Encontro Nacional do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP - 2026

Modelagem mecanoquímica de transformações de fase em sistemas metal–hidrogênio

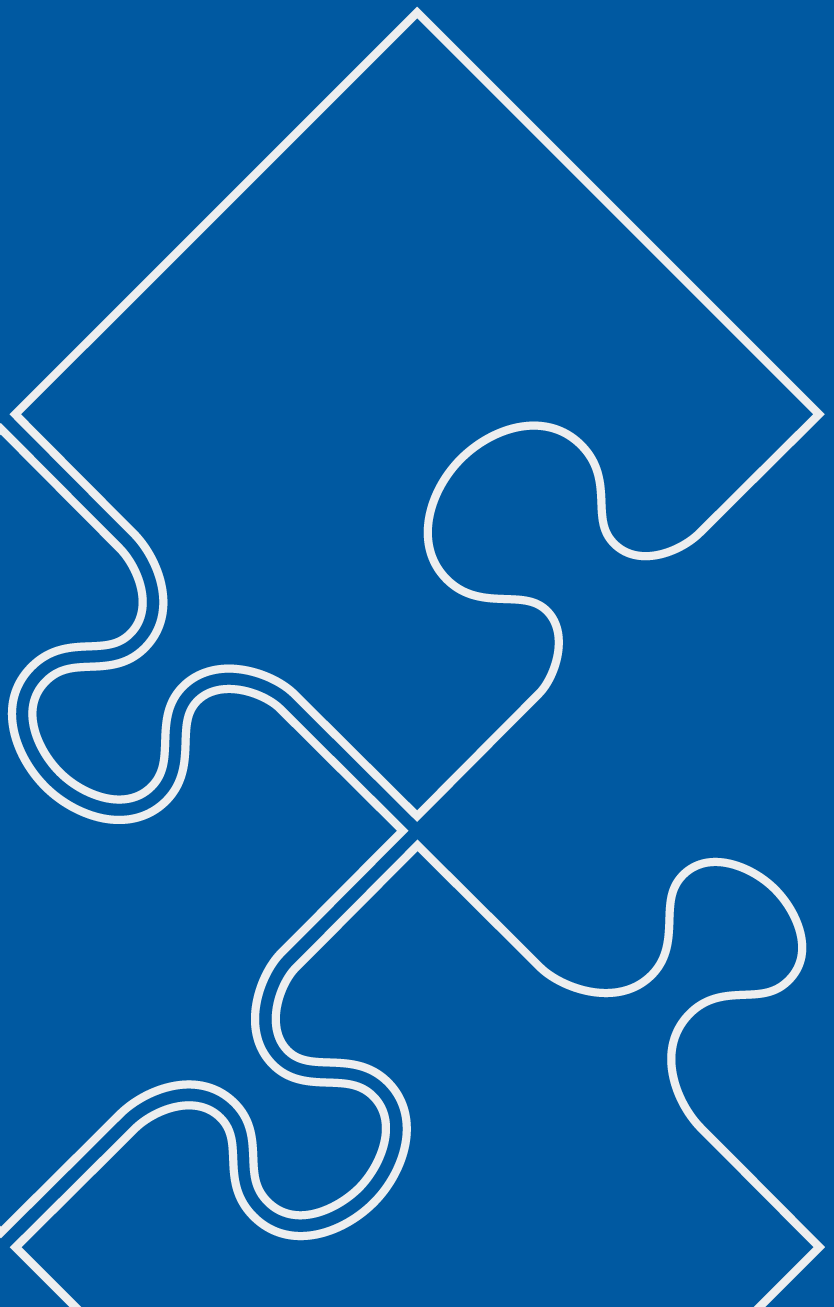
Natanaele Soares Medeiros; Fernando Pereira Duda; Alfredo Edmundo Huespe

PRH 08/UFRJ

Tipo de bolsa: Doutorado

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Gestão:



#1

MOTIVAÇÃO

Motivação: por que estudar esse problema?

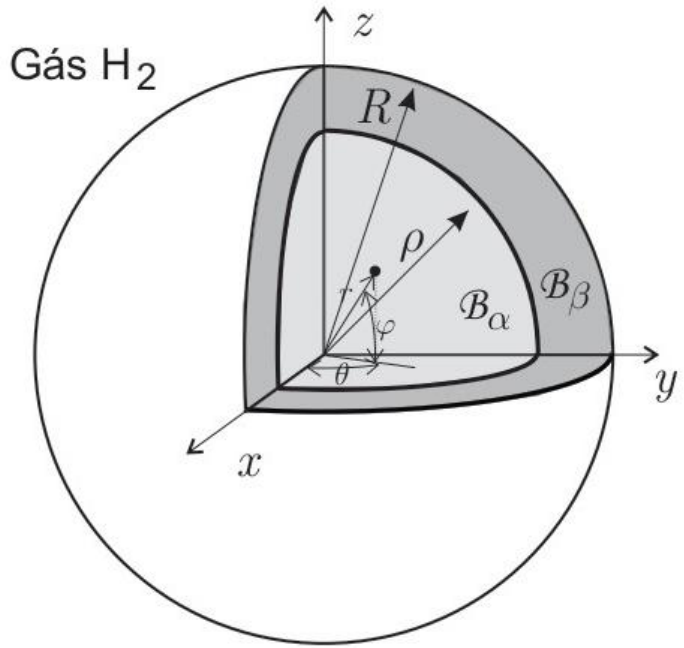
- Na absorção, a fase rica em hidrogênio β cresce à custa da fase pobre α; na dessorção, o processo se inverte.
- O avanço da interface participa da determinação do tempo de resposta, da histerese e da reversibilidade.
- Essas questões aparecem no armazenamento sólido e em sensores usados na detecção segura de hidrogênio.



Questão científica

Como química, transporte e mecânica atuam conjuntamente durante a transformação?

Por que a mecânica não pode ser separada da química?



- As fases possuem deformações livres de tensões diferentes;
- A coerência impede que ambas atinjam simultaneamente seus estados livres de tensão;
- A acomodação elástica gera tensões que realimentam:
  - o potencial químico na interface;
  - a mobilidade, quando esta depende da tensão;
  - a velocidade da transformação

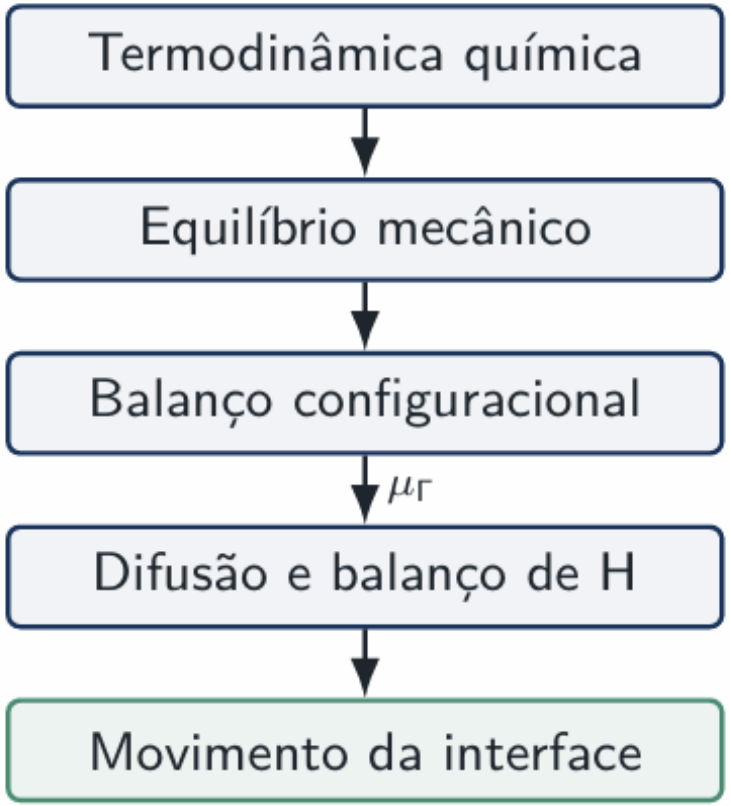
Ideia-chave:
A transformação produz tensão, e a tensão modifica a transformação

Formulação termodinamicamente consistente

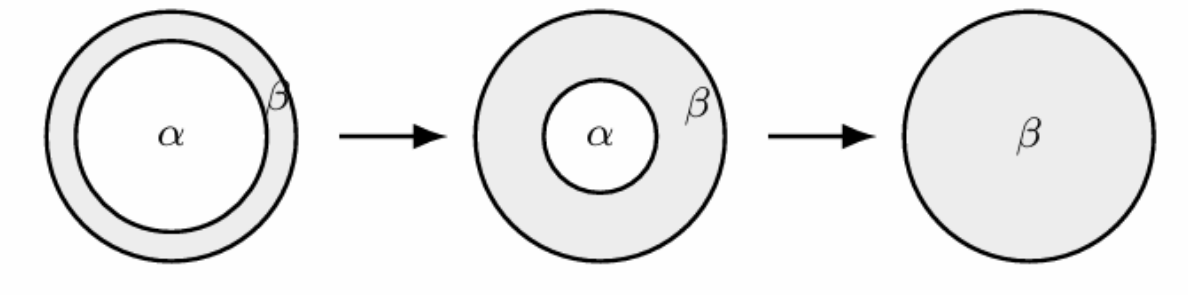
- **Referência química:** a tangente comum à energia não convexa fornece c_α, c_β e μ_*.
- **Problema acoplado:** equilíbrio mecânico, difusão, balanço de hidrogênio e movimento da interface.
- **Balanço configuracional:** fornece o potencial químico interfacial a partir dos campos mecânicos.

Extensão na superfície

Incorporação com taxa finita obtida pela linearização da cinética de Marcelin–de Donder.



Partícula esférica: cinética em forma analítica



Para $y = \rho/R$, a solução mecânica fornece uma correção interfacial da forma

$$\mu_\Gamma(y) = \mu_* + \mu_{el}(2y^3 - 1) + \mu_{tr}$$

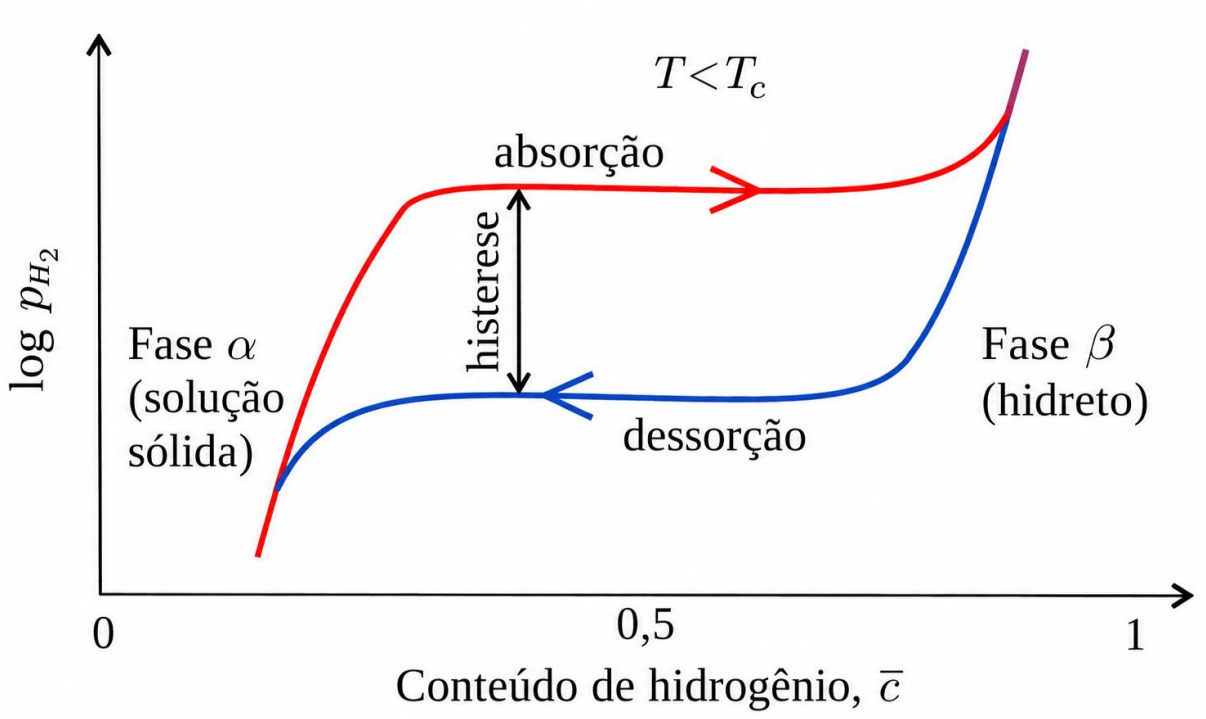
onde μ_{tr} representa a contribuição da tração aplicada.

Tempo de transformação:

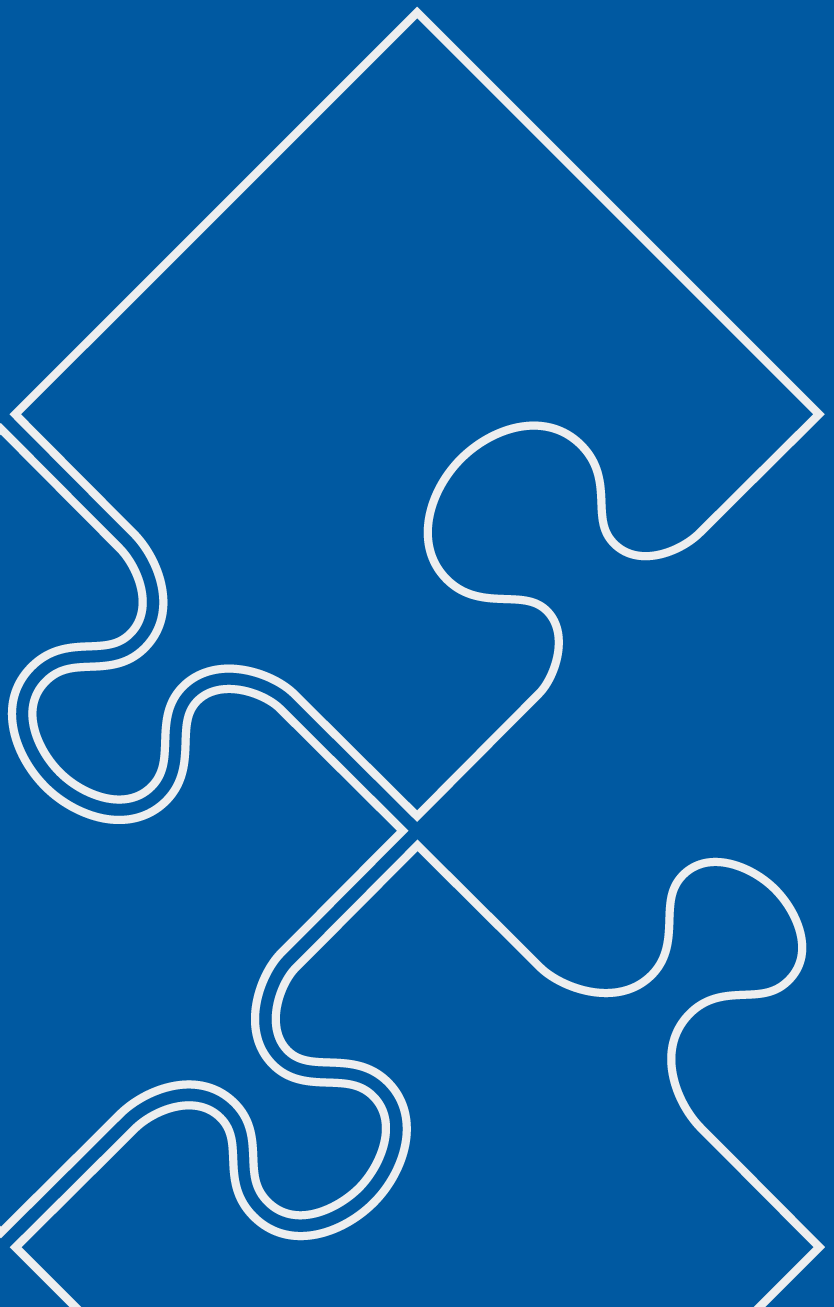
$$t_{tr} = t_{dif} + t_{\sup}$$

- A acomodação elástica altera a força motriz durante o avanço da interface.
- A mobilidade dependente da tensão modifica adicionalmente o fluxo no interior da casca
- Menor condutância superficial aumenta o tempo de transformação
- Para condutância finita e positiva, o limiar de velocidade nula não se altera.

PCI teórica: histerese e controle mecânico



- p_*: coexistência química livre de tensões.
- A separação entre p_{abs} e p_{des} mede a contribuição elástica coerente à histerese.
- A tração desloca conjuntamente os dois níveis no modelo considerado.
- Assim, a mecânica pode alterar a faixa de pressão da transformação e também sua velocidade



#2

OBJETIVOS

Objetivos

1 Revisitar a teoria

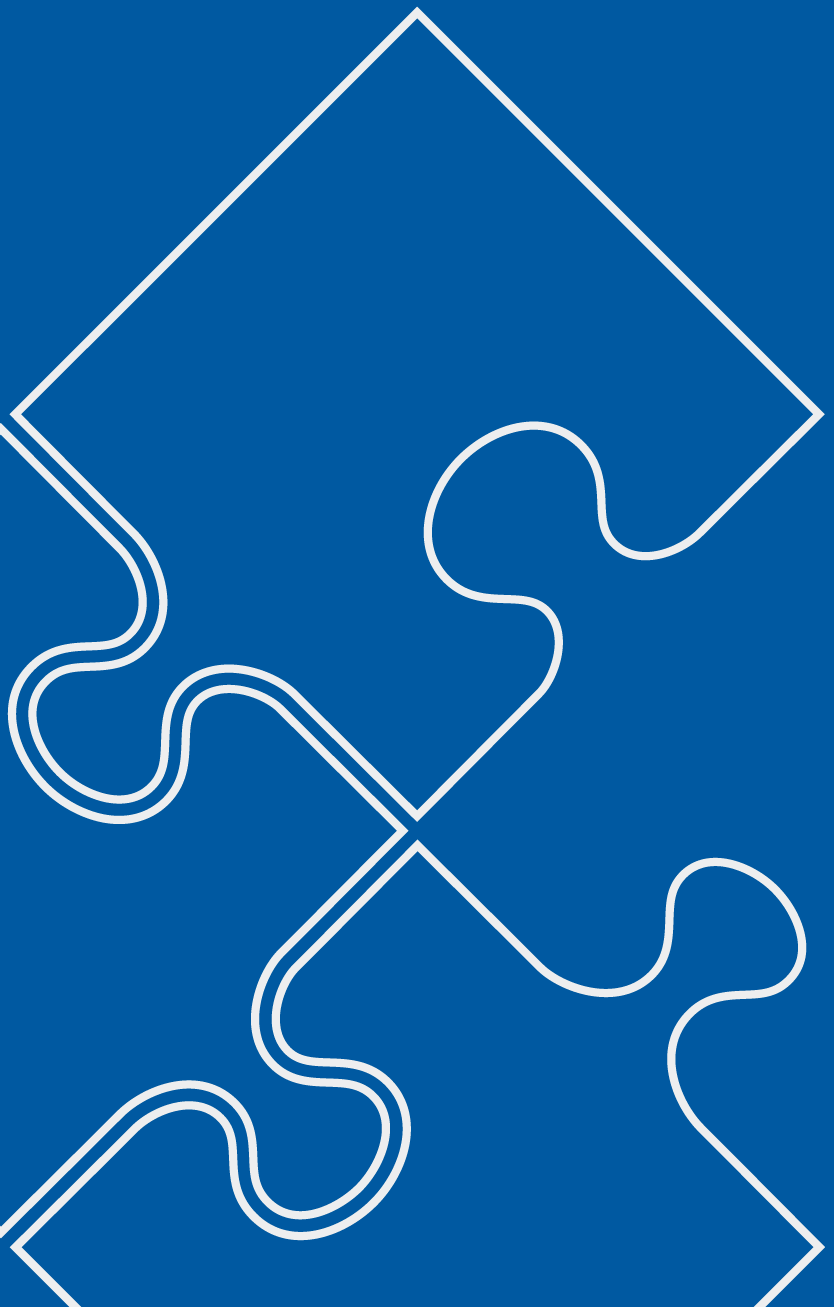
Explicitar a origem termodinâmica das concentrações de coexistência α/β e do potencial químico de referência.

2 Estender a cinética

Incluir uma condição de incorporação de H na superfície com taxa finita, obtida a partir de uma cinética de Marcelin–de Donder.

3 Aplicar e analisar

Resolver o problema esférico núcleo–casca e examinar cinética, limiares, histerese, tensões e efeito de tração externa.



#2

APLICAÇÃO NO SETOR DE PETRÓLEO E ENERGIA

Conexão com o setor

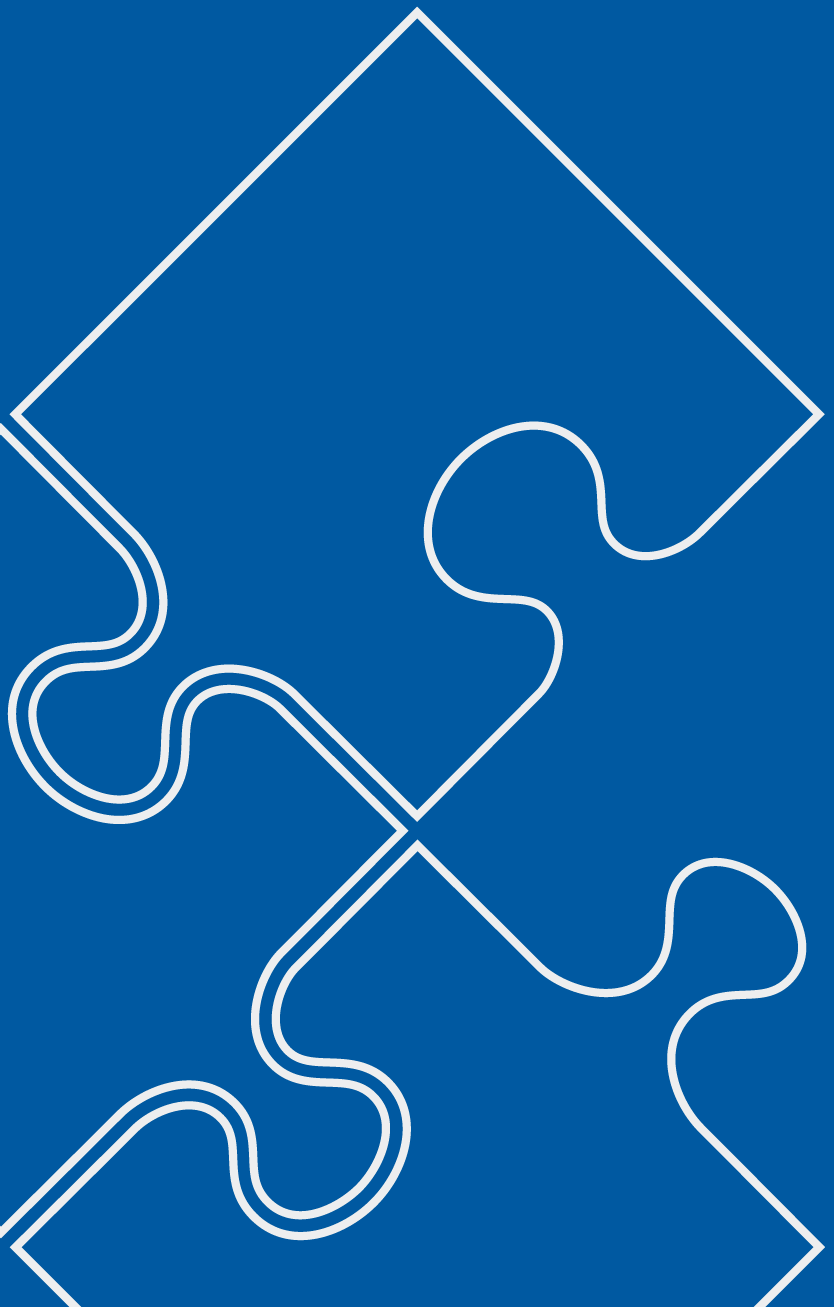
- Armazenamento reversível em hidretos metálicos
- Sensores para detecção de vazamentos e monitoramento
- Segurança e operação em instalações que produzem, armazenam ou utilizam H_2

Porque a formulação é útil?

- Distingue transporte interno, incorporação superficial e acomodação elástica
- Organiza a interpretação da cinética, da histerese e do tempo de resposta
- Serve como referência para experimentos e modelos mais complexos.

Ganho potencial

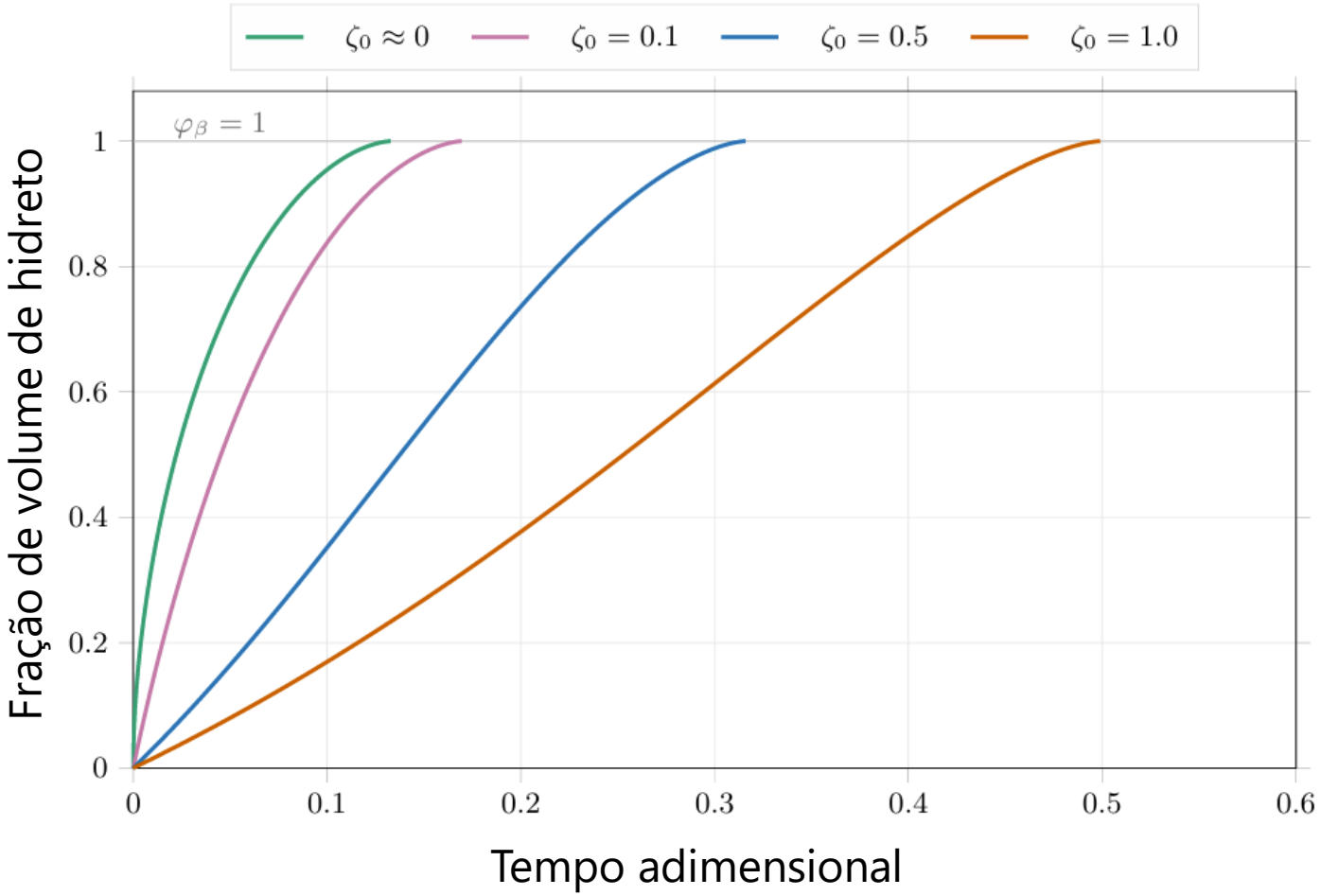
Orientar a seleção de materiais, o tamanho das partículas e as condições de operação, reduzindo tentativa e erro no desenvolvimento de materiais e dispositivos.



#3

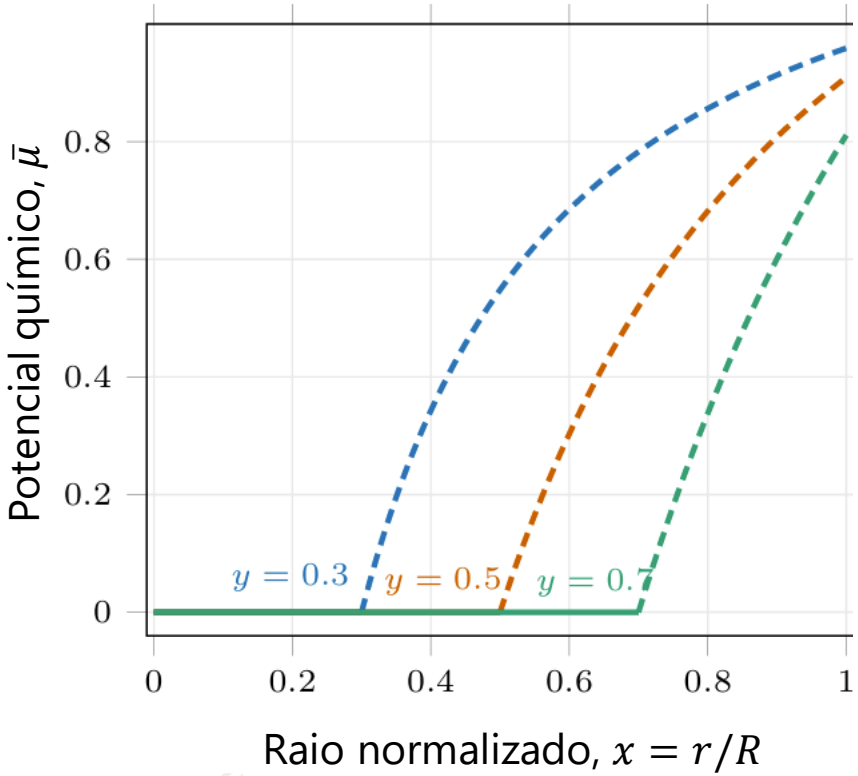
RESULTADOS

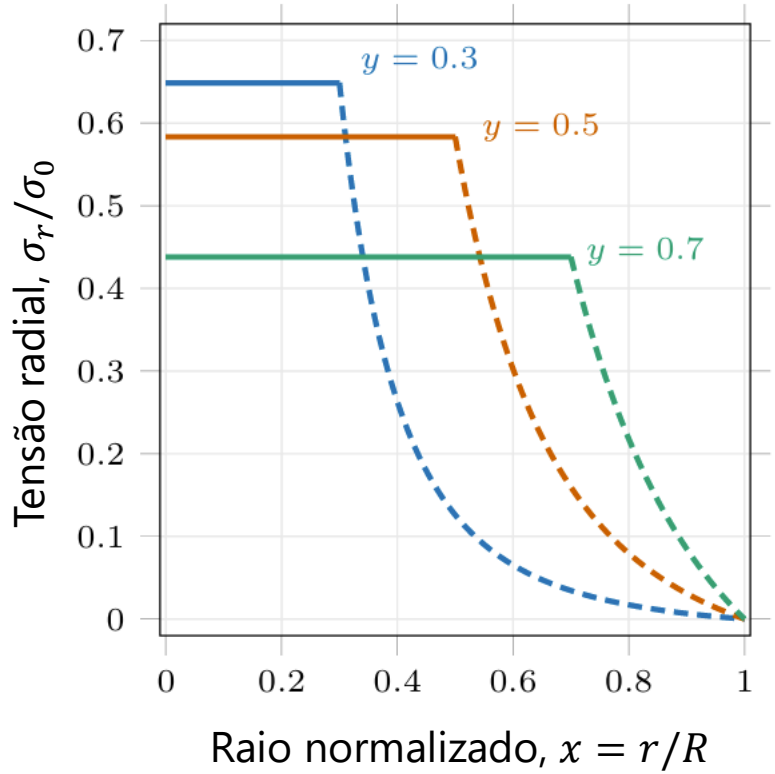
Resultados

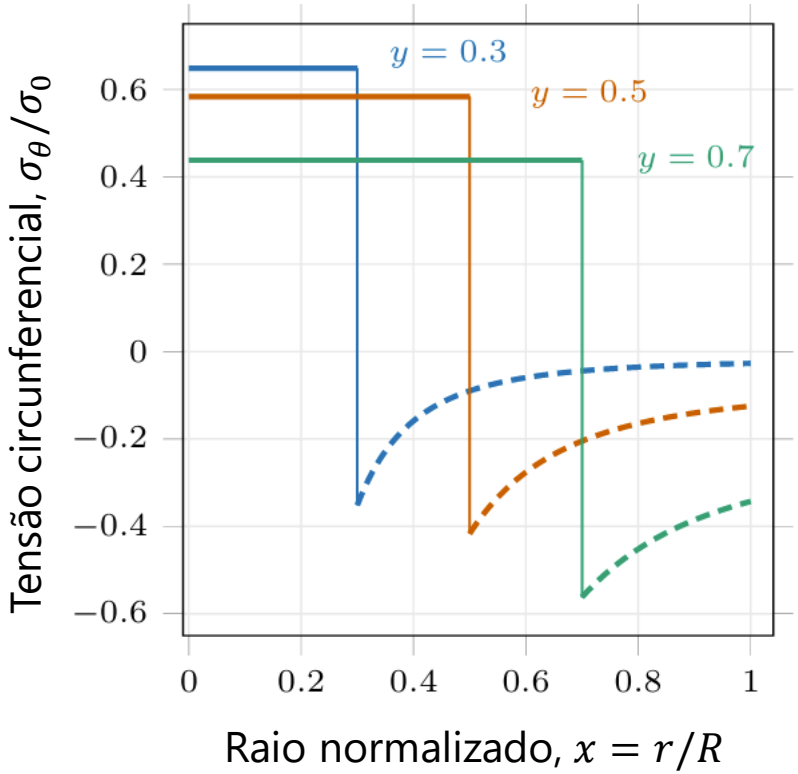


Fração de volume de hidreto (fase beta) em função do tempo adimensional para diferentes valores de ζ_0.

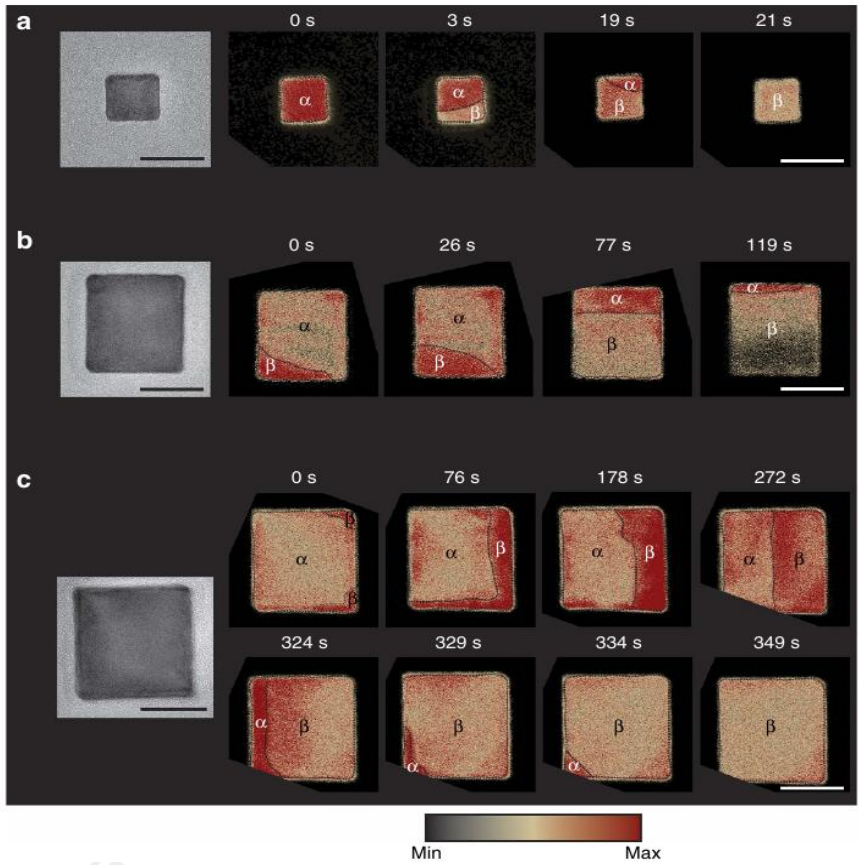
Resultados


Potencial químico, $\bar{\mu}$
0
0.2
0.4
0.6
0.8
$y = 0.3$
$y = 0.5$
$y = 0.7$
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Raio normalizado, $x = r/R$


Tensão radial, σ_r/σ_0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
$y = 0.3$
$y = 0.5$
$y = 0.7$
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Raio normalizado, $x = r/R$


Tensão circunferencial, σ_θ/σ_0
−0.6
−0.4
−0.2
0
0.2
0.4
0.6
$y = 0.3$
$y = 0.5$
$y = 0.7$
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Raio normalizado, $x = r/R$

Continuidade do trabalho



Transformação α → β em nanopartículas de Pd. Narayan et al. (2017)

Modelo regularizado

interfaces não esféricas
+ mudanças morfológicas

Referências

[1] Duda, F.P., Tomassetti, G.: Stress effects on the kinetics of hydrogen adsorption ina spherical particle: An analytical model. International Journal of Hydrogen Energy40, 17009–17016 (2015). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.088

[2] Gurtin, M.E., Voorhees, P.W.: The continuum mechanics of coherent two-phaseelastic solids with mass transport. Proceedings of the Royal Society of London A440, 323–343 (1993). https://doi.org/10.1098/rspa.1993.0019

[3] Narayan, T.C., Hayee, F., Baldi, A., Koh, A.L., Sinclair, R., Dionne, J.A.: Directvisualization of hydrogen absorption dynamics in individual palladium nanoparticles.Nature Communications 8, 14020 (2017). https://doi.org/10.1038/ncomms14020

Schwarz, R.B., Khachaturyan, A.G.: Thermodynamics of open two-phase systemswith coherent interfaces: Application to metal–hydrogen systems. Acta Materialia54, 313–323 (2006). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.044

[4] Zhdanov, V.P.: Effect of lattice strain on the kinetics of hydride formation in metalnanoparticles. Chemical Physics Letters 492(1-3), 77–81 (2010)



Natanaele Soares Medeiros

nsmedeiros@mecanica.coppe.ufrj.br



Gestão:

anp | FAPESP