

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FILIPPE FERRARI GALAN DÉO

ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM CAVACOS DE
MAGNÉSIO PRODUZIDOS POR MEIO DE USINAGEM
CRIOGÊNICA

SÃO CARLOS - SP
2021

FILIPPE FERRARI GALAN DÉO

ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM CAVACOS DE MAGNÉSIO PRODUZIDOS
POR MEIO DE USINAGEM CRIOGÊNICA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Mecânica da
Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de bacharel
em Engenharia Mecânica.

Orientador: Armando Ítalo Sette
Antonialli

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Filipe Ferrari Galan Déo, realizada em 21/06/2021:

Prof. Dr. Armando Ítalo Sette Antonialli
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

AGRADECIMENTO

Para mim, a conclusão deste trabalho representa o fim de um grande ciclo de aprendizados, provenientes não somente da graduação em si, mas também de vários projetos e atividades extracurriculares dos quais tive o prazer de participar. Ao olhar para a pessoa que era quando entrei na UFSCar, vejo uma grande evolução, resultado das alegrias, frustrações, dificuldades e de um grande empenho. Certamente, muitas pessoas e instituições fizeram parte desse processo tão importante para minha formação.

Gostaria de agradecer primeiramente à Universidade Federal de São Carlos, e mais especificamente ao Departamento de Engenharia Mecânica, seus professores, técnicos e demais funcionários. Os conhecimentos adquiridos durante esse curso de graduação foram fundamentais para meu desenvolvimento profissional e pessoal, com ensinamentos que levarei para toda a minha vida.

Agradeço também à Engrenar Jr. e a todos os seus membros. Participar dessa atividade de extensão me possibilitou trabalhar em equipe com colegas muito queridos da Engenharia Mecânica, e tive experiências enriquecedoras nesse ambiente. Fico muito feliz de saber que pude contribuir para o crescimento dessa empresa Jr., e me sinto muito orgulhoso ao observar a sua atual evolução.

Deixo também os meus mais sinceros agradecimentos à Bateria UFSCar. As oportunidades que tive nessa instituição, onde pude atuar como líder, me fizeram crescer como pessoa e me tornar quem eu sou atualmente. Acredito que meus momentos mais felizes da graduação (e talvez da vida) foram nas atividades da bateria, onde fiz amigos que levarei para toda minha vida. Nessa instituição, tive oportunidade de conhecer as pessoas que vieram a ser os membros das bandas Sonzera Livre e Meninos do Nuleen, onde tive a oportunidade de me realizar musicalmente, e também os moradores do grandessíssimo Apetista, onde vivi durante boa parte da minha graduação.

Por fim, deixo o meu maior agradecimento à minha família, principalmente a meus pais Ênio e Silvana. O porto seguro que esses dois me proporcionaram me levaram a lugares onde jamais imaginei chegar. Muito obrigado! Sem vocês, nada disso existiria.

Com muito amor, até o fim.

RESUMO

O hidrogênio é um combustível limpo e de baixo custo, sendo que a armazenagem em estado sólido apresenta-se como uma possibilidade para sua implementação em larga escala. O magnésio é considerado um bom material para armazenagem de hidrogênio em razão de algumas características interessantes do hidreto de magnésio, e muitos estudos foram realizados para aprimorar suas capacidades de absorção e dessorção de hidrogênio. A usinagem criogênica se apresenta como possível medida para melhorar a cinética desse material, sendo também responsável por aprimorar as propriedades dos componentes usinados e também por facilitar o processo de usinagem. O presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo analisar a influência da usinagem criogênica na armazenagem de hidrogênio em cavacos de magnésio. Foi realizado aplainamento com corte ortogonal, com o intuito de facilitar a análise do processo de usinagem e de formação do cavaco, em magnésio puro e em uma liga comercial AZ31, em condições criogênicas e sem lubrificação. Os cavacos obtidos por esses processos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X, para analisar a textura cristalográfica e a morfologia das amostras. Também foi calculado o grau de recalque, ângulo de cisalhamento, deformação e taxa de deformação dos cavacos, realizando comparação entre as amostras. Por fim, foram realizadas duas ciclagens de hidrogênio em cada amostra, obtendo-se assim curvas de absorção e dessorção, as quais puderam ser comparadas entre si. Os resultados mostraram que, apesar de os cavacos de mesmo material apresentarem as mesmas características de textura cristalográfica e morfologia, bem como os mesmos valores dos parâmetros calculados, a cinética de absorção e dessorção foi melhor na usinagem criogênica para a liga de magnésio AZ31. Acredita-se que a deformação em baixas temperaturas provocadas pela usinagem tenha sido responsável por refinar a microestrutura do cavaco, o que garante uma melhor cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. Por fim, acredita-se que essa área de estudo seja promissora, e que mais análises devem ser realizadas com o intuito de utilizar o hidrogênio em larga escala como combustível limpo.

Palavras-chave: Combustível. Hidreto de magnésio. Aplainamento. Deformação. Refinamento de grão.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Porcentagem de hidrogênio (a) absorvido e (b) dessorvido em função do tempo.....	18
Figura 2: Categorias consideradas de armazenagem de hidrogênio.....	21
Figura 3: MEV dos cavacos obtidos com (a) 7,5 m/min e (b) 30 m/min e (c) DRX para ambas velocidades de corte.....	25
Figura 4: Modelo do corte ortogonal (a) em perspectiva e (b) em corte.....	29
Figura 5: Esboço da ferramenta de aplainamento com ângulo de saída de - 8,6°	31
Figura 6: Processo de aplainamento, sob as condições: (a) Mg RT; (b) AZ31 RT; (c) AZ31 Cryogenic; (d) Mg Cryogenic.....	32
Figura 7: Padrões de DRX obtidos das amostras analisadas.....	34
Figura 8: Imagens de MEV obtidas das amostras: a) Mg RT; b) Mg Cryogenic; c) AZ31 RT e d) AZ31 Cryogenic.....	35
Figura 9: Valores calculados de Grau de Recalque e Ângulo de Cisalhamento.....	36
Figura 10: Valores calculados de Grau de Deformação e Taxa de Deformação.....	36
Figura 11: Curvas de absorção e dessorção na primeira ciclagem de hidrogênio....	37
Figura 12: Curvas de absorção e dessorção na segunda ciclagem de hidrogênio...37	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de Espessura e Tamanho da Lamela para as amostras analisadas	35
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	22
3.2 USINAGEM CRIOGÊNICA DE MAGNÉSIO.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
5 RESULTADOS.....	34
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	39
7 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

O Hidrogênio é amplamente considerado como um potencial combustível limpo e de baixo custo para a economia futura, em razão de ser o elemento mais abundante, o mais leve e com o maior conteúdo energético conhecido, além de sustentável e não tóxico (ABE *et al.*, 2019). A possibilidade de sua utilização em larga escala, no entanto, depende da solução de uma série de problemas tecnológicos, sendo o principal deles encontrar uma maneira segura e prática de armazenar esse gás para uso como combustível (ASSELLI; SANTOS; HUOT, 2016).

Existem três tipos básicos de sistemas de armazenagem de hidrogênio: em estado gasoso, líquido ou sólido. A densidade relativamente baixa, as altas pressões para armazenagem, os custos elevados e os problemas de segurança são as principais limitações para a armazenagem em estado gasoso. Já para o estado líquido, as perdas por evaporação e a alta energia necessária para liquefação restringem o seu uso para situações que necessitam de alta densidade energética, com consumo em um curto intervalo de tempo, como por exemplo, em aplicações aeroespaciais (ABE *et al.*, 2019)

Considerando essas limitações, muitos estudos foram realizados com o intuito de analisar as possibilidades de armazenagem desse combustível no estado sólido. Comparado com hidrogênio armazenado em estado líquido ou gasoso, há vantagens consideráveis, com destaque para as altas capacidades volumétrica e gravimétrica de armazenagem (KRYSTIAN *et al.*, 2011). O hidrogênio pode também formar hidretos metálicos com alguns metais e ligas em temperaturas e pressões moderadas, o que garante uma maior segurança na armazenagem (SAKINTUNA; LAMARI-DARKRIM; HIRSCHER, 2007).

Os hidretos metálicos são muito famosos por sua capacidade de absorver hidrogênio e desorver posteriormente, tanto em temperaturas ambientes quanto sob aquecimento (NIAZ; MANZOOR; PANDITH, 2015). Várias pesquisas foram realizadas com o intuito de encontrar metais adequados para a formação de hidretos, como sódio (Na), lítio (Li), cálcio (Ca), potássio (K), alumínio (Al), entre outros (JAIN; JAIN; JAIN, 2010). Um dos metais que se mostra mais promissor para essas aplicações é o magnésio (Mg).

Segundo Amira e Huot (2012), o magnésio é considerado um bom candidato para aplicações de armazenagem de hidrogênio no estado sólido graças à sua grande

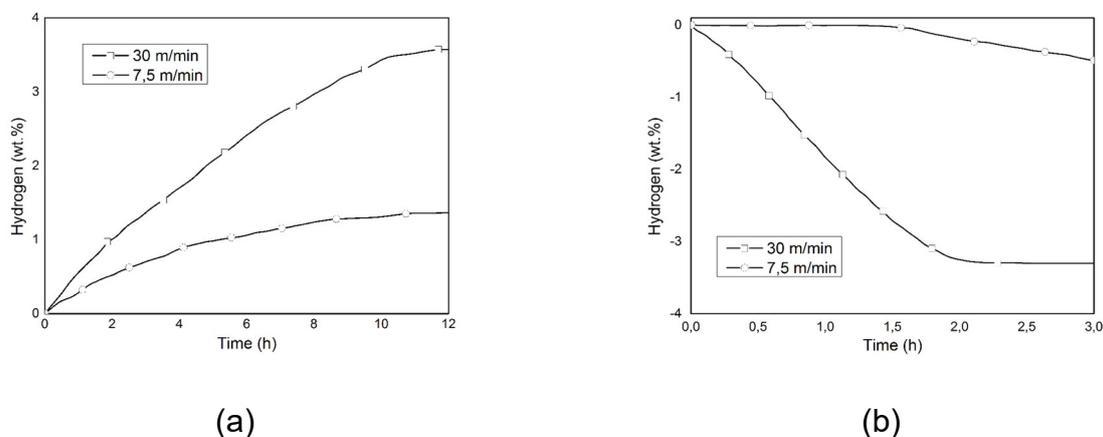
capacidade de armazenagem (até 7,6 % em massa), ao seu baixo custo e à sua elevada abundância na crosta terrestre. Já Zaluska, Zaluski e Strom-Olsen (1999) relatam que magnésio e suas ligas estão entre os materiais mais atrativos para armazenagem de hidrogênio, pois sua capacidade excede a de todos os hidretos metálicos reversíveis conhecidos, o que, combinado a seu baixo custo, sugere um excelente potencial.

A armazenagem de hidrogênio na forma de hidreto de magnésio (MgH_2), no entanto, apresenta algumas limitações. Segundo Zaldívar-Cadena, Díaz-Peña e Cabañas-Moreno (2013), as cinéticas de absorção e dessorção são muito lentas, pois a difusão dos átomos de hidrogênio pelo hidreto é lenta, e a sua formação necessita de uma grande entalpia, sendo necessárias elevadas temperaturas e pressões para que o gás seja posteriormente liberado. Asselli, Santos e Huot (2016) declaram que essa cinética lenta é relevante especialmente durante a primeira absorção, pois a ativação do magnésio pode levar dias, e requer elevadas pressão e temperatura.

Muitos estudos foram realizados com o intuito de aprimorar as características de armazenamento de hidrogênio. Asselli, Hébert e Huot (2014) realizaram testes para verificar as propriedades de armazenamento de hidrogênio processado por laminação acumulativa (ou ARB, do inglês *Accumulated Roll-Bonding*), limagem e uma combinação desses processos. Foi relatado que o refinamento da microestrutura por laminação e a redução do tamanho da partícula por limagem levam a uma melhora nas propriedades de armazenamento de hidrogênio, demonstrando que a razão entre a área superficial e o volume de material é um dos principais fatores no aprimoramento das propriedades de absorção e dessorção de magnésio.

O efeito positivo da limagem sobre a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio aponta para uma oportunidade interessante: o aproveitamento do cavaco, resíduo dos mais diversos processos de usinagem, na armazenagem de hidrogênio na forma de hidretos metálicos. Koshino et al. (2017) obtiveram resultados interessantes com cavacos de magnésio comercialmente puro produzidos por aplainamento: na segunda ciclagem de hidrogênio, observou-se 3,5 % em massa de hidrogênio absorvido em doze horas e dessorção completa em duas horas, para a velocidade de corte de 30 m/min, resultado superior àquele obtido com 7,5 m/min. Foi utilizada pressão de 24 bar e temperatura 350 °C. Veja a Figura 1.

Figura 1: Porcentagem de hidrogênio (a) absorvido e (b) dessorvido em função do tempo



Fonte: Koshino et al. (2017)

Entretanto, em termos práticos, o aproveitamento de cavaco de ligas de magnésio para absorção de hidrogênio se mostra mais desejável, já que elas apresentam maior aplicação comercial do que o magnésio comercialmente puro. Contudo, é sabido que o efeito da solução sólida é danoso à cinética de absorção e dessorção do hidrogênio. Por outro lado, a precipitação de segundas fases é notadamente favorável a esta cinética (LIN *et al.*, 2012) e, portanto, o envelhecimento de ligas solubilizadas poderia promover uma melhora significativa no referido comportamento.

Tendo isso em vista, é importante considerar que Dinesh et al. (2015) verificaram um refinamento superficial de microestrutura e precipitação de intermetálicos Mg-Zn decorrentes da usinagem criogênica da liga de magnésio ZK60 com nitrogênio líquido, com consequente aumento da microdureza. O estudo do cavaco não fazia parte do escopo deste trabalho, mas é de se imaginar que tal resíduo apresentasse aspecto similar ao da superfície usinada. Assim, pode-se especular que a usinagem criogênica seria capaz de produzir cavacos mais interessantes do ponto de vista dos tempos de ciclagem na absorção e dessorção de hidrogênio.

Magnésio e suas ligas estão, atualmente, substituindo metais pesados e outras ligas em projetos estruturais, automobilísticos, aeroespaciais, microeletrônicos e na biomedicina, o que se deve a propriedades mecânicas superiores e por ser um material com um peso baixo se comparado a outras ligas (DINESH *et al.*, 2015). Segundo Bertolini et al. (2017), as ligas de magnésio estão sendo consideradas em implantes temporários degradáveis por apresentarem propriedades mecânicas similares aos ossos, além de

serem atóxicos e biodegradáveis.

No entanto, a baixa resistência à corrosão de ligas de magnésio é responsável por limitar a sua aplicação, principalmente nas aplicações biomédicas onde o uso de técnicas de revestimento é limitado (PU *et al.*, 2014) Uma vez colocados no corpo humano, as ligas apresentam tendência a corroer rapidamente, perdendo sua estabilidade estrutural antes do período completo de cura do paciente (BERTOLINI *et al.*, 2017).

De acordo com Pu *et al.* (2012), o refinamento dos grãos superficiais se mostrou como uma maneira efetiva de aprimorar a resistência a corrosão de ligas de magnésio, bem como resistência ao desgaste. Além disso, os autores reportaram que a usinagem criogênica de ligas de magnésio com ferramentas de grandes raios de ponta foi responsável por um refinamento dos grãos, com um bom acabamento superficial e o aparecimento de tensões residuais de compressão, características que podem levar a um melhor funcionamento de componentes fabricados em ligas de magnésio.

Na usinagem criogênica, é usualmente empregado nitrogênio líquido a - 196 °C ou dióxido de carbono a - 78 °C como fluido de corte. Trata-se de uma alternativa capaz de prolongar a vida da ferramenta, especialmente no processamento de materiais de baixa usinabilidade, com praticamente nenhum impacto ambiental. No entanto, o investimento inicial é relativamente alto (BENEDICTO; CAROU; RUBIO, 2017).

Rahim *et al.* (2016) obtiveram redução de até 30 % da temperatura de corte no torneamento de aço AISI 1045 com ferramenta de metal duro sem recobrimento, prolongando sua vida útil; adicionalmente, verificaram uma redução de até 14 % da força de usinagem. São resultados que poderiam reduzir significativamente os custos de produção e, assim, justificar o investimento.

Na usinagem de Inconel 718, por exemplo, Pusavec *et al.* (2010) puderam concluir que a usinagem criogênica resulta em uma drástica redução (até 30 %) do custo médio de produção em comparação à usinagem convencional. Chetan, Ghosh e Rao (2015) afirmam ainda que a usinagem criogênica também é capaz de aprimorar o acabamento superficial, com excelentes resultados mesmo com altos avanços e velocidades de corte.

As próximas seções desta monografia contêm os tópicos: Justificativa e Objetivos, Revisão Bibliográfica, Metodologia, Resultados, Discussões dos Resultados e Conclusão.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Nota-se que a usinagem criogênica de ligas de magnésio apresenta características positivas para o componente usinado, para a usinabilidade e também, supostamente, para a armazenagem de hidrogênio no cavaco gerado pelo processo. Dessa forma, a utilização de um fluido de corte criogênico na produção de cavacos de magnésio poderá trazer benefícios a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. Dessa forma, podem ser definidos os objetivos deste trabalho, os quais serão explicitados a seguir.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo desta monografia é investigar a eficiência da usinagem criogênica sobre a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio de cavacos de magnésio comercialmente puro e de uma liga comercial produzidos pelo processo de aplainamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Podem ser elencados os seguintes objetivos específicos:

- A obtenção dos cavacos por usinagem criogênica e os ensaios de absorção e dessorção de hidrogênio;
- A caracterização dos mesmos cavacos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X (DRX); e
- Correlacionar os resultados e com outras pesquisas encontradas na literatura;

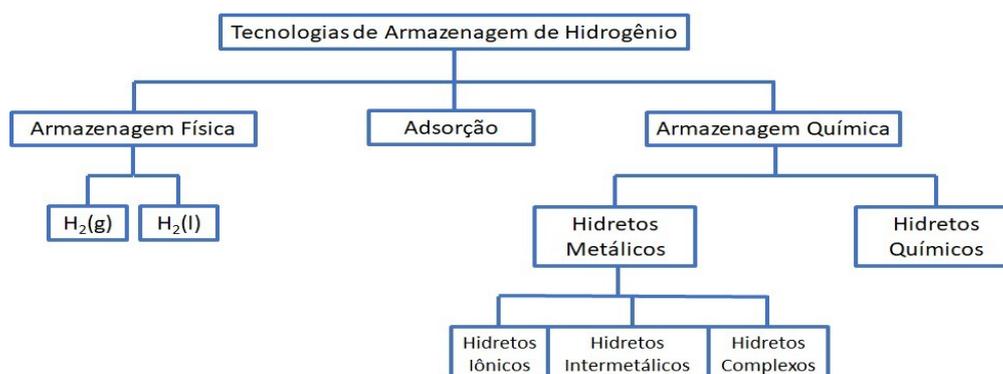
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ideia hipotética de um sistema em que o hidrogênio é o principal portador de energia é chamado de economia de hidrogênio (do inglês, *hydrogen economy*). O objetivo principal dessa economia é que o hidrogênio seria produzido a partir de fontes de energia disponíveis, visando à substituição de combustíveis fósseis. Essa proposta tem sido levada em consideração para confrontar problemas ambientais, de esgotamento de recursos naturais, entre outros. Os entraves científicos, principalmente no âmbito da armazenagem do hidrogênio, são fatores que dificultam a implementação do hidrogênio como combustível; porém, as vantagens são tão significativas que muitos investimentos foram realizados com o intuito de aprimorar esse sistema de energia (ABE *et al.*, 2019).

De acordo com Andersson e Gronkvist (2019), as tecnologias de armazenagem de hidrogênio podem ser divididas em três categorias principais, como indicado na figura 2:

- Armazenagem como gás ou líquido em forma pura, sem ligações físicas ou químicas significantes com outros materiais;
- Armazenagem por adsorção em outro material, mantida por uma ligação de *van der Waals*; ou
- Armazenagem por ligação química com outro material (absorção). Essa última categoria pode ser subdividida em duas subcategorias: os hidretos químicos e os hidretos metálicos. Dentre os hidretos metálicos, pode-se destacar os hidretos iônicos, como o hidreto de magnésio.

Figura 2: Categorias consideradas de armazenagem de hidrogênio



Fonte: adaptado de Andersson e Gronkvist (2019)

Jain, Lal e Jain (2010) relatam que o magnésio apresenta ótimas características para armazenagem de hidrogênio, apresentando grande capacidade de armazenagem (até 7,6 % em massa), sendo o hidreto reversível de maior capacidade conhecida, e também um material facilmente acessível. Os hidretos de magnésio possuem propriedades interessantes, como resistência ao calor, absorção de vibrações, reversibilidade e reciclabilidade, apresentando também a maior densidade energética (9 MJ/kg) entre todos os hidretos reversíveis aplicáveis para armazenagem de hidrogênio.

Ainda, segundo os mesmos autores, apesar de cumprir com muitos dos requisitos necessários para aplicações práticas, o magnésio não pode ser amplamente utilizado pois as reações de absorção e dessorção são muito lentas, ocorrendo a elevadas temperatura (350 a 400 °C) e pressão (mais de 3 MPa). Um dos fatores que explica esse comportamento é a formação de óxido de magnésio (MgO) na superfície, o que torna necessária a quebra da camada de óxido por um processo de ativação, que consiste em um aquecimento e resfriamento cíclico em atmosfera de hidrogênio. Mesmo após a ativação, o magnésio pode levar horas para a formação completa do hidreto a 400 °C.

Dessa forma, são levantadas a seguir pesquisas envolvendo estratégias para aprimorar as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio em magnésio e, em seguida, são apresentados estudos sobre a usinagem criogênica de magnésio, pelas razões que serão explicitadas na sequência.

3.1 CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Melhorias na cinética de absorção e dessorção foram reportadas por meio do uso de hidreto de magnésio nanocristalino, produzido por moagem de alta energia, ou HEBM (do inglês, *high energy ball milling*). Porém, os altos custos de produção em nível industrial de hidreto de magnésio por HEBM, e a alta reatividade de materiais baseados em magnésio com o ar quando processados por HEBM representam obstáculos para a utilização desse método (ASSELLI et al., 2015).

Nesse contexto, Amira e Huot (2012) obtiveram resultados que indicam uma hidrogenação mais rápida em algumas ligas de magnésio se comparadas a magnésio puro. Entre as ligas investigadas, a AZ91D e a MRI153 apresentaram uma cinética de ativação mais rápida, quando na condição como fundido por gravidade. Além disso, a

segunda hidrogenação levou a uma melhoria da cinética de absorção tanto na condição fundido por gravidade quanto fundido sob pressão.

Floriano et al. (2017) realizaram um estudo analisando o efeito catalítico de dois grupos de aditivos, baseados em elementos a base de ferro (Fe, Fe₂O₃ e FeF₃) e elementos a base de nióbio (Nb, Nb₂O₅ e NbF₅), adicionando essas misturas em hidreto de magnésio em uma proporção de 2 % molar, feitas por moagem em temperatura de nitrogênio líquido. Foi possível concluir que fluoretos agem como um agente de dispersão ou de quebra, reduzindo assim o tamanho da partícula do hidreto de magnésio. Além disso, foi analisado que as curvas de absorção e dessorção para amostras contendo aditivos revelam uma performance superior em comparação com o hidreto puro.

Também foi estudado o efeito da adição de níquel como catalisador, sendo este material disperso em forma de partículas na matriz do magnésio por ligações mecânicas (*mechanical alloying*). Com isso, foi possível determinar que esse processo reduz significativamente o tamanho da partícula de hidreto de magnésio, sendo que as amostras sintetizadas com 30 horas de moagem mecânica apresentam uma melhor distribuição de partículas de níquel e microestrutura mais refinada. Foi possível detectar que as melhores eficiências de armazenagem de hidrogênio foram obtidas com ligas de magnésio com 5 % e 20 % em massa de níquel, sendo que em maiores concentrações poderia haver uma redução dos sítios de nucleação e crescimento de hidretos de magnésio (ZALDÍVAR-CADENA; DÍAZ-PEÑA; CABAÑAS-MORENO, 2013). Outro estudo relata que a adição de nanopartículas de níquel na estrutura do magnésio auxilia na difusão de hidrogênio pela estrutura da liga (CHEN *et al.*, 2015).

Ainda com a utilização de níquel como catalisador, Tanniru, Tien e Ebrahimi (2010) realizaram um estudo focado em avaliar o efeito da barreira de nucleação para a formação da fase de magnésio hexagonal compacta (HC) na temperatura de liberação de hidrogênio do beta-MgH₂. Pelos resultados, foi possível concluir que a dificuldade na fase de nucleação do magnésio HC faz com que a temperatura de liberação de hidrogênio do beta-MgH₂ seja mais alta, e além disso, a presença da fase de magnésio HC em partículas parcialmente hidrogenadas elimina a barreira de nucleação para formação dessa fase, e com isso, é reduzida a temperatura de liberação de hidrogênio.

Um outro estudo reportou a formação de hidreto de magnésio por hidrogenação adicionando LiBH₄ no sistema através de moagem. O composto obtido demonstrou ter uma melhor capacidade de armazenagem de hidrogênio e também uma taxa de retenção

melhor. A taxa de retenção de hidrogênio após cinco ciclos de absorção e dessorção também se manteve alta, sendo esta de 80,5 % em massa (PENG *et al.*, 2017).

Outros trabalhos investigaram a influência de lantanídeos nas características do magnésio. Huang *et al.* (2016) analisaram a influência de ligas de elementos lantanídeos e de tratamentos térmicos na formação de hidretos em ligas de magnésio e lantanídeos. Como resultado, foi analisada a formação de hidretos com os lantanídeos na superfície da liga de magnésio, sendo que a parte dos lantanídeos que fica em solução sólida na matriz do magnésio tem um papel importante na formação de hidretos, assim como o processo de tratamento térmico aplicado.

Já Yang *et al.* (2018) conseguiram obter resultados sobre a armazenagem de hidrogênio em ligas de magnésio e ítrio (Y), analisando também a relação entre microestrutura e capacidade de armazenagem. Foi observado que a melhor performance de ativação é dada por ligas com 3 átomos de Y, apresentando a melhor cinética de dessorção, o que está relacionado com a microestrutura mais refinada presente nessas ligas.

Nesse mesmo contexto, a hidrogenação de ligas do sistema Mg-Gd-Y-Zn-Zr foi avaliada, e concluiu-se que a capacidade de absorção de hidrogênio aumentou com o conteúdo de lantanídeos na liga, com a formação de precipitados de gadolínio (Gd) e ítrio (Y) na estrutura do material. Foi observada também uma alteração nas propriedades mecânicas do material após a hidrogenação, mostrando um aumento na ductilidade das amostras (LAPOVOK *et al.*, 2018).

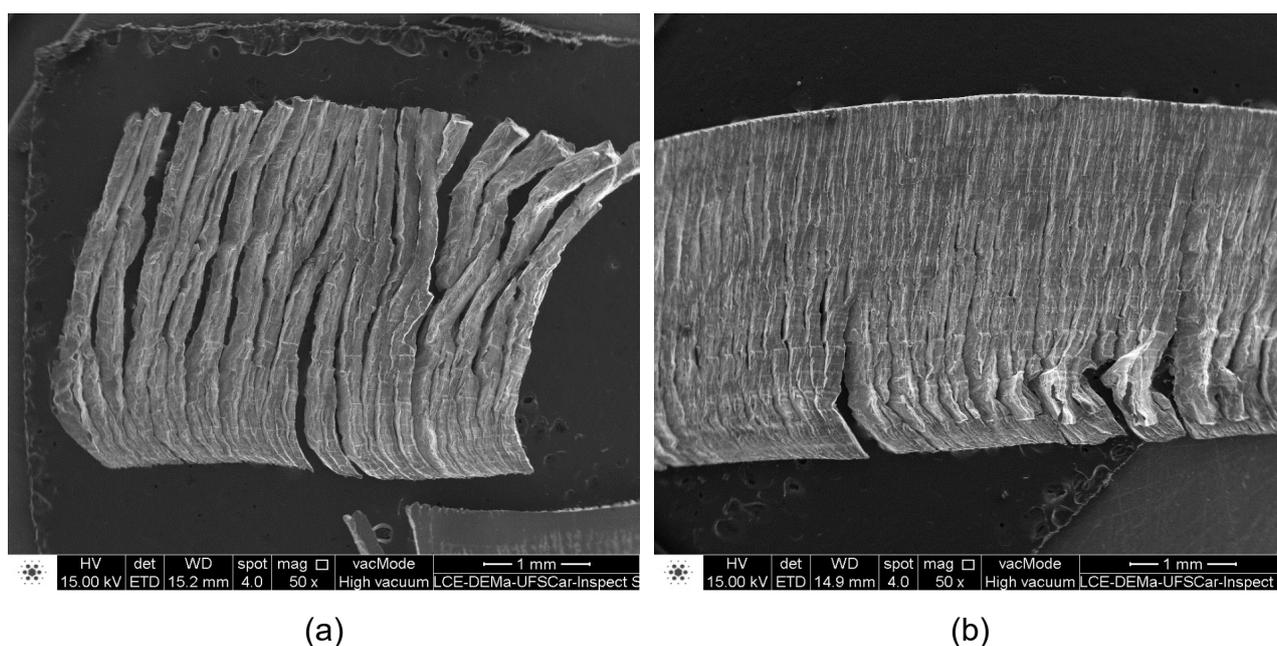
Floriano *et al.* (2017) realizaram um experimento de laminação a frio de liga AZ91 em duas condições diferentes: uma laminação convencional e uma laminação em que a amostra foi mergulhada em nitrogênio líquido após cada passe. Concluiu-se que as amostras produzidas por laminação criogênica apresentam uma capacidade de absorção e dessorção superior em comparação com as amostras da laminação convencional, apresentando também uma melhor cinética. Isso ocorreu devido uma maior quantidade de microtrincas e de superfícies expostas na amostra, e as análises indicaram a presença de microestrutura mais refinada nas amostras em tratamento criogênico, resultado da deformação em baixas temperaturas.

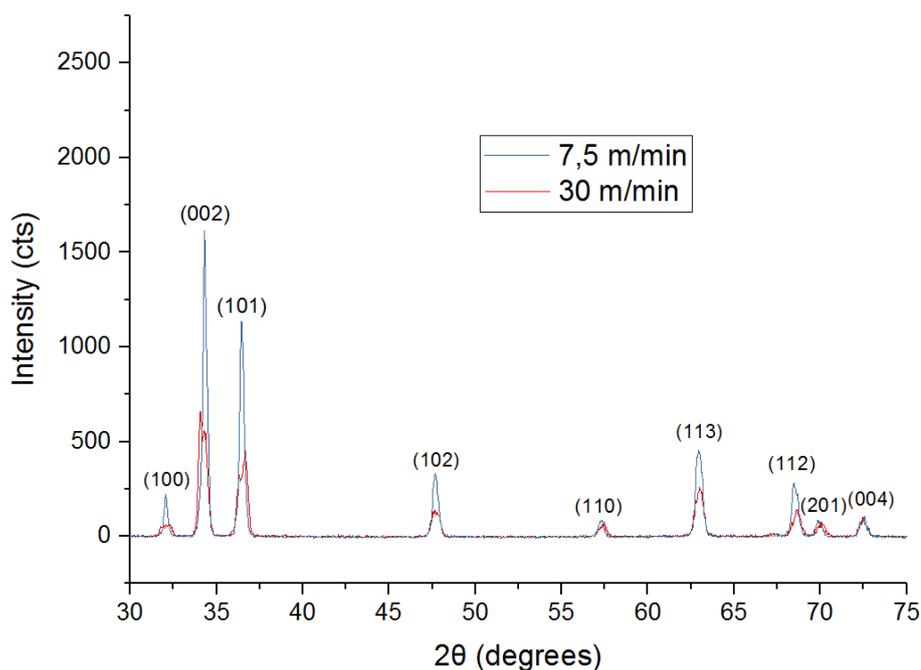
Por fim, no estudo realizado por Koshino *et al.* (2017), foi realizada a usinagem por aplainamento de magnésio puro e também de uma liga de magnésio AZ31 com o intuito

de comparar a armazenagem de hidrogênio nos cavacos produzidos nesse processo. As amostras foram usinadas sob velocidades de corte de 7,5 m/min e 30 m/min, mantendo constantes o avanço de 0,3 mm/golpe e profundidade de usinagem de 2,5 mm. Os cavacos produzidos foram submetidos a um processo de absorção e dessorção controladas de hidrogênio em um aparato volumétrico do tipo Sievert, SETARAM – PCT Pro (E&E). Para o magnésio puro, foram verificados porcentagens de hidrogênio absorvido nas amostras de 1,2 % e 3,5 %, para 7,5 e 30 m/min respectivamente, utilizando pressão de 24 bar e temperatura 350 °C. Para a dessorção, obteve-se um percentual de 0,3 % e 3,5 % para essas amostras. Para a liga AZ31, os resultados foram sofríveis.

A posterior caracterização dos cavacos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) explicou a diferença de taxa de absorção observada nas amostras. A Figura 3 ilustra os resultados obtidos por Koshino et al. (2017) a partir dos métodos citados. Fica evidente que os cavacos presentes na Figura 3 (a), produzidos com $v_c = 7,5$ m/min, caracterizam-se por um grau de deformação mais reduzido do que aqueles expostos na Figura 3 (b), produzidos com $v_c = 30$ m/min. O maior nível de estabilidade dessa amostra em relação àquela fica evidente pelos seus picos de difração achatados conforme ilustrado na Figura 3 (c).

Figura 3: MEV dos cavacos obtidos com (a) 7,5 m/min e (b) 30 m/min e (c) DRX para ambas velocidades de corte





(c)

Fonte: Koshino et al. (2017)

3.2 USINAGEM CRIOGÊNICA DE MAGNÉSIO

De acordo com Shen, Dumpert e Farritor (2005), existem diferentes estratégias de resfriamento criogênico que podem ser utilizadas no contexto de processos de usinagem, sendo elas: congelamento da peça, aplicação de fluido criogênico na interface entre a ferramenta e peça, resfriamento da ferramenta ou resfriamento do cavaco. Essas estratégias devem ser implementadas em função do comportamento de cada material, sendo necessário um entendimento profundo para avaliar a estratégia adequada para a usinagem criogênica.

Ainda segundo esses autores, as principais funções da usinagem criogênica são: a remoção efetiva de calor da zona de corte, o que reduz as temperaturas de corte, a modificação das características de atrito na interface da ferramenta e do cavaco e a alteração das propriedades da peça e da ferramenta. Comparando a usinagem criogênica

com usinagem sem fluido de corte ou outros métodos de resfriamento convencionais, as características mais consideráveis da aplicação de resfriamento criogênico em operações de usinagem envolvem melhorias na vida da ferramenta e uma maior precisão no acabamento superficial por ocasião da redução do desgaste da ferramenta (YILDIZ; NALBANT, 2008)

Ravi e Gurusamy (2020) pesquisaram a influência de resfriamento criogênico no fresamento de um aço ferramenta AISI D2, com ferramenta de metal duro com cobertura de nitreto de titânio, comparando com usinagem sem fluido de corte e com lubrificação convencional. Os resultados obtidos indicam que o nitrogênio líquido diminui rapidamente a temperatura ao evaporar, criando uma camada de gás e fluido que age como refrigerante na interface da ferramenta com o cavaco e da ferramenta com a peça. Além disso, o calor durante o corte foi minimizado em 42 % em relação à usinagem a sem fluido de corte e 36 % em comparação à lubrificação convencional, e as forças de corte reduziram em 30 % e 25 %, respectivamente.

Nesse mesmo sentido, Outeiro et al. (2013) pesquisaram a influência de outros parâmetros, como velocidade de corte, avanço e geometria da ferramenta, na integridade superficial de ligas de alumínio sob usinagem criogênica. Os ensaios foram realizados por torneamento com corte ortogonal, com ferramenta de metal duro sem recobrimento, e os resultados foram comparados com um modelo numérico desenvolvido e aplicado para prever as forças de usinagem e os parâmetros de integridade superficial. Foi verificado que, para altos valores de avanço, obtém-se uma energia específica de corte mínima, aumentando-se assim as tensões residuais de compressão e a espessura da camada afetada por essas tensões.

Especificamente para ligas de Magnésio, Pu et al. (2012) relatam que o resfriamento criogênico de ligas de magnésio é responsável por aprimorar a resistência à corrosão das mesmas. Pu et al. (2011) investigaram também a influência do raio de ponta da ferramenta em torneamento com corte ortogonal, e foi inferido que a usinagem criogênica com ferramentas com grandes raios de ponta levou a uma melhoria na integridade superficial em termos de tamanho de grão, orientação cristalográfica e em tensões residuais, sendo que essas características também se mostraram presentes no cavaco produzido por essa operação.

Além desses dados experimentais obtidos, foram realizadas também simulações em softwares de elementos finitos a fim de se determinar a influência da usinagem

criogênica sobre algumas variáveis de resposta no processamento de ligas de magnésio. Dessa forma, Pu et al. (2014) estudaram as condições de resfriamento e raio de ponta na distribuição das tensões residuais, as quais foram validadas através de observações experimentais. O modelo empregado mostrou-se consistente com as medidas experimentais realizadas, revelando que os cortes sequenciais afetam profundamente a distribuição de tensões residuais, o que deve ser considerado na modelagem em elementos finitos, e o modelo poderia ser utilizado para seleção de parâmetros de usinagem para garantir uma integridade superficial mais desejável na usinagem.

Foi analisada também, através de simulações, a influência de diferentes parâmetros de usinagem, como força de corte, temperatura, ângulo de cisalhamento, grau de recalque e deformação plástica do material. Ao se aumentar os efeitos de resfriamento criogênico, as componentes da força de usinagem diminuíram drasticamente, assim como houve diminuição da temperatura da superfície usinada, mas a temperatura na zona de formação de cavaco permaneceu quase inalterada. O modelo foi validado com ensaios de torneamento com corte ortogonal (NASR; OUTEIRO, 2015).

Além disso, nesse mesmo estudo, foi possível comparar alguns parâmetros de usinagem calculados em condições criogênicas e em temperatura ambiente. Os resultados mostram que o ângulo de cisalhamento e o grau de recalque não demonstraram mudanças significativas de acordo com a condição de refrigeração. No entanto, o resfriamento criogênico tende a induzir maiores deformações plásticas na superfície usinada. Concluiu-se que a condição criogênica tem efeitos insignificantes no corte, porém mostra uma influência na integridade superficial.

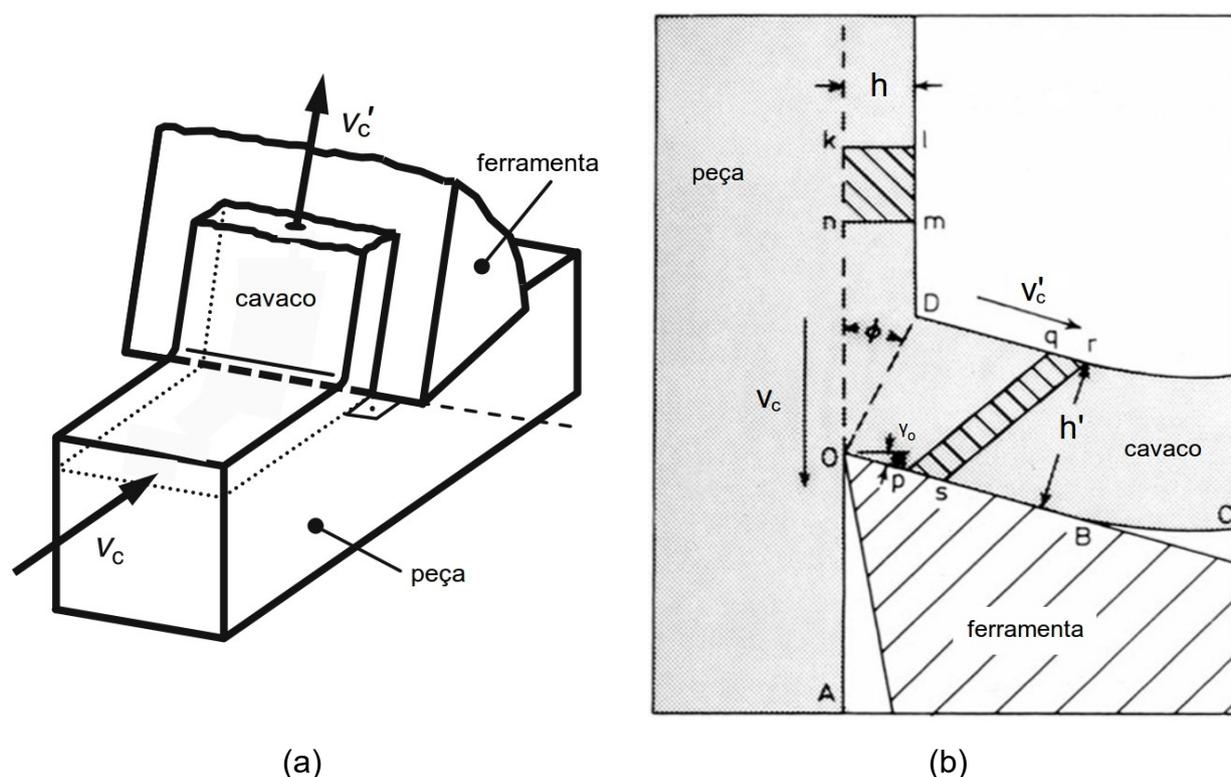
Outro estudo combinando dados numéricos e experimentais aponta os efeitos do resfriamento criogênico no processo de furação de ligas de magnésio, o qual apresentou um aumento significativo na dureza nas paredes de furos feitos por usinagem criogênica em comparação com os furos em condição sem lubrificação. Os valores obtidos pela simulação em elementos finitos puderam ser comparados relativamente bem com os dados mensurados experimentalmente (KHEIREDDINE *et al.*, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para um tratamento analítico simplificado do mecanismo de formação de cavaco, Ferraresi (1970) destaca a teoria do corte ortogonal, que pressupõe a formação lamelar de cavaco contínuo, sem ocorrência de aresta postiça de corte, com uma ferramenta mono cortante suficientemente afiada de ângulo de posição 90° e ângulo de inclinação da aresta 0° . A velocidade de corte deve ser constante, assim como a espessura de corte, que também deve ser substancialmente menor do que a largura de corte a qual, por sua vez, deve ser menor do que o comprimento da aresta. Obtém-se, nesta situação, um estado plano de deformação, de forma que a largura do cavaco se mostra igual à largura de corte.

Na operação de aplainamento, é possível reproduzir satisfatoriamente bem o modelo do corte ortogonal, ilustrado na Figura 4. Nessa, v_c é a velocidade de corte, v_c' é a velocidade do cavaco, h a espessura de corte, h' a espessura do cavaco, γ_o o ângulo de saída ortogonal da ferramenta e ϕ o ângulo de cisalhamento do cavaco, o qual está representado pelo volume infinitesimal $pqrs$ deformado a partir de $klmn$.

Figura 4: Modelo do corte ortogonal (a) em perspectiva e (b) em corte



Fonte: Adaptada de Klocke (2011) e Trent e Wright (2000)

Nessa condição, pode-se calcular o grau de recalque R_c , que corresponde à razão entre a espessura do cavaco (h') e a espessura de corte (h), ou ainda à razão entre a velocidade de corte (v_c) e a velocidade do cavaco (v_c'), conforme a Equação 1.

$$R_c = \frac{h'}{h} = \frac{v_c}{v_c'} \quad (1)$$

Por meio de relações trigonométricas básicas, é possível obter a Equação 2, que relaciona o ângulo de cisalhamento do cavaco (ϕ) com o grau de recalque (R_c) em função do ângulo de saída ortogonal da ferramenta (γ_o).

$$\phi = \text{tg}^{-1} \left(\frac{\cos \gamma_o}{R_c - \text{sen} \gamma_o} \right) \quad (2)$$

Finalmente, o grau de deformação do cavaco ϵ pode ser calculado pela Equação 3.

$$\epsilon = \frac{1 + R_c^2 - 2R_c \text{sen} \gamma_o}{R_c \cos \gamma_o} \quad (3)$$

Além dos parâmetros mencionados, Ferraresi (1970) e Machado et. al. (2015) definem também a taxa de deformação (ou velocidade de deformação) $\dot{\epsilon}$ de uma operação de usinagem segundo a Equação 4, onde ΔX é o tamanho médio das lamelas do cavaco.

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\Delta X} \left(v_c \frac{\cos \gamma_o}{\cos(\phi - \gamma_o)} \right) \quad (4)$$

Os ensaios deste trabalho foram conduzidos em uma plaina limadora Strigon GH 400 M localizada no Laboratório de Processos de Fabricação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São Carlos (LPF | DEMec | UFSCar). As variáveis de estudo e os parâmetros de usinagem considerados no experimento, explicitados a seguir, foram definidos a partir dos resultados de Koshino et al. (2017).

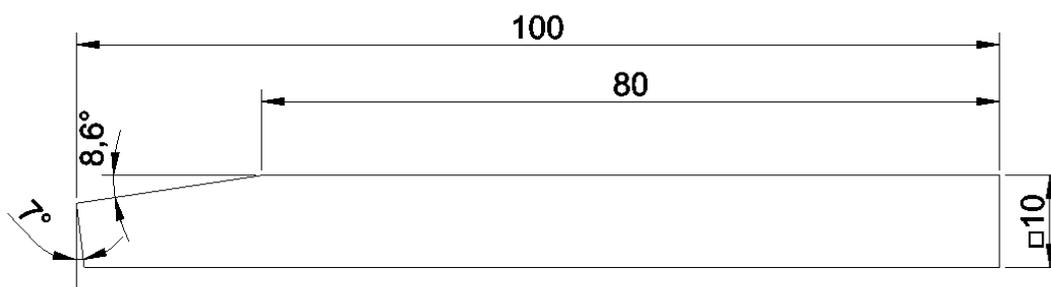
O primeiro fator de influência neste planejamento experimental é o material usinado. Para tanto, foram utilizados magnésio comercialmente puro e também a liga de magnésio AZ31, que contém 3 % de alumínio e 1 % de zinco (em massa) (ASTM, 2008). A segunda variável é a condição de lubrificação: sem qualquer fluido ou com refrigeração criogênica utilizando nitrogênio líquido. Dessa forma, foram produzidas 4 amostras distintas, sendo elas: magnésio puro em condições ambientes (Mg RT), magnésio puro em condições criogênicas (Mg Cryogenic), liga AZ31 em condições ambientes (AZ31 RT) e liga AZ31 em condições criogênicas (AZ31 Cryogenic).

As ferramentas monocortantes utilizadas nos experimentos foram fresadas em aço ferramenta VEX, fornecido pela Villares Metals (Villares, 2018), utilizando um centro de usinagem vertical ROMI D600, disponível no mesmo laboratório. Esse aço ferramenta, ligado ao cromo, molibdênio, vanádio e alumínio, é utilizado para trabalho a quente. Seu estado de fornecimento apresenta-se recozido, com dureza máxima de 230 HB. Essa composição química modificada garante uma maior resistência ao revenimento e resposta à nitretação, enquanto mantém elevado nível de tenacidade.

Nesse sentido, após o fresamento, foi feito tratamento térmico das ferramentas, a fim de modificar suas propriedades mecânicas. Na têmpera, as ferramentas foram aquecidas a uma temperatura próxima à de austenitização (980 a 1000 °C) com posterior resfriamento, garantindo a dureza e resistência adequadas. Em seguida, foi realizado o revenimento duplo, resfriando as peças lentamente. A temperatura utilizada foi de 500 °C, a fim de garantir uma dureza de aproximadamente 50 HRC, conforme instruções do fornecedor. Após o tratamento térmico, as ferramentas foram afiadas em esmeril.

Para a geometria da ferramenta de aplainamento, foi considerada a utilização de apenas uma ferramenta negativa, com ($\gamma_o = -8,6^\circ$), conforme ilustrado na Figura 5. Isso porque foi possível verificar que a ferramenta negativa é responsável por aumentar o grau de deformação dos cavacos produzidos, fator que influencia positivamente a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio nos materiais, como pode ser observado nos resultados mencionados na revisão bibliográfica. Dessa forma, os cavacos produzidos por ferramenta negativa apresentarão uma maior capacidade de armazenagem de hidrogênio, em comparação a um cavaco produzido por ferramenta neutra ou positiva.

Figura 5: Esboço da ferramenta de aplainamento com ângulo de saída de $-8,6^\circ$

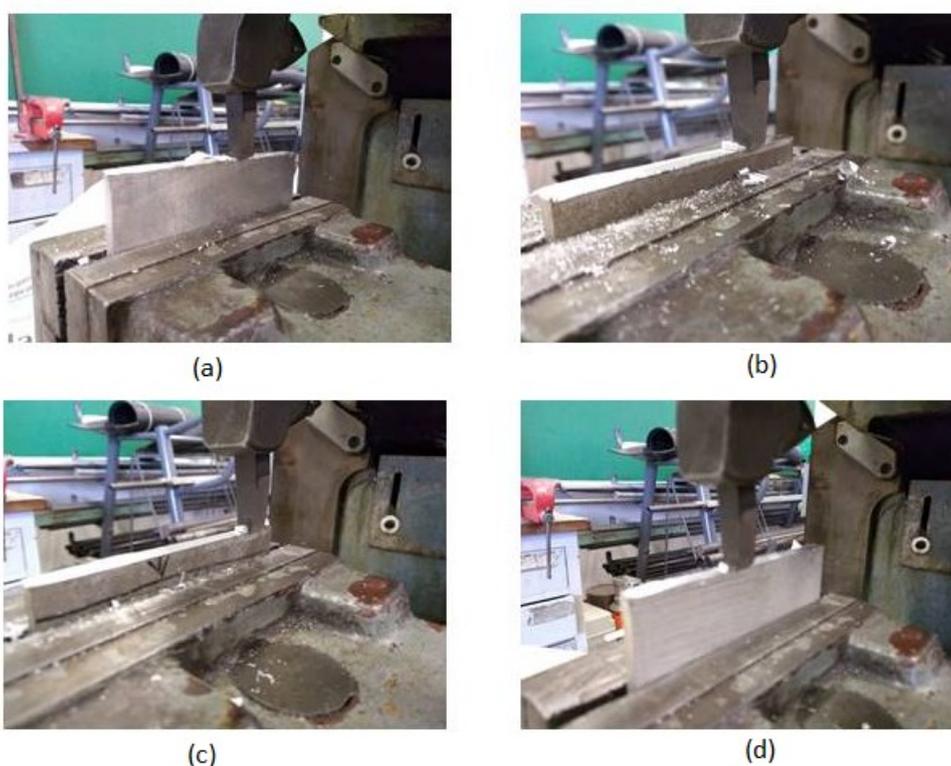


Fonte: do Autor

Os parâmetros de usinagem utilizados foram: velocidade de corte de 30 m/min,

avanço de 0,3 mm por golpe e profundidade de usinagem de 2,5 mm. Esses parâmetros foram utilizados pois os resultados de Koshino et al. (2017) mostraram que tais valores levaram a uma melhor capacidade de absorção e dessorção de hidrogênio pelos cavacos produzidos. A usinagem criogênica foi feita através de resfriamento das amostras, as quais foram submersas em nitrogênio líquido até que a temperatura atingisse o ponto de equilíbrio. Então, as amostras foram retiradas do nitrogênio e rapidamente usinadas. Na Figura 6, pode-se observar os processos realizados.

Figura 6: Processo de aplainamento, sob as condições: (a) Mg RT; (b) AZ31 RT; (c) AZ31 Cryogenic; (d) Mg Cryogenic



Fonte: do Autor

Dessa forma, foram produzidas as quatro amostras, as quais foram deixadas em condições ambientes por 15 dias, e posteriormente foram armazenadas em uma *Glove Box* com atmosfera controlada de Argônio, retardando um eventual processo de deterioração dos cavacos produzidos. Em seguida, foi realizada a caracterização dos cavacos obtidos nos ensaios de usinagem.

A caracterização dos cavacos foi realizada por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os equipamentos para os dois

experimentos foram disponibilizados no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (LCE | DEMa | UFSCar).

A microscopia eletrônica de varredura revelou imagens detalhadas dos cavacos formados, possibilitando uma análise da morfologia dos cavacos obtidos. Foi possível obter também a espessura do cavaco e, conseqüentemente, o grau de recalque. A partir disso, foi possível calcular o ângulo de cisalhamento, a deformação e, por fim, a taxa de deformação do cavaco, e então foram realizadas comparações dos valores obtidos para cada cavaco.

A difração de raios-X, por outro lado, foi útil para a verificação da textura cristalográfica das amostras. O grau de deformação teórico deve apontar indícios do nível de orientação cristalográfica do cavaco gerado, que efetivamente será ainda influenciado pelo resfriamento rápido promovido pelo fluido criogênico. Espera-se que elevados níveis de orientações cristalográficas, principalmente na direção [002], conduzam a melhores resultados na ciclagem de hidrogênio e uma maior capacidade de armazenamento na forma de hidretos.

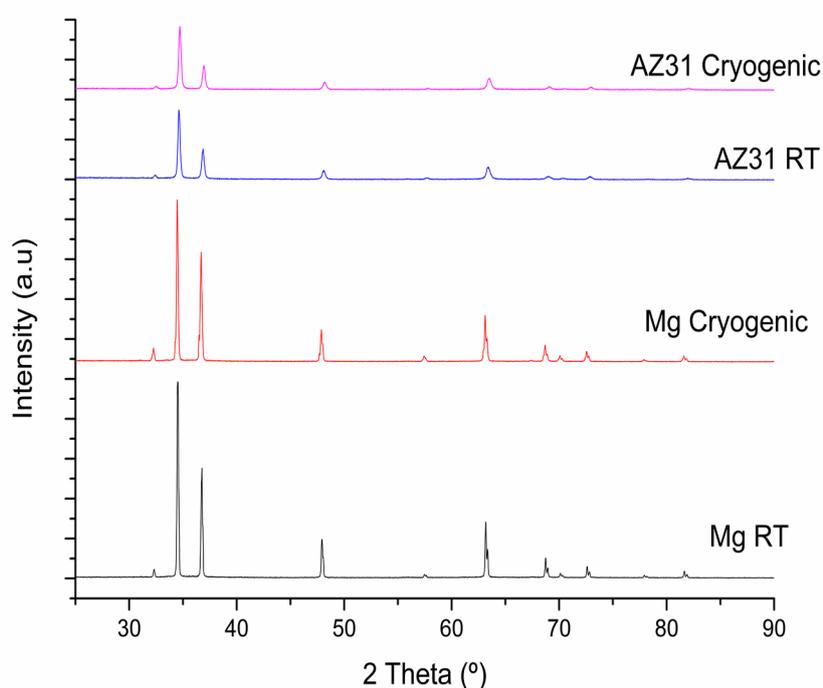
A armazenagem de hidrogênio nesses cavacos, por meio de ativação e ciclagem em atmosfera de H_2 , bem como as medidas relacionadas à cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, foram realizadas em um aparato volumétrico do tipo Sievert SETARAM PCT Pro (E&E), disponível no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE | UFSCar). O aparato utilizado realiza a ciclagem de hidrogênio em condições controladas de temperatura e pressão, medindo a variação da pressão de hidrogênio. Com isso, é possível calcular a porcentagem de hidrogênio absorvido e dessorvido em relação ao tempo, podendo-se assim realizar uma comparação entre as amostras a fim de verificar se de fato houve uma melhoria na cinética das amostras de acordo com as condições realizadas no ensaio.

As amostras foram submetidas a duas ciclagens de hidrogênio. Cada cavaco produzido passou por duas etapas de absorção e dessorção, sendo que a primeira ciclagem é responsável por realizar a ativação das amostras, e na segunda, com o material já ativado, a cinética é mais rápida e a taxa de hidrogênio absorvido e dessorvido é maior. Durante a absorção, as amostras foram submetidas a uma pressão de hidrogênio de 24 bar, por 48 horas na primeira absorção e 24 horas na segunda. Durante a dessorção, foram deixadas por 3 horas em ambas as ciclagens. Todas as etapas do processo foram feitas em uma temperatura de 350 °C.

5 RESULTADOS

Na Figura 7 ilustrada a seguir, pode-se observar os resultados obtidos nas análises de DRX. Observando os padrões encontrados, pode-se perceber que a condição na qual o material foi usinado não implicou em diferenças significativas na orientação cristalográfica.

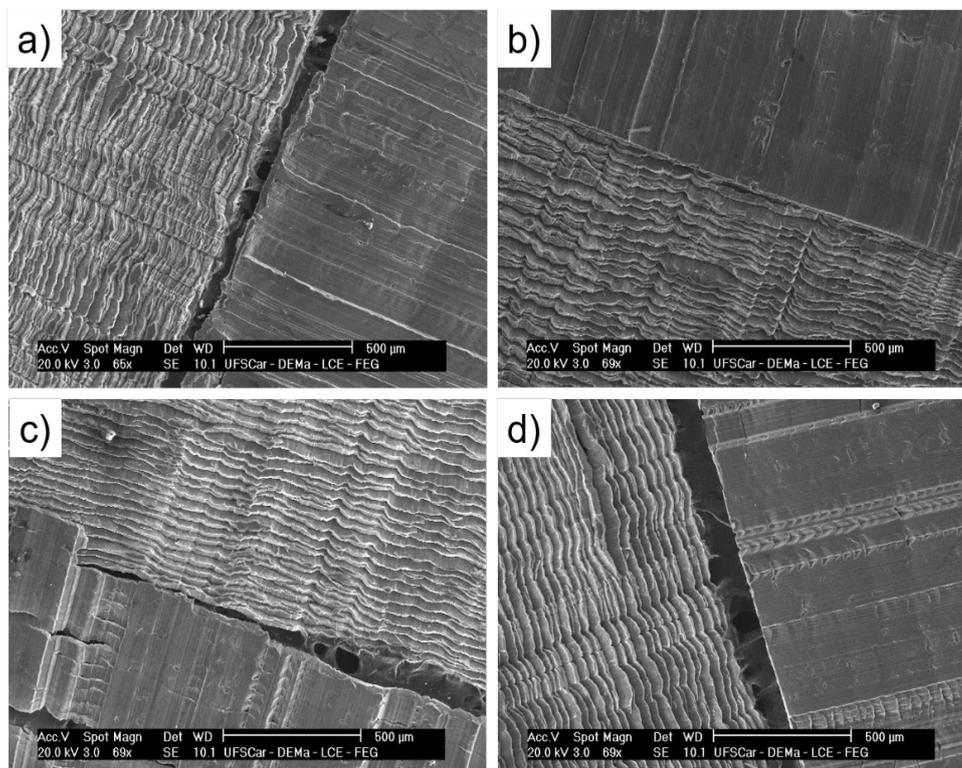
Figura 7: Padrões de DRX obtidos das amostras analisadas



Fonte: do Autor

Na Figura 8 a seguir, pode-se observar as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, permitindo uma análise da morfologia e das condições dos cavacos produzidos. Com essas imagens obtidas no MEV, foi possível medir o tamanho médio da lamela e com o uso de um paquímetro, foi medida a espessura dos cavacos. Para cada amostra distinta foram obtidos os valores indicados na Tabela 1.

Figura 8: Imagens de MEV obtidas das amostras: a) Mg RT; b) Mg Cryogenic; c) AZ31 RT e d) AZ31 Cryogenic



Fonte: do Autor

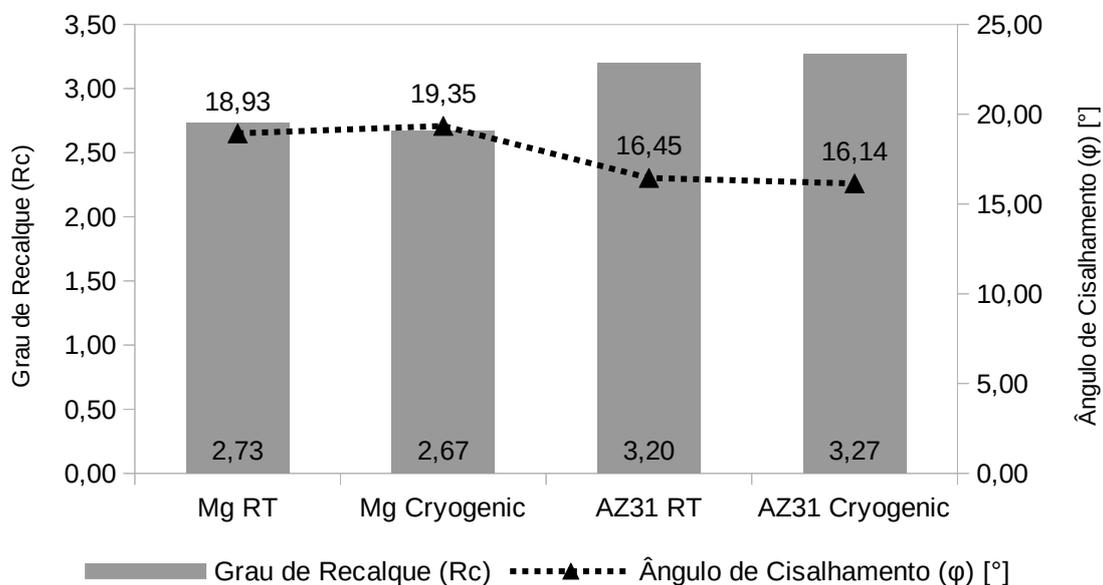
Tabela 1: Valores de Espessura e Tamanho da Lamela para as amostras analisadas

Amostra	Espessura (h') [mm]	Tamanho da Lamela (ΔX) [μm]
Mg RT	0,82	40,15
Mg Cryogenic	0,80	37,31
AZ31 RT	0,96	36,29
AZ31 Cryogenic	0,98	34,56

Fonte: do Autor

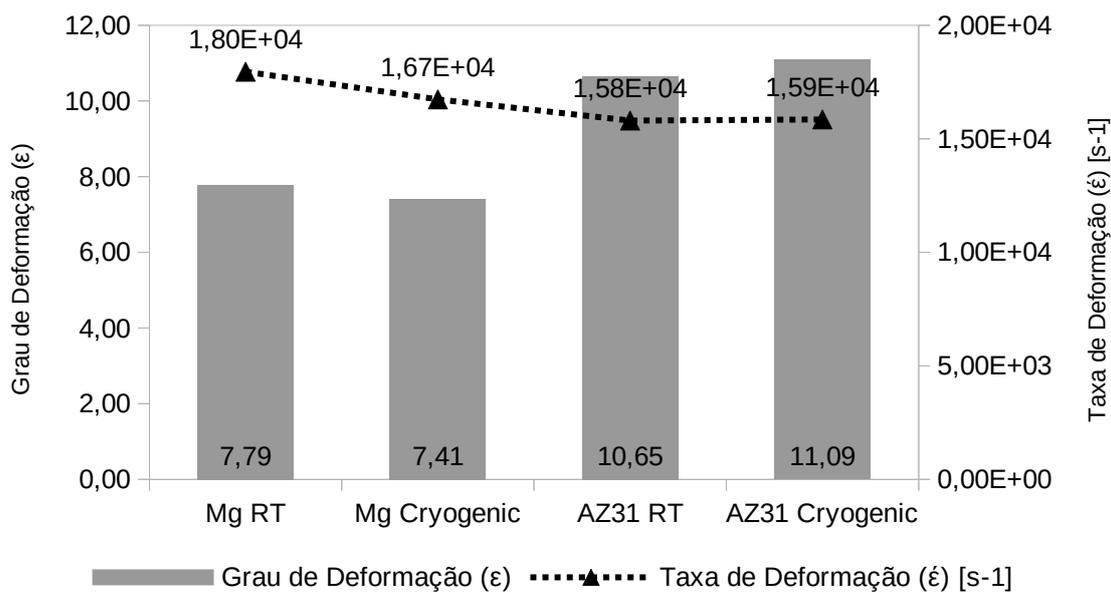
Assim, com esses valores, calculou-se o grau de recalque, o ângulo de cisalhamento, a deformação e a taxa de deformação do cavaco, utilizando as equações 1 a 4. Os valores calculados podem ser observados na Figura 9 e 10 a seguir.

Figura 9: Valores calculados de Grau de Recalque e Ângulo de Cisalhamento



Fonte: do Autor

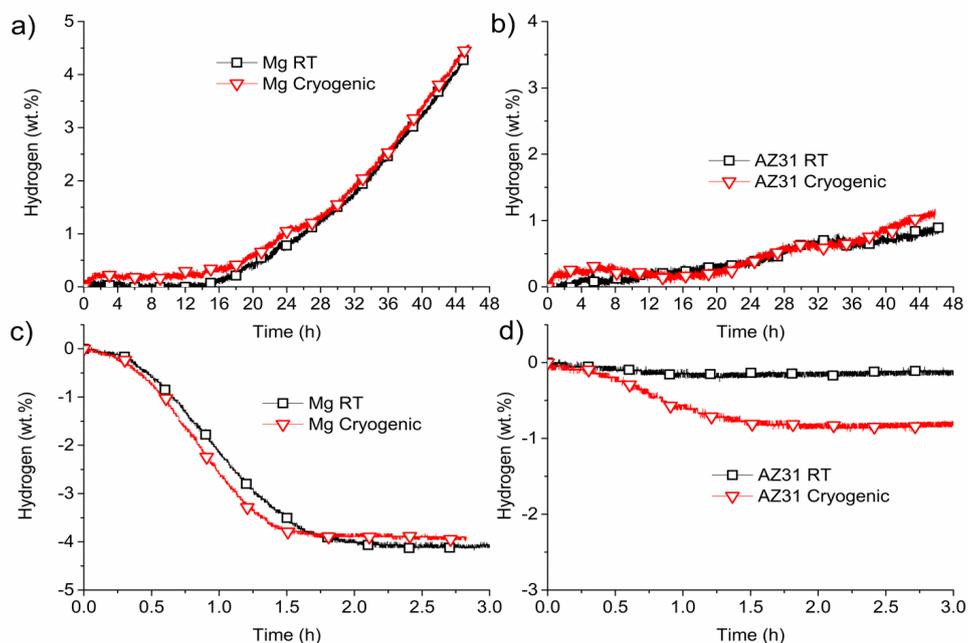
Figura 10: Valores calculados de Grau de Deformação e Taxa de Deformação



Fonte: do Autor

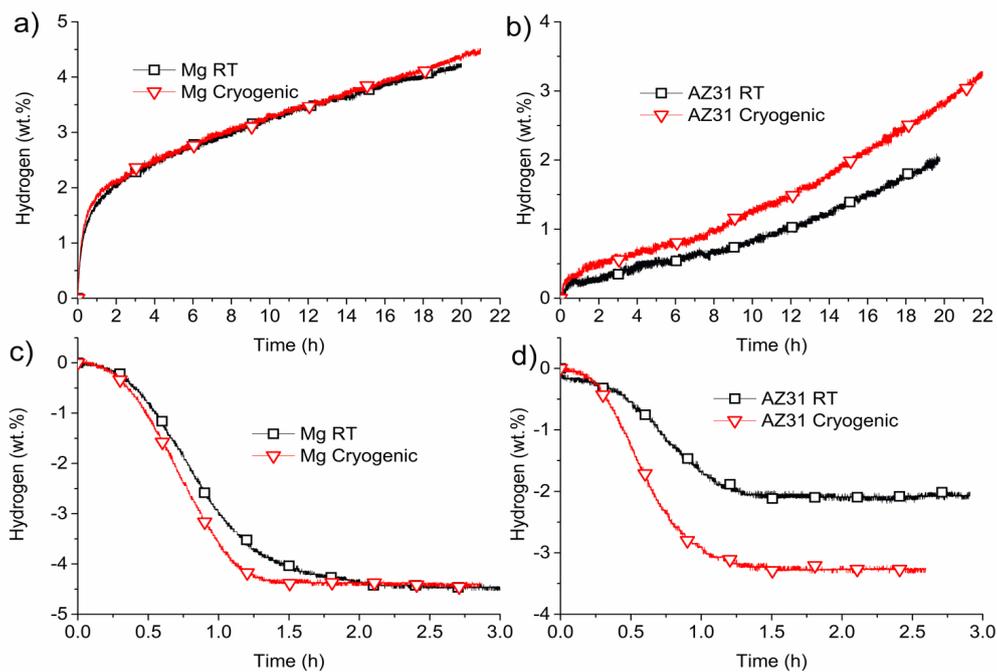
Por fim, nas imagens a seguir, tem-se as curvas de absorção e dessorção, para a primeira ciclagem na Figura 11 e para a segunda ciclagem na Figura 12.

Figura 11: Curvas de absorção e dessorção na primeira ciclagem de hidrogênio



Fonte: do Autor

Figura 12: Curvas de absorção e dessorção na segunda ciclagem de hidrogênio



Fonte: do Autor

As porcentagens de hidrogênio armazenado nas amostras de magnésio puro em condições ambientes e criogênicas foram, respectivamente, 4,23 % e 4,47 %, e nas amostras de AZ31 foram 2,97 % e 3,32 %, considerando a quantidade de hidreto que não foi desorvido na primeira ciclagem e absorvida no segundo ciclo. Embora os valores absolutos de hidrogênio armazenado para as amostras foram praticamente idênticos, para a liga AZ31 pode-se notar uma melhora considerável na cinética de absorção e desorção para a amostra produzida na condição de usinagem criogênica, tanto na desorção da primeira ciclagem como na absorção e desorção no segundo ciclo.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na presente investigação, foram avaliados os efeitos dos diferentes processamentos dos cavacos na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. Analisando os resultados apresentados, pode-se concluir que, apesar de a quantidade de hidrogênio absorvido nas amostras seja praticamente a mesma, a diferença entre as cinéticas de absorção e dessorção das amostras da liga AZ31 aparenta ser um resultado promissor.

Analisando os padrões obtidos no DRX, todas as amostras apresentaram texturas (002) após o processamento usinagem por aplainamento, fator que é responsável por melhorar a cinética, porém a variação do processamento de temperatura ambiente para criogenia não resultou em uma melhoria. Pode-se notar que o processamento por criogenia para os dois materiais não reverteu em diferenças significativas na orientação cristalográfica quando comparado à situação de temperatura ambiente.

De fato, analisando os resultados obtidos por Floriano et al. (2017), identificou-se também que, apesar de as amostras laminadas em processo criogênico apresentarem uma melhor cinética de absorção e dessorção, os padrões de DRX não mostraram nenhuma diferença significativa nas amostras processadas, apenas a textura na direção (002). Como reportado na mesma pesquisa, os fatores que levaram a uma melhor cinética na amostra com tratamento criogênico foram a maior presença de trincas e de áreas expostas e a microestrutura mais refinada, resultado das deformações em baixas temperaturas.

Quanto às análises por MEV realizadas, as quatro amostras demonstraram uma uniformidade da morfologia. As regiões de contato com a ferramenta apresentaram superfícies com algumas estrias no sentido perpendicular ao corte, e nas superfícies opostas uma morfologia totalmente serrilhada, o que garante uma alta relação área superficial por volume. Porém, a variação dos processos não evidenciou diferenças entre essas morfologias superficiais.

Quanto aos parâmetros medidos e calculados dos cavacos, nota-se que a espessura não apresentou diferenças significativas de acordo com a condição de usinagem. Consequentemente, o grau de recalque, o ângulo de cisalhamento e a deformação foram similares para as diferentes condições de usinagem. Analisando a

pesquisa de Nasr e Outeiro (2015), foi reportado que os valores de grau de recalque e ângulo de cisalhamento nos cavacos dessa pesquisa não sofreram mudanças significativas de acordo com a condição de usinagem empregada, mas sim que o efeito da usinagem criogênica tem maior interferência na integridade superficial do material usinado. Além disso, as medições de tamanho de lamela não mostraram diferenças significativas entre as amostras produzidas, e então a taxa de deformação encontrada não apresentou diferenças de acordo com o processo.

Para as cinéticas de absorção e dessorção, o magnésio puro apresentou um período longo de incubação e uma fraca resposta a ativação, com necessidade de mais horas de análise para o material conseguir uma completa ativação. O AZ31 apresentou uma cinética de ativação mais deficiente que o magnésio puro, com absorção próxima de 1 % em peso de hidrogênio, ficando muito longe de sua capacidade máxima de absorção. O comportamento de cinética lenta durante a ativação foi semelhante para os dois processamentos nos dois materiais.

Na segunda absorção o magnésio apresentou baixa capacidade de absorção (5% em peso de hidrogênio), abaixo dos 7,6 % de sua capacidade máxima para um tempo de 20 horas de ensaio. O AZ31 também apresentou baixa capacidade absorvida com uma leve diferença entre os processamentos. No processo criogênico, foi verificada uma condição de dessorção mais rápida logo no primeiro ciclo, e uma maior absorção e dessorção durante a segunda ciclagem. No entanto, de modo geral, as amostras necessitariam de um tempo maior para a total ativação. A fraca e não completa ativação provocou cinéticas relativamente lentas durante o segundo ciclo, com baixas taxas de hidrogênio absorvidas.

Acredita-se que os fatores que levaram a características de absorção e dessorção deficientes nas amostras analisadas podem ser a oxidação das amostras, que ficaram em condições ambientes por um período considerável, e também a espessura dos cavacos. Por ser um processo de usinagem, é um pouco difícil que a espessura do cavaco seja inferior aos valores obtidos, mas em estudos da literatura, o tamanho das amostras analisadas é bem inferior, o que implica em melhores condições de cinética.

7 CONCLUSÃO

A usinagem criogênica de magnésio é uma rota de processamento alternativa na produção de cavacos de magnésio. Existem estudos que apontam melhoras nas condições dos componentes usinados, como por exemplo, integridade superficial, tensões residuais, resistência à corrosão, além de redução do desgaste de ferramenta e de forças de corte, e também existem estudos citando a melhora das condições de cinética de absorção e dessorção ao realizar operações criogênicas no magnésio.

Os cavacos utilizados nessa pesquisa foram produzidos por meio de aplainamento com corte ortogonal, criando amostras produzidas sob condições criogênicas e condições ambientes. Foram utilizados duas ligas diferentes de magnésio, sendo uma de magnésio puro e uma de AZ31. Foi analisada a morfologia e a textura cristalográfica das amostras, por meio de MEV e DRX. Por fim, as amostras foram submetidas a ciclagens de hidrogênio, e foram realizados dois ciclos de absorção e dessorção. Com esses resultados foi possível comparar o comportamento da cinética para cada condição específica.

Os resultados mostraram uma melhor cinética de armazenagem de hidrogênio na amostra da liga AZ31 em condições criogênicas, com uma ativação mais rápida e efetiva se comparada ao cavaco produzido em condições ambientes. No entanto, não houve alterações significativas tanto nas condições morfológicas quanto na textura cristalográfica das amostras. Os resultados encontrados vão de encontro com as evidências encontradas na revisão bibliográfica, que mostraram esse comportamento observado.

Segundo os estudos encontrados, a grande diferença que o tratamento criogênico revela no magnésio está ligado principalmente a um maior refinamento da microestrutura, devido a deformações em baixas temperaturas. Grande parte dos estudos mostra que uma microestrutura mais refinada implica em melhores condições de absorção e dessorção de magnésio.

Assim, acredita-se que o resultado observado nessa pesquisa esteja relacionado com esta característica. A deformação do cavaco em baixas temperaturas pode ter sido responsável por desacelerar a recuperação dinâmica da amostra, produzindo uma microestrutura mais refinada nesse cavaco. Assim, seria necessário realizar experimentos

para verificar a microestrutura dos cavacos e analisar essa afirmação.

Por fim, acredita-se que a área de estudo deste trabalho é promissora, e existem evidências que indicam uma melhoria nos processos de armazenagem de hidrogênio em magnésio. O uso de processamentos criogênicos pode ter um impacto significativo na cinética do material, e espera-se que seja possível aprimorar as condições de armazenagem de hidrogênio em magnésio, a ponto de esse material poder ser utilizado em larga escala como um reservatório seguro e prático de hidrogênio, que pode ser utilizado como combustível limpo e de custo inferior em relação a outros combustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABE, J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>>.
- AMIRA, S.; HUOT, J. Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 287–294, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.049>>.
- ANDERSSON, J.; GRÖNKVIST, S. Large-scale storage of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 11901–11919, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>>.
- ASSELLI, A. A C et al. Effects of equal-channel angular pressing and accumulative roll-bonding on hydrogen storage properties of a commercial ZK60 magnesium alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 47, p. 16971–16976, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.149>>.
- ASSELLI, A. A. C.; SANTOS, S. F.; HUOT, J. Hydrogen storage in filed magnesium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 586–594, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.109>>.
- ASSELLI, A. A. C.; HÉBERT, N. B.; HUOT, J. The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12778–12783, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.042>>.
- ASTM International. **Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium – Alloys, Cast and Wrought**, ASTM International Designation B951-08. v. 11, 2018.
- BENEDICTO, E.; CAROU, D.; RUBIO, E. M. Technical, Economic and Environmental Review of the Lubrication/Cooling Systems Used in Machining Processes. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 99–116, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.075>>.
- BERTOLINI, R. et al. The Effect of Cooling Strategies and Machining Feed Rate on the Corrosion Behavior and Wettability of AZ31 Alloy for Biomedical Applications. **Procedia CIRP**, v. 65, p. 7–12, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2017.03.168>>.
- CHEN, W. et al. Significantly improved electrochemical hydrogen storage properties of magnesium nickel hydride modified with nano-nickel. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 132–140, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.089>>.

CHETAN; GHOSH, S.; RAO, P. V. Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 100, p. 17–34, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.039>>.

DINESH, S. et al. Effect of cryogenic cooling on machinability and surface quality of biodegradable ZK60 Mg alloy. **Materials and Design**, v. 87, p. 1030–1036, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.099>>.

FERRARESI, D. **Fundamentos da Usinagem dos Metais**. São Paulo: Blucher, 1970.

FLORIANO, R. et al. Iron and niobium based additives in magnesium hydride: Microstructure and hydrogen storage properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 10, p. 6810–6819, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.117>>.

FLORIANO, R. et al. Low temperature rolling of AZ91 alloy for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 49, p. 29394–29405, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.035>>.

HUANG, Y. et al. Unexpected formation of hydrides in heavy rare earth containing magnesium alloys. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 4, n. 3, p. 173–180, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2016.08.002>>.

JAIN, I. P.; JAIN, P.; JAIN, A. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 503, n. 2, p. 303–339, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.250>>.

JAIN, I. P.; LAL, C.; JAIN, A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5133–5144, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>>.

KHEIREDDINE, A. H. et al. An FEM analysis with experimental validation to study the hardness of in-process cryogenically cooled drilled holes in Mg AZ31b. **Procedia CIRP**, v. 8, p. 588–593, 2013.

KLOCKE, F. **Manufacturing Processes 1 - Cutting**. 1. ed. Berlin: Springer, 2011.

KOSHINO, F. H. et al. **Hydrogen storage in chips produced by shaping**, 2017.

KRYSTIAN, M. et al. Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. SUPPL. 1, p. S449–S455, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.029>>.

LAPOVOK, R. et al. Hydrogenation effect on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 719, n. February, p. 171–177, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.016>>.

LIN, H. J. et al. Phase transition and hydrogen storage properties of melt-spun Mg 3LaNi

0.1 alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1145–1150, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.071>>.

MACHADO, A. R. et al. **Teoria da usinagem dos materiais**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 400 p.

NASR, M. N. A.; OUTEIRO, J. C. Sensitivity analysis of cryogenic cooling on machining of magnesium alloy AZ31B-O. **Procedia CIRP**, v. 31, p. 264–269, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.03.030>>

NIAZ, S.; MANZOOR, T.; PANDITH, A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 457–469, 2015.

OUTEIRO, J. C. et al. Process mechanics and surface integrity induced by dry and cryogenic machining of AZ31B-O magnesium alloy. **Procedia CIRP**, v. 8, p. 487–492, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2013.06.138>>.

PENG, D. et al. Effect of LiBH₄ on hydrogen storage properties of magnesium hydride-carbon composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 104–110, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.263>>.

PU, Z. et al. Enhanced surface integrity of AZ31B Mg alloy by cryogenic machining towards improved functional performance of machined components. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 56, p. 17–27, 2012.

PU, Z. et al. Finite element modeling of microstructural changes in dry and cryogenic machining of AZ31B magnesium alloy. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 16, n. 2, p. 335–343, 2014.

PU, Z. et al. Surface integrity in dry and cryogenic machining of AZ31B Mg alloy with varying cutting edge radius tools. **Procedia Engineering**, v. 19, p. 282–287, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.113>>

PUSAVEC, F. et al. Transitioning to sustainable production - Part II: Evaluation of sustainable machining technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 12, p. 1211–1221, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.01.015>>.

RAHIM, E. A. et al. Experimental Investigation of Supercritical Carbon Dioxide (SCCO₂) Performance as a Sustainable Cooling Technique. **Procedia CIRP**, v. 40, p. 637–641, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.01.147>>.

RAVI, S.; GURUSAMY, P. Studies on the effect of cryogenic machining of AISI D2 steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, n. 2, p. 2391–2395, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.190>>.

SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>>

HONG, S. Y.; ZHAO, Z. Thermal aspects, material considerations and cooling strategies in cryogenic machining. **Clean Products and Processes** v. 1, p. 107–116, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s100980050016>>

TANNIRU, M.; TIEN, H. Y.; EBRAHIMI, F. Study of the dehydrogenation behavior of magnesium hydride. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 1, p. 58–60, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.03.019>>.

TRENT, E. M.; WRIGHT, P. K. **Metal Cutting**. 4. ed. Woburn: Butterworth Heinemann, 2000.

VILLARES Metals. **Aços ferramenta para trabalho a quente**. Disponível em: <<http://www.villaresmetals.com.br/villares/pt/Produtos/Acos-Ferramenta/Trabalho-a-quente/VEX>>. Acesso em: mai 2018.

YANG, T. et al. Improved hydrogen absorption and desorption kinetics of magnesium-based alloy via addition of yttrium. **Journal of Power Sources**, v. 378, n. January, p. 636–645, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.003>>.

YILDIZ, Y.; NALBANT, M. A review of cryogenic cooling in machining processes. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 48, n. 9, p. 947–964, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2008.01.008>>

ZALDÍVAR-CADENA, A. A.; DÍAZ-PEÑA, I.; CABAÑAS-MORENO, J. G. Dispersion of níquel on the microstructure in magnesium based alloys for hydrogen storage. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 1, n. 4, p. 292–296, 2013.

ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, n. 1–2, p. 217–225, 1999.