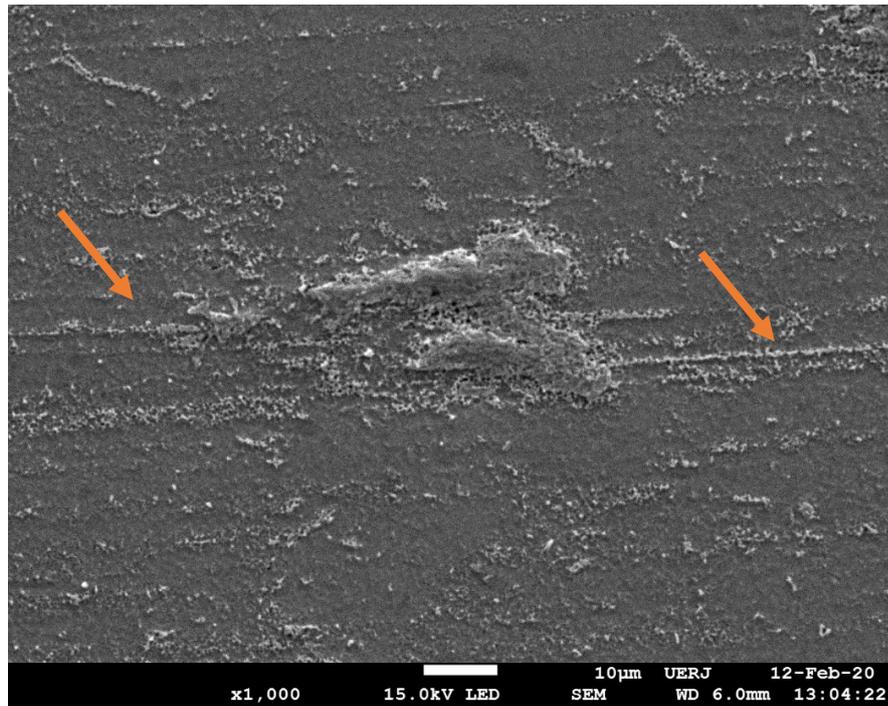
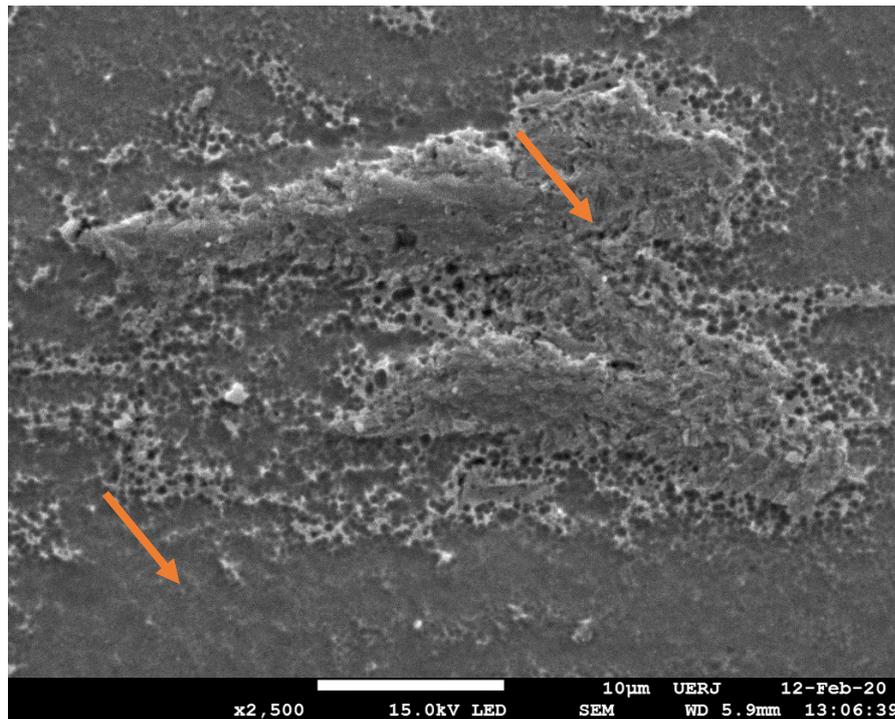


Figura 34 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 30%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.



Após a permeação, as imagens mostram um escurecimento da fase mais clara, além da presença leve de “linhas” (indicadas por seta nas imagens 32 e 33), que podem significar o início de uma possível formação de hidretos, que possuem esse tipo de morfologia. Não foi observado nenhum tipo de trinca, que significaria que houve a fragilização por hidrogênio.

4.2.2 Análise Microestrutural da liga 50% Ti - 48% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.

Figura 35 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

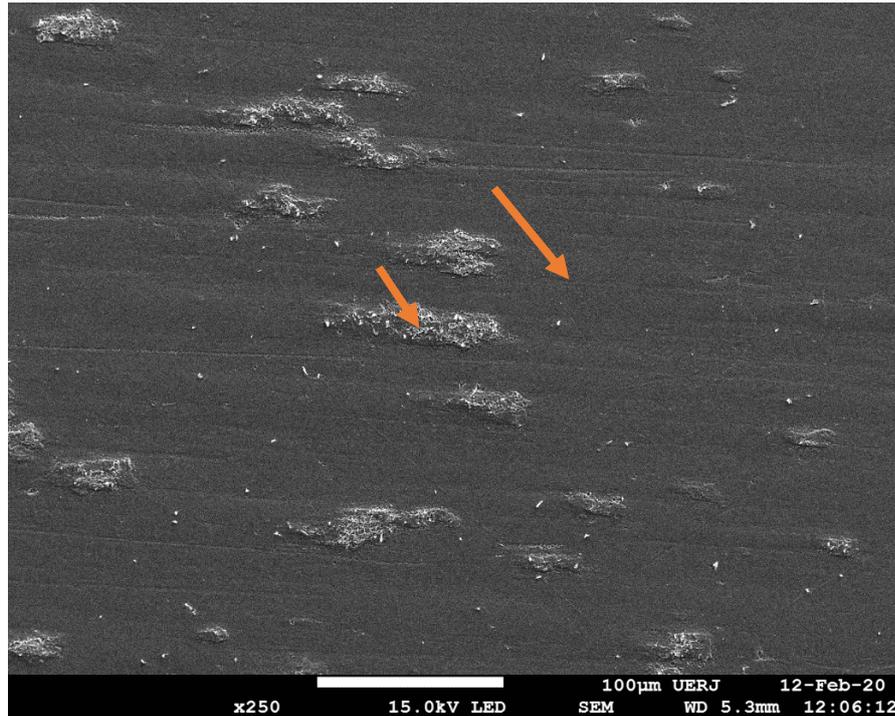


Figura 36 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

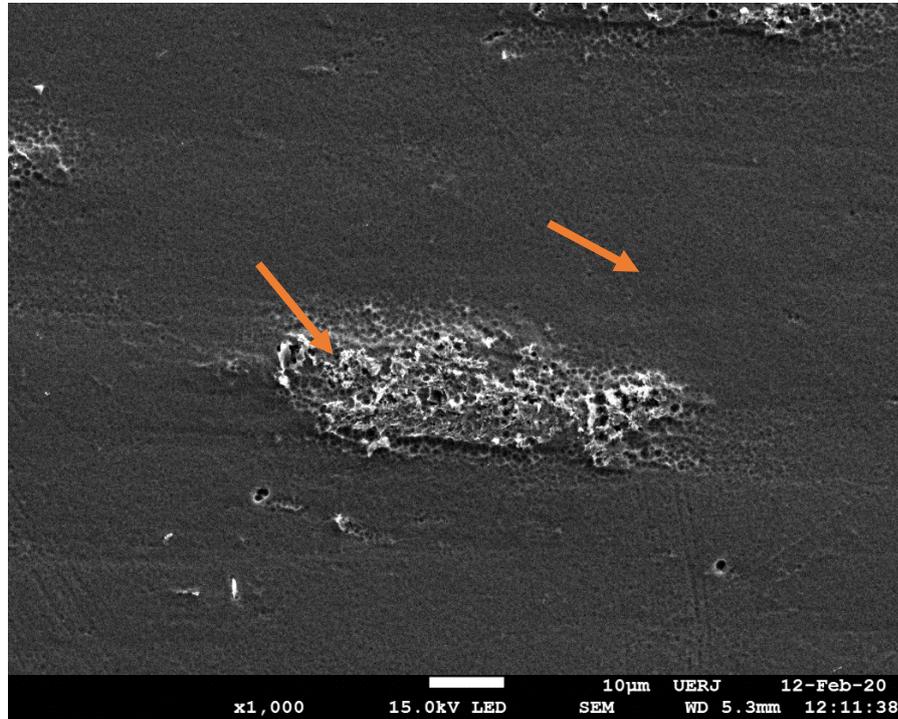
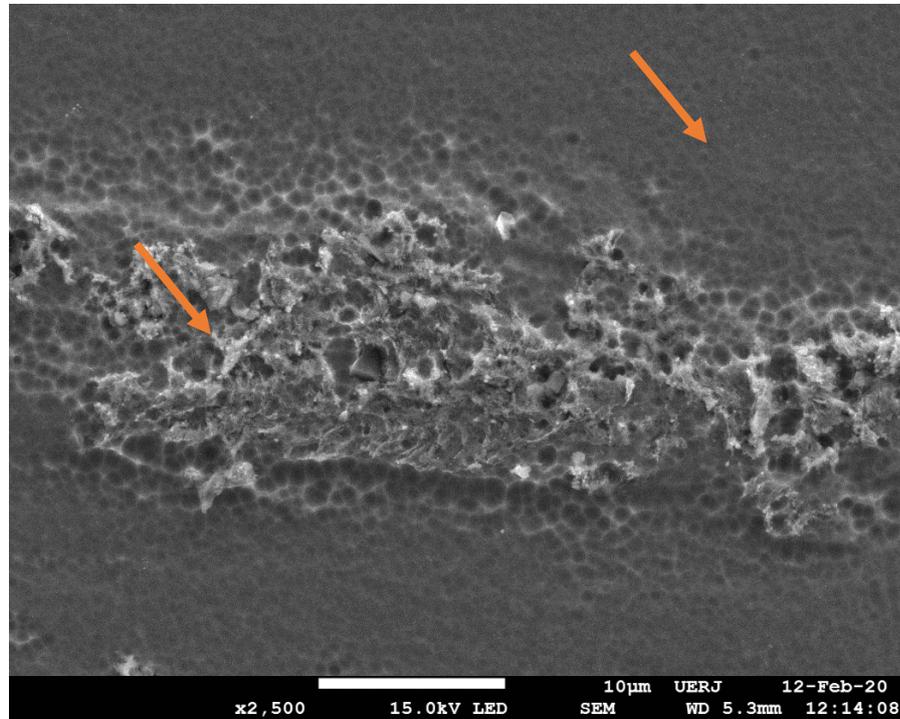


Figura 37 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti no aumento de 2.500 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.



Novamente é possível indicar a existência de ao menos duas fases (setas laranja). Este resultado está de acordo com o difratograma na figura 24, que mesmo ao mostrar três fases, uma delas é em proporção muito pequena (2,93%), que é a fase titânio-zircônio hexagonal α . As figuras 38 a 40 mostram as imagens após a amostra ser permeada por hidrogênio:

Figura 38 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

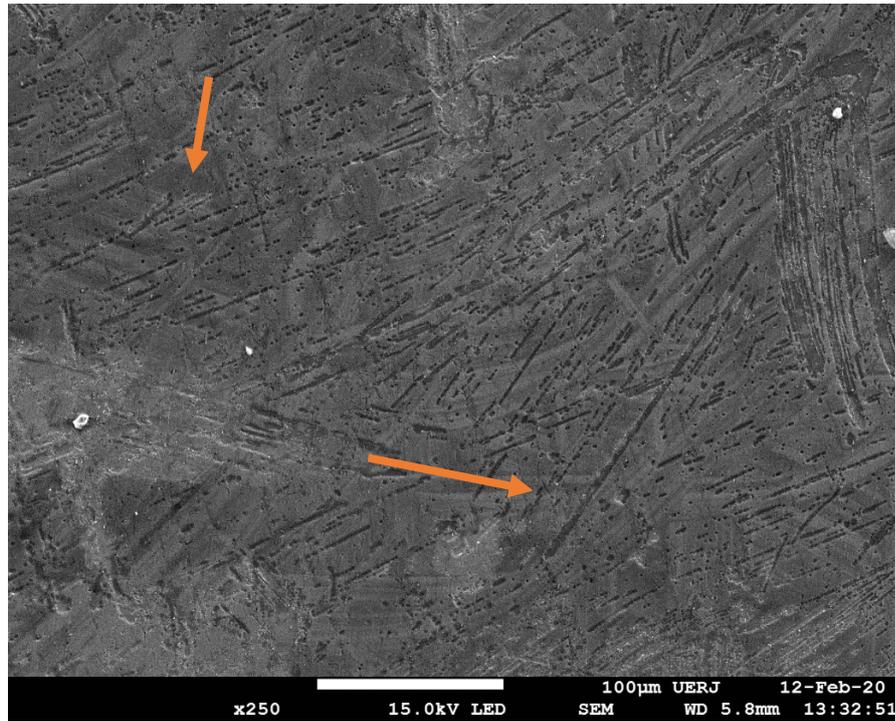


Figura 39 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia.

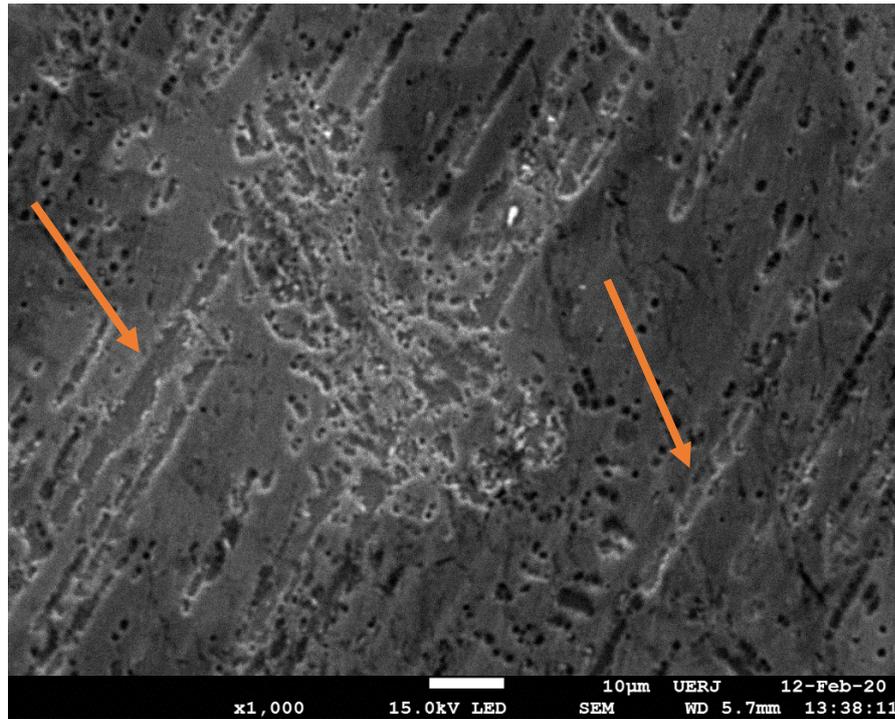
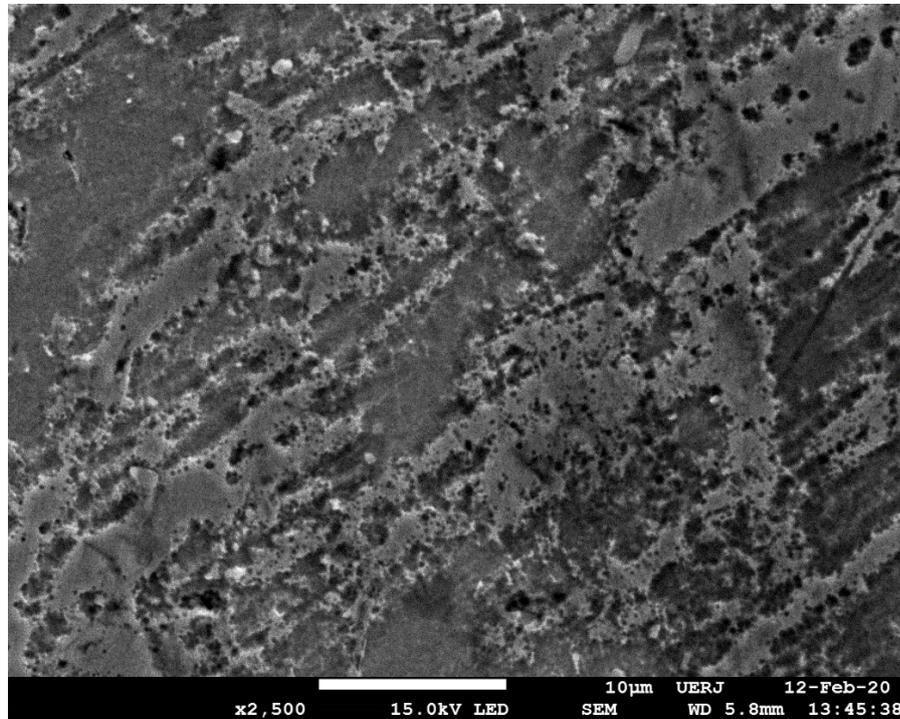


Figura 40 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 50%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x.



Após a permeação observa-se uma mudança na microestrutura do material, onde agora as fases aparentam estar mais uniformes e novamente aparece o formato de “linha” (indicado pelas setas laranja), porém com um maior aumento na observação (2.500x) verifica-se que ainda não se trata de hidretos. Combinando as imagens de microscopia com a análise de fases do difratograma, a microestrutura representaria um aumento na fase Ti-Zr BCC β e a diminuição da fase Ti-Zr Hexagonal α , como diferença em relação à mesma amostra antes da permeação por hidrogênio.

4.2.3 Análise Microestrutural da liga 70% Ti - 28% Zr - 2% V antes e após o ensaio de permeação por Hidrogênio.

Figura 41 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 250x. As setas em laranja indicam os contrastes da morfologia

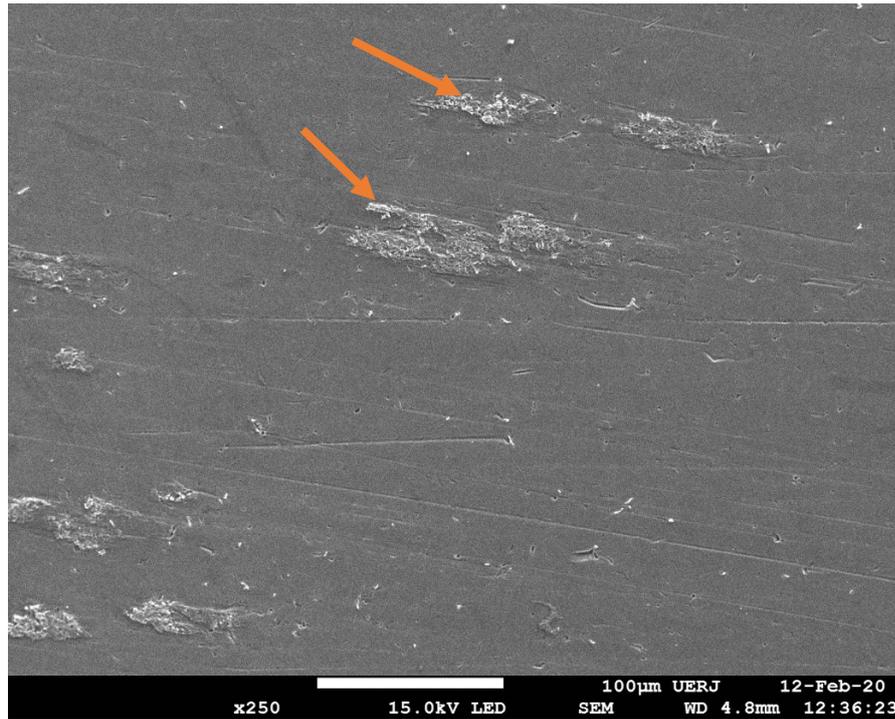


Figura 42 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 1.000 x.

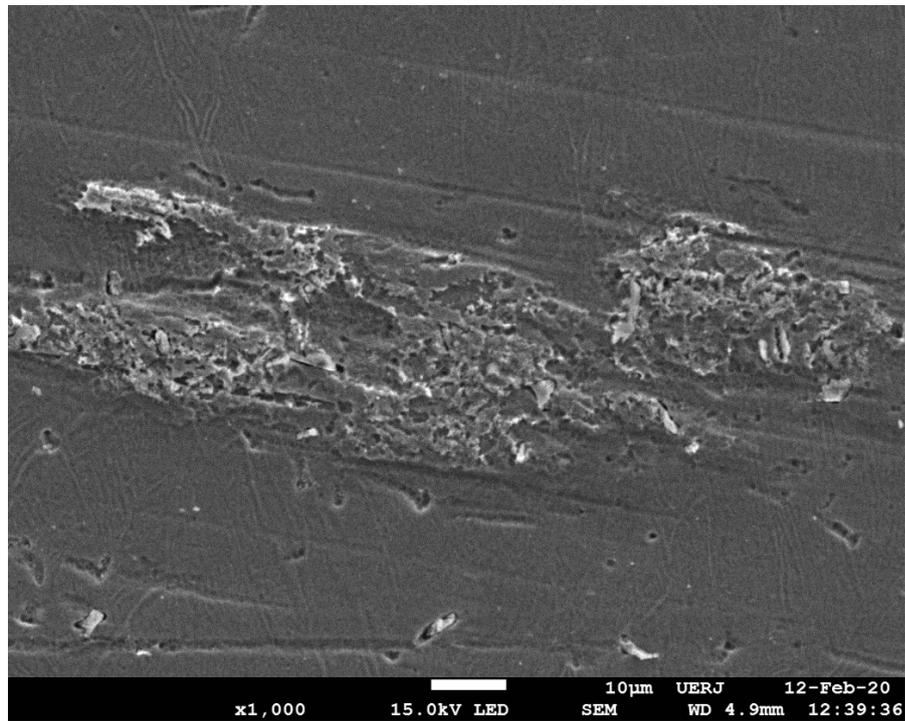
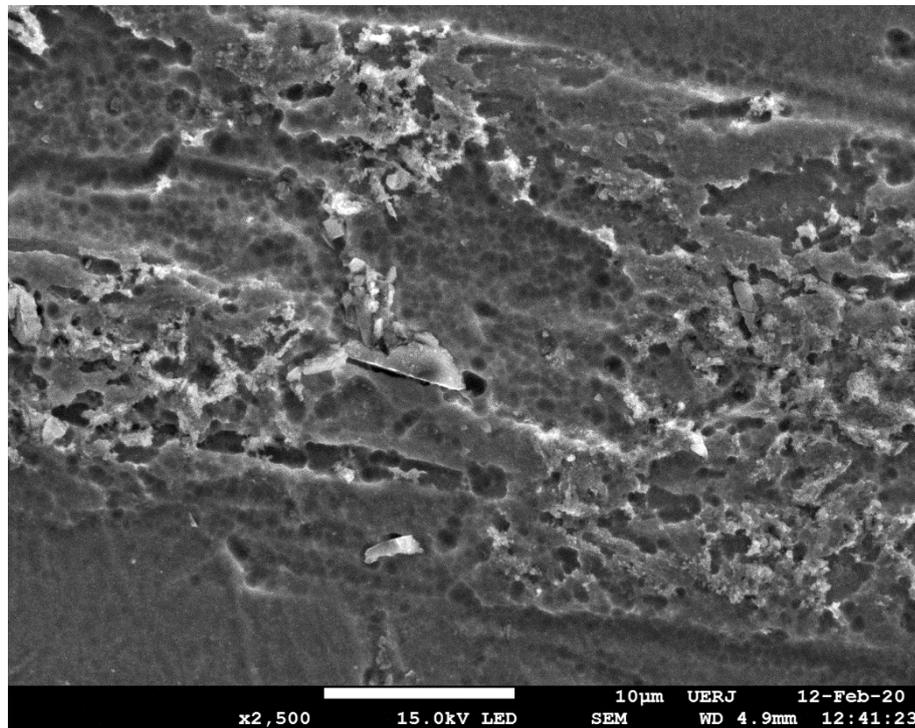


Figura 43 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti no aumento de 2.500 x.



Nesta amostra, as imagens seguiram mostrando um padrão semelhante às anteriores, com a diferença da indicação da fase mais clara (indicada por seta na figura 41) aparecer visualmente em menor proporção, o que leva a inferir que essa característica se deve ao aumento da concentração de titânio e da diminuição de zircônio. Cruzando com os resultados obtidos nos difratogramas, essa seria a aparência microestrutura do único material que apresentou apenas fases Ti-Zr hexagonais e conseqüentemente apenas fases α . Nas figuras 44 a 46 são mostradas as imagens por microscopia eletrônica de varredura após a permeação por hidrogênio.

Figura 44 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 250x.

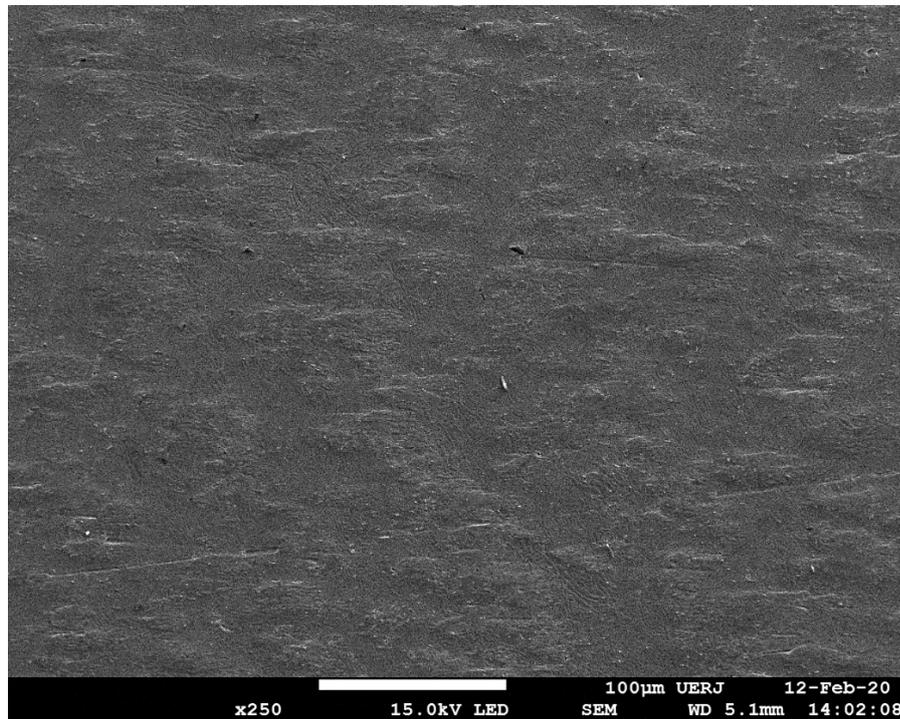


Figura 45 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 1.000 x. As setas indicam o contraste da morfologia, onde a laranja indica uma morfologia mais entrelaçada.

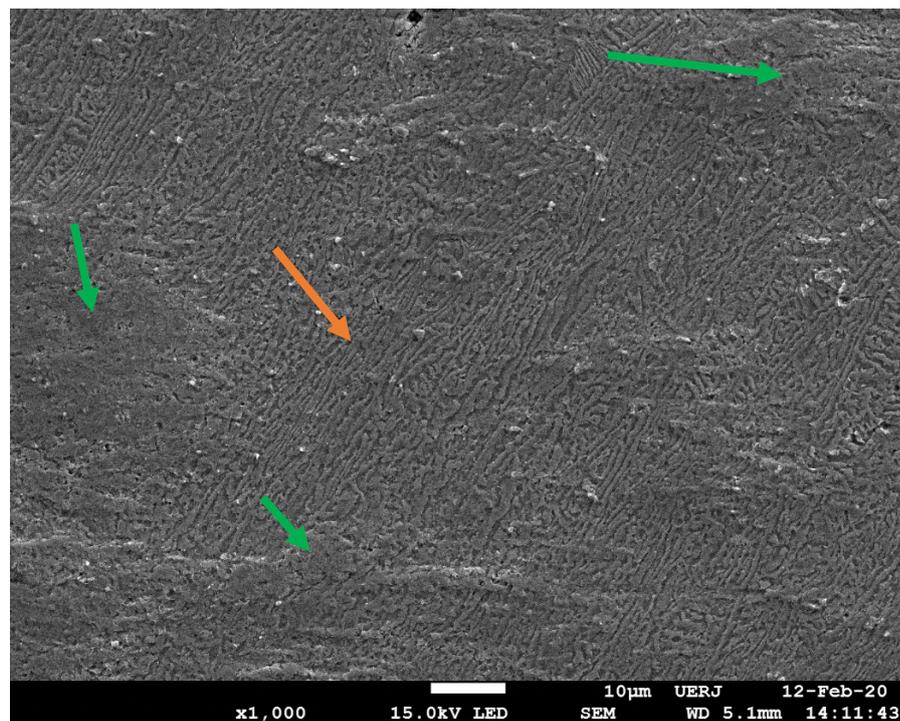
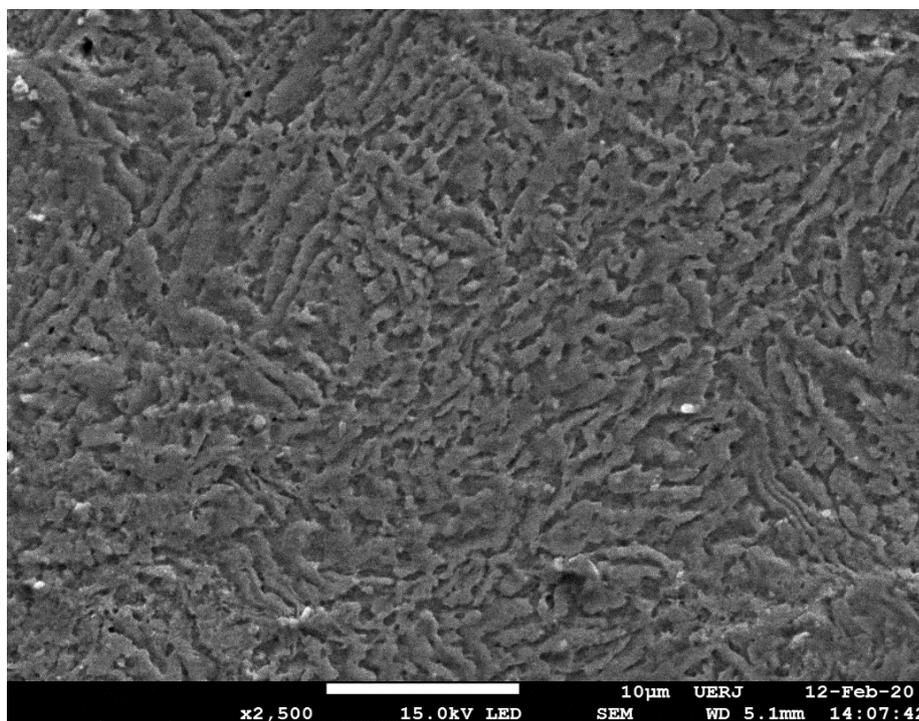


Figura 46 – Imagem de MEV por elétrons secundários (SE) da liga de 70%Ti, após a permeação por hidrogênio, no aumento de 2.500 x.



Visualmente é possível observar algumas diferenças na microestrutura após a permeação por hidrogênio, onde uma maior magnificação indicou uma possível maior mistura entre as fases. Na figura 45, as setas verdes indicam alguns poucos pontos que aparentam estar menos entrelaçados e seta laranja indica uma morfologia em maior proporção onde as fases se entrelaçam. Com o aumento maior, da figura 46, praticamente só se observa essa morfologia. Contudo, a análise do difratograma mostra que esse foi o único dos três materiais em que praticamente não houve nenhuma mudança na proporção das fases após a influência do hidrogênio.

4.3 Permeação Eletroquímica por Hidrogênio

A seguir são apresentadas as curvas de fluxo de hidrogênio (J) em função do tempo para amostras das três ligas analisadas. Também são apresentadas curvas teóricas que melhor se ajustam ao comportamento experimental do material, considerando as soluções das Leis de Fick para a difusão do hidrogênio em uma membrana metálica e as condições de contorno da técnica utilizada. A curva experimental tende a divergir da curva teórica à medida que reações

de superfície ou de volume acontecem no material durante a realização do teste de permeação eletroquímica.

Para o cálculo da difusividade de hidrogênio nas ligas, foi utilizada a equação correspondente ao método galvanostático-potenciostático, já mencionada no capítulo 4:

Equação 1:

$$tb = \frac{0,76L^2}{\pi^2 D}$$

As figuras 47, 48 e 49 mostram as curvas referentes à amostra com 30% de Titânio:

Figura 47 – Curva original da amostra da liga com 30% de Titânio.

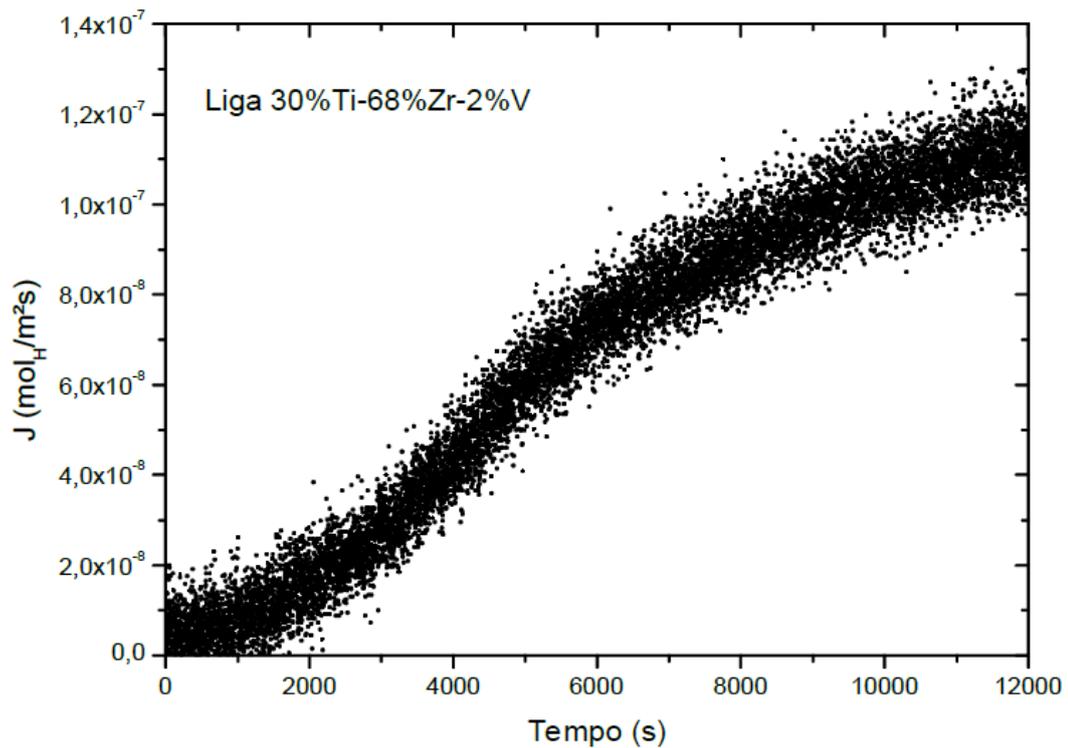


Figura 48 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 30% de Titânio.

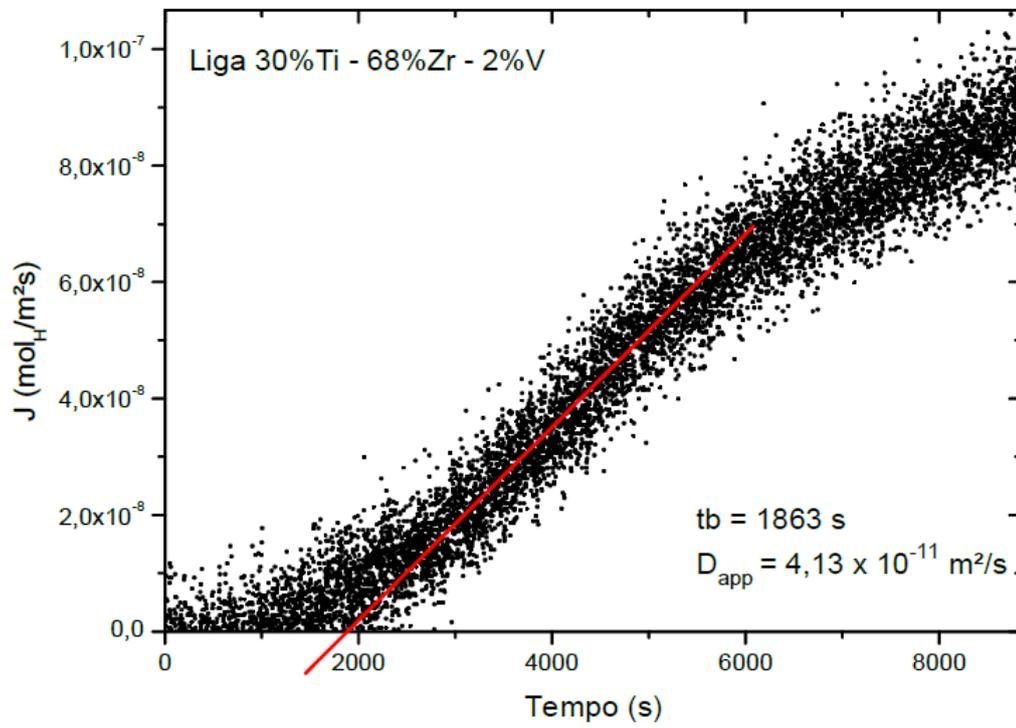
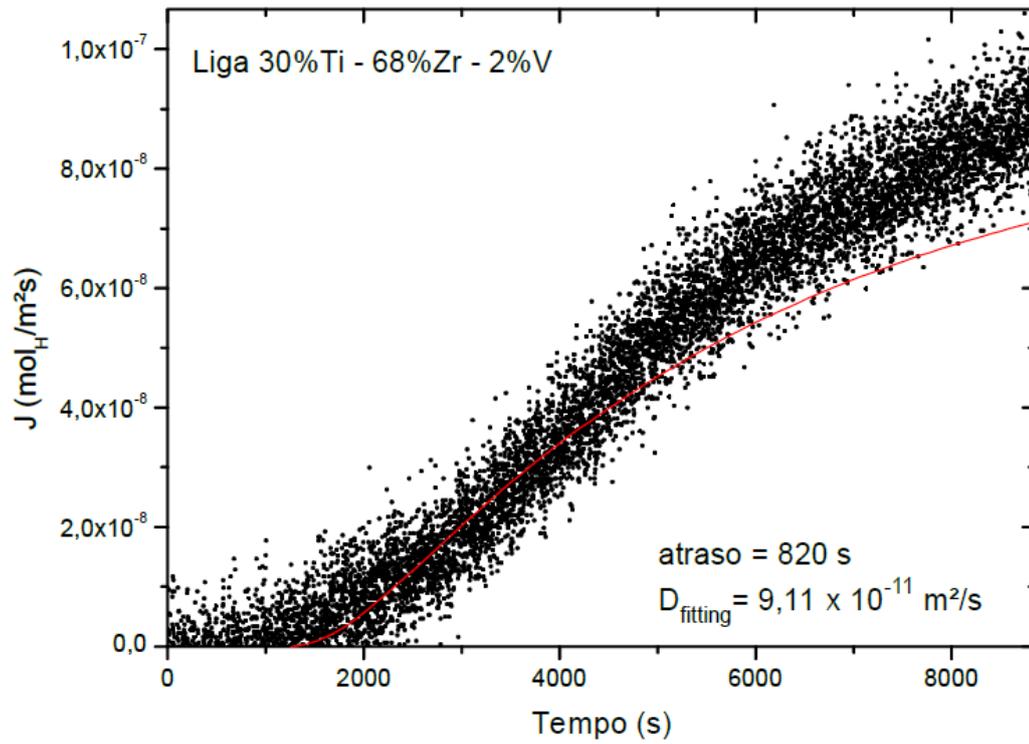


Figura 49 – Curva teórica da difusividade D_{fitting} , considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 30% de Titânio.



As figuras 50, 51 e 52 são apresentadas as curvas referentes à amostra com 50% de Titânio:

Figura 50 – Curva original da amostra da liga com 50% de Titânio.

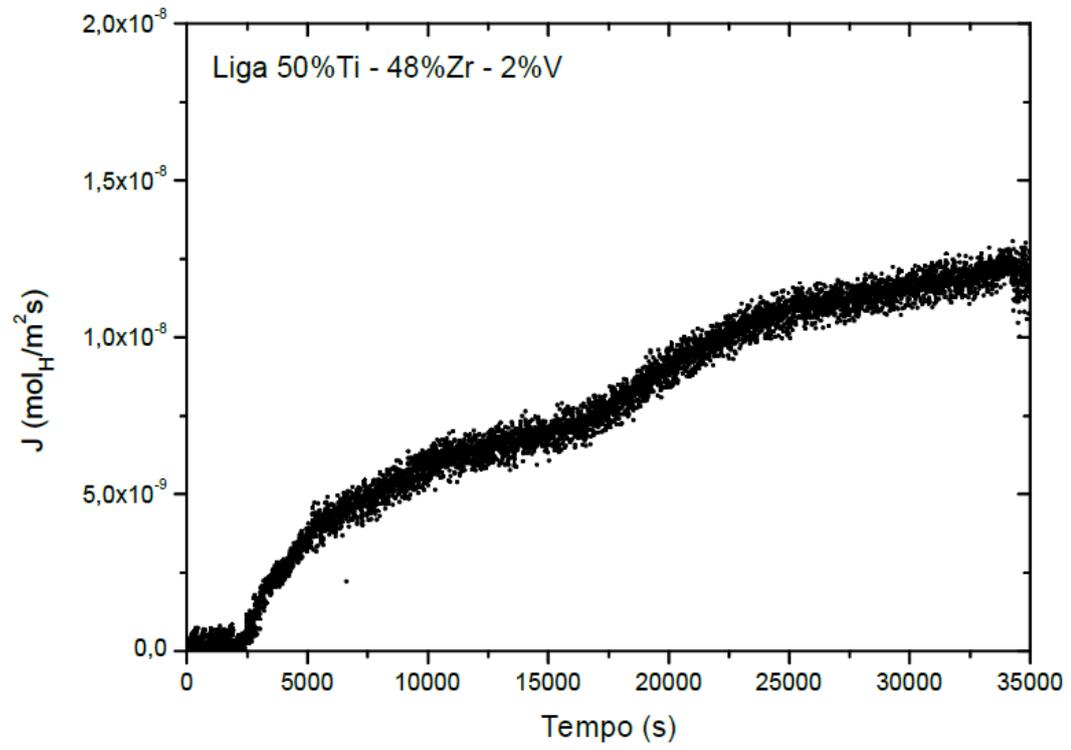


Figura 51 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 50% de Titânio.

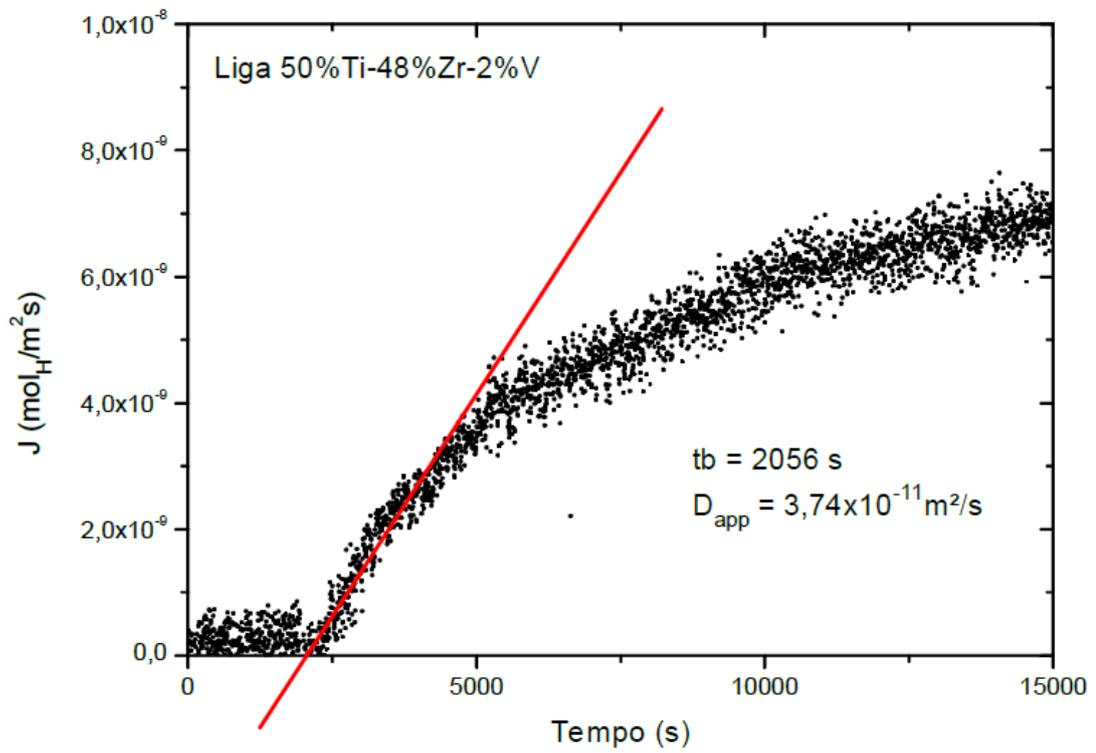
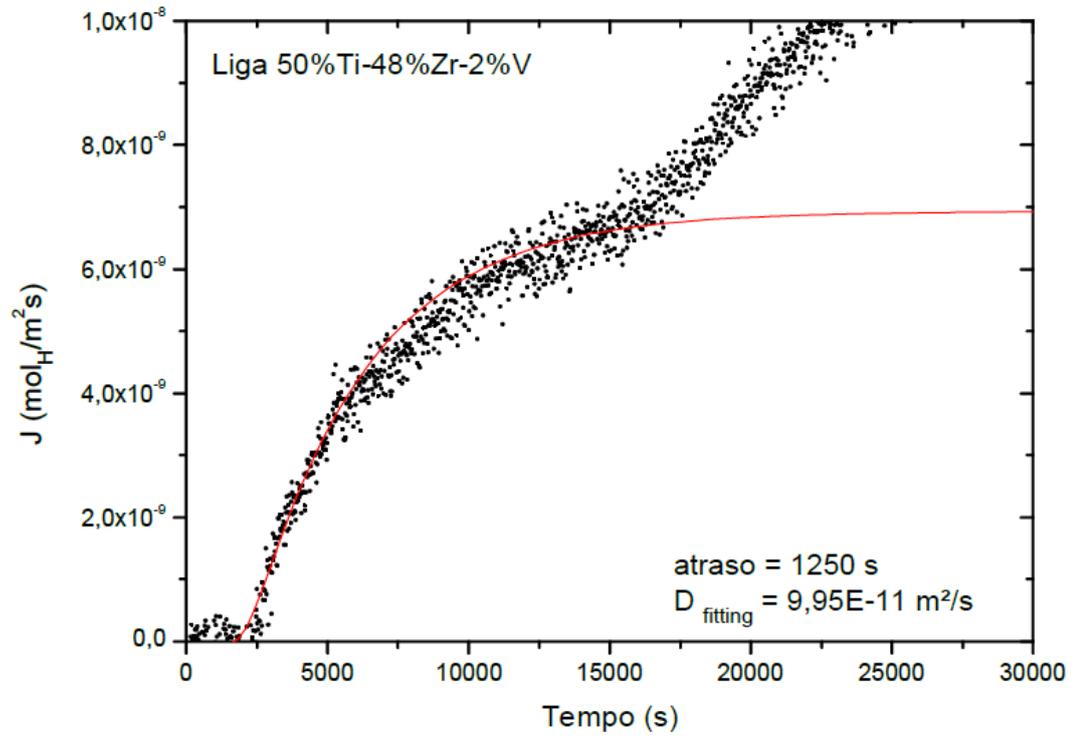


Figura 52 – Curva teórica da difusividade D_{fitting} , considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 50% de Titânio.



As figuras 53, 54 e 55 apresentam as curvas referentes à amostra da liga com 70% de Titânio:

Figura 53 – Curva original da amostra da liga com 70% de Titânio.

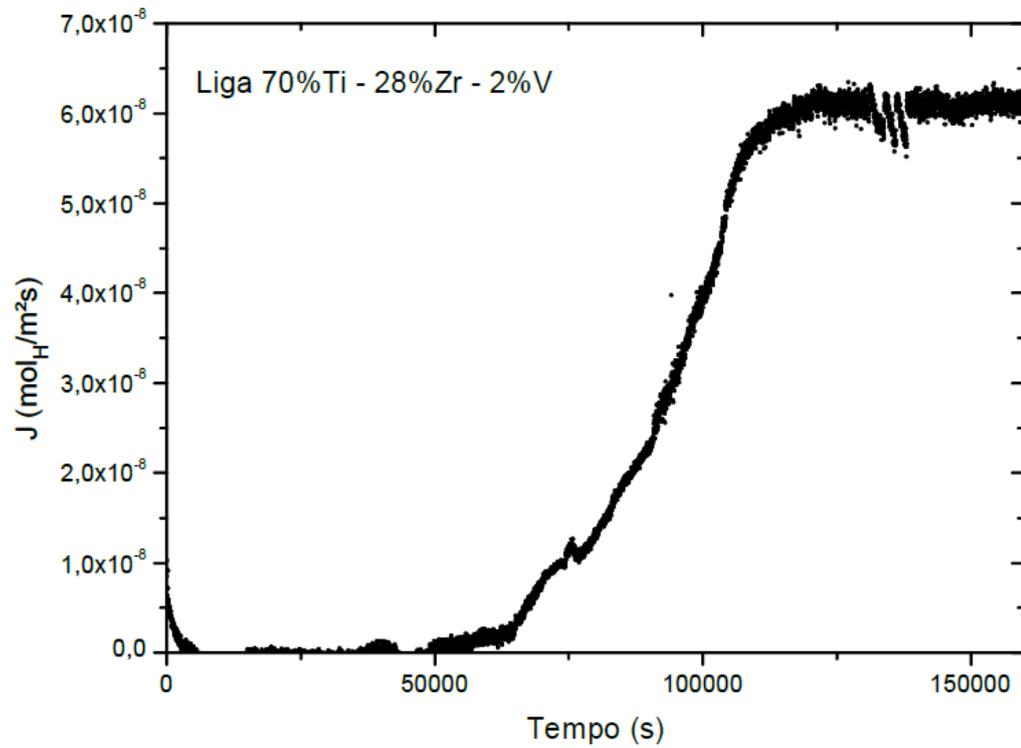


Figura 54 – Curva da difusividade experimental aparente D_{app} da amostra da liga com 70% de Titânio.

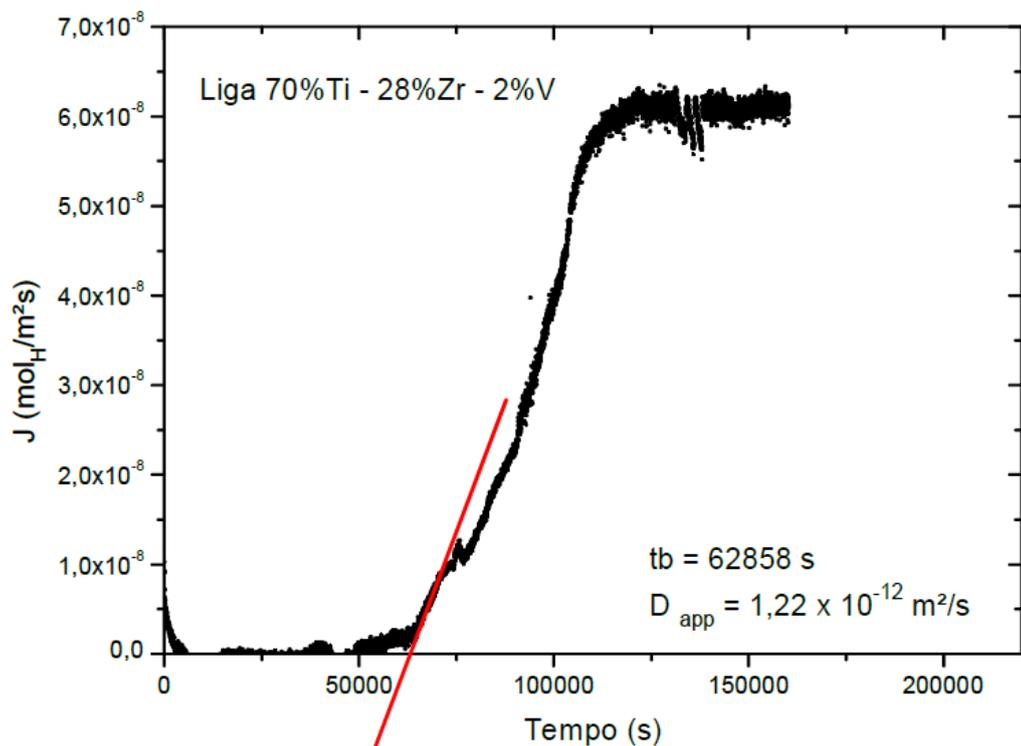
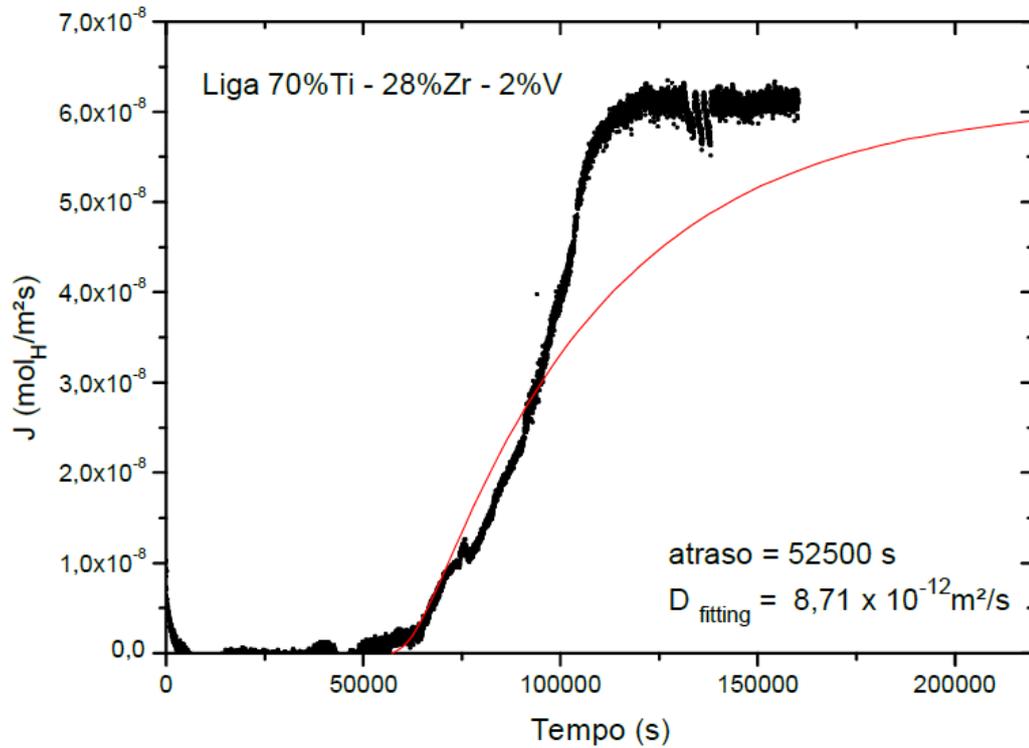


Figura 55 - Curva teórica da difusividade D_{fitting} , considerando o tempo de atraso, da amostra da liga com 70% de Titânio.



A tabela 6 apresenta um compilado dos resultados das curvas, com os tempos t_b e de atraso e os coeficientes de difusão aparente D_{app} e de atraso D_{fitting} :

Tabela 6 – Coeficientes de difusão aparente D_{app} e de atraso D_{fitting} – Lista dos parâmetros das colunas obtidos pelo ensaio da permeação eletroquímica.

Liga	t_b (s)	D_{app} (m ² /s)	atraso (s)	D_{fitting} (m ² /s)
30%Ti – 68%Zr – 2%V	1863	$4,13 \times 10^{-11}$	820	$9,11 \times 10^{-11}$
50%Ti – 48%Zr – 2%V	2056	$3,74 \times 10^{-11}$	1250	$9,95 \times 10^{-11}$
70%Ti – 28%Zr – 2%V	2858	$1,22 \times 10^{-12}$	52500	$8,71 \times 10^{-12}$

Os ajustes teóricos consideram o atraso inicial da curva de permeação. Este atraso pode estar relacionado a reações de superfície, reações eletroquímicas decorrentes da eletrólise, mas também podem estar relacionadas à formação de hidreto no material em função da constante geração e entrada de hidrogênio e o avanço da espessura da camada deste hidreto, a partir da superfície da amostra em direção ao seu centro.

A amostra de 50% de Titânio apresentou uma curva com um duplo sigmoidal. Isso pode significar que houve uma permeação em duas fases diferentes ou uma difusão na matriz seguida de difusão no hidreto.

Na tabela 5 também pode-se observar que a liga com 70% de Titânio apresenta o maior tempo de atraso. Isso pode estar relacionado à quantidade de Zircônio, que possui mais facilidade para formar hidretos que o Titânio, o fato de a amostra com 50% de Titânio possuir um atraso um pouco maior que a de 30% de Titânio (amostra que possui maior quantidade de Zircônio) também corrobora com essa possibilidade.

Com relação aos coeficientes de difusão, a amostra de 70% de Titânio apresenta o menor deles, tanto na difusividade experimental (“app”) aparente quanto na ajustada teórica (“fitting”). A amostra de 30% de Titânio possui o maior coeficiente de difusividade experimental, enquanto a de 50% de Titânio possui o maior valor de coeficiente de difusividade teórica, contudo, os coeficientes desses dois materiais são relativamente próximos em ambos os casos de difusividade calculados, enquanto os valores da amostra de 70% de Titânio são mais distantes.

Ao avaliar as fases encontradas nos difratogramas, observa-se que a liga de 70% de Titânio, com as difusividades em menor valor e mais distante dos valores das ligas de 30% e 50%, apresentava apenas a fase hexagonal α , enquanto os outros materiais apresentavam além dessa fase, a fase cúbica de corpo centrado β .

5. CONCLUSÕES

A combinação da simulação teórica dos diagramas de fases termodinâmicos de ligas, com uma fabricação experimental das mesmas ocorreu de maneira satisfatória. A fusão dos materiais não apresentou nenhum tipo de problema e gerou lingotes de ligas funcionais para utilização em uma pesquisa experimental, com utilidade para diversas áreas, como Petróleo e Gás Offshore, Química e Nuclear.

O processamento mecânico de laminação ocorreu conforme as expectativas, sem gerar danos ao material e fornecendo uma forma geométrica aos lingotes que era necessária para usar o material nos equipamentos e experimentos utilizados no trabalho.

Na Difração de Raios X, a determinação e a quantificação das fases presentes pelo Método de Rietveld, confirmou a presença de fases e estruturas cristalinas compatíveis com amostras do sistema termodinâmico Titânio-Zircônio. Nas amostras que passaram pela permeação por Hidrogênio, a que apresentou a menor mudança na proporção das fases foi a com 70% de Titânio, com uma pequena mudança de concentração.

A microscopia eletrônica de varredura complementou de maneira satisfatória a caracterização por DRX, onde foi possível visualizar a microestrutura e indicações de possíveis fases do material. Todos os três materiais apresentaram microestrutura visualmente diferentes quando permeadas por hidrogênio, onde houve mudanças na morfologia das fases, que apresentaram formatos diferentes em relação às amostras como recebida, indicando um possível início da formação de hidretos.

Por fim, o experimento de Permeação Eletroquímica por Hidrogênio serviu para avaliar o comportamento das três ligas quando submetidas à presença do hidrogênio, foi possível calcular experimentalmente a difusividade dos materiais e compará-las. Por esta técnica, foi possível determinar que a liga de 70% de Titânio apresentou o maior tempo para começar a ser permeada pelo hidrogênio.

Baseando-se no fato de ter ocorrido poucas mudanças nas proporções de fases na presença do hidrogênio (mostrado no DRX) e uma maior resistência ao tempo de início da permeação por hidrogênio, a liga com 70%Ti-28%Zr-2%V pode ser considerada como a que teve o melhor desempenho entre as três ligas em relação ao aprisionamento de hidrogênio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar concentrações diferentes de Titânio, Zircônio e Vanádio.
- Utilizar outros elementos de liga em substituição ao Vanádio
- Realizar outros tipos de ensaios na liga, como o de tração e de dureza, de modo a avaliar outras propriedades do material.
- Realizar análises microestrutural por MET e Difração de Elétrons e análises de EBSD.
- Avaliar a parte interna da microestrutura do material através de um corte transversal.

REFERÊNCIAS

- [1] Donachie, J. M., “Titanium – A Technical Guide” – second edition, Editora ASM international, (2000).
- [2] Gabriel, C. W., “Estudo da Precipitação de Hidretos em Ligas de Zircônio para Aplicações Nucleares” – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, (2011).
- [3] I. I. Chernov, M. S. Staltsov, B. A. Kalin, L. Yu. Guseva, “Some Problems of Hydrogen in Reactor Structural Materials: A Review”. ISSN 2075-1133, Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 8, No. 5, pp. 643–650, (2017).
- [4] Oliveira, L., M., de, “Síntese e Caracterização de Liga Experimental a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares” – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, (2016).
- [5] Silva, K., R., F. “Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares: Estudo das propriedades mecânicas e difusão” - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, (2009).
- [6] Peng Lv, Zhichen Liub, “Effect of High Zirconium Content on Hydrogenation Properties and Anti-Poisoning Ability of Air-Exposed TiFe Alloy” , Journal of Materials Research and Technology. (2019)
- [7] Chapman, T.P., Dye, D., Rugg, D., “Hydrogen in Ti and Zr alloys: industrial perspective, failure modes and mechanistic understanding.” - Phil. Trans. R. Soc. A 375: 20160418. (2017)
- [8] Chen, X.Y., Chen, R.R., Ding, X., Fang, H.Z., Li, X.Z., Ding, H.S., Su, Y.Q., Guo, J.J., Fu, H.Z., “Effect of phase formation on hydrogen storage properties in Ti-V-Mn alloys by zirconium substitution,” Energy (2018)
- [9] Guangxia Deng, Xushan Zhao, Shumao Wang, Xiaopeng Liu, Zhinian Li, Lijun Jiang, “Characterization of Ti-based hydrogen absorbing Alloys”. International Journal of Hydrogen Energy 38, I3050-I3054, (2013).
- [10] Banerjee, S., Mukhopadhyay, P., “Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys”, 1ª edição, editora Elsevier, (2007).
- [11] Donachie, M. J., Metals Handbook, 9ª Edição., v.3, ASM International, Ohio, (1985).
- [12] Brooks, C. R., Heat treatment, Structure and properties of Nonferrous alloys, ASM, (1982).

- [13] Pinto, G., R., R., “Caracterização de Ligas a Base de Titânio com Adição de Nb, Zr e Pd, Para Finalidades Biomédicas” - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, (2005).
- [14] Cordeiro, J. M., Faverani, L. P., Grandini, C. R., Rangel, E. C., da Cruz, N. C., Nociti Junior, F. H., Assunção, W. G. “Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application.” *Materials Science and Engineering: C*, 92, 849–861. (2018).
- [15] Long, M., Rack, H. J., “Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective”, *Biomaterials*, v.19, pp. 1621-1639, (1998).
- [16] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Silva, M.B.F.D., *Balanço Mineral - Zircônio*, pp. 19, (2001).
- [17] ASTM, I., *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, *Metals HandBook*, (1990).
- [18] Massalski T., B., “Binary Alloy Phase Diagrams – Volume 2”, Segunda edição, editora ASM, (1990).
- [19] Cen, M., Liu, Y., Chen, X., Zhang, H., & Li, Y. “Inclusions in melting process of titanium and titanium alloys.” *China Foundry*, 16(4), 223–231. (2019)
- [20] Zhang, L.-C., & Attar, H. “Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review.” *Advanced Engineering Materials*, 18(4), 463–475. (2015)
- [21] Sing, S. L., Yeong, W. Y., & Wiria, F. E. “Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties.” *Journal of Alloys and Compounds*, 660, 461–470. (2016)
- [22] Liu, Y. J., Li, S. J., Zhang, L. C., Hao, Y. L., & Sercombe, T. B. “Early plastic deformation behaviour and energy absorption in porous β -type biomedical titanium produced by selective laser melting.” *Scripta Materialia*, 153, 99–103. (2018)
- [23] Gupta, R.K., Anil Kumar, V., Ramesh Babu, R. and Gourav Rao, A., “Development of ductile $\gamma+\alpha_2$ Titanium aluminide through ingot metallurgy route, thermomechanical processing and characterization,” *Materials Science & Engineering A*. (2017)
- [24] S. Fashu, M. Lototsky, M.W. Davids, L. Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov, “A review on crucibles for induction melting of titanium alloys”, *Materials & Design* (2019).
- [25] Dutton, R., *Metall. Soc. CIM*, (1976)
- [26] Laptev, R.S., Kudiiarov, V.N., Bordulev, Y.S., Mikhaylov, A.A, Lider, A.M., *Progress in Natural Science: Materials International* (2017), Volume 27, Issue 1, Pages 105-111, (2017).

- [27] Pan, Z.L., Ritchie, I.G., Puls, M.P. *J. Nucl. Mater.*, (1996).
- [28] Li C.C., Huang J.L., Lin R.J., Lii D.F., “Preparation and Characterization of Non-Evaporable Porous Ti-Zr-V Getter Films”. *Surf Coat Tech*; 201:3977 e81, (2006).
- [29] Jain, P., Gosselin, C., & Huot, J. “Effect of Zr, Ni and Zr 7 Ni 10 alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(47), 16921–16927. (2015).
- [30] Zhang, Y., Li, J., Zhang, T., Wu, T., Kou, H., & Xue, X. “Hydrogenation thermokinetics and activation behavior of non-stoichiometric Zr-based Laves alloys with enhanced hydrogen storage capacity.” *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 300–308. (2017).
- [31] Yanzhang Liu, Shaoyu Qiu , Peng Kang, Xinquan Huang, Xiaotao Zu, “Effects of Hydrogen on the Mechanical Properties of Ti–Al–Zr Alloy”. *Journal of Alloys and Compounds* 384, 145–151, (2004).
- [32] Olsson, P. A. T., Mrovec, M., & Kroon, M. “First principles characterisation of brittle transgranular fracture of titanium hydrides.” *Acta Materialia*, 118, 362–373. (2016).
- [33] Li, J., Wang, Z., Cheng, Y., Xin, Y., Wu, H., Guo, X., & Chen, G. “Effect of hydride precipitation on the fatigue cracking behavior in a zirconium alloy cladding tube.” *International Journal of Fatigue*, 105230. (2019).
- [34] Kondrashov, E., Rusakov, K. & Leder, M. VAR, “ingot solidification model and its verification.” *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 229, 485–494 (2020).
- [35] Porter, D. A.; Easterling, K. E.; Sherif, M. Y. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3rd Ed. CRC Press, (2009).
- [36] Lukas, H. L.; Fries, S. G.; Sundman, B. *Computational Thermodynamics - The Calphad Method*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, (2007).
- [37] Kattner, U. R. *The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria*. *JOM*, v. 49, n. 12, p. 14-19, (1997).
- [38] Cui, J., Guo, C., Zou, L., Changrong Li, & Du, Z. “Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ti–V–Zr system.” *Calphad*, 55, 189–198 (2016).
- [39] Sridar, S., Kumar, R., & Hari Kumar, K. C. “Thermodynamic modelling of Ti-Zr-N system.” *Calphad*, 56, 102–107. (2017).
- [40] Deng Z.-X., Zhao D.-P., Huang Y.-Y., Chen L.-L., Zou H., Jiang Y., Chang K. “Ab initio and CALPHAD-type thermodynamic investigation of the Ti-Al-Zr system” *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 2019 Volume 55, Issue 3, Pages: 427-437. (2019).

- [41] Tan, J., Xu, G., Tao, X., Chen, F., Cui, Y., & Zhou, L. "CALPHAD assessment of bio-oriented Ti–Zr–Sn system and experimental validation in Ti/Zr-rich alloys." *Calphad*, 67, 101686. (2019).
- [42] Lin, J., & Heuser, B. J. "Modeling hydrogen solvus in zirconium solution by the mesoscale phase-field modeling code Hyrax." *Computational Materials Science*, 156, 224–231 (2019).
- [43] Gierlotka, W., & Lee, C. "Thermodynamic description of hydrogen storage materials Cr–Ti–Zr and Fe–Ti–Zr." *Journal of Materials Research*, 32(07), 1386–1396 (2017).
- [44] Edalati, P., Floriano, R., Mohammadi, A., Li, Y., Zepon, G., Li, H.-W., & Edalati, K. "Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi." *Scripta Materialia*, 178, 387–390 (2020).
- [45] ASM Handbook: Metallography and Microstructures, v.9, Ed. ASM, EUA, (1994).
- [46] Kumar, S., Jain, A., Ichikawa, T., Kojima, Y., & Dey, G. K. "Development of vanadium based hydrogen storage material: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 791–800 (2017).
- [47] Balcerzak, M. "Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed Ti–V alloys." *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23698–23707 (2017).
- [48] Chen, X. Y., Chen, R. R., Ding, X., Fang, H. Z., Guo, J. J., Ding, H. S., Fu, H. Z. "Crystal structure and hydrogen storage properties of Ti–V–Mn alloys." *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(12), 6210–6218 (2018).
- [49] Novelli, M., Edalati, K., Itano, S., Li, H.-W., Akiba, E., Horita, Z., & Grosdidier, T. "Microstructural details of hydrogen diffusion and storage in Ti–V–Cr alloys activated through surface and bulk severe plastic deformation." *International Journal of Hydrogen Energy* (2019).
- [50] Dixit, V., & Huot, J. "Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti–V–Cr alloy with Zr addition." *Journal of Alloys and Compounds*. (2019).
- [51] Skryabina, N. E., Fruchart, D., Medvedeva, N. A., de Rango, P., & Mironova, A. A. "Correlation between the Hydrogen Absorption Properties and the Vanadium Concentration of Ti–V–Cr Based Alloys." *Solid State Phenomena*, 257, 165–172. (2016).
- [52] Yang, X. W., Zhang, T. B., Hu, R., Li, J. S., Xue, X. Y., & Fu, H. Z. "Microstructure and hydrogenation thermokinetics of ZrTi_{0.2}V_{1.8} alloy." *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 11981–11985. (2010).

- [53] Zhang, Y. L., Li, J. S., Zhang, T. B., Hu, R., & Xue, X. Y. “Microstructure and hydrogen storage properties of non-stoichiometric Zr–Ti–V Laves phase alloys.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14675–14684 (2013).
- [54] Molter, D. L. “Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial” - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, (2017).
- [55] Boes, N.; Züchner, H. Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals., *Journal of the Less-Common Metals*. 49 223–240 (1976).

ANEXO A – Diagrama de fases do Nióbio como elemento de liga.

Figura 56 - Diagrama de Fases do Nióbio da liga com 30% de Titânio.

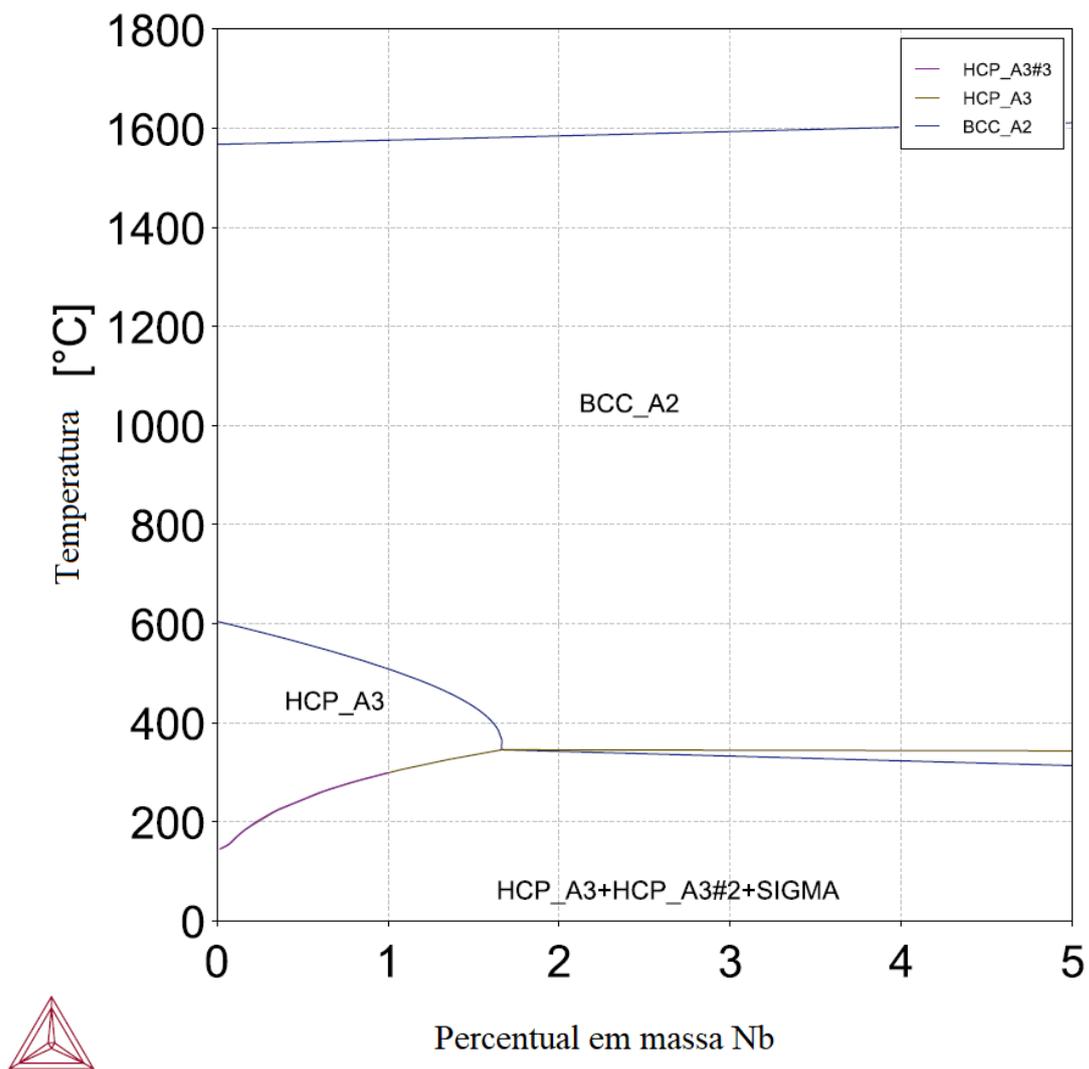


Figura 57 - Diagrama de Fases do Níóbio da liga com 50% de Titânio.

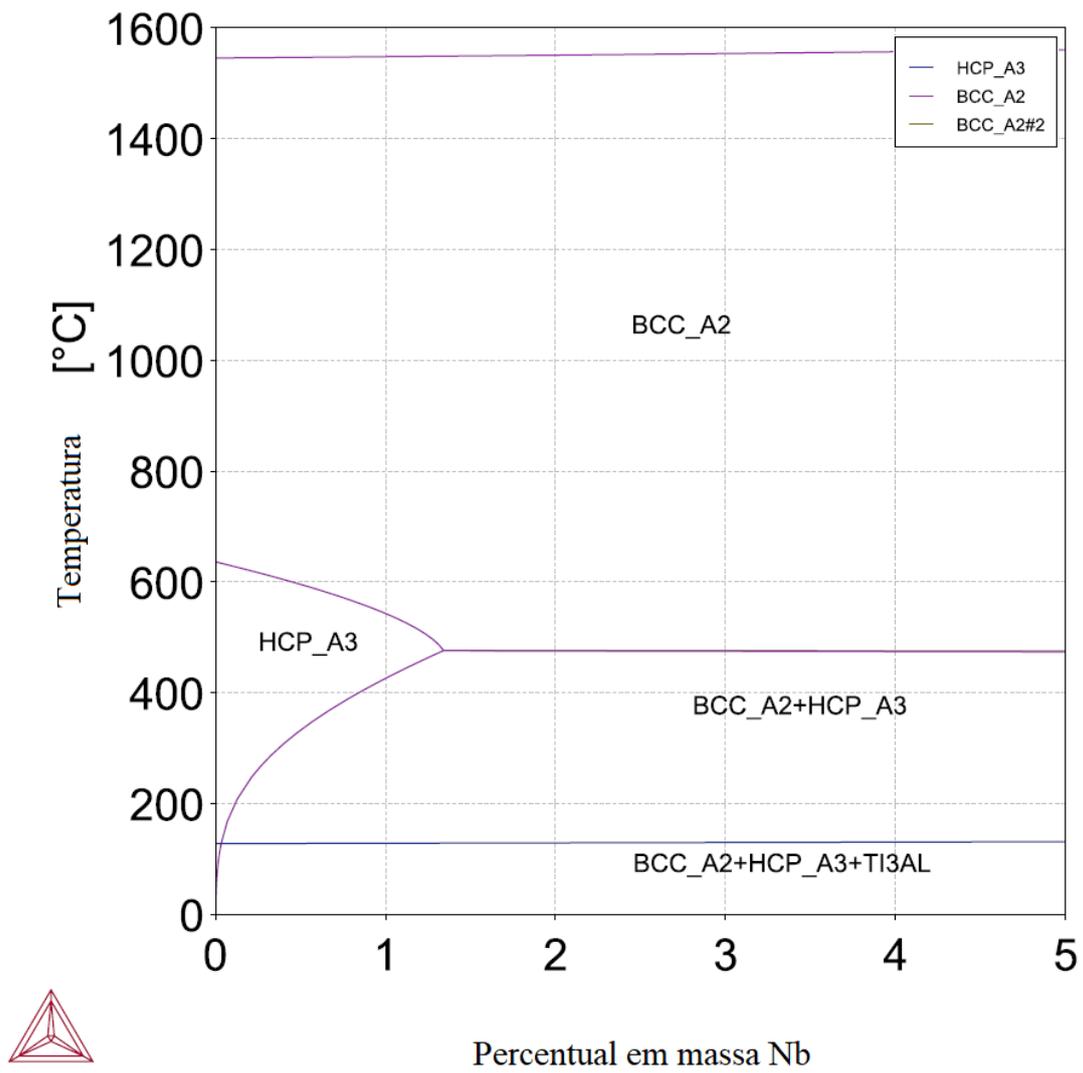
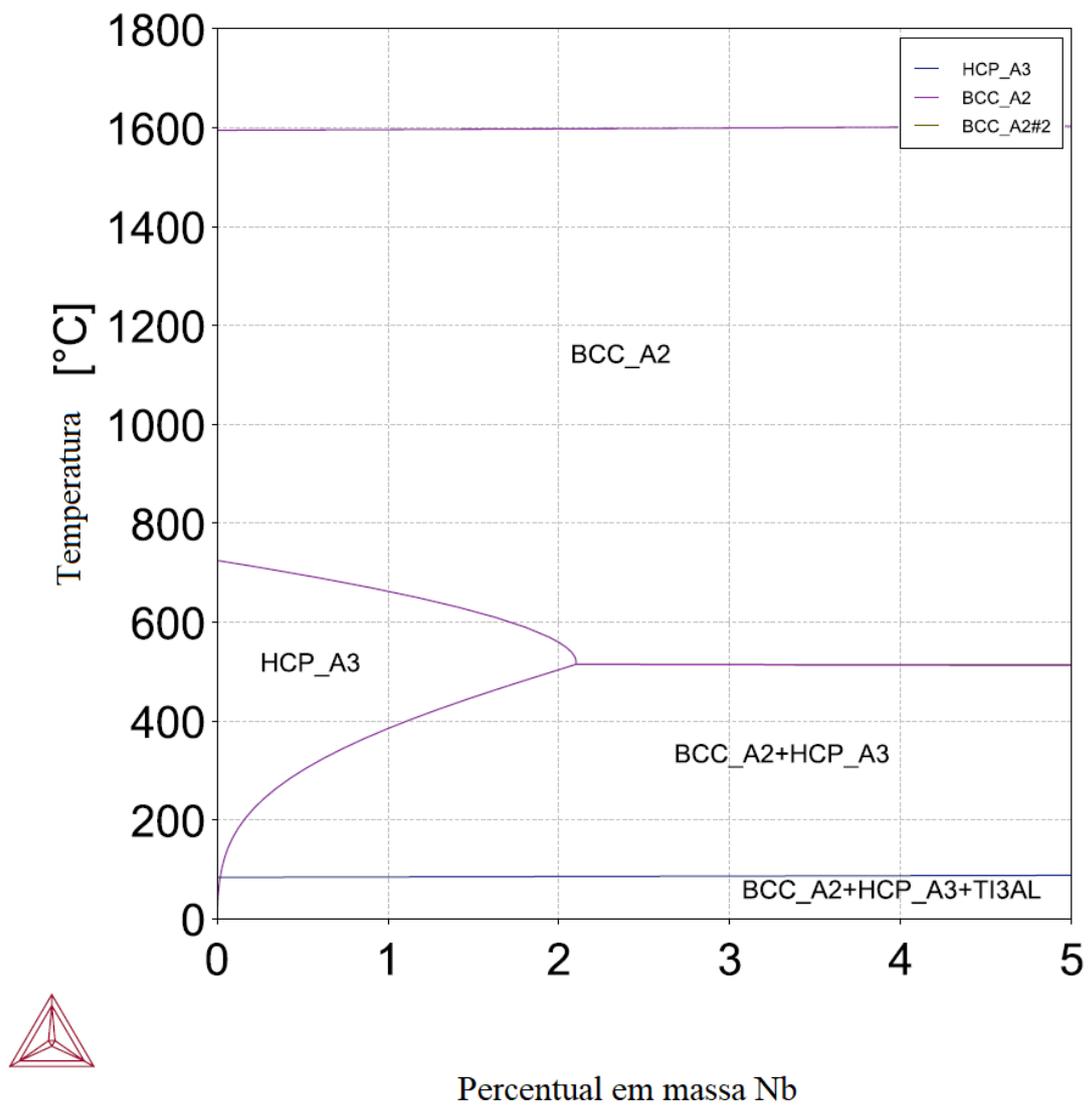


Figura 58 - Diagrama de Fases do Níóbio da liga com 70% de Titânio.



ANEXO B – Fichas CIF das estruturas cristalinas apresentadas nos difratogramas.

TiZr BCC:

#(C) 2019 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.

```
data_106188-ICSD
_database_code_ICSD 106188
_audit_creation_date 2004-10-01
_audit_update_record 2018-08-01
_chemical_name_systematic 'Titanium zirconium (1/1) - HT'
_chemical_formula_structural '(Ti Zr)'
_chemical_formula_sum 'Ti1 Zr1'
_chemical_name_structure_type bcc-W
_exptl_crystal_density_diffn 5.68
_publ_section_title 'Allotropic transformation in titanium-zirconium alloys'
loop_
_citation_id
_citation_journal_full
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Journal of the Institute of Metals' 1952 80 525 527 JIMEAP
loop_
```

_publ_author_name

'Duwez, Pol'

_cell_length_a 3.44

_cell_length_b 3.44

_cell_length_c 3.44

_cell_angle_alpha 90.

_cell_angle_beta 90.

_cell_angle_gamma 90.

_cell_volume 40.71

_cell_formula_units_Z 1

_symmetry_space_group_name_H-M 'I m -3 m'

_symmetry_Int_Tables_number 229

loop_

_symmetry_equiv_pos_site_id

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

1 'z, y, -x'

2 'y, x, -z'

3 'x, z, -y'

4 'z, x, -y'

5 'y, z, -x'

6 'x, y, -z'

7 'z, -y, x'

8 'y, -x, z'

9 'x, -z, y'

10 'z, -x, y'

11 'y, -z, x'

12 'x, -y, z'

- 13 '-z, y, x'
- 14 '-y, x, z'
- 15 '-x, z, y'
- 16 '-z, x, y'
- 17 '-y, z, x'
- 18 '-x, y, z'
- 19 '-z, -y, -x'
- 20 '-y, -x, -z'
- 21 '-x, -z, -y'
- 22 '-z, -x, -y'
- 23 '-y, -z, -x'
- 24 '-x, -y, -z'
- 25 '-z, -y, x'
- 26 '-y, -x, z'
- 27 '-x, -z, y'
- 28 '-z, -x, y'
- 29 '-y, -z, x'
- 30 '-x, -y, z'
- 31 '-z, y, -x'
- 32 '-y, x, -z'
- 33 '-x, z, -y'
- 34 '-z, x, -y'
- 35 '-y, z, -x'
- 36 '-x, y, -z'
- 37 'z, -y, -x'
- 38 'y, -x, -z'
- 39 'x, -z, -y'

- 40 'z, -x, -y'
- 41 'y, -z, -x'
- 42 'x, -y, -z'
- 43 'z, y, x'
- 44 'y, x, z'
- 45 'x, z, y'
- 46 'z, x, y'
- 47 'y, z, x'
- 48 'x, y, z'
- 49 'z+1/2, y+1/2, -x+1/2'
- 50 'y+1/2, x+1/2, -z+1/2'
- 51 'x+1/2, z+1/2, -y+1/2'
- 52 'z+1/2, x+1/2, -y+1/2'
- 53 'y+1/2, z+1/2, -x+1/2'
- 54 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
- 55 'z+1/2, -y+1/2, x+1/2'
- 56 'y+1/2, -x+1/2, z+1/2'
- 57 'x+1/2, -z+1/2, y+1/2'
- 58 'z+1/2, -x+1/2, y+1/2'
- 59 'y+1/2, -z+1/2, x+1/2'
- 60 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
- 61 '-z+1/2, y+1/2, x+1/2'
- 62 '-y+1/2, x+1/2, z+1/2'
- 63 '-x+1/2, z+1/2, y+1/2'
- 64 '-z+1/2, x+1/2, y+1/2'
- 65 '-y+1/2, z+1/2, x+1/2'
- 66 '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

67 '-z+1/2, -y+1/2, -x+1/2'

68 '-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'

69 '-x+1/2, -z+1/2, -y+1/2'

70 '-z+1/2, -x+1/2, -y+1/2'

71 '-y+1/2, -z+1/2, -x+1/2'

72 '-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'

73 '-z+1/2, -y+1/2, x+1/2'

74 '-y+1/2, -x+1/2, z+1/2'

75 '-x+1/2, -z+1/2, y+1/2'

76 '-z+1/2, -x+1/2, y+1/2'

77 '-y+1/2, -z+1/2, x+1/2'

78 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

79 '-z+1/2, y+1/2, -x+1/2'

80 '-y+1/2, x+1/2, -z+1/2'

81 '-x+1/2, z+1/2, -y+1/2'

82 '-z+1/2, x+1/2, -y+1/2'

83 '-y+1/2, z+1/2, -x+1/2'

84 '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'

85 'z+1/2, -y+1/2, -x+1/2'

86 'y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'

87 'x+1/2, -z+1/2, -y+1/2'

88 'z+1/2, -x+1/2, -y+1/2'

89 'y+1/2, -z+1/2, -x+1/2'

90 'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'

91 'z+1/2, y+1/2, x+1/2'

92 'y+1/2, x+1/2, z+1/2'

93 'x+1/2, z+1/2, y+1/2'

```
94 'z+1/2, x+1/2, y+1/2'
95 'y+1/2, z+1/2, x+1/2'
96 'x+1/2, y+1/2, z+1/2'

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_oxidation_number
Ti0+ 0
Zr0+ 0

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_Wyckoff_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_attached_hydrogens
Ti1 Ti0+ 2 a 0 0 0 . 0.5 0
Zr1 Zr0+ 2 a 0 0 0 . 0.5 0

#End of TTdata_106188-ICSD
```

ZrTiO₄:

#(C) 2019 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.

data_69619-ICSD

_database_code_ICSD 69619

_audit_creation_date 1992-08-20

_audit_update_record 2007-08-01

_chemical_name_systematic 'Zirconium titanium oxide'

_chemical_formula_structural '(Zr Ti) O4'

_chemical_formula_sum 'O4 Ti1 Zr1'

_chemical_name_structure_type PbO₂(alpha)-Fe₂N₉₄

_chemical_name_mineral Srilankite

_exptl_crystal_density_diffn 5.12

_publ_section_title

;

ZrSn_{0.5}Ti_{0.5}O₄ als Wirtsstruktur fuer keramische Farbkoerper.

Strukturuntersuchungen an ZrTiO_{4/4} und ZrSn_{0.5}Ti_{0.5}O₄

;

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1950) (DE)' 1990
582 93 102 ZAACAB
loop_
_publ_author_name
'Siggel, A.'
'Jansen, M.'
_cell_length_a 4.7855(13)
_cell_length_b 5.4755(12)
_cell_length_c 5.0277(14)
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 131.74
_cell_formula_units_Z 2
_symmetry_space_group_name_H-M 'P b c n'
_symmetry_Int_Tables_number 60
_refine_ls_R_factor_all 0.0274
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, -y, z+1/2'
2 '-x+1/2, y+1/2, z'
3 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
4 '-x, -y, -z'
5 '-x, y, -z+1/2'

6 'x+1/2, -y+1/2, -z'

7 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

8 'x, y, z'

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Zr4+ 4

Ti4+ 4

O2- -2

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_B_iso_or_equiv

_atom_site_occupancy

_atom_site_attached_hydrogens

Zr1 Zr4+ 4 c 0 0.2025(1) 0.25 . 0.5 0

Ti1 Ti4+ 4 c 0 0.2025(1) 0.25 . 0.5 0

O1 O2- 8 d 0.2689(6) 0.4024(5) 0.4337(6) . 1. 0

loop_

_atom_site_aniso_label

_atom_site_aniso_type_symbol

_atom_site_aniso_U_11

_atom_site_aniso_U_22

_atom_site_aniso_U_33

_atom_site_aniso_U_12

_atom_site_aniso_U_13

_atom_site_aniso_U_23

Zr1 Zr4+ 0.0285(4) 0.0314(4) 0.0339(4) 0 -0.0130(3) 0

Ti1 Ti4+ 0.0285(4) 0.0314(4) 0.0339(4) 0 -0.0130(3) 0

O1 O2- 0.0307(15) 0.0268(14) 0.0563(19) -0.0020(18) 0.0058(15) 0.0154(13)

#End of TTdata_69619-ICSD

Ti03Zr07 (a ficha foi utilizada para outras estequiometrias, possui fase hexagonal):

#(C) 2019 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.

data_106190-ICSD

_database_code_ICSD 106190

_audit_creation_date 2004-10-01

_audit_update_record 2018-08-01

_chemical_name_systematic 'Titanium zirconium (0.3/0.7)'

_chemical_formula_structural 'Ti0.3 Zr0.7'

_chemical_formula_sum 'Ti0.3 Zr0.7'

_chemical_name_structure_type hcp-Mg

_exptl_crystal_density_diffn 6.01

_publ_section_title 'Allotropic transformation in titanium-zirconium alloys'

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last

_citation_journal_id_ASTM

primary 'Journal of the Institute of Metals' 1952 80 525 527 JIMEAP

loop_

_publ_author_name

'Duwez, Pol'

_cell_length_a 3.15

_cell_length_b 3.15
_cell_length_c 5.03
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 120.
_cell_volume 43.22
_cell_formula_units_Z 2
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 63/m m c'
_symmetry_Int_Tables_number 194
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, x-y, -z+1/2'
2 '-x+y, y, -z+1/2'
3 '-y, -x, -z+1/2'
4 '-x+y, -x, -z+1/2'
5 '-y, x-y, -z+1/2'
6 'x, y, -z+1/2'
7 '-x, -x+y, z+1/2'
8 'x-y, -y, z+1/2'
9 'y, x, z+1/2'
10 'x-y, x, z+1/2'
11 'y, -x+y, z+1/2'
12 '-x, -y, z+1/2'
13 '-x, -x+y, -z'
14 'x-y, -y, -z'
15 'y, x, -z'

16 'x-y, x, -z'

17 'y, -x+y, -z'

18 '-x, -y, -z'

19 'x, x-y, z'

20 '-x+y, y, z'

21 '-y, -x, z'

22 '-x+y, -x, z'

23 '-y, x-y, z'

24 'x, y, z'

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Ti0+ 0

Zr0+ 0

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_B_iso_or_equiv

_atom_site_occupancy

_atom_site_attached_hydrogens

Ti1 Ti0+ 2 c 0.3333 0.6667 0.25 . 0.3 0

Zr1 Zr0+ 2 c 0.3333 0.6667 0.25 . 0.7 0