

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM LIGAS PARA
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO PROCESSADAS POR MOAGEM
REATIVA**

Sydney Ferreira Santos

**SÃO CARLOS - SP
2004**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM LIGAS PARA
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO PROCESSADAS POR MOAGEM
REATIVA**

Sydney Ferreira Santos

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título
de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador :Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Co-orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos - SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237pt

Santos, Sydney Ferreira.

Processamento e transformações de fase em ligas para
armazenagem de hidrogênio processadas por moagem
reativa / Sydney Ferreira Santos. -- São Carlos : UFSCar,
2004.

123 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2004.

1. Metalurgia física. 2. Nanomateriais. 3. Gases em
metais. 4. Transformação de fase I. Título.

CDD: 669.9 (20^a)

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Gabriel, minha esposa Mara e minha mãe Ita pelo carinho e incentivo durante todas as etapas deste trabalho.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2000), Engenheiro Mecânico pela UFPa (1997).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORAMENTO DE

SYDNEY FERREIRA SANTOS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE JULHO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Orientador
PPG-CEM/UFSCar

Profa. Dra. Odila Florêncio
DF/UFSCar

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini
DF/FCB/UNESP

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr.
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Há um grande número de pessoas a quem sou grato pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial se faz necessário ao meu orientador, Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, que, desde o mestrado, tem me orientado com empenho e dedicação. Além disso, tem demonstrado sua amizade e confiança ao longo dos anos em que trabalhamos juntos.

Agradeço aos Prof. Drs. Cláudio S. Kiminami (Lab. de Solidificação), Pedro Íris Paulin Filho (Lab. de Cerâmicas Eletrônicas) e Alberto Moreira Jorge Jr. (Lab. de Caracterização Estrutural) que disponibilizaram as facilidades dos laboratórios que coordenam para realização do presente trabalho.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural Helena Racy, Marco Antônio Militão de Prieto e Diego Coimbra pela grande ajuda em questões relacionadas à preparação e caracterizações amostras.

Agradeço a colaboração dos técnicos Edson Roberto e Emerson Nonato.

Agradeço ao Dr. Dilson Silva dos Santos pelo fornecimento da liga de Ti-Cr-V e por compartilhar um pouco de sua vasta experiência através de valiosas discussões.

Aos amigos Drs. José Fernando Ribeiro de Castro e André Luiz de Moraes Costa, ex-alunos de doutorado de nosso grupo de pesquisa, e ao Dr. Rogério Machado do CCDM pela amizade e valorosas contribuições para realização deste trabalho.

Apesar de não ser possível agradecer a todos os amigos do PPG-CEM, pela amizade e discussões ao longo deste trabalho, gostaria de registrar meus agradecimentos aos doutorandos Ronaldo R. Corrêa, Rodrigo D.S. Lisboa, Conrado M.R. Afonso, Luiz Antônio Bereta e Alexander Hiroshi Kasama.

Agradeço também aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, Geraldo e Oceânia, pela colaboração em diversos momentos ao longo dos anos como aluno de pós-graduação deste programa.

Agradeço a minha esposa, meu filho, minha mãe e aos meus amigos pela paciência, incentivo e dedicação que possibilitaram a realização deste trabalho.

Finalmente, registro meus agradecimentos ao PPG-CEM, ao DEMa, a UFSCar e a FAPESP que possibilitaram a realização desta tese de doutorado.

RESUMO

No presente trabalho, foram investigadas as transformações de fase em materiais metálicos processados por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. As amostras, após processamento, foram analisadas por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectrometria de dispersão de energia de raios-x, calorimetria diferencial de varredura e medidas de teores de hidrogênio. A influência dos parâmetros de processamento na estrutura, morfologia e níveis de contaminação e hidrogenação dos pós processados por moagem reativa foi investigada. Os materiais processados foram a liga Ti33-Cr36-V31 e as misturas de pós elementares Mg-50Ni e Nb-28Mg (em % atômica). Como principal resultado na liga Ti-Cr-V, podemos destacar a observação de que a moagem reativa induziu à decomposição da estrutura original da liga, que era constituída por uma solução sólida com estrutura cúbica de corpo centrado, em hidreto de vanádio, fase de Laves hexagonal e solução sólida cúbica de corpo centrado (empobrecida em vanádio). No caso da moagem reativa do Mg-50Ni, observou-se que um moinho de mais alta energia favorecia a obtenção de pós morfologicamente e quimicamente mais homogêneos. Observou-se, também, que o tempo de moagem e a pressão de hidrogênio nas cubas influenciava na quantidade de hidrogênio absorvida e nas fases formadas. Para maiores pressões (2,0MPa) e tempos de moagem (96h), foram observados indícios da decomposição de uma fase ternária Mg-Ni-H, sendo que a fase que se decompôs era provavelmente amorfa. Finalmente, na moagem reativa do Nb-28Mg constatou-se o efeito catalítico que o Mg exerceu na hidrogenação deste nanocompósito. Após 48h de moagem, observou-se que quase todo o Nb do nanocompósito havia se transformado em hidreto NbH₂, sendo que o nanocompósito absorveu 95% da sua capacidade de armazenagem. Para o Nb puro, processado sob as mesmas condições, o hidreto NbH é formado e o metal absorveu apenas 33% de sua capacidade de armazenagem.

PROCESSING AND PHASE TRANSFORMATIONS IN HYDROGEN STORAGE ALLOYS PROCESSED BY REACTIVE MILLING

ABSTRACT

In the present work, the phase transformations in metallic materials processed by reactive milling were investigated. The as-milled samples were characterized by X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectrometry, differential scanning calorimetry and hydrogen content determination. The effect of the processing parameters on the structure, morphology, hydrogenation and contamination content were analyzed. The processed materials were a Ti33-Cr36-V31 alloy and the elemental powder mixtures Mg-50Ni and Nb-28Mg (compositions in at. %). For the Ti-Cr-V alloy, reactive milling induces the disproportionation of the original BCC solid solution phase resulting in a material composed by a mixture of vanadium hydride, hexagonal Laves phase and V-poor BCC solid solution. For the Mg-50Ni, it was observed that a higher energy mill aids the chemical and morphological homogeneity of the powders. It was also observed that initial hydrogen pressure and milling times affect both hydrogenation and phase formations. For higher times (96h) and pressures (2,0MPa of H₂) of milling, it was observed evidence of a Mg-Ni-H phase disproportionation. Finally, the reactive milling of the Nb-28Mg mixture shows the catalytic effect of the Mg on the hydrogenation of this nanocomposite. After 48h milling, the Nb of the nanocomposite was almost all transformed in NbH₂ and absorbed 95% of its theoretical hydrogen storage capacity. For pure Nb, processed by the same way, the phase formed was NbH and the metal absorbed only 33% of its theoretical hydrogen storage.

PUBLICAÇÕES

S.F. Santos, A.L.M. Costa, J.F.R de Castro, D.S. Santos, W.J. Botta Filho: Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, v. 20-21, p.291-296, 2004.

A.L.M. Costa, S.F. Santos, W.J. Botta filho, T.T Ishikawa: Mechanical Alloying of Mg₅₀Ni₅₀ under Hydrogen. Materials Science Forum, v.403, p. 33-38, 2002.

S.F. Santos, A.L.M. Costa, J.F.R de Castro, D.S. Santos, W.J. Botta Filho, T.T. Ishikawa: Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution, In: 11th International Symposium on Metastable, Mechanical Alloyed and Nanocrystalline Materials, ISMANAM 2003, Foz do Iguaçu - Brasil, Livro de Resumos.

S.F. Santos, A.L.M. Costa, J.F.R de Castro, D.S. Santos, W.J. Botta Filho, T.T. Ishikawa: Moagem reativa da liga TiCr_{1,1}V_{0,9}, In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, CBECIMAT, 2002, Natal, em Cd-room.

S.F. Santos, A.L.M. Costa, T.T. Ishikawa, D.S. Santos, W.J. Botta Filho: Moagem de alta energia da liga Mg₅₀Ni₅₀ - Influência dos parâmetros de processamento no produto final. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, CBECIMAT, 2002, Natal, em Cd-room.

S.F. Santos, A.L.M. Costa, J.F.R de Castro, D.S. Santos, W.J. Botta Filho, T.T. Ishikawa: TEM characterization of the TiCr_{1,1}V_{0,9} reactive mechanical milled, In: Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, Micromat, 2002, Curitiba, em CR-Room.

A.L.M. Costa, S.F. Santos, W.J. Botta Filho, T.T Ishikawa: Mechanical Alloying of Mg₅₀Ni₅₀ under Hydrogen, In: 1st Workshop on Metastable and Nanostructured Materials, Nanomat, 2001, São Pedro, Livro de resumos.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Estado da Arte.....	3
2.1 Fundamentos da Reação Metal - Hidrogênio.....	7
2.1.1 Hidretos Metálicos.....	7
2.1.2 Formação de Hidretos.....	7
2.2 Materiais Metaestáveis.....	11
2.3 Moagem de Alta Energia.....	13
2.3.1 Mecanismos de Formação de Ligas.....	14
2.3.1.1 Sistema Dúctil / Dúctil.....	15
2.3.1.2 Sistema Dúctil / Frágil.....	15
2.3.1.3 Sistema Frágil / Frágil.....	16
2.4 Moagem Reativa em Atmosfera de Hidrogênio.....	17
2.5 Sistema Mg-Ni.....	26
2.6 Sistema Mg (ou MgH ₂) - Nb.....	29
2.7 Ligas de TiCrV.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.2 Manipulação das Amostras.....	39
3.3 Equipamentos e Procedimentos de Moagem.....	40
3.4 Moagem do Mg-50% at. Ni.....	42

3.4.1 Utilizando o Moinho Centrífugo.....	42
3.4.2 Utilizando o Moinho Planetário.....	42
3.5 Moagem do Nb-28% at. Mg.....	43
3.6 Moagem do Ti33-Cr36V31 (% at.).....	43
3.7 Caracterização Estrutural.....	43
3.7.1 Difração de Raios-X (DRX).....	44
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios-X.....	44
3.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
3.8 Medidas dos Teores de Hidrogênio.....	45
3.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 Liga Mg-50%at.Ni.....	47
4.1.1 Processamento no Moinho Centrífugo.....	47
4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.1.1.2 Difração de Raios-X (DRX).....	51
4.1.1.3 Teor de Hidrogênio.....	54
4.1.2 Processamento no Moinho Planetário.....	56
4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.1.2.2 Difração de Raios-x.....	61
4.1.2.3 Teor de Hidrogênio.....	69
4.2 Liga de Ti33-Cr36V31.....	72
4.2.1 Razão B/M de 30:1.....	73
4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
4.2.1.2 Teores de Ferro e Hidrogênio.....	76
4.2.1.3 Difração de Raios - x.....	80
4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	85
4.2.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	87
4.2.2 Razão B/M de 15:1.....	91
4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
4.2.2.2 Teores de Ferro e Hidrogênio.....	96
4.2.2.3 Difração de Raios - x.....	99

4.2.3 Transformação de Fase Induzida pela Moagem Reativa da Liga Ti33-Cr36V31.....	101
4.3 Sistema Nb-28% Mg.....	103
4.3.1 Medidas dos Teores de Hidrogênio.....	103
4.3.2 Difração de Raios-x.....	104
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	106
4.3.4 Sobre o Mecanismo de Catálise da Absorção do Hidrogênio pelo Compósito Nb-28% at. Mg.....	107
5 CONCLUSÕES.....	109
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resultados da moagem reativa de metais de transição obtidos por Dunlap <i>et al.</i> [28].....	18
Tabela 2.2 - Reações do diagrama de equilíbrio Mg-Ni.....	27
Tabela 2.3 - Reações do diagrama de equilíbrio Ti-Cr	36
Tabela 2.4 - Composições químicas, capacidades de armazenagem de hidrogênio (CAH _{max}) e capacidades efetivas de armazenagem de hidrogênio (CEAH) de algumas ligas do sistema Ti-Cr-V.....	38
Tabela 4.1 - Amostras de Mg-50%Ni processadas no moinho centrífugo.....	47
Tabela 4.2 - Resultado das análises dos teores de hidrogênio das amostras processadas por moagem reativa utilizado-se o moinho centrífugo.....	55
Tabela 4.3 - Amostras processadas no moinho planetário.....	57
Tabela 4.4 - Teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras de Mg-50%Ni processadas por moagem reativa no moinho planetário.....	70
Tabela 4.5 - Amostras da liga Ti33-Cr-36-V31 processadas por moagem mecânica e moagem reativa.....	72
Tabela 4.6 - Teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras processadas por moagem reativa.....	78
Tabela 4.7 - Alguns resultados de DRX da liga Ti33-Cr36-V31 <i>as-cast</i> e processada por moagem mecânica.....	81
Tabela 4.8 - Alguns resultados de DRX da liga Ti33-Cr36-V31 <i>as-cast</i> e processada por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio.....	84
Tabela 4.9 - Alguns resultados de DRX da solução sólida nas amostras <i>as-cast</i> e processadas por 1h de moagem reativa.....	85
Tabela 4.10 - Teores de hidrogênio nas amostras processadas por moagem reativa com razões B/M de 15:1 e 30:1.....	98
Tabela 4.11 - Teores de hidrogênio nas amostras de Nb e Nb-28%Mg.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo esquemático da estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos seus interstícios.....	08
Figura 2.2 - Representação esquemática de isothermas de pressão - composição na absorção e na dessorção.....	09
Figura 2.3 - Representação esquemática da obtenção de um gráfico de van't Hoff a partir de isothermas de pressão - composição.....	11
Figura 2.4 - Representação esquemática da colisão entre bolas e pó durante a elaboração mecânica de ligas	14
Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio Mg-Ni.....	27
Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio V - Cr.....	35
Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio V - Ti.....	35
Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio Ti - Cr.....	36
Figura 2.9 - Corte isotérmico (500°C) do diagrama de equilíbrio Ti-Cr-V calculado.....	36
Figura 3.1 - Imagem da <i>Glove-box</i> utilizada para manipulação de amostras.....	39
Figura 3.2 - Moinho de bolas centrífugo.....	41
Figura 3.3 - Moinho de bolas planetário.....	41
Figura 3.4 - Cuba utilizado no moinho centrífugo, bolas de moagem e válvula agulha desmontada.....	41
Figura 3.5 - Representação esquemática da cuba utilizada no moinho centrífugo.....	41
Figura 3.6 - Sistema para evacuar / injetar gás na cuba.....	42
Figura 4.1: Fotografia da liga Mg-50% at. Ni moída por 22h	48
Figura 4.2 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,14MPa de H ₂	49
Figura 4.3 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,28MPa de H ₂	49

Figura 4.4 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,41MPa de H ₂	49
Figura 4.5 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,69MPa de H ₂	49
Figura 4.6 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 1,38MPa de H ₂	50
Figura 4.7 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,69MPa de H ₂	51
Figura 4.8 - Imagem de MEV da amostra processada por 46h sob 0,14MPa de H ₂	51
Figura 4.9 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 1,38MPa de H ₂	51
Figura 4.10 - Imagem de MEV da amostra processada por 46h sob 1,38MPa de H ₂	51
Figura 4.11 - Padrões de DRX das amostras processadas por 22h no moinho centrífugo.....	53
Figura 4.12 - Padrões de DRX das ligas processadas sob 0,69MPa de hidrogênio no moinho centrífugo.....	53
Figura 4.13 - Padrões de DRX das ligas processadas sob 1,38MPa de hidrogênio no moinho centrífugo.....	54
Figura 4.14 - Teor de hidrogênio das amostras de Mg - 50% at. Ni em função da pressão inicial.....	56
Figura 4.15 - Teor de hidrogênio das amostras de Mg - 50% at. Ni em função do tempo de moagem.....	55
Figura 4.16 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob Ar.....	57
Figura 4.17- Imagem de MEV da amostra por 72h sob Ar.....	57
Figura 4.18 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob Ar.....	58
Figura 4.19 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 0,5MPa de H ₂	59

Figura 4.20 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 0,5MPa de H ₂	59
Figura 4.21 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 0,5MPa de H ₂	59
Figura 4.22 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 1,0MPa de H ₂	59
Figura 4.23 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 1,0MPa de H ₂	60
Figura 4.24 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 1,0MPa H ₂	60
Figura 4.25 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 2,0MPa de H ₂	60
Figura 4.26 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 2,0MPa de H ₂	60
Figura 4.27 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 2,0MPa de H ₂	61
Figura 4.28 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 48h no moinho planetário.....	62
Figura 4.29 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 72h no moinho planetário.....	63
Figura 4.30 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 96h no moinho planetário.....	65
Figura 4.31 - Padrões de DRX das amostras processadas no moinho planetário sob atmosfera inerte.....	66
Figura 4.32 - Padrões de DRX das amostras processadas no moinho planetário sob 0,5MPa de H ₂	68
Figura 4.33 - Padrões de DRX das amostras processadas no moinho planetário sob 1,0MPa de H ₂	68
Figura 4.34 - Padrões de DRX das amostras processadas no moinho planetário sob 2,0MPa de H ₂	69
Figura 4.35 - Curva de teor de hidrogênio absorvido em função da pressão inicial de hidrogênio na cuba para	

liga de Mg-Ni processada no moinho planetário.....	70
Figura 4.36 - Curva do teor de hidrogênio absorvido em função do tempo de moagem para liga de Mg-Ni processada no moinho planetário..	71
Figura 4.37 - Imagem de MEV da liga de Ti-Cr-V antes da moagem de alta energia.....	73
Figura 4.38 - Imagem de MEV da amostra moída por 1h sob Ar, com razão B/M de 30:1.....	74
Figura 4.39 - Imagem de MEV da amostra moída por 5h sob Ar, com razão B/M de 30:1.....	74
Figura 4.40 - Imagem de MEV da amostra moída por 1h sob 1,8MPa de H ₂ , com razão de 30:1.....	75
Figura 4.41 - Imagem de MEV da amostra moída por 2h sob 1,8MPa de H ₂ , com razão de 30:1.....	75
Figura 4.42 - Imagem de MEV da amostra moída por 5h sob 1,8MPa H ₂ com razão de 30:1.....	75
Figura 4.43 - Imagem de MEV da amostra moída por 10h sob 1,8MPa H ₂ com razão de 30:1.....	75
Figura 4.44 - Evolução da contaminação com Fe em função do tempo de moagem.....	77
Figura 4.45 - Evolução da contaminação com Fe em função da pressão de hidrogênio.....	77
Figura 4.46 - Teor de hidrogênio versus tempo de moagem reativa para liga Ti-Cr-V processada com razão B/M de 30:1.....	79
Figura 4.47 - Evolução dos teores de Fe e de H em função da pressão inicial de hidrogênio na moagem reativa.....	80
Figura 4.48- Amostras da liga Ti ₃₃ -Cr ₃₆ -V ₃₁ <i>as cast</i> (como fundida) e moídas mecanicamente por 1, 2, 5 e 10h.....	81
Figura 4.49 - Padrões de difração de raios - x das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio e diversos tempos.....	81
Figura 4.50 - Padrões de difração de raios-x das amostras processadas por 1h de moagem reativa e da liga <i>as cast</i>	84

Figura 4.51 - Imagem em campo claro da amostras A3. SAEDP da sol. sólida CCC.....	86
Figura 4.52 - Imagem em campo claro da amostra H3. SAEDP de hidreto de vanádio.....	86
Figura 4.53 - Imagem em campo claro da amostra H3. O SAEDP da direita corresponde a região mais escura da imagem e corresponde a uma fase de Laves hexagonal (C14 ou C36). O SAEDP da esquerda corresponde a região mais clara da imagem e corresponde a solução sólida CCC.....	86
Figura 4.54 - Curva de DSC da liga <i>as cast</i>	87
Figura 4.55 - Curvas de DSC das amostras processadas por moagem mecânica.....	88
Figura 4.56 - Curvas de DSC das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de H ₂	89
Figura 4.57 - Picos exotérmicos das curvas de DSC	91
Figura 4.58 - Curvas de DSC das amostras processadas por 1h de moagem reativa.....	91
Figura 4.59 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.....	92
Figura 4.60 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.....	92
Figura 4.61 - Imagem de MEV da amostra processada por 10h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.....	93
Figura 4.62 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão de 30:1.....	93
Figura 4.63- Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão de 15:1.....	93
Figura 4.64- - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa sob 1,8MPa de H ₂ e razão B/M de 15:1.....	94
Figura 4.65- Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H ₂ e razão B/M de 15:1.....	94

Figura 4.66- Imagem de MEV da amostra processada por 10h de moagem reativa sob 1,8MPa de H ₂ e razão B/M de 15:1.....	95
Figura 4.67- Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa sob 1,8MPa de H ₂ e razão B/M de 15:1.....	95
Figura 4.68 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa razão B/M 30:1.....	95
Figura 4.69 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa com razão B/M 15:1.....	95
Figura 4.70 - Teor de Fe <i>versus</i> tempo de moagem das ligas processadas por moagem mecânica e moagem reativa com razão B/M de 15:1.....	96
Figura 4.71 - Teor de Fe <i>versus</i> tempo de moagem na moagem mecânica com razões B/M de 15:1 e 30:1.....	97
Figura 4.72 - Teor de Fe <i>versus</i> tempo de moagem na moagem reativa com razões B/M de 15:1 e 30:1.....	97
Figura 4.73 - Padrões de DRX das amostras processadas por moagem mecânica com razão B/M de 15:1.....	99
Figura 4.74 - Padrões de DRX das amostras processadas por moagem reativa com razão B/M de 15:1.....	100
Figura 4.75 - Padrões de DRX da amostras de Nb processadas por 25 e 48h de moagem reativa.....	105
Figura 4.76 - Padrões de DRX das amostras de Nb - 28% at. Mg processadas por 25 e 48h de moagem reativa.....	105
Figura 4.77 - MET de partícula nano-estruturada do compósito Nb - 28% Mg processado por 25h de moagem reativa.....	106
Figura 4.78 - MET partícula nano-estruturada do compósito Nb - 28% Mg processado por 48h de moagem reativa.....	107

1 INTRODUÇÃO

O estudo de ligas metálicas que absorvam hidrogênio reversivelmente, em grandes quantidades e sob condições moderadas de pressão e temperatura, denominadas ligas para armazenagem de hidrogênio, tem sido motivadas por razões econômicas e ambientais. Nos últimos anos, estas pesquisas tem sido concentradas em ligas e compósitos com estruturas metaestáveis, ou seja, aquelas que apresentam fases amorfas e/ou nanocristalinas em suas estruturas. Estes materiais tem sido obtidos, principalmente, por moagem de alta energia e uma variante deste processamento denominada moagem reativa.

A utilização da moagem reativa no processamento de ligas e compósitos para armazenagem de hidrogênio tem despertado interesse pois possibilita a obtenção destes materiais na forma de pós ultra-finos, com a presença de fases amorfas e/ou nanocristalinas e hidrogenação completa ou parcial durante o processamento.

Apesar do grande potencial da moagem reativa para o processamento de materiais para armazenagem de hidrogênio, poucos estudos foram realizados sobre a influência dos parâmetros de processamento na evolução estrutural de ligas para armazenagem de hidrogênio.

Diante deste contexto, realizou-se o presente trabalho tendo como objetivo a investigação das transformações de fase decorrentes do processamento por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio da mistura de pós elementares Mg - 50% Ni, Nb - 28% Mg e da liga Ti 33% -Cr 36% -V 31% (em % atômica).

Investigou-se, também, a influência de variáveis de processamento (pressão inicial de hidrogênio nas cubas, tempo de moagem e razão entre a massa das bolas de moagem e o material que será moído) nas fases formadas e nas quantidades de hidrogênio absorvidas pelas amostras durante a moagem reativa.

No caso específico da mistura Nb - 28% at. Mg, o objetivo principal do estudo foi contribuir para o entendimento da catalise na absorção do hidrogênio

que ocorre nos nanocompósitos deste sistema, sendo esta contribuição baseada na análise crítica dos resultados de transformações de fase e absorção de hidrogênio que ocorrem durante a moagem reativa desta mistura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ESTADO DA ARTE

O hidrogênio é o elemento mais abundante na Terra e, devido a sua alta energia química por massa (142MJ / Kg), pelo menos três vezes maior que a dos hidrocarbonetos líquidos, sua utilização para fins energéticos é fundamental para diminuição dos problemas ambientais crescentes em nosso planeta (efeito estufa, poluição atmosférica, etc.), os quais são agravados pela queima de combustíveis fósseis [1].

A utilização do hidrogênio como fonte de energia é a base da chamada "economia do hidrogênio", todavia ainda estamos distantes de sua implementação devido a diversos problemas, tanto de ordem técnica quanto econômica, ainda não solucionados. Um dos grandes desafios de ordem técnica diz respeito à armazenagem do hidrogênio, sendo esta questão de especial interesse para aplicações automotivas. A utilização do hidrogênio como combustível de veículos movidos por células a combustível ou motores de combustão interna projetados para combustão do hidrogênio tem sido pesquisada por diversas instituições de pesquisa e indústrias, pois esta é uma forma de diminuição tanto da emissão de gases tóxicos quanto da dependência em relação aos países produtores de petróleo. Porém, para a utilização do hidrogênio como combustível veicular, necessita-se de uma forma compacta (alta capacidade de armazenagem em volume), de baixo peso (alta capacidade gravimétrica de armazenagem), segura e compatível com as condições operacionais automotivas. Nenhuma das opções disponíveis até o momento (tanques de alta pressão, tanques criogênicos e materiais para armazenagem de hidrogênio) satisfazem plenamente todos esses requisitos [1,3]. Os materiais para armazenagem de hidrogênio apresentam um grande potencial para esta aplicação, sendo que, dentre estes, os hidretos metálicos são até o momento os mais promissores. Porém, algumas questões ainda precisam ser resolvidas para a ampla utilização dos hidretos metálicos pois estes, geralmente, apresentam baixas capacidades de armazenagem gravimétrica e

os que apresentam altas capacidades são operacionais (absorvem e desorvem hidrogênio) somente em altas temperaturas (acima de 300°C) e possuem cinética lenta de reação com o hidrogênio. Como exemplos, podemos citar o Mg e suas ligas. Na reação entre Mg e H₂, a formação do hidreto de magnésio (MgH₂) só ocorre em temperaturas em torno de 400°C e, mesmo assim, a cinética é lenta [4]. No caso da hidretação do composto intermetálico Mg₂Ni (formação do hidreto Mg₂NiH₄), a temperatura de reação é de, aproximadamente, 300°C [5]. Deve-se destacar que essas temperaturas são ainda muito altas para viabilizar diversas aplicações de interesse tecnológico.

Além da armazenagem do hidrogênio para posterior uso na forma gasosa, os hidretos metálicos vem sendo empregados na conversão e armazenagem eletroquímica de energia. As baterias de níquel - hidretos metálicos (Ni-HM) são produzidas comercialmente desde 1990 [6-7] e são apontadas como sucessoras das baterias de níquel - cádmio (Ni - Cd). Do ponto de vista ecológico, as baterias de Ni-HM são muito mais vantajosas pois não possuem em sua composição o elemento cancerígeno Cd. Outro ponto de destaque das baterias de Ni-HM é a maior densidade de energia do eletrodo de hidreto metálico em comparação com o eletrodo de Cd. Essas características tem tornado as baterias de Ni-HM cada vez mais competitivas para serem empregadas em equipamentos eletrônicos portáteis, que necessitam de baterias com altas densidades de energia [8-9].

O componente principal das baterias de Ni-HM é uma liga metálica que absorva reversivelmente hidrogênio, sendo este hidrogênio armazenado pela liga na forma de hidreto metálico.

As características fundamentais que as ligas para armazenagem de hidrogênio devem apresentar são: alta capacidade de armazenagem (gravimétrica e volumétrica) e rápida cinética de absorção e de desorção do hidrogênio. Do ponto de vista eletroquímico, é também importante a resistência à corrosão em meio alcalino. Outras propriedades importantes dessas ligas são: reação com o hidrogênio em condições moderadas de pressão e temperatura, alta vida cíclica (número de ciclos de carga e descarga com o

hidrogênio necessários para que a liga diminua sua capacidade de armazenagem em 50%), baixo peso e custo aceitável.

Atualmente, as ligas utilizadas em baterias recarregáveis são as do tipo AB_2 e, principalmente, AB_5 , sendo que A corresponde a um elemento com alta afinidade com o hidrogênio e B a um elemento que diminua a estabilidade do hidreto formado. No caso de baterias que utilizam ligas armazenadoras de hidrogênio do tipo AB_5 , estas são baseadas no intermetálico $LaNi_5$, com diversas substituições parciais tanto do La (geralmente por Ce, Nd, Pr, etc.) quanto do Ni (por Sn, Cr, Co, etc.) visando melhorar a performance do eletrodo e diminuir o seu custo. Porém, há uma demanda crescente por eletrodos com maiores densidades de carga, o que reduziria o tamanho das baterias e aumentaria o tempo de utilização dos equipamentos antes de uma recarga. Para satisfazer essa demanda, são necessárias ligas com capacidade de armazenagem de hidrogênio superiores as das ligas atualmente em uso. No caso do $LaNi_5$, sua capacidade de armazenagem de hidrogênio é de aproximadamente 1,4% em peso.

Do ponto de vista de armazenagem para posterior utilização do hidrogênio na forma gasosa, materiais com alta capacidade de armazenagem são de fundamental importância para viabilizar diversas aplicações de interesse, dentre elas os tanques de hidrogênio para automóveis [1]. Neste caso, o grande desafio é a obtenção de ligas com altas capacidades de armazenagem de hidrogênio, cinética rápida de reação e baixa temperatura de dessorção do hidrogênio.

O desenvolvimento de materiais para armazenagem de hidrogênio ganhou forte impulso com o advento de técnicas não convencionais de processamento que possibilitaram a obtenção de materiais com estruturas metaestáveis, ou seja amorfas e nanocristalinas. Essas estruturas metaestáveis conferem ao material propriedades físicas e químicas diferenciadas em relação as propriedades dos materiais policristalinos de mesma composição química [10]. Resultados têm sido reportados mostrando melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio devido a obtenção de estruturas metaestáveis [11,12]. Dentre as técnicas utilizadas para a

obtenção de materiais com estruturas metaestáveis, pode-se destacar a moagem de alta energia como sendo de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais para armazenagem de hidrogênio pois esta técnica, além de possibilitar a obtenção de materiais com estruturas amorfas e nanocristalinas, gera materiais na forma de pós ultra-finos, sendo estes mais susceptíveis à reação com o hidrogênio devido ao fato de possuírem grande área superficial.

Uma variante da moagem de alta energia, que tem despertado grande interesse para o processamento de materiais para armazenagem de hidrogênio, é a moagem reativa. Esta técnica tem se mostrado bastante promissora para obtenção de ligas/compósitos para armazenagem de hidrogênio diretamente na forma de hidretos [13].

Na moagem de alta energia, existem diversas variáveis de processamento importantes, tais como tempo de moagem, razão entre massa das bolas e massa do material a ser moído, velocidade / frequência de vibração do moinho, tipo de moinho, material das cubas e das bolas, dentre outros. O estudo da influência das variáveis do processo de moagem de alta energia é fundamental para a obtenção de materiais com as características estruturais desejadas. No caso específico da moagem reativa em atmosfera de hidrogênio, existem diversas outras variáveis de processamento adicionais, tais como a pressão inicial de hidrogênio, a ocorrência ou não de re-preenchimento da cuba de moagem com gás, a pressão de platô do material que absorve hidrogênio, dentre outras. Apesar do crescente número de artigos que reportam a utilização da moagem reativa para o processamento de ligas para armazenagem de hidrogênio, poucos estudos sobre a influência das variáveis de processamento foram realizados até o momento. Além disso, a maior parte das investigações tem sido focadas em metais puros e ligas de Mg, sendo que outros sistemas foram pouco investigados.

2.2 Fundamentos da Reação Metal - Hidrogênio

2.2.1 Hidretos Metálicos

O termo hidreto pode ser definido de diversas formas. De um modo mais restrito, utiliza-se o termo hidreto quando a rede do metal é alterada devido a absorção de hidrogênio. Todavia, de um modo mais abrangente, pode-se considerar hidretos todos os casos onde não ocorre solução sólida desordenada de hidrogênio na rede metálica. Neste caso, seria considerado hidreto metálico uma solução sólida ordenada, decorrente do abaixamento de temperatura, num sistema metal - hidrogênio que sofra transformação ordem - desordem [14]. Outro caso onde o termo hidreto pode ser utilizado porém não está associado a mudança na rede do metal refere-se a formação de uma fase hidreto amorfa, detectada através de medidas de ensaios de permeação eletroquímica do hidrogênio, em ligas metálicas amorfas, como reportado por dos Santos e Miranda [15].

Nos metais e ligas cristalinos, pode-se então dizer que o hidreto metálico se caracteriza pela ocupação ordenada de sítios intersticiais do metal ou liga pelos átomos de hidrogênio. Devido a natureza metálica da ligação química, a estrutura ordenada destes hidretos é estável numa certa faixa em torno da estequiometria do hidreto. Os sítios ocupados pelo hidrogênio na rede cristalina dos metais e ligas são do tipo tetraedral e/ou octaedral, dependendo do sistema [14].

2.2.2 Formação dos Hidretos

A reação entre o hidrogênio e o metal pode ocorrer em meio gasoso ou líquido (hidrogenação eletroquímica). A figura 2.1 apresenta um modelo esquemático que exemplifica as principais etapas da formação de um hidreto metálico. Primeiramente, as moléculas de hidrogênio gasoso (lado esquerdo da figura) são adsorvidas pela superfície do metal, sendo em seguida dissociadas e absorvidas para o interior da rede do metal, formando uma solução sólida de

hidrogênio no metal (representada como fase α). Quando o metal satura com o hidrogênio, ou seja, ele atinge o seu limite de solubilidade, começa a ser formada uma fase ordenada de hidrogênio - metal, denominada hidreto metálico (representada como fase β).

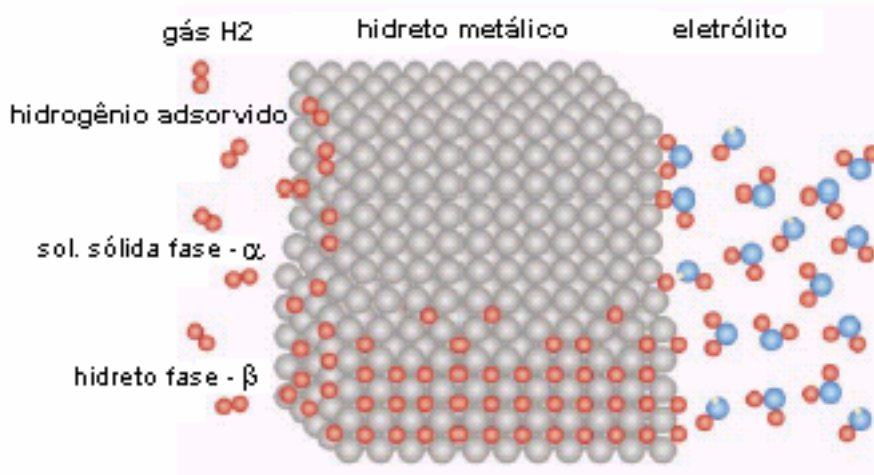


Fig. 2.1 - Modelo esquemático da estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos seus interstícios. Do lado esquerdo, é representada a hidrogenação gasosa e do lado direito a hidrogenação eletrolítica.

Figura adaptada da referência [1].

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de hidretos é geralmente representada e investigada através de isotermas de pressão - composição (isotermas $p - c$), também denominadas de curvas de pressão - composição - temperatura (curvas $p-c-T$). A figura 2.2 representa esquematicamente estas isotermas, na absorção e na dessorção de hidrogênio de um metal. Inicialmente, o hidrogênio absorvido forma uma solução sólida com a liga, denominada fase - α , conforme visto na figura 2.1. A formação desta solução sólida corresponde à parte inicial da isoterma de pressão - composição, onde a razão H/M (razão entre o número de átomos de hidrogênio e o número de átomos de metal) aumenta linearmente com a pressão. Com o aumento da razão H/M, atinge-se o limite de solubilidade do metal ou liga e uma fase distinta é formada. Esta fase, geralmente denominada de β , é o hidreto metálico. A transformação de solução sólida saturada em hidreto metálico

ocorre sob pressão constante e, enquanto as duas fases (α e β) coexistirem, uma região de platô é observada na isoterma de pressão - composição. Após toda a solução sólida se transformar em hidreto, a isoterma volta a apresentar um aumento linear da razão H/M com a pressão. Este comportamento é mantido até que outra fase hidreto se forme, se for o caso. Esta transformação é reversível apesar de haver uma histerese característica entre as isotermas de pressão - composição de absorção e de dessorção. A extensão do platô fornece uma medida da capacidade reversível de armazenagem de hidrogênio, dada pela razão entre átomos de hidrogênio e átomos de metal, $\Delta(H/M)_{ver}$.

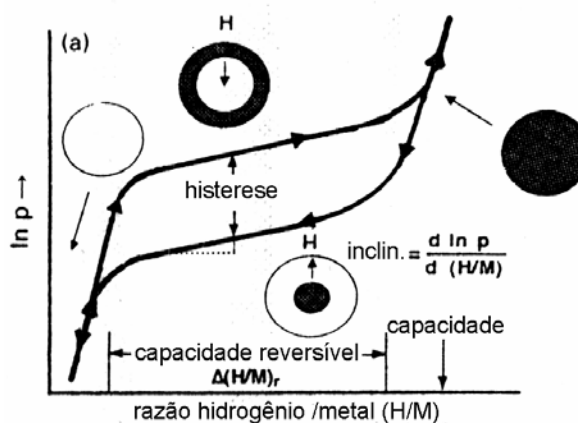


Fig. 2.2 - Representação esquemática de isotermas de pressão - composição na absorção e na dessorção. Círculos brancos representam solução sólida - α e círculos pretos representam fase hidreto - β .

A inclinação do platô de pressão de equilíbrio (figura 2.2), geralmente observada em medidas experimentais de isotermas de pressão - composição, está relacionada com o tamanho e a energia dos sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio. Ligas bem ordenadas e livres de tensões residuais (cuidadosamente recozidas) apresentam pequenas inclinações dos seus platôs de pressão. Já as ligas que apresentam tensões residuais ou deformações apresentam maiores inclinações dos seus platôs de pressão. Como a distribuição dos sítios intersticiais disponíveis para o hidrogênio é maior em ligas ternárias do que em binárias, a inclinação do platô de pressão sempre aumentará com a adição de elementos de liga extras. Assim sendo, pode-se dizer que a região de platô das isotermas de pressão - composição são planas

quando a maioria dos átomos de hidrogênio ocupa apenas um tipo de sítio cristalográfico e apresenta uma inclinação substancial se os átomos de hidrogênio são armazenados em vários tipos de sítios não - equivalentes [16].

A capacidade de armazenagem de hidrogênio de uma liga depende da força da ligação entre os átomos de hidrogênio e os da liga, sendo que esta força é medida pela variação da entalpia de formação (ΔH), que está relacionada com a pressão do platô p e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) pela equação abaixo:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = R \cdot T \cdot \ln p \quad (2.1)$$

onde: T é a temperatura absoluta (K), R é a constante dos gases perfeitos (8,314J/mol-K) e ΔS é a variação da entropia (J/mol-K).

A partir da equação (2.1), chega-se a equação de van't Hoff (5)

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2)$$

Um gráfico de van't Hoff ($\ln p$ versus $1/T$) é uma reta cuja inclinação pode ser utilizada para determinar as propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia) de formação/dissociação dos hidretos. Os gráficos de van't Hoff traçados a partir das isothermas $p - c$ de dessorção fornecem medidas da estabilidade dos hidretos metálicos. Para obtenção de um gráfico de van't Hoff, é necessário um conjunto de isothermas de pressão - composição. A figura 2.3 [1] mostra um gráfico de van't Hoff obtido a partir de isothermas de pressão - composição.

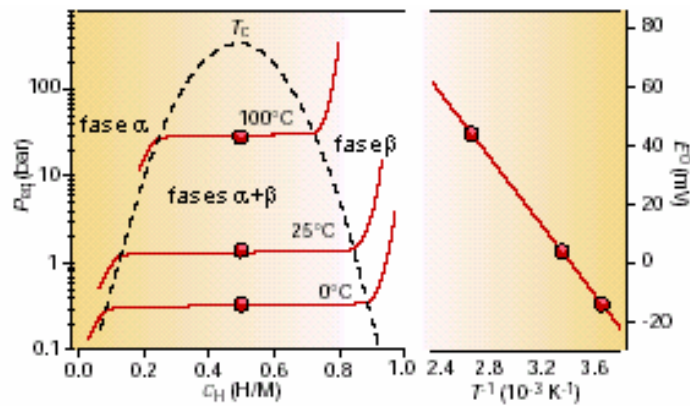


Figura 2.3 - Representação esquemática da obtenção de um gráfico de van't Hoff a partir de isotermas de pressão - composição do hidrogênio no LaNi_5 [1].

A pressão de platô na dessorção é relacionada com o potencial eletroquímico equivalente do metal ou liga armazenadora de hidrogênio através da equação 2.4:

$$-E_v = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln p = -0,0296 \cdot \ln p + \delta E_{ref} \quad (2.4)$$

Onde o potencial E_v é medido em referência ao eletrodo padrão de hidrogênio, δE_{ref} é a diferença adicionada se a medida é realizada utilizando um outro potencial de eletrodo como referência e F é a constante de Faraday ($1F=96500$ Coulombs).

2.3 Materiais Metaestáveis

A maior parte dos materiais metálicos de interesse prático são metaestáveis em certo grau. A manipulação da metaestabilidade na microestrutura de ligas tem se mostrado essencial para se obter uma ampla faixa de propriedades necessárias para as mais diversas aplicações. As técnicas de processamento metalúrgicos convencionais (fundição, conformação plástica, tratamentos térmicos, etc.) são utilizados para controlar características microestruturais tais como homogeneidade química, tamanho

de grão, transformação martensítica, subestruturas de discordâncias, dentre outras. Estas ocorrências, usuais no processamento de materiais, são consideradas como pequenos desvios em relação ao estado de equilíbrio termodinâmico. Os materiais aqui definidos como metaestáveis são os que apresentam um alto grau de desvio em relação às condições de equilíbrio termodinâmico, especificamente os materiais amorfos e nanocristalinos [17].

A principal característica estrutural de uma liga no estado amorfo (vítreo) é a inexistência de ordem de longo alcance, ao contrário do que ocorre nas ligas tradicionais policristalinas. Não existe rede cristalina (ordenamento de longo alcance) nessas ligas. Porém, essas ligas apresentam estruturas, sendo estas caracterizadas com base na forma em que seus átomos são ordenados em relação aos seus vizinhos mais próximos (ordenamento de curto alcance) e exerce forte influência nas propriedades das ligas amorfas [18].

No caso dos materiais nanocristalinos, a sua principal característica estrutural é o reduzido tamanho dos grãos, sendo estes inferiores a 150nm. Para comparação, temos que os materiais policristalinos usualmente apresentam tamanhos de grãos na ordem de dezenas a centenas de μm .

O reduzido tamanho dos grãos dos materiais nanocristalinos (nano-grãos) acarreta numa alta densidade de contornos de grão, ou seja, uma alta fração volumétrica de regiões interfaciais. No núcleo dessas regiões interfaciais, a densidade e a coordenação dos vizinhos mais próximos de cada átomo apresenta um desvio significativo em relação a região rodeada pela rede cristalina perfeita (interior dos nano-grãos). A estrutura do núcleo das interfaces é caracterizada por uma ampla distribuição dos espaços interatômicos e de densidade. Como as propriedades de um material dependem intimamente de sua densidade e da coordenação de seus vizinhos mais próximos, os materiais nanocristalinos apresentam propriedades distintas em relação aos materiais policristalinos de mesma composição química. A razão física disto é que as forças interatômicas tem caráter de curto alcance. Deste modo, a interação entre os vizinhos mais próximos é o fator dominante das propriedades intrínsecas do material, pois a energia de interação total entre estes depende

do seu número (coordenação) e de seus espaços interatômicos (ou seja, da densidade).

2.4 Moagem de Alta Energia

Existem diferentes termos relacionados ao processo de moagem de alta energia (*high energy ball milling*) e suas variantes e, em muitos casos, as nomenclaturas citadas na literatura especializada são conflitantes ou não apresentam elementos suficientes para uma classificação precisa.

De um modo geral, a moagem de alta energia define todos os processos onde alta deformação plástica é imposta ao material, durante a moagem, devido a: alta razão entre a massa das bolas e a massa do material a ser moído e alta frequência de choques entre bolas e material. Com isso há uma substancial redução dos tamanhos de partículas e de grãos durante a moagem. Dentre os tipos de moagem de alta energia citados na literatura, os que apresentam particular interesse neste trabalho são: a elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*), moagem mecânica (*mechanical milling* ou *mechanical grinding*) e a moagem reativa (*reactive milling* ou *reaction milling*) [20].

Na elaboração mecânica de ligas, pelo menos dois pós de elementos (metais, ligas ou compostos) distintos são moídos juntos a fim de se obter como produto final uma liga homogênea. Neste processo, ocorre transferência de massa entre os elementos que estão sendo moídos, causando uma interação em nível atômico destes. Deste modo, a formação da liga é ativada mecanicamente durante a moagem, ou seja, é facilitada devido aos sucessivos eventos de soldagem a frio e fratura que ocorrem durante o processamento.

No caso da moagem mecânica, geralmente apenas um elemento (metal, composto ou liga) é moído, ou seja, o material já parte de uma condição homogênea e, conseqüentemente, não é necessária a transferência de massa durante a moagem para se obter um produto final homogêneo. Porém, além da diminuição dos tamanhos de grãos e de partículas, mudanças estruturais podem ocorrer devido a moagem mecânica, tais como a transformação de

compostos intermetálicos ordenados em desordenados e amorfização de compostos e ligas.

Já na moagem reativa, o processo de moagem é acompanhado por uma reação de estado sólido (oxidação, redução, oxi-redução, nitretação, hidretação, boretação, dentre outras) que pode acontecer entre os elementos que estão sendo moídos ou entre os elementos e a atmosfera de moagem (atmosfera reativa). No processamento de materiais para armazenagem de hidrogênio, um ou mais metais puros, compostos intermetálicos ou ligas são moídos em atmosfera de hidrogênio. Porém, alguns estudos foram realizados no processamento destes materiais utilizando-se outros gases ricos em hidrogênio, como por exemplo amônia [21].

2.4.1 Mecanismos de Formação de Ligas

Durante a moagem de alta energia, as partículas de pó são repetidamente soldadas e fraturadas, como mostrado na figura 2.4. A extensão desses micro-processos (soldagem e fratura) individuais depende principalmente do comportamento mecânico dos componentes do pó. Esses componentes podem ser classificados em três sistemas: dúctil/dúctil, dúctil/frágil e frágil/frágil [20,22].

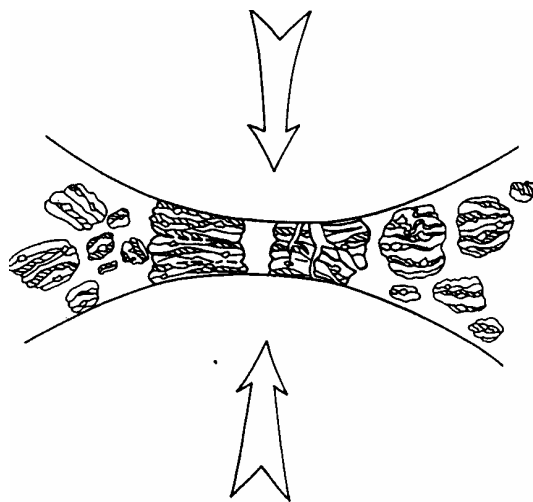


Figura 2.4: Representação esquemática da colisão entre bolas e pó durante a elaboração mecânica de ligas [20].

2.4.1.1 Sistema dúctil/dúctil

Num sistema composto por uma mistura de dois elementos dúcteis, o mecanismo de formação da liga pode ser convenientemente descrito em cinco estágios [22]. No primeiro, as partículas dos pós desses elementos são achatadas, assumindo uma forma semelhante a de placa/panqueca, pelo mecanismo de micro-forjamento. No segundo estágio, o aumento da área superficial das partículas resulta em extensiva soldagem a frio do componentes do pó durante o progresso da moagem, resultando na formação de microestrutura em forma de sandwich. No terceiro estágio, com o progresso da moagem, as partículas diminuem de tamanho devido aos processos de fratura e estas tendem a se tornar equiaxiais. O aumento da dureza das partículas, neste estágio, se deve ao endurecimento por deformação (encruamento) e é o motivo do predomínio do processo de fratura. No quarto estágio, chamado de orientação de soldagem aleatória, diversas colônias de lamelas com orientações aleatórias se desenvolvem em cada partícula de compósito. No quinto estágio, a dureza e o tamanho das partículas tendem a atingir a saturação (estado estacionário), sugerindo que as frequências de fratura e soldagem estão balanceadas. Há um decréscimo na distância interlamelar em todas as partículas com o transcorrer da moagem. A formação da liga inicia-se com a interdifusão dos elementos, a partir do final do terceiro estágio, devido a formação de camadas alternadas finas dos elementos constituintes e é posteriormente auxiliada pelo aumento da temperatura e pelos caminhos de difusão de curto-circuito criados pelos defeitos induzidos por deformação plástica durante a moagem. A formação da liga é completada no quinto estágio do processo de elaboração mecânica de ligas.

2.4.1.2 Sistema dúctil/frágil

Exemplos típicos deste sistema são as ligas endurecidas por dispersão de óxidos. Neste tipo de sistema, as partículas metálicas dúcteis são achatadas e soldadas a frio umas nas outras enquanto que as partículas frágeis são

fragmentadas e embebidas entre as camadas da fase dúctil. Com o progresso da moagem, as camadas da fase dúctil se aproximam enquanto que a fase frágil é uniformemente distribuída na forma de partículas finas na matriz da fase dúctil. Em alguns sistemas, por exemplo boro (B) amorfo frágil e o ferro (Fe), não há formação de liga e as partículas frágeis de B permanecem dispersas na matriz dúctil de Fe, enquanto que em outros sistemas, por exemplo o silício (Si) e o Fe, há a formação de liga. Essas diferenças podem ser atribuídas às diferenças entre as solubilidades de equilíbrio do B e Si no Fe. O Si possui uma solubilidade significativa no Fe, enquanto que a solubilidade do B é muito baixa. Com isso, pode-se observar que, para se conseguir a formação de liga durante a moagem de componentes dúctil/frágil, além do componente frágil precisar ser fragmentado num tamanho pequeno para diminuir as distâncias de difusão, é necessário que haja alguma solubilidade em equilíbrio do componente frágil no componente dúctil [22].

2.4.1.3 Sistema frágil / frágil

A partir de um ponto de vista intuitivo, pode parecer que não é possível ocorrer formação de liga num sistema que consista de dois ou mais componentes frágeis, pois a ausência de um componente dúctil impossibilita a ocorrência de soldagem a frio e, na sua ausência, não seria esperada a formação da liga. Entretanto, a formação de liga tem sido observada em sistemas formados por componentes frágeis, tais como silício - germânio (Si-Ge) e manganês - bismuto (Mn-Bi). A moagem de misturas de compostos intermetálicos frágeis pode produzir fases amorfas.

Os componentes frágeis são fragmentados durante o processo de moagem e seus tamanhos de partículas são diminuídos continuamente. Entretanto, quando em tamanhos muito pequenos, as partículas do pó se comportam de forma dúctil e não é mais possível a redução posterior de tamanho. Este tamanho é chamado de limite de cominuição.

Durante a moagem de sistemas de componentes frágeis, tem sido observado que o componente mais duro (mais frágil) é fragmentado e

embebido pelo componente mais "macio" (menos frágil). No caso do sistema Si-Ge, as partículas mais duras de Si são embebidas pela matriz de Ge mais macia.

Apesar da difusão parecer ser essencial em todos os tipos de sistemas, ela parece assumir uma importância maior no caso do sistema frágil/frágil, pois a formação de liga não ocorre em temperaturas muito baixas neste sistema. Isto pode ser decorrente dos longos caminhos de difusão requeridos na morfologia granular do sistema frágil/frágil em comparação com a morfologia lamelar do sistema dúctil/dúctil que apresenta mais caminhos de difusão devido à deformação plástica severa que ocorre neste sistema.

Os possíveis mecanismos que podem contribuir para transferência de material durante a moagem dos componentes frágeis pode incluir a deformação plástica, que seria possível devido a: i) aumento de temperatura local, ii) micro-deformação em volumes livres de deformação, iii) deformação superficial e/ou iv) estado de tensão hidrostática nos pós durante a moagem [20].

2.5 Moagem Reativa em Atmosfera de Hidrogênio

A moagem reativa tem sido investigada nos últimos anos como uma forma promissora de processamento de materiais para armazenagem de hidrogênio.

Existem diversas variáveis de processamento na moagem de alta energia, tais como tempo de moagem, razão entre a massa das bolas e massa do material, tipo de moinho, velocidade de moagem, dentre outros. No caso da moagem reativa, além destas variáveis, existem outras específicas tais como pressão de hidrogênio no início da moagem, ocorrência ou não de posteriores preenchimentos da cuba de moagem com hidrogênio (afim de restabelecer a pressão inicial), propriedades termodinâmicas do sistema metal - hidrogênio que está sendo moído, pressão de equilíbrio de formação de hidreto, capacidade de armazenagem, cinética de hidrogenação do material, quantidade de hidrogênio disponível na cuba, efeito do hidrogênio sobre as

propriedades mecânicas dos materiais moídos, dentre outras. Poucos estudos tem sido realizados abordando as variáveis do processo de moagem reativa [23].

Em investigações sobre a moagem reativa sob H_2 de metais de transição formadores de hidretos, tem-se observado, de um modo geral, que a completa hidretação ocorre em tempos relativamente curtos [23-29]. Dunlap *et al.* [25] processaram por moagem reativa diversos metais de transição e observaram que, em todos os casos, há um "tempo de encubação" no qual não ocorre nenhuma/ou muito pouca absorção de hidrogênio e, após este estágio, a absorção de hidrogênio ocorre de forma relativamente rápida até a saturação. A tabela 2.1, adaptada da ref. [28], apresenta os resultados de razão H/M (átomos de hidrogênio por átomos de metal) na saturação, taxa máxima de absorção de hidrogênio (dada pela máxima inclinação das curvas de absorção de hidrogênio em função do tempo, $d(H/M) / dt$ máximo) e tempo de encubação (t_0 em minutos) na moagem reativa de alguns metais de transição. Todos os elementos processados apresentaram tamanhos de grãos médios inferiores a 10nm e completa transformação em hidretos. Pela tabela 2.1, pode-se observar que quanto maior o tempo de encubação menor a taxa máxima de absorção de hidrogênio. Os autores especulam que esta correlação entre tempo de encubação e máxima taxa de absorção de hidrogênio esteja relacionada com a taxa com que superfícies isentas de óxidos e defeitos são gerados no material durante a moagem. Porém, os autores não apresentam maiores detalhes sobre esta questão.

Tabela 2.1: Resultados da moagem reativa de metais de transição obtidos por Dunlap *et al.* [28].

Metal de Transição	(H/M) na saturação	máximo $d(H/M) / dt$	t_0 (min)
Ti	2,0	0,158	10
V	0,8	0,030	54
Zr	2,0	0,18	5
Nb	0,9	0,071	21
Hf	1,8	0,12	17

A rápida formação de hidreto de Ti também foi observada por Bobet *et al.* [29]. Esses autores investigaram a moagem reativa do Ti avaliando diversos tempos de moagem e rotações do moinho e observaram que, mesmo para a menor rotação investigada (200 rpm) e apenas 5 min de moagem, já é detectável a presença da fase TiH_2 . A fração de Ti transformada em TiH_2 aumentava com o tempo de moagem até atingir um limite, a partir do qual o progresso da moagem não acarretava em maior fração transformada. Os autores também reportaram que quanto maior a rotação do moinho utilizada (200, 250, 300 e 330 rpm), uma maior fração máxima de Ti era transformada em TiH_2 e um maior teor de contaminação com ferro (proveniente da cuba e das bolas de moagem) também era gerado. Os autores também reportaram que a fração de Ti transformada em TiH_2 aumentava para um número maior de re-preenchimentos com hidrogênio. Quanto a este resultado, deve-se observar que a efetividade do re-preenchimento em aumentar a fração transformada deve estar relacionada com a quantidade de hidrogênio disponível na cuba e com o abaixamento da pressão com o consumo do hidrogênio gasoso para formação do hidreto. Por exemplo, se a quantidade de hidrogênio for insuficiente para que a completa transformação do Ti em TiH_2 ocorra sem que a pressão de hidrogênio na cuba caia para um valor abaixo da pressão de platô, será necessário o re-preenchimento da cuba. Porém, se a quantidade de hidrogênio inicial na cuba é suficiente para transformar todo o Ti em TiH_2 , sem que a pressão na cuba caia ao nível da pressão de platô, supõe-se que não será necessário o re-preenchimento. Porém, a progressiva diminuição da pressão de hidrogênio na cuba deve causar diminuição da cinética da transformação.

O efeito da pressão parcial de hidrogênio na moagem reativa foi investigada por Orimo *et al.* [30] para o composto intermetálico ZrNi e, conforme reportado pelos autores, esta variável influenciou fortemente na morfologia dos pós e nas fases formadas no transcurso da moagem. Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, os autores afirmam que as amostras moídas sob hidrogênio apresentaram tamanhos médios de partículas bem inferiores ao da amostra moída sob argônio. Além disso, o tamanho médio

das partículas diminuiu com o aumento da pressão parcial inicial de hidrogênio na cuba de moagem (0,1; 0,3 e 1,0 MPa). Este resultado pode ser atribuído a uma mudança do comportamento mecânico dos pós de dúctil para frágil, devido ao efeito fragilizante do hidrogênio. Os autores reportam também que a evolução estrutural foi modificada. A liga moída sob argônio não apresentou transformações de fase cristalinas, apenas alargamento dos picos até uma completa amorfização, após 80h de moagem. No caso das ligas processadas por moagem reativa, observou-se a rápida formação de hidretos (ZrNiH na liga moída sob 0,1; ZrNiH e ZrNiH₃ na liga moída sob 0,3 e ZrNiH₃ na liga moída sob 1,0MPa de H₂). Com o progresso da moagem, observou-se a formação de estruturas multifásicas com a coexistência de uma fase amorfa com fases hidretos cristalinas (ZrH₂ para 0,1MPa e 0,3MPa; ZrH₂ e ZrNiH₃ para 1,0MPa H₂). A não ocorrência de uma completa amorfização do composto ZrNi durante a moagem reativa como ocorreu com a moagem sob Ar pode ser atribuída a diminuição da energia livre do composto que ocorre quando este reage com o hidrogênio formando hidretos. Com isso, tornou-se mais difícil a amorfização completa. Outro evento interessante foi a formação da fase ZrH₂, à temperatura ambiente, que os autores acreditam ter-se originado da decomposição da fase amorfa Zr-Ni-H. Uma transformação de fase semelhante é citada por Fujii *et al.* [31] na moagem reativa do composto intermetálico LaNi₅. Os autores reportam que o composto moído sob Ar não apresenta transformações de fase (apenas redução de tamanho de cristalitos) em até 10h de moagem. No caso da moagem reativa, os autores reportam a coexistência das fases LaNiH_{0,15} nanocristalina e La_xNi_yH_z amorfa em até 3h de moagem reativa. Para maiores tempos de moagem, a fase nanocristalina não pode mais ser detectada e a fase amorfa se dissocia em Ni nanocristalino e LaNi_yH_z (y < 5) amorfa.

É importante notar que, na moagem reativa dos compostos intermetálicos ZrNi e LaNi₅ (investigados pelo mesmo grupo), não foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão e os difratogramas não são plenamente convincentes de que houve uma completa amorfização, devido apresentarem assimetria acentuada da banda amorfa é pequenas protuberâncias que, apesar de poderem ser atribuídas à ruídos de

fundo, encontram-se em posições de picos de fases cristalinas destes sistemas.

No caso da moagem reativa dos compostos intermetálicos TiFe e TiFe₂, ou autores também reportaram a ocorrência de decomposição em fases hidretos nanocristalinas mais simples, porém as fases que se decompuseram, este caso, eram nanocristalinas. Na moagem reativa do TiFe, a fase hidrogenada FeTi_x se decompôs em Fe + TiH₂, sendo a extensão dessa decomposição crescente com o tempo de moagem, e na moagem reativa do TiFe₂, este foi hidrogenado e se decompôs em TiFeH_x, TiH₂ e Fe [32].

Numa comparação entre a evolução estrutural do composto NiTi com uma mistura dos elementos Ni + Ti com mesma composição, processados por moagem reativa, *Bobet e Chevalier* [33] observaram sensíveis diferenças entre os dois materiais iniciais. Na moagem da mistura Ti + Ni, todo o Ti foi convertido em TiH₂ em 1h. Porém, mesmo após 45h de moagem reativa, compostos entre Ni e Ti (TiH₂) não foram formados e o material consistia de uma mistura mecânica homogênea de Ni e TiH₂ nanocristalinos, sendo que este resultado demonstra que a formação de um hidreto metálico binário de alta estabilidade (TiH₂) impossibilitou a reação entre o Ti e o Ni. No caso da moagem reativa do composto TiNi, os autores reportam a conversão parcial (máximo obtido foi 30%) do intermetálico no hidreto metálico (TiNiH_{1,4}). Esse resultado mostra que uma eventual decomposição de compostos intermetálicos (ou de uma eventual fase amorfa formada) não é um comportamento geral e deve estar relacionada com a estabilidade da estrutura do intermetálico que está sendo moído. Num estudo prévio sobre a moagem reativa desta mesma mistura de Ni-Ti, *El-Eskandarany* [34] observou que, até 50h de moagem, o material era constituído de uma mistura de Ni e TiH₂. Porém, após 100h de moagem, a estrutura tinha sido completamente transformada na fase NiTiH₃.

Costa et al. [35] estudaram a moagem reativa de misturas de uma mistura Zr₃₃-V₁₇-Ni₅₀ (em % at.), observando que após 1h de moagem todo o Zr e V já haviam se transformado em hidretos, sendo dispersos, com o progresso da moagem, na matriz dúctil de Ni. A formação destes hidretos metálicos binários dificultou a formação de fases ternárias ou quaternárias, porém, com o

progresso da moagem, ocorreu a reação entre os hidretos binários e o Ni, formando fases ternárias. A formação de uma fase amorfa constituída pelos quatro elementos (Zr, Ni, V e H) coexistindo com hidretos metálicos ternários foi constatada para 50h de moagem.

Os resultados de Costa *et al.* [35] e El-Eskandarany *et al.* [34] indicam que a reação entre os elementos da mistura, formando compostos intermetálicos, ou a formação de hidretos metálicos ternários ou quaternários é dificultada pela formação de hidretos metálicos binários de maior estabilidade, porém, com o progresso da moagem, é possível ocorrer a reação entre hidretos binários e elementos que não formaram hidretos ou, até mesmo, entre dois hidretos binários.

A moagem reativa tem sido empregada em intermetálicos dos sistemas Nd-Fe-B e Nd-Co-B (que são materiais magnéticos duros) em substituição do processo conhecido como HDDR (*hydrogenation disproportionation desorption and recombination*) no qual a transformação de fase induzida pela hidrogenação reversível é utilizada para produzir pós de alta coercividade nestes sistemas [36,37]. A moagem reativa mostrou-se efetiva em desproporcionar o composto $Nd_2Fe_{14}B$ e até mesmo o composto $Nd_2Co_{14}B$ que é muito estável (esta reação não ocorre no HDDR) [37]. Foi também reportado que o tamanho médio de grãos, obtido após a recombinação dos pós processados por moagem reativa, é uma ordem de grandeza menor que o tamanho médio de grãos quando o material é processado pelo HDDR [37].

A maior parte das pesquisas sobre moagem reativa tem se concentrado no Mg e ligas de Mg-Ni [38-42]. Esses estudos tem tido como principais motivações:

- a) A dificuldade de se processar as ligas de Mg-Ni por processos de fusão devido a grande diferença entre os pontos de fusão do Mg e do Ni e pela alta pressão de vapor do Mg;
- b) Ao fato do magnésio colar nas parede da cuba e nas bolas durante a moagem em atmosfera inerte, dificultando a obtenção de um produto final homogêneo e diminuindo a quantidade de pó recuperada ao final da moagem;

c) Hidrogenação do Mg e suas ligas à temperatura ambiente.

Numa comparação entre a moagem reativa do Ti, Zr e Mg puros, Chen e Williams [38] observaram (monitorando a queda de pressão na cuba de moagem) que a cinética de absorção do hidrogênio pelos metais de transição investigados era muito superior à do Mg. O Zr e o Ti absorveram hidrogênio até atingir a estabilidade (cessar a absorção) em cerca de 5h enquanto o Mg levou, aproximadamente, 23,5h. A análise termogravimétrica do Mg processado por moagem reativa mostrou que o teor de hidrogênio absorvido foi de 5,6% em peso. Este resultado está abaixo da capacidade de absorção de hidrogênio do MgH_2 (7,6% em peso), o que indica que nem todo o Mg foi convertido em MgH_2 . Resultados semelhantes foram obtidos por Bobet *et al.* [39] que processaram por moagem reativa, sob 1,0MPa de H_2 , Ti e Mg, reportando que após 45min de moagem todo Ti havia sido convertido em TiH_2 e mesmo após 5h de moagem apenas 35% do Mg havia sido convertido em MgH_2 . Esses autores também reportam que a adição de 10% em peso de Co mostrou-se efetiva em aumentar a fração transformada de MgH_2 , que chegou a 71% de Mg convertido em MgH_2 após 10h de moagem. Entretanto, para curtos tempos de moagem, a adição de Co não foi efetiva em aumentar a fração transformada de MgH_2 (até inibiu a transformação), sugerindo, segundo os autores, que seria necessária a diminuição do tamanho inicial das partículas de Co (que ocorre durante a moagem) para que a sua adição se torne efetiva.

A moagem reativa do Mg com metais de transição pode gerar o surgimento de hidretos exóticos, como reportado por Gennari *et al.* [40] que sintetizaram por moagem reativa o hidreto ternário Mg_2FeH_6 a partir dos elementos puros Mg e Fe (33% at.). É importante lembrarmos que Mg e Fe são imiscíveis, porém quando submetidos a moagem reativa o MgH_2 reage com o ferro transformando-se neste hidreto ternário. Na dessorção do hidrogênio, em uma única etapa o hidreto se decompõe em $3Mg + Fe + 3H_2(g)$.

Numa investigação realizada por de Castro *et al.* [41], Mg, Nb e a mistura Mg - 5% at. Nb foram processados por moagem reativa. Os autores observaram que o Nb era totalmente convertido em NbH quando moído por 3h

sob 1,0MPa de H₂. O aumento da pressão de hidrogênio para 3,0MPa e do tempo de moagem para 48h não causou o aparecimento de hidretos de maior estequiometria. Já a moagem do Mg (sob 3,0MPa de H₂) causou apenas uma conversão parcial deste em MgH₂, mesmo após 48h de moagem. Quando a mistura Mg - 5% at. Nb foi moída por 48h sob 3MPa de H₂, quase todo o Mg foi convertido em MgH₂. Detectou-se a presença da fase NbH₂ após 25 e 48h de moagem da mistura. Os autores atribuem o surgimento da fase NbH₂ a um efeito catalítico do Mg no Nb, da mesma forma como o Nb catalisa a absorção de hidrogênio pelo Mg. Este estudo serviu de motivação para investigação da moagem reativa da mistura Nb - 28% Mg, apresentada nesta tese.

Além do Mg - Nb, outros compósitos matriz + catalisador tem sido processados por moagem reativa, tendo como matriz o Mg e como catalisador diversos elementos, tais como, YNi, Cr₂O₃, BN e WO₃ [42,43]. De um modo geral, estes catalisadores causam um aumento da fração transformada de MgH₂ durante moagem reativa e melhoria na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

Também tem sido reportado que a moagem reativa pode facilitar a formação de fases metaestáveis. A formação da fase metaestável γ -MgH₂ de alta pressão foi reportada por Gennari *et al.* [44] que processaram o Mg por moagem reativa. Esses autores observaram que a decomposição dessa fase metaestável, que ocorre a temperatura mais baixa que a da fase β -MgH₂ de equilíbrio, causava um abaixamento da temperatura de dessorção fase β -MgH₂. Este resultado foi atribuído ao surgimento de tensões elásticas nas interfaces entre partículas de fases γ e β durante a decomposição da fase metaestável. Essas tensões seriam oriundas da contração do volume das partículas da fase γ -MgH₂ com esta se decompõe em Mg + H₂ (g).

A moagem reativa também tem sido utilizada para elaboração de nanocompósitos de matriz de magnésio com ligas e intermetálicos como catalisadores, tais como: solução sólida Ti_{37,5}V₂₅Cr_{37,5} [45], liga amorfa Zr_{0,9}Ti_{0,1}(Ni_{0,57}Mn_{0,28}V_{0,1}Co_{0,05})_{2,1} [46] e o intermetálico ZrFe_{1,4}Cr_{0,6} [47]. Ao contrário da adição de metais de transição, onde as quantidades típicas de adição são até 10% em peso, nestes compósitos a quantidades das ligas

adicionadas ao magnésio situa-se entre 30 e 40% em peso. Isto se justifica porque o próprio "catalisador" adicionado apresenta uma alta capacidade de armazenagem em peso (normalmente acima de 2,0% em peso de hidrogênio). De um modo geral, esses compósitos apresentam melhores propriedades cinéticas de absorção de hidrogênio e alta capacidade de armazenagem de hidrogênio (de 3,8 a 5,6% em peso de hidrogênio). Entretanto, as temperaturas de absorção/dessorção de hidrogênio com cinética rápida ainda são relativamente altas (em torno de 300°C). Não tem sido reportados, nestes compósitos, o comportamento cíclico do material.

A moagem reativa do composto intermetálico Mg_2Ni também tem sido investigada [48-50]. Orimo e Fujii [48] moeram o composto Mg_2Ni sob 1,0MPa de H_2 e determinaram por difração de raios-x que, após 5 minutos de moagem reativa, foi formada a solução sólida Mg_2NiH_x (onde $x \leq 0,3$) de mesma estrutura que o composto Mg_2Ni , sendo a capacidade máxima de armazenagem dessa fase igual a 0,3% em peso de hidrogênio. Não foi observada qualquer transformação de fase, apenas alargamentos dos picos de difração da solução sólida para maiores tempos de moagem (até 80h). Entretanto, o teor de hidrogênio medido por análise termogravimétrica subiu com aumento do tempo de moagem até atingir um valor praticamente constante após 1h de moagem, sendo este igual a 1,6% em peso de hidrogênio (o que corresponderia a uma fase $Mg_2NiH_{1,8}$). Os autores consideraram que um novo material foi obtido por moagem reativa. Afim de investigar a estrutura desse material, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução desta solução sólida [49]. Os autores observaram que os nanocristais presentes pertencem a solução sólida Mg_2NiH_x ($x \leq 0,3$), sendo o tamanho médio dos nano-grãos igual a 15nm. Também foram observadas distorções das franjas de rede nas superfícies dos nano-grãos (mudanças abruptas da orientação ou do espaçamento das franjas das redes, desaparecimento súbito das mesmas, etc.). Essas regiões distorcidas nas superfícies dos nano-grãos apresentaram espessuras médias de 1,5nm. Os autores creditam a surpreendente extensão da solubilidade de hidrogênio no material à essas características estruturais observadas. Em contraste aos

resultados obtidos por Orimo e colaboradores [48,49], Tessier *et al.* [50] processaram por moagem reativa sob 1,0MPa de H₂ o composto intermetálico Mg₂Ni e observaram que após 10h de moagem a estrutura era composta pela fase Mg₂NiH₄ de baixa temperatura, porém havia indícios da presença das fases Mg₂NiH₄ de alta temperatura e Mg-Ni-H amorfa. O teor de hidrogênio da amostra moída por 10h foi de 2,8% em peso (medido através de um determinador Leco). Quando os autores utilizaram pressão de hidrogênio de 0,5MPa a microestrutura formada consistia das seguintes fases: solução sólida Mg₂NiH_{0,3} e hidreto Mg₂NiH₄ de baixa temperatura. Hong *et al.* [51] processaram por moagem reativa uma mistura de cavacos de Mg - 33% at. Ni sob 2,0MPa de H₂ e observaram que após 96h de moagem, a estrutura apresentava tamanhos de grão nanométricos (> 50nm) e as fases coexistentes eram Mg₂NiH_x e uma fase amorfa Mg-Ni-H, foram detectados também Ni residual e um hidreto MgH_x. Uma provável explicação para estes conflitantes resultados sobre a microestrutura formada pela moagem reativa do composto Mg₂Ni pode ser a diferença entre os parâmetros de processamento utilizados pelos autores (razão entre massas, velocidade de rotação do moinho e número de bolas), sendo que estes influem fortemente na microestrutura obtida.

2.6 Sistema Mg-Ni

A figura 2.5 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Mg-Ni [52]. Pode-se observar a existência de apenas duas fases intermediárias neste sistema: Mg₂Ni e MgNi₂. Através do diagrama de equilíbrio, é possível visualizar os motivos pelos quais o composto Mg₂Ni é considerado de difícil processamento por fusão. Primeiramente, pela grande diferença entre os pontos de fusão do Ni (1455°C) e Mg (650°C). Além disso, a alta pressão de vapor do Mg (0,4 KPa na temperatura de fusão) e a grande reatividade com o oxigênio dificultam a fusão desta liga [53]. Outro fator que dificulta a obtenção de uma liga monofásica Mg₂Ni é que este é um composto em linha e que se forma a partir de uma reação peritética, o que torna extremamente difícil que não ocorra a presença de MgNi₂ como segunda fase. Na tabela 2.2, são

descritas as reações que ocorrem no diagrama de equilíbrio do Mg-Ni a 1 atm, com suas respectivas temperaturas.

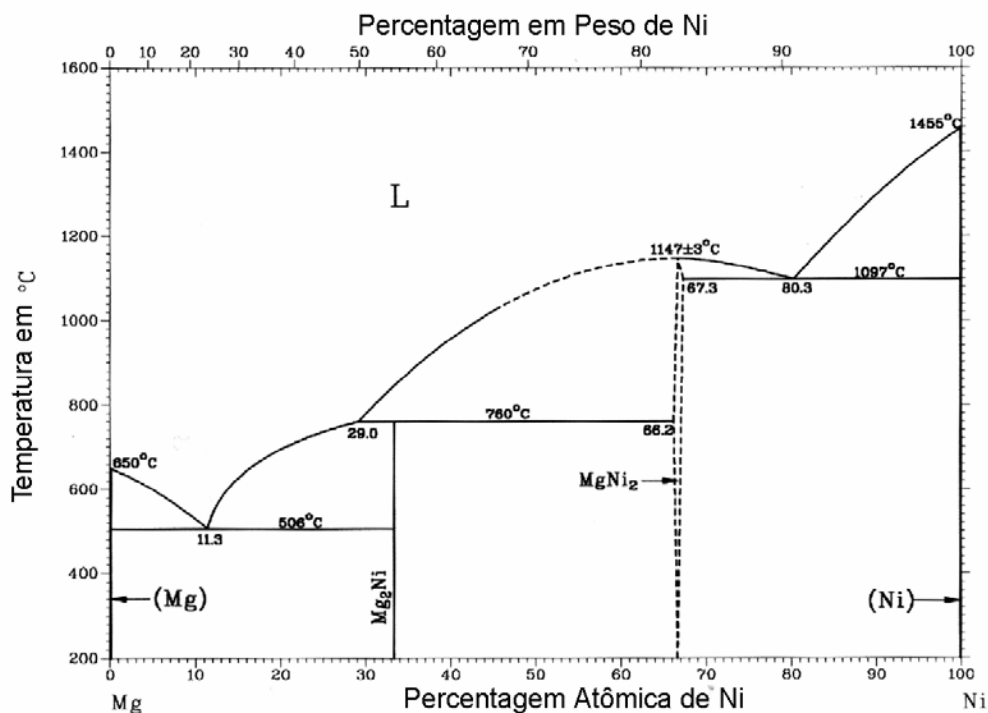


Figura - 2.5: Diagrama de equilíbrio Mg-Ni [52].

Tab. 2.2: Reações do diagrama de equilíbrio Mg-Ni.

Reação	Tipo de Reação	Temperatura (°C)	Composição (% at. de Ni)
Líquido \leftrightarrow Mg	Fusão	650	0
Líquido \leftrightarrow Mg + Mg ₂ Ni	Eutética	506	11,3
Líquido + MgNi ₂ \leftrightarrow Mg ₂ Ni	Peritética	760	29
Líquido \leftrightarrow MgNi ₂	Congruente	1147 \pm 3	67,3
Líquido \leftrightarrow MgNi ₂ + Ni	Eutética	1097	80,3
Líquido \leftrightarrow Ni	Fusão	1455	100

As ligas do sistema Mg-Ni são as mais estudadas dentre todas as ligas de Mg para aplicações em armazenagem de hidrogênio. Isto se deve a alta capacidade gravimétrica de armazenagem de hidrogênio que o composto

intermetálico Mg_2Ni apresenta, sendo esta igual a 3,6% em peso de hidrogênio para a fase Mg_2NiH_4 . A fase $MgNi_2$, também presente no diagrama de equilíbrio binário Mg-Ni, não absorve hidrogênio.

Apesar da alta capacidade, o hidreto Mg_2NiH_4 é muito estável, sendo a sua entalpia de formação igual a $-64,4KJ/mol$ de H_2 [54]. Devido a esta alta estabilidade, a decomposição do hidreto ocorre em temperaturas relativamente altas, em torno de 600K [5]. Na maioria dos intermetálicos, a substituição parcial é a melhor (em alguns casos a única) maneira de controlar a temperatura de reação com o hidrogênio. Todavia, isto não ocorre no Mg_2Ni pois as diversas tentativa de substituições parciais, até o momento utilizadas, neste composto policristalino não surtiram efeito em reduzir a temperatura de reação com o hidrogênio ou então este efeito foi muito limitado (diminuição de, no máximo, $30^\circ C$) [55].

A moagem de alta energia tem mostrado ser um método muito efetivo para melhorar as propriedades cinéticas de reação com o hidrogênio gasoso e desenvolvimento de ligas de Mg-Ni metaestáveis com altas capacidades de descargas em ensaios eletroquímicos (as capacidades de descarga em ligas de Mg-Ni policristalinas são muito baixas, mesmo com substituições parciais [56]). Dentre as ligas do sistema Mg-Ni processadas por moagem de alta energia, as mais investigadas são: Mg - 33% at. Ni (composição do intermetálico Mg_2Ni) e Mg-50% at. Ni, sendo que estas apresentam estruturas compostas por fases nanocristalinas e/ou amorfa.

No que se refere as propriedades eletroquímicas destas ligas de Mg-Ni, que tem sido alvo de crescentes pesquisas na última década, há um certo espalhamento dos valores reportados na literatura, sendo o principal motivo disto os diferentes parâmetros utilizados no processamento das ligas, o que acarreta em estruturas diferentes, apesar de terem mesmas composições. Apesar disto, as capacidades de descarga reportadas para ligas amorfas Mg-50% at.Ni e (Mg - 33% at Ni) + 70% em peso Ni tem sido muito boas e vão de cerca de 480 mA/h.g a valores acima de 600 mA/h.g [57-59]. Para comparação, as ligas a base de $LaNi_5$, comercialmente utilizadas, apresentam capacidades de descarga máximas na ordem de 335mA/h.g [60]. No caso da liga amorfa

Mg₅₀Ni₅₀ processada por moagem de alta energia, a alta capacidade de descarga observada em ensaios eletroquímicos, tem sido atribuída à presença de uma sub-camada rica em Ni, como indicam resultados de espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-x (XPS) e espectroscopia de elétrons Auger (XAES), sendo que esta agiria de modo a catalisar a reação com o hidrogênio [61]. Apesar dos excelentes resultados reportados para a capacidade máxima de descarga, que são geralmente obtidas logo no primeiro ciclo de carga/descarga, o grande problema dessas ligas de Mg-Ni, processadas por moagem de alta energia, é a baixa vida cíclica dos eletrodos, inferior à 15 ciclos de carga/descarga.

Visando melhorar a vida cíclica de ligas de Mg-Ni processadas por moagem de alta energia, diversas substituições parciais tem sido investigadas, principalmente pelos elementos Ti e V, que têm se mostrado efetivos em aumentar a vida cíclica dos eletrodos, porém as custas de diminuições das capacidades de descarga iniciais [62-65]. Outra estratégia para melhorar a vida cíclica dos eletrodos de ligas de Mg-Ni é o recobrimento da sua superfície com filmes finos metálicos. Esta técnica também é conhecida como microencapsulamento [64,66]. Ambas as técnicas apresentam grande potencial e ainda foram pouco investigadas.

2.7 Sistema Mg (ou MgH₂) - Nb

A idéia básica da utilização de compósitos para armazenagem de hidrogênio é produzir-se um material que tenha melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do que a mistura de seus componentes individuais, devido a interação sinérgica destes [67]. Esses compósitos são geralmente constituídos por um elemento majoritário (matriz), com alta capacidade de armazenagem de hidrogênio, e um elemento minoritário (catalisador), que facilita o processo de absorção reversível do hidrogênio, sendo que o catalisador pode ser ou não um material que absorva hidrogênio.

Dentre os diversos compósitos para armazenagem de hidrogênio processados por moagem de alta energia que tem sido investigados desde o

início da década de noventa, destacam-se os que possuem como matriz o Mg ou ligas de Mg-Ni e como catalisadores: os metais de transição, (tais como Ti, Fe, Nb, Pd, V, etc.) [67-69], os óxidos de metais de transição, (Cr_2O_3 , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , Mn_2O_3 , dentre outros) [70-72] e, mais recentemente, os fluoretos de metais de transição (FeF_3 , como exemplo) [73].

Zaluski *et al.* [67] investigaram, pela primeira vez, a utilização do Pd como catalisador da reação com o hidrogênio nos compostos Mg_2Ni , FeTi e LaNi_5 , obtendo aumento da cinética de absorção do hidrogênio e temperaturas mais baixas de reação. No caso específico do Mg_2Ni , os autores relataram que a cinética de absorção reversível de hidrogênio ocorreu em temperaturas mais baixas e com cinética rápida, 1,8% peso de H_2 sob 1,5MPa e 200°C após 2min por exemplo, todavia não foi conseguida absorção de hidrogênio completa. Outro resultado interessante citado pelos autores foi a absorção reversível da mesma quantidade de hidrogênio à temperatura ambiente sob 1,2MPa, após 27min. A temperatura de hidrogenação do Mg_2Ni policristalino, com uma taxa razoável, é da ordem de 300°C . Observou-se que o Pd foi distribuído na forma de pequenas partículas (de, aproximadamente, 100nm) de forma heterogênea sobre as partículas dos pós estudados (soldagem a frio). Os autores creditam a ação catalítica do Pd, nesses compósitos, a um mecanismo denominado "*spill-over*", no qual o Pd agiria dissociando as moléculas de H_2 que então são espalhadas sob a superfície desses compósitos, sendo que maiores detalhes sobre o mecanismo proposto não são discutidos pelos autores.

Além do Pd, o V e o Nb também tem sido utilizados com êxito como catalisadores em nanocompósitos com matriz de Mg (ou MgH_2) [41,74-76]. Huot *et al.* [75] investigaram os nanocompósitos $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. V}$ e $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. Nb}$ e constataram, em ambos os compósitos, uma rápida cinética de dessorção e posterior absorção de hidrogênio. No caso do nanocompósito $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. V}$, foi obtida uma capacidade máxima de 6% em peso de H_2 após poucos minutos à 300°C , evidenciando o poder catalítico do V. No nanocompósito $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. Nb}$, foi observado um comportamento semelhante, mas com uma capacidade máxima de absorção em torno de 5% em peso. Esses autores realizaram então ensaios de difração de raios-x *in-situ*

durante aquecimento sob vácuo do compósito $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. Nb}$ utilizando radiação synchrotron [76]. Nesses ensaios, foi observada a presença de uma fase, identificada como um hidreto metaestável $\varepsilon\text{-NbH}_x$ de baixa temperatura. Essa fase teria se formado após a decomposição do NbH (que se forma durante a moagem do compósito), mantendo-se estável até a decomposição do MgH_2 . Devido a isso, os autores concluíram que essa fase metaestável auxilia na decomposição do MgH_2 , agindo como um caminho por onde o hidrogênio que sai do Mg passaria antes de recombinar-se na superfície do compósito. Desta forma, haveria um fluxo estacionário de hidrogênio passando pela fase $\varepsilon\text{-NbH}_x$ até que praticamente todo o MgH_2 se decomponha. Esses autores denominaram esse mecanismo de "gateway", pois o Nb seria a porta de entrada / saída do hidrogênio do Mg.

Yavari *et al.* [74] também investigaram o nanocompósito $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ at. Nb}$ por difração de raios-x *in-situ* durante aquecimento a vácuo da amostra e concluíram que a fase metaestável citada por Huot se formava durante uma transformação ordem-desordem. Além disso, os autores concluíram que o efeito catalítico do Nb no nanocompósito se deve a ação das nano-interfaces nos contornos de fases NbH / MgH_2 e Nb/ MgH_2 , que agem como caminhos de alta difusividade e curtos circuitos difusionais. Além desse efeito cinético, a alta energia interfacial dessas nano-interfaces (efeito termodinâmico), resultado da grande quantidade de átomos nessas regiões interfaciais e da entalpia positiva de mistura entre Mg e Nb, também é apontada como fator importante na reação catalítica.

Conforme mencionado anteriormente, de Castro *et al.* [41] processaram a mistura Mg + 5 % at. de Nb por moagem reativa e observaram, por difração de raios-x, a quase completa hidrogenação do compósito (ainda era detectável a presença de um pequeno pico de Mg) após 48h de moagem, o que comprovou o efeito catalítico do Nb durante o processamento, pois uma considerável fração do Mg não se transformou em hidreto quando processado sob as mesmas condições. Além disso, após a moagem da mistura Mg-Nb, observou-se a formação da fase NbH_2 , o que não ocorreu quando o Nb puro foi moído sob as mesmas condições de processamento. Esse resultado foi

interpretado pelos autores como uma evidência de que não só o Nb catalisou a absorção do hidrogênio pelo Mg mais o próprio Mg teria catalisado a absorção do hidrogênio pelo Nb.

Um outro mecanismo é proposto por Shang *et al.* [77], que atribuíram a rápida dessorção do hidrogênio em nanocompósitos MgH_2 -10%Nb à possível formação de uma solução sólida CCC (cúbica de corpo centrado) metaestável (Nb,Mg), sendo que esta hipótese foi fundamentada pela observação de uma solução sólida ccc quando os autores processaram por moagem de alta energia a mistura Mg -10%Nb. Entretanto, os próprios autores levantam a possibilidade da fase observada na moagem da mistura MgH_2 -10%Nb poder ser uma solução sólida NbH_x (com $x < 1$), uma solução sólida $(Mg,Nb)H_x$ ou mesmo uma mistura dessas fase.

Além da própria natureza química do catalisador, ou seja, da sua interação com o hidrogênio e com a matriz, o comportamento mecânico do mesmo (especialmente a sua dureza) durante a moagem parece influenciar na aglomeração, distribuição e homogeneidade dos compósitos [69].

Apesar dos compósitos Mg (ou MgH_2) - metais de transição serem sistemas simples quando comparados, por exemplo, aos compósitos formados por duas ligas armazenadoras de hidrogênio, ainda se sabe muito pouco a respeito dos mecanismos de catálise da absorção/dessorção do hidrogênio nestes compósitos. As investigações sobre esses mecanismos, além do interesse científico, são motivadas por interesses tecnológicos, pois estas pesquisas aumentam as possibilidades de serem desenvolvidos catalisadores mais eficientes para hidrogenação do Mg e suas ligas, viabilizando, desta forma, a utilização destes materiais em diversas aplicações de interesse.

No caso específico do sistemas $Mg(MgH_2)$ - Nb, este tem se tornado uma espécie de "modelo" para o estudo do mecanismo de catálise da reação entre o hidrogênio e nanocompósitos de Mg com metais de transição, o que se deve a sua eficiência catalítica do Nb e também à sua imiscibilidade com o magnésio, facilitando a caracterização das fases formadas durante o processamento dos compósitos devido a ausência de fases Mg-Nb, excetuando-se a possibilidade de formação de fases metaestáveis.

No presente trabalho, é investigada a moagem reativa do nanocompósito Nb - 28% Mg. Com base na revisão bibliográfica realizada, é a primeira vez que se sintetiza um compósito do sistema Mg-Nb onde o elemento majoritário é o Nb e não o Mg. A utilização do Mg como matriz desses compósitos se deve, obviamente, a maior capacidade de armazenagem de hidrogênio pelo Mg (7,6% em peso para o MgH_2) em relação ao Nb (2,1% em peso para o NbH_2). Entretanto, a investigação do compósito Nb - 28% at. Mg tem um caráter fundamentalmente científico e visa contribuir para um melhor entendimento do mecanismo de catálise da absorção/dessorção do hidrogênio por nano-compósitos do sistema Mg-Nb.

2.8 Ligas de TiCrV

As investigações sobre sistemas hidretos em soluções sólidas cúbicas de corpo centrado ternárias ou quaternárias a base de Ti são mais escassas do que as disponíveis, por exemplo, para ligas de Mg ou fases de Laves, sendo que os primeiros relatos sobre esses sistemas são atribuídos aos trabalhos de Libowitz, Maeland e seus colaboradores [78-80].

Libowitz e Maeland [80] observaram que as soluções sólidas ccc ternárias reagem rapidamente com o hidrogênio. O sistemas estudados por estes autores foram soluções sólidas Ti-V-X, tais como: Ti-V-Fe, Ti-V-Mn, Ti-V-Co, Ti-V-Cr e Ti-V-Ni [78,79,81]

A partir da década de noventa, o estudo dessas soluções sólidas CCC, tais como Ti-V-Mn [82], Ti-V-Ni [83], Ti-Cr-Mo, Ti-Cr-V, Ti-Cr-Ni, Ti-Cr-Mn, Ti-Cr-Fe, Ti-Cr-Co [84] tem aumentado, sendo motivadas pelas suas altas capacidades de absorção em peso de hidrogênio.

Dentre as soluções sólidas CCC ternárias a base de Ti, o sistema mais estudado atualmente é o Ti-Cr-V pois apresenta histerese relativamente baixa quando comparada com outras ligas desta classe, alta capacidade de armazenagem em peso de hidrogênio, absorção a temperatura ambiente com cinética rápida (após ativação). Essas características apontam as ligas deste sistema como promissoras para aplicações tecnológicas [55].

As figuras 2.6, 2.7 e 2.8 apresentam os diagramas binários V-Cr, V-Ti e Ti-Cr, respectivamente [52].

O diagrama V-Cr é muito simples sendo formada apenas uma solução sólida CCC em toda faixa de composição. Não há evidências relatando formação de fases intermediárias ou transformação ordem - desordem. Porém, no caso do diagrama Ti-V, há certa discrepância entre os resultados experimentais citados na literatura, sendo o foco central da questão à ocorrência ou não de um hiato de miscibilidade neste diagrama. Investigações mais recentes reportam que o hiato de miscibilidade, previamente observado por outros autores, se devia a presença de oxigênio acima de um certo nível [52].

O diagrama Ti-Cr é o mais complexo dentre os três binários citados. As fases sólidas em equilíbrio presentes neste diagrama são:

(a) Solução sólida hexagonal compacta (α -Ti), na qual o Cr possui pequena solubilidade;

(b) Solução sólida CCC (β -Ti, Cr). Numa faixa restrita de temperatura abaixo do ponto de fusão congruente, o Ti e o Cr são totalmente miscíveis numa solução sólida ccc;

(c) Fases de Laves α -TiCr₂, β -TiCr₂ e γ -TiCr₂, com estruturas C14, C15 e C36, respectivamente. A fase cúbica α -TiCr₂ é a que tem o teor mais baixo de Cr. As fases β -TiCr₂ e γ -TiCr₂ são às formas de baixa e alta temperatura da fase de Laves hexagonal, respectivamente. A transição entre as fases β -TiCr₂ e γ -TiCr₂ é indicada por linhas pontilhadas pois a determinação do equilíbrio entre estas fases tem sido impedido devido a lentidão das reações e persistente presença metaestável de fases. Além disso, estas estruturas podem ser descritas como diferentes seqüências de empilhamento da mesma célula básica, sendo que pequenas quantidades de uma fase podem ser interpretadas como diferentes falhas de empilhamento da outra [52].

A tabela 2.3 apresenta as reações que ocorrem no diagrama Ti-Cr, seus tipos e temperaturas.

O diagrama ternário Ti-Cr-V não apresenta fases intermediárias ternárias. As fases de Laves α -TiCr₂ e β -TiCr₂ absorvem 7,5 e 4,5% at. de V,

respectivamente [85]. Neste diagrama, as fases sólidas existentes são as pseudo-binárias (pois há V dissolvido) α -TiCr₂, β -TiCr₂ e γ -TiCr₂ e a solução sólida CCC (Ti,Cr,V). A figura 2.9 apresenta uma seção isotérmica à 500°C do diagrama Ti-Cr-V obtido através de cálculo termodinâmico, através do software Thermo-calc e otimizado a partir de dados experimentais [85]. O ponto preto, próximo ao centro do diagrama, representa a composição da liga utilizada no presente trabalho.

O efeito do vanádio sobre a estabilidade das fases de Laves deste diagrama (figura 2.9) não é completamente conhecido, sendo que a referência [85] cita resultados controversos da literatura.

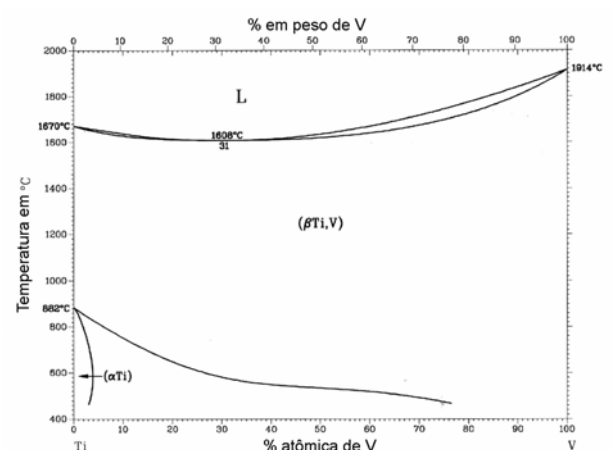
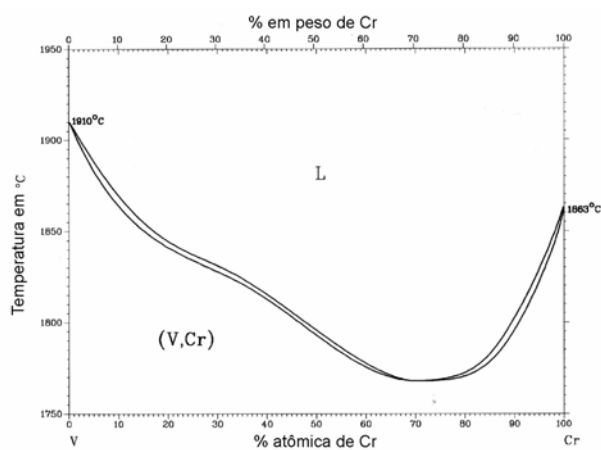


Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio V - Cr a 1 atm [52].

Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio V - Ti a 1 atm [52].

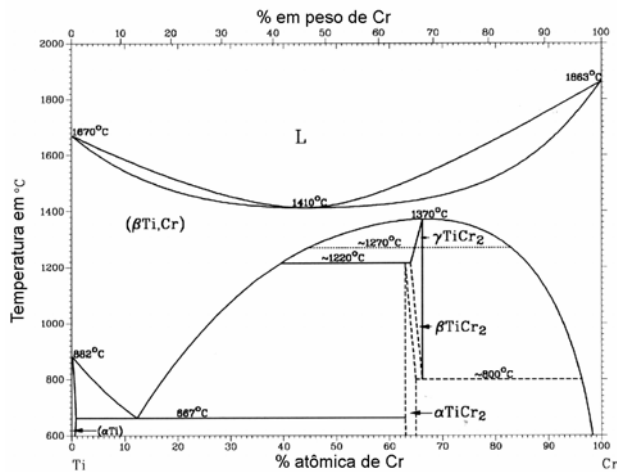


Figura 2.8: Diagrama de equilíbrio Ti - Cr a 1 atm [52].

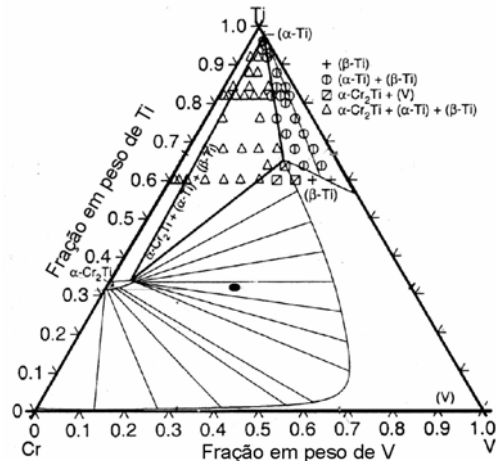


Figura 2.9: Corte isotérmico (500°C), a 1 atm, do diagrama de equilíbrio Ti-Cr-V calculado, com dados experimentais sobrepostos [85].

Tabela 2.3 - Reações do diagrama de equilíbrio Ti-Cr [52].

Reação	Tipo da Reação	Temperatura (°C)	Composição (% at. de Cr)
$\text{Liq} \leftrightarrow (\beta\text{Ti, Cr})$	congruente	1410 ± 5	44
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow \gamma\text{-TiCr}_2$	congruente	1370 ± 10	~66
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \alpha\text{-TiCr}_2$	eutetóide	667 ± 10	~63
$(\beta\text{Ti}) + \beta\text{-TiCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-TiCr}_2$	peritetóide	~1220	~65
$\gamma\text{-TiCr}_2 \leftrightarrow \beta\text{-TiCr}_2$	desconhecida	~1270	~65
$\beta\text{-TiCr}_2 \leftrightarrow (\text{Cr}) + \alpha\text{-TiCr}_2$	eutetóide	~800	~66
$\text{Liq} \leftrightarrow \beta\text{Ti}$	fusão	1670	0
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}$	alotrópica	882	0
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{Cr}$	fusão	1863 ± 20	100

Na composição de Ti- 33 e Cr- 66% at., a liga é monofásica $\alpha\text{-TiCr}_2$, à temperatura ambiente. Estudos sobre a reação com o hidrogênio deste composto reportam que ele desproporciona em dois hidretos diferentes: $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{2,8}$ e $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,2}$, sendo a composição global $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{4,8}$ [86].

Dos Santos *et al.* [87] reportam que nas ligas pseudo-binárias $\text{TiCr}_{2-x}\text{V}_x$ ($0 \leq x \leq 1,2$), uma estrutura monofásica é obtida (com menos de 2% em peso de segundas fases) a partir de $X > 0,6$.

As ligas do sistema Ti-Cr-V com estruturas compostas totalmente ou predominantemente por uma solução sólida CCC apresentam altas capacidades de armazenagem de hidrogênio, porém, em muitos casos, esta capacidade é significativamente inferior às capacidades de armazenagem reversíveis [84,87-90], como pode-se observar na tabela 2.4. Para se ter boas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, um controle microestrutural rigoroso é necessário pois é comum a presença de fases fora do equilíbrio e heterogeneidades nas ligas deste sistema. Okada *et al.* [91] reportam que o tratamento térmico de recozimento em altas temperaturas melhora a (des)hidrogenação dessas ligas, porém os tempos e temperaturas dos tratamentos devem ser rigorosamente controlados.

A moagem de alta energia das ligas TiCr_{2-x} (com $x = 0, 0,2$ e $0,5$), por diversos tempos de moagem, foi recentemente reportada [92]. Essas ligas, antes da moagem, apresentavam estruturas compostas por uma mistura das fases C14 e C15. Após 12h de moagem, a estrutura das ligas era formada por uma solução sólida CCC metaestável.

Dos Santos *et al.* [93] processaram compósitos $\text{TiCr}_{1,1}\text{VCr}_{0,9} + 20\%$ em peso de LaNi_5 por fusão e por moagem de alta energia, sendo que o segundo apresentou maior capacidade de armazenagem de hidrogênio. As propriedades de armazenagem (capacidade de armazenagem e capacidade efetiva de armazenagem) obtidas pelo compósito processado por moagem de alta energia são intermediárias com relação as propriedades de seus constituintes.

Tabela 2.4: Composições químicas, capacidades de armazenagem de hidrogênio (CAH_{max}) e capacidades efetivas de armazenagem de hidrogênio (CEAH) de algumas ligas do sistema Ti-Cr-V.

Composição (%at.)	CAH_{max} (% peso de H_2)	CEAH (% peso de H_2)	Fases Presentes	Ref.
Ti31-Cr49-V20	1,10	0,84	sol. sólida ccc + $TiCr_2$ res.	[88]
Ti21-Cr49-V30	0,58	0,22	sol. sólida ccc	[88]
Ti11-Cr49-V40	0,26	0,09	sol. sólida ccc	[88]
Ti52-Cr38-V10	1,40	0,21	sol. sólida ccc	[88]
Ti52-Cr29-V19	1,54	0,09	sol. sólida ccc	[88]
Ti42-Cr39-V19	1,36	0,17	sol. sólida ccc	[88]
Ti42-Cr29-V29	1,53	0,09	sol. sólida ccc + Cr res.	[88]
Ti31-Cr39-V30	1,69	0,92	sol. sólida ccc	[88]
Ti32-Cr29-V39	1,51	0,51	sol. sólida ccc	[88]
Ti21-Cr39-V40	0,97	0,49	sol. sólida ccc	[88]
Ti21- Cr29-V50	1,64	0,85	sol. sólida ccc	[88]
Ti10-Cr40-V50	0,48	0,07	sol. sólida ccc	[88]
Ti10-Cr30-V60	0,69	0,10	sol. sólida ccc	[88]
Ti33 - Cr46 - V21	2,6*	~1,3	sol. sólida ccc ¹ (majorit.), α -Ti (1,60%)	[87]
Ti33 - Cr36 - V31	~3,5*	~1,7	sol. sólida ccc ¹ (majorit.), α -Ti (1,29%)	[87]
Ti33 - Cr26 - V41	~3,3*	#	sol. sólida ccc ¹ (majorit.), α -Ti (2,24%)	[87]
Ti20 - Cr12 - V60,5 - Mn7,5	~3,2	~2,0	sol. solida ccc	[89]
Ti16- Zr5- Cr22- V57	3,55	2,14	sol. solida ccc	[90]

- Valores calculados a partir de isotermas de pressão composição, onde a composição era dada por: átomos de hidrogênio / fórmula unitária;
- # Apenas uma pequena quantidade, segundo os autores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os pós metálicos Mg e Ni foram fornecidos pela empresa Aldrich, com purezas de 98% e 99,7%, respectivamente. O Nb em pó (pureza de 98,9%) foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração- CBMM.

A liga de Ti33- Cr36- V31, em % atômica (liga pseudo-binária AB_2 $TiCr_{1,1}V_{0,9}$), fornecida pelo Dr. Dilson Silva dos Santos da COPPE-UFRJ, foi processada por fusão dos elementos metálicos de alta pureza, em forno a arco sob atmosfera de argônio.

Os gases argônio e hidrogênio de alta pureza (5.0 analítico), utilizados no processamento e na manipulação das amostras, foram fornecidos pelas empresas AGA e White Martins.

3.2 Manipulação das Amostras

Após as moagens, as cubas eram abertas e os pós armazenados em recipientes. Este procedimento era realizado no interior de uma *glove-box* sob atmosfera de argônio, como mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1 - Imagem da Glove-box utilizada para manipulação de amostras.

3.3 Equipamentos e Procedimentos de Moagem

Dois tipos de moinhos de bolas, instalados no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMa - UFSCar, foram utilizados para realização das moagens de alta energia. Um moinho do tipo centrífugo Pulverissete 6 (P6) e um moinho do tipo Planetário Pulverissete 7 (P7), ambos fabricados pela empresa Fritsch GmbH.

No moinho centrífugo, a cuba de moagem é fixada numa base que gira descrevendo um movimento aproximadamente circular. Não há movimento relativo entre a cuba e a base. Já no moinho planetário, a base que sustenta os suportes onde as cubas são fixadas movimenta-se em sentido horário circularmente enquanto que os suportes (e conseqüentemente as cubas) movimentam-se em sentido anti-horário. Desta forma, o movimento neste moinho imita o do sistema planetário, originando o seu nome. Além do tipo de movimento, esses moinhos distinguem-se por possuírem energias de moagem diferentes (a energia de moagem do moinho planetário é bem maior que a energia do centrífugo) e número de cubas diferentes (o modelo P6 comporta apenas uma cuba enquanto o P7 comporta duas cubas de moagem). As figuras 3.2 e 3.3 mostram os moinho de bolas centrífugo P6 e planetário P7 utilizados neste trabalho, respectivamente.

As cubas utilizadas nos moinhos P6 e P7 são semelhantes mas possuem dimensões diferentes, sendo seus volumes internos iguais a 46cm^3 e 154cm^3 , respectivamente.

A figura 3.4 apresenta uma imagem da cuba do moinho P6 com a válvula desmontada e a figura 3.5 apresenta uma representação esquemática desta cuba. As cubas foram projetadas de modo a permitir que se faça vácuo e se injete gases em seus interiores, conforme procedimento mostrado na figura 3.6. Para isso, uma válvula tipo agulha foi especialmente construída, sendo esta situada nas tampas das cubas, conforme mostram as figuras 3.4 e 3.5. Antes de cada moagem, o material a ser moído e as bolas de aço eram colocadas na cuba, que era então fechada. Em seguida, realizava-se um procedimento de "lavagem", que consiste da realização de repetidos ciclos de

evacuação da cuba e injeção de argônio. Eram realizadas, pelo menos, três lavagens antes da injeção do gás que seria utilizado como atmosfera de moagem (Ar ou H₂). Todas as cubas foram construídas com aço inoxidável VC 150 (AISI 420) gentilmente cedido pela Villares Metals Sumaré. Após usinadas, as cubas foram tratadas termicamente (temperadas e revenidas), visando aumentar a dureza no interior das mesmas e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste.



Figura 3.2 - Moinho de bolas centrífugo.



Figura 3.3 - Moinho de bolas planetário.



Figura 3.4 - Cubas utilizadas no moinho P6, bolas de moagem e válvula agulha.

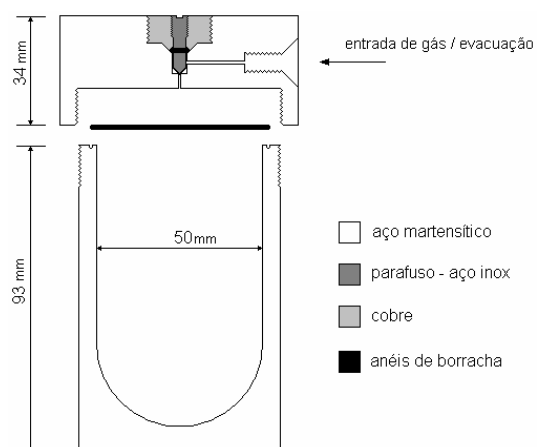


Figura 3.5 - Representação esquemática da cuba utilizada no moinho centrífugo.



Figura 3.6 - Sistema para evacuar / injetar gás na cuba.

3.4 Moagem do Mg - 50%at.Ni

3.4.1 Utilizando o Moinho Centrífugo

Para todas as moagens da liga Mg-50% at. Ni realizadas no moinho centrífugo, adotou-se a velocidade de 600rpm e uma razão entre a massa das bolas e a massa do material de 30:1 (129g das bolas e 4,3g de material). Foram utilizadas 49 esferas de aço ao cromo nestas moagens.

Os parâmetros de processamento investigados foram: tempo de moagem, de 22 e 46h, e a pressão inicial de hidrogênio nas cubas, 0,14; 0,28; 0,41; 0,69 e 1,38 MPa.

3.4.2 Utilizando o Moinho Planetário

No caso do moinho planetário, a velocidade de rotação adotada foi de 560 rpm e a razão entre a massa das bolas e a massa do material foi de 15:1 (1,5g de material e 22,5g de bolas), sendo empregadas 4 esferas de aço ao cromo de 10mm de diâmetro.

Os parâmetros de processamento investigados foram: tempo de moagem, 48, 72 e 96h, e a pressão inicial de hidrogênio nas cubas 0,5, 10 e 2,0 MPa de hidrogênio.

3.5 Moagem do Nb - 28%at. Mg

A moagem da mistura de Nb - 28% Mg foi realizada utilizando o moinho centrífugo, adotando-se a velocidade de 600rpm e a razão entre a massa das bolas e a massa do material de 40:1 (2g de material e 80g de bolas). Foram utilizadas, nestas moagens, 30 esferas de aço ao cromo, sendo 20 desta de 8mm e 10 de 10mm de diâmetro.

Ao contrário da moagem dos outros materiais, a pressão de hidrogênio utilizadas nas moagens do Nb-28%Mg foi sempre a mesma, sendo esta igual a 3,0MPa.

Os tempos de moagem investigados foram 25 e 48h.

3.6 Moagem do Ti33 - Cr36 - V31 (% at.)

Para o processamento da liga Ti33-Cr36-V31, utilizou-se o moinho planetário, com velocidade de rotação de 560rpm. Em todas as moagens, a massa de material utilizada foi de 1,5g.

As variáveis de processamento da liga Ti33-Cr36-V31 investigadas foram:

- Razão entre a massa das bolas e a massa do material = 15:1 e 30:1, para 4 e 8 bolas de aço respectivamente;
- Pressão de hidrogênio: 1,8, 2,8 e 3,5MPa
- Tempos de moagem: 1, 2, 5 e 10h.

3.7 Caracterização Estrutural

A etapa de caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio das técnicas de difração de raios - x, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Estas caracterizações foram realizadas utilizando as facilidades do Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE.

3.7.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras, após cada moagem, para se determinar as fases formadas e, desta forma, avaliar a evolução estrutural do material com o decorrer do processamento. A difração de raios-x também foi realizada na liga Ti33-Cr36-V31 as cast.

O equipamento utilizado para estes ensaios foi um difratômetro Siemens D5005. Utilizou-se, nos ensaios, a radiação $K\alpha$ do Cu, tensão de 40KV e corrente de 40mA. O tempo de contagem utilizado nos ensaios foi de, pelo menos, 6 segundo por passo. Nas ligas de Ti33-Cr36-V31, que apresentavam muito ruído, utilizou-se 12 segundos por passo. O passo utilizado foi de $2\theta = 0,02^\circ$.

A indexação das fases foi realizadas utilizando-se as fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)* do *International Center for Diffraction Data* (versão de 1999) e, quando necessário, comparando-se com dados da literatura.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterização da morfologia dos pós através de imagens de elétrons secundários (SE). Para isso, os microscópios Zeiss DSM940A e Phillips XL30 TMP foram utilizados.

A análise de composição química dos pós foi realizada utilizando-se uma microsonda EDS Oxford Link ISIS 300, acoplada ao microscópio Zeiss.

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas utilizando-se um microscópio Phillips CM 120, operando com tensão de 120KV. Através desta técnica, foi possível analisar-se a microestrutura das ligas e compósitos e fazer a identificação de fases por difração de elétrons em área selecionada (SAEDP).

3.8 Medidas dos Teores de Hidrogênio

Estas medidas foram realizadas nas amostras processadas por moagem reativa utilizando-se um determinador de hidrogênio Leco modelo RH-402, que localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM, sendo o Prof. Tomaz Toshimi Ishikawa responsável pelo equipamento. Este equipamento mede o teor de hidrogênio em amostras metálicas através da diferença de termo-condutividade entre uma mistura de hidrogênio e nitrogênio (gás da amostra e gás de arraste, respectivamente) e uma referência (nitrogênio puro).

3.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para estas análises, utilizou-se um calorímetro Netzsch DSC 404, pertencente ao Laboratório de Solidificação do DEMa - UFSCar. Os ensaios foram realizadas de modo isócrona com taxa de aquecimento de 20^o/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Liga Mg - 50% at. Ni

4.1.1 Processamento no Moinho Centrífugo

As amostras de Mg - 50% at. Ni processadas utilizando-se o moinho centrífugo são listadas na tabela 4.1, juntamente com o tempo, atmosfera e pressão utilizados em cada moagem.

Tabela 4.1 - Amostras de Mg-50% at. Ni processadas no moinho centrífugo.

Tempo de moagem (h)	Atmosfera	Pressão Inicial (MPa)
22	argônio	~0,2
22	hidrogênio	0,14
22	hidrogênio	0,28
22	hidrogênio	0,41
22	hidrogênio	0,69
22	hidrogênio	1,38
46	hidrogênio	0,69
46	hidrogênio	1,38

Observou-se que a atmosfera de moagem exerce forte influência no produto de moagem obtido. A figura 4.1 mostra fotografias dos pós moídos por 22h (a) sob argônio e (b) sob 0,14MPa de hidrogênio. O material moído sob argônio apresentou-se macroscopicamente constituído por aglomerados extremamente grosseiro em forma de placas aderidas umas sobre as outras enquanto que a moagem sob hidrogênio produziu aglomerados de partículas finas de pó. Esse efeito pode ser associado a fragilização causada pela absorção de hidrogênio durante a moagem. Observou-se, também, que a moagem sob atmosfera de hidrogênio promoveu uma maior quantidade de material recuperado que a moagem sob argônio, pois menos material ficou aderido às bolas e parede interna da cuba. A recuperação de material após a

moagem de forma mais efetiva por moagem reativa do que por moagem sob atmosfera inerte também foi observada por Tessier e Akiba [94].

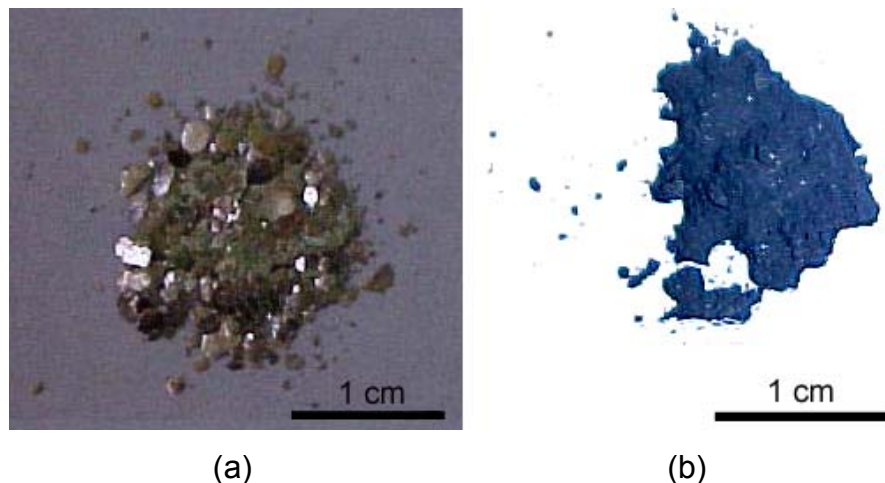


Figura 4.1: Fotografia da liga Mg-50% at. Ni moída por 22h
(a) sob argônio e (b) sob hidrogênio

4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.2 a 4.6 mostram imagens de MEV das amostras de Mg-50% Ni processadas por 22h de moagem reativa (MR) sob 0,14, 0,28, 0,41, 0,69 e 1,38MPa de H₂, respectivamente.

Pode-se observar, nas figuras 4.2 a 4.6, que a amostras processadas por moagem reativa apresentam partículas com morfologia arredondada e também partículas grosseiras com morfologia irregular. Há um grande espalhamento no tamanho das partículas. Em todas as amostras moídas por 22h, observou-se a presença de partículas mais clara com tamanhos médios menores, sendo estas mais arredondadas, e partículas mais escuras com tamanhos médios maiores, sendo que estas apresentam morfologia mais grosseira.

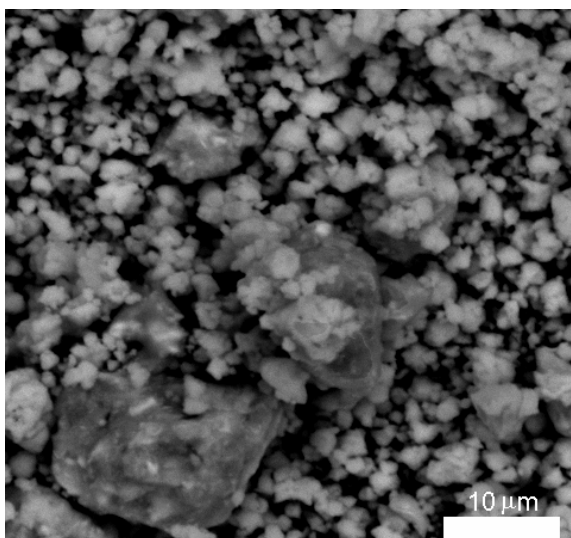


Figura 4.2 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,14MPa de H₂.

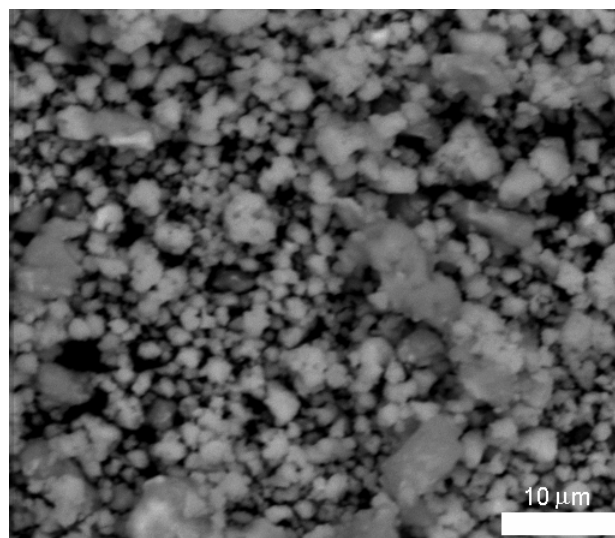


Figura 4.3 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,28MPa de H₂.

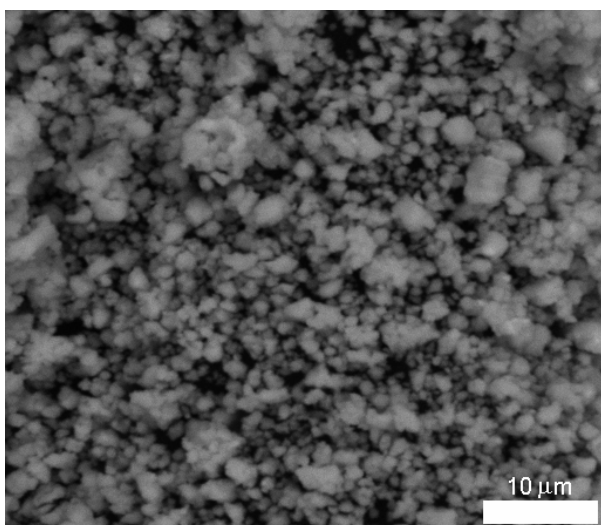


Figura 4.4 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,41MPa de H₂.

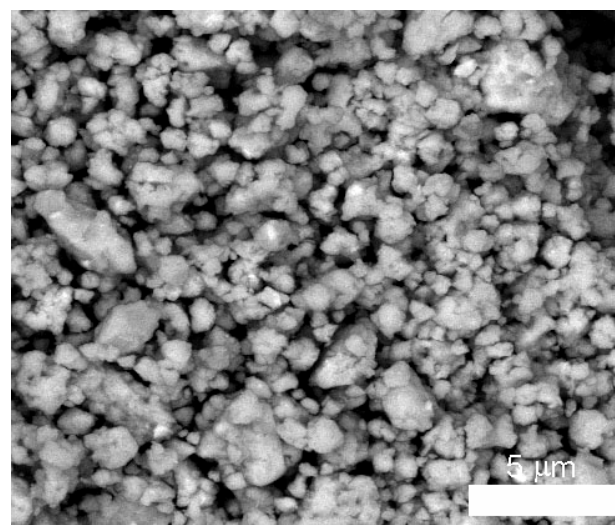


Figura 4.5 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,69MPa de H₂.

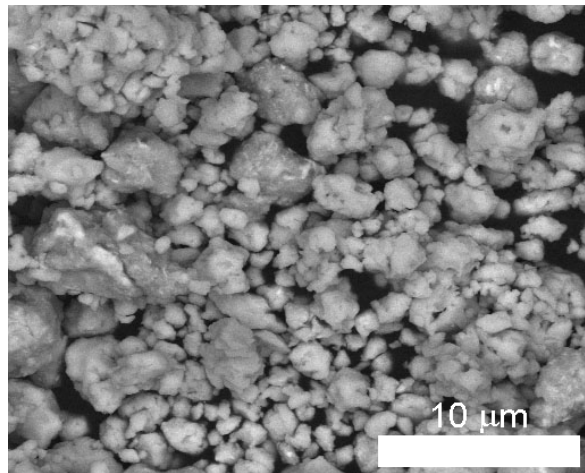


Figura 4.6 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 1,38MPa de H₂.

As análises de EDS revelaram heterogeneidade quanto a composição química dos pós. As partículas menores e mais claras são ricas em Ni enquanto que as maiores são ricas em Mg.

Através das figuras 4.7 a 4.10, é possível avaliar a influência do tempo de moagem na morfologia das partículas da liga Mg-50%Ni. Nas ligas moídas sob 0,69 e 1,38MPa de H₂, o aumento do tempo de moagem levou a diminuição do tamanho médio das partículas. Também foi observado que as amostras moídas por 46h se tornam mais homogêneas, observando-se menor quantidade e tamanho das partículas grosseiras. Pode-se também observar uma maior aglomeração dos pós quando o tempo de moagem passa de 22 para 46h, sendo que este comportamento pode estar associado à tendência de diminuição da energia superficial que cresce quando o tamanho médio das partículas diminui.

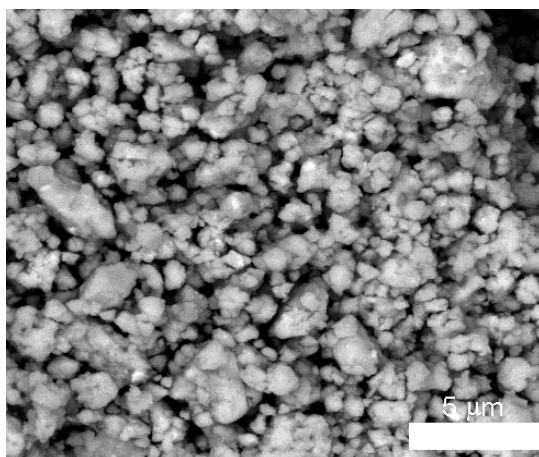


Figura 4.7 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 0,69MPa de H₂.

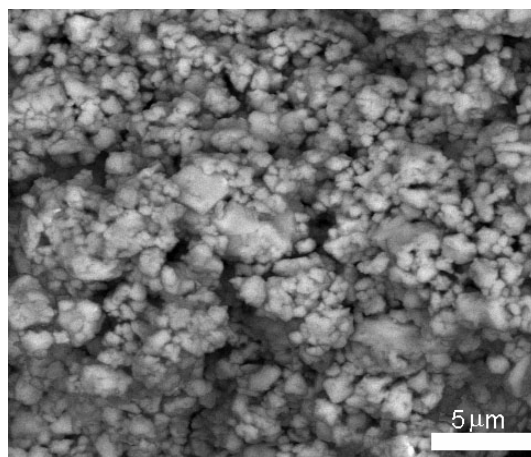


Figura 4.8 - Imagem de MEV da amostra processada por 46h sob 0,14MPa de H₂.

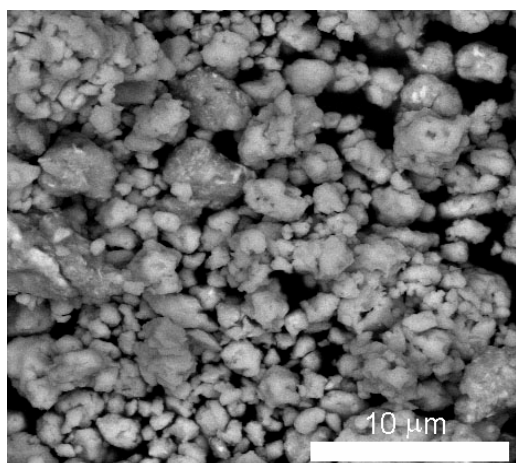


Figura 4.9 - Imagem de MEV da amostra processada por 22h sob 1,38MPa de H₂.

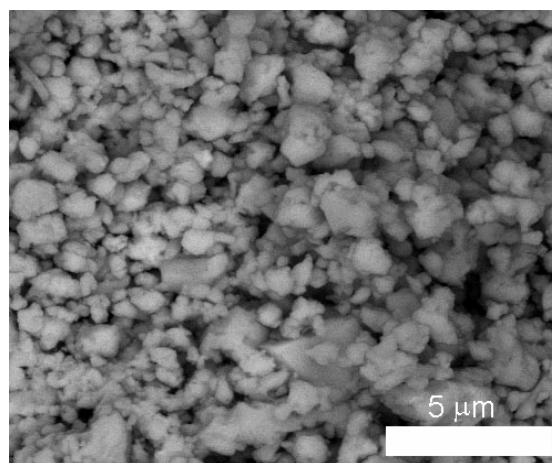


Figura 4.10 - Imagem de MEV da amostra processada por 46h sob 1,38MPa de H₂.

4.1.1.2 Difração de Raios -X (DRX)

A figura 4.11 apresenta os padrões de DRX das amostras processadas por 22h de moagem sob Ar e sob H₂. O padrão da amostra moída sob Ar apresenta picos dos elementos puros (Mg e Ni) e, possivelmente, da fase de Laves MgNi₂. Não foram detectados picos pertencentes à fase Mg₂Ni e a presença dos picos de Mg e Ni, especialmente do Mg (que possui menor fator

de espalhamento atômico), indicam que houve pouca eficiência na formação da liga. Há uma inversão na intensidade relativa dos picos de Mg, indicando a formação de uma orientação preferencial dos grão devido à deformação, o que é compatível com a estrutura em forma de placas observada na figura 4.1(a). Nas amostras moídas sob hidrogênio, pode-se observar a presença de uma banda, especialmente nas ligas moídas sob 0,14 e 0,69MPa, indicando a presença de uma fase amorfa na liga. Pode-se também observar, nas ligas processadas por moagem reativa, especialmente a partir de 0,41MPa de hidrogênio, a formação de protuberâncias na faixa de $38^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$. Nesse intervalo, diversos picos principais de hidretos do tipo Mg_2NiH_x se concentram. Isto indica que, provavelmente, há mais de um hidreto do tipo Mg_2NiH_x nestas amostras. Em todas as amostras processadas por 22h, pode-se perceber a presença de Ni não reagido. Este resultado, somado às análises de MEV, pelas quais pode-se perceber diferentes tipos de morfologia das partículas, tornam evidente que o tempo de moagem de 22h foi insuficiente para promover a total homogeneização do material.

O efeito do tempo de moagem na estrutura das ligas processadas por moagem reativa pode ser observado através dos padrões de DRX mostrados nas figuras 4.12 e 4.13, referentes às ligas moídas sob 0,69 e 1,38MPa de hidrogênio, respectivamente. Em ambas as pressões investigadas, pode-se observar que o aumento do tempo de moagem levou à uma diminuição da intensidade dos picos de DRX, sendo este efeito devido à diminuição do tamanho médio dos cristalitos e deformação decorrentes do processo de moagem. Este resultado é compatível com a diminuição do tamanho médio das partículas, devido ao aumento do tempo de moagem, observado no MEV e ilustrado nas figuras 4.7 a 4.10.

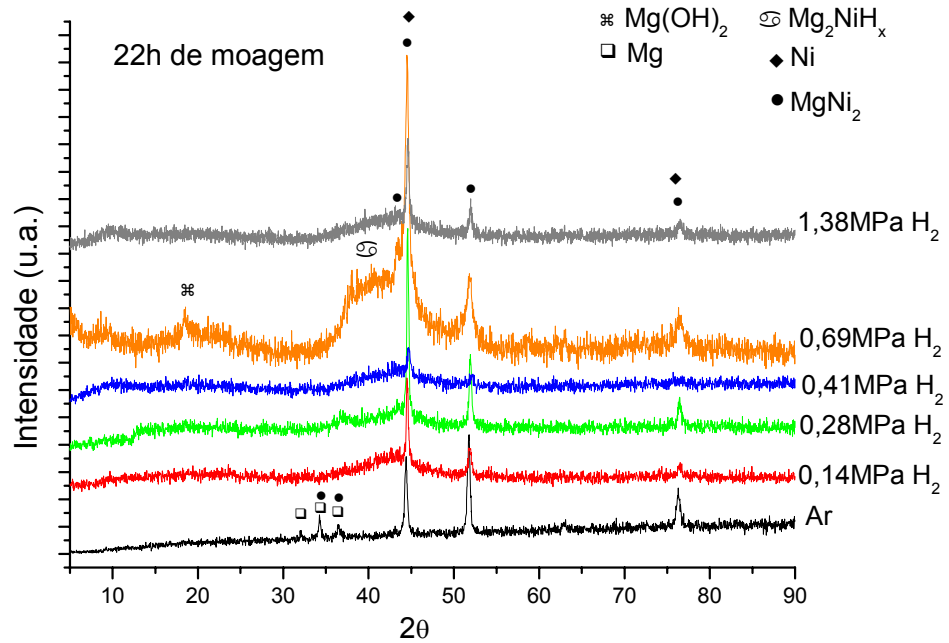


Figura 4.11 - Padrões de DRX das amostras processadas por 22h no moinho centrífugo.

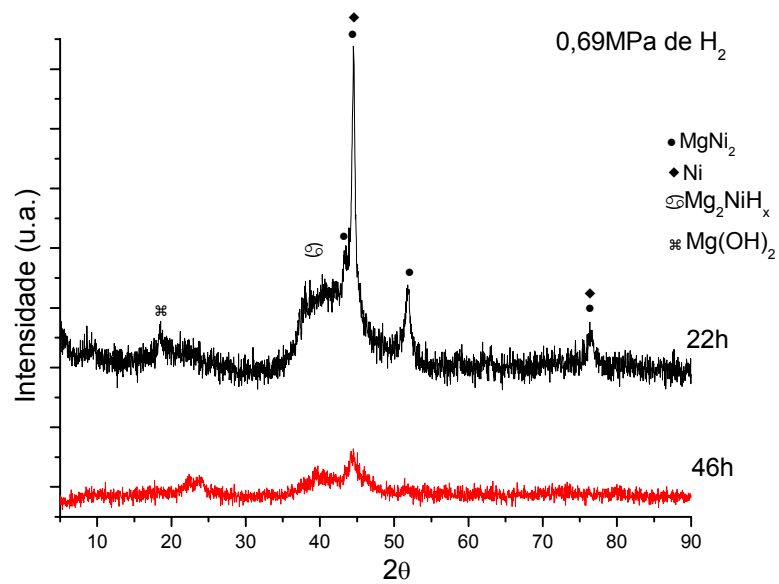


Figura 4.12 - Padrões de DRX das ligas processadas sob 0,69MPa de hidrogênio no moinho centrífugo.

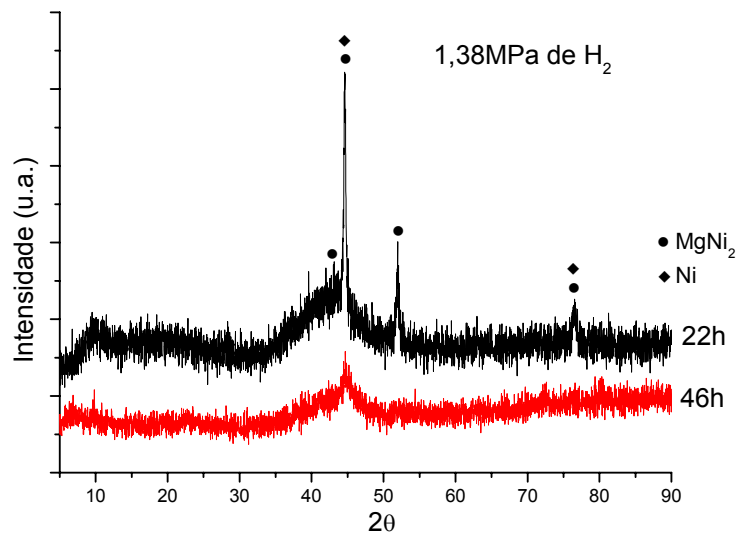


Figura 4.13 - Padrões de DRX das ligas processadas sob 1,38MPa de hidrogênio no moinho centrífugo.

4.1.1.3 Teor de Hidrogênio

A tabela 4.2 apresenta os resultados das medidas dos teores de hidrogênio das amostras de Mg - 50% at. Ni processadas por moagem reativa no moinho centrífugo. Os teores de hidrogênio das amostras variaram de 0,35 a 0,59% em peso de hidrogênio, dependendo dos parâmetros de processamento empregados.

As figuras 4.14 e 4.15 apresentam gráficos dos teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras em função das pressões iniciais de hidrogênio e dos tempos de moagem, respectivamente. Na figura 4.14, pode-se observar que há um ponto de máximo local do teor de hidrogênio absorvido para 0,28MPa de hidrogênio, sendo que a quantidade de hidrogênio absorvida volta a subir para 1,4MPa de hidrogênio. Esses resultados podem estar relacionados à heterogeneidade das amostras, como indicaram as análises de MEV. Tessier e Akiba [94] observaram que, durante a moagem reativa do Mg em um moinho planetário, a quantidade de hidrogênio absorvido variava de forma errática com o tempo de moagem, para tempos menores que 20h. Este comportamento foi

atribuído ao fato do Mg rapidamente colar nas bolas e nas paredes durante a moagem, se desprendendo, posteriormente, de forma imprevisível. Entretanto, após 40h de moagem os autores obtiveram resultados reprodutíveis. Isto mostra que há um mínimo tempo de moagem para que se obtenha um produto homogêneo e reprodutível. No presente caso, onde se utilizou um moinho centrífugo, o material continuava bastante heterogêneo e não se observou um comportamento previsível da quantidade de hidrogênio absorvida pelas amostras em função do tempo, mesmo após 46h de moagem.

Tabela 4.2 - Resultado das análises dos teores de hidrogênio nas amostras processadas por moagem reativa no moinho centrífugo.

Tempo de moagem (h)	Pressão inicial de H ₂ na cuba (MPa)	Teor de hidrogênio (% peso).
22	0,14	0,35
22	0,28	0,47
22	0,41	0,46
22	0,69	0,42
22	1,38	0,52
46	0,69	0,59
46	1,38	0,48

Devido a isso, optou-se por processar a liga num moinho de mais alta energia que o centrífugo. Desta forma, as moagens posteriores foram realizadas no moinho planetário, na tentativa de se promover uma maior homogeneização das ligas e obtermos um comportamento previsível em termos de hidrogenação das amostras.

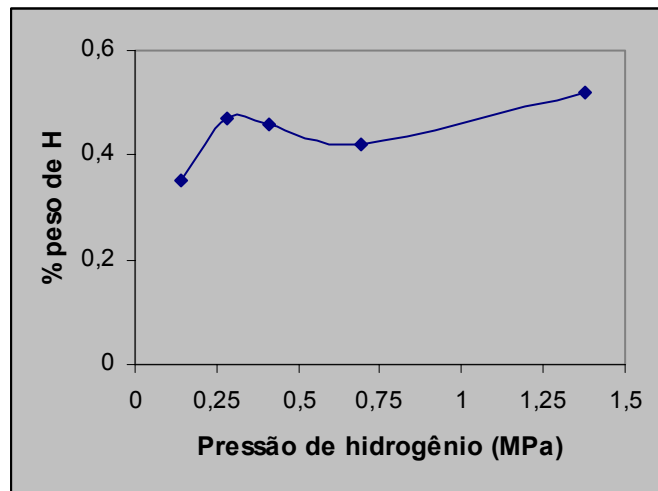


Figura 4.14 - Teor de hidrogênio das amostras de Mg - 50% Ni em função da pressão inicial.

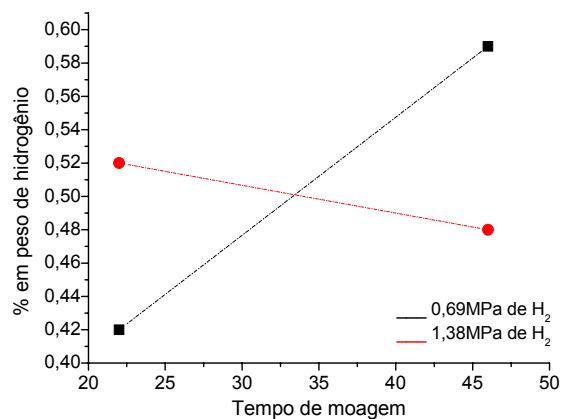


Figura 4.15 - Teor de hidrogênio das amostras de Mg - 50% Ni em função do tempo de moagem.

4.1.2 Processamento no Moinho Planetário

A tabela 4.3 apresenta as amostras de Mg - 50% at. Ni que foram processadas no moinho planetário, bem como as variáveis de processamento que foram investigadas (atmosfera, pressão e tempo de moagem).

Tabela 4.3 - Amostras processadas no moinho planetário.

Tempo (h)	Atmosfera	Pressão (MPa)
48	argônio	~0,2
72	argônio	~0,2
96	argônio	~0,2
48	hidrogênio	0,5
72	hidrogênio	0,5
96	hidrogênio	0,5
48	hidrogênio	1,0
72	hidrogênio	1,0
96	hidrogênio	1,0
48	hidrogênio	2,0
72	hidrogênio	2,0
96	hidrogênio	2,0

4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.16 à 4.18 apresentam imagens de MEV das amostras processadas no moinho planetário por 48, 72 e 96h, sob atmosfera de Ar. Pode-se observar que a morfologia dos pós é predominantemente esférica e o tamanho médio das partículas diminui com o aumento do tempo de moagem. Esses resultados mostram que o moinho planetário foi muito mais eficiente que o centrífugo, na moagem em atmosfera inerte.

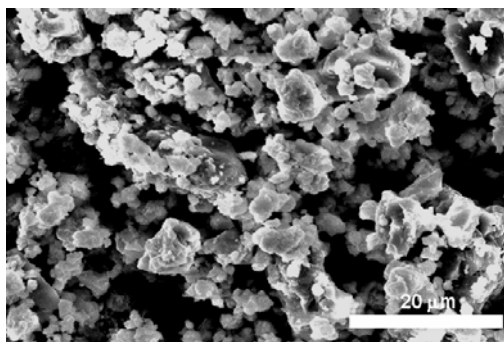


Figura 4.16 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob Ar.

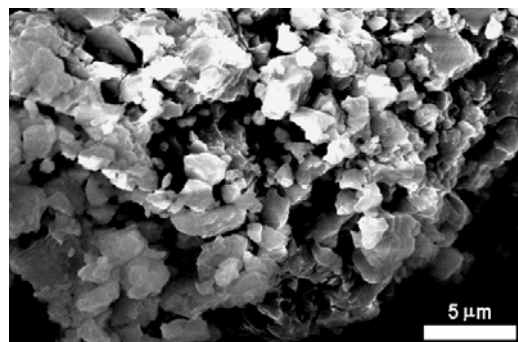


Figura 4.17 - Imagem de MEV da amostra por 72h sob Ar.

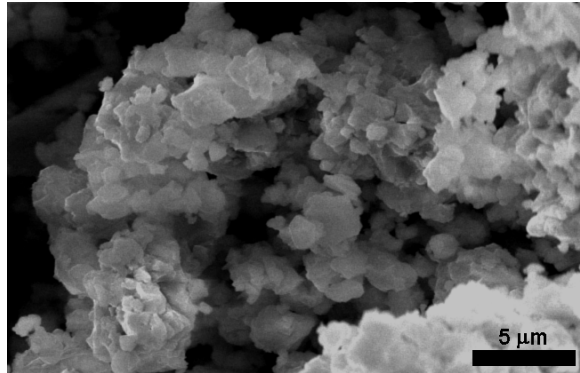


Figura 4.18 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob Ar.

As figuras 4.19 a 4.27 apresentam as imagens de MEV das amostras processadas por moagem reativa no moinho planetário. Ao contrário da moagem em atmosfera inerte, não é tão perceptível um padrão de comportamento da evolução morfológica dos pós com ou aumento do tempo de moagem ou com aumento da pressão inicial de hidrogênio pois, aparentemente, a morfologia dos pós é muito semelhante em todas as amostras. Isto pode ser devido à pouca definição dos contornos das partículas nas imagens de MEV quando o tamanho médio destas diminui muito (o que é o caso na moagem reativa), dificultando distinguir-se uma partícula individual de um aglomerado de partículas. Porém, pode-se perceber uma tendência à homogeneização dos pós (menor tamanho e quantidade de partículas grosseiras) com o aumento do tempo de moagem.

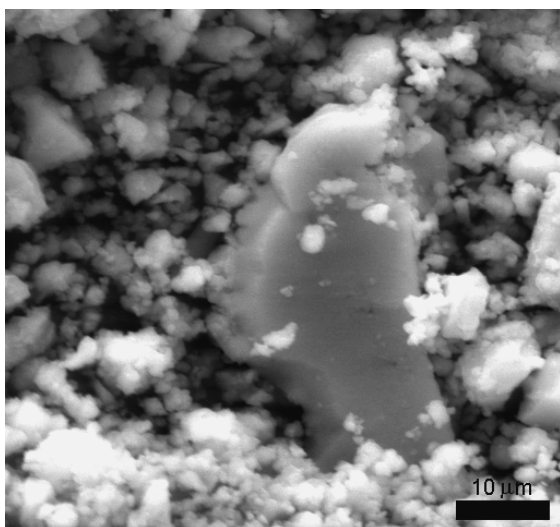


Figura 4.19 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 0,5MPa de H₂.

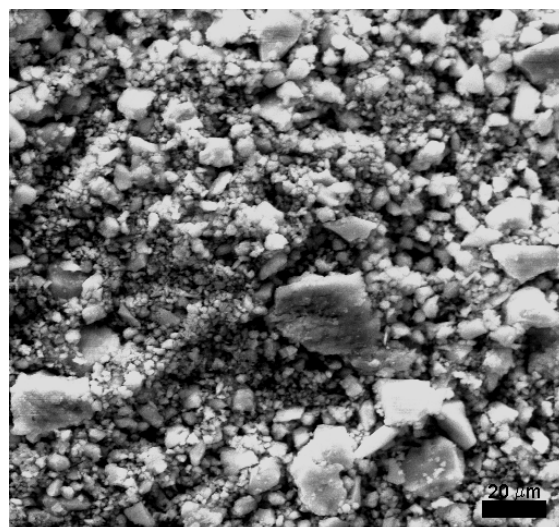


Figura 4.20 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 0,5MPa de H₂.

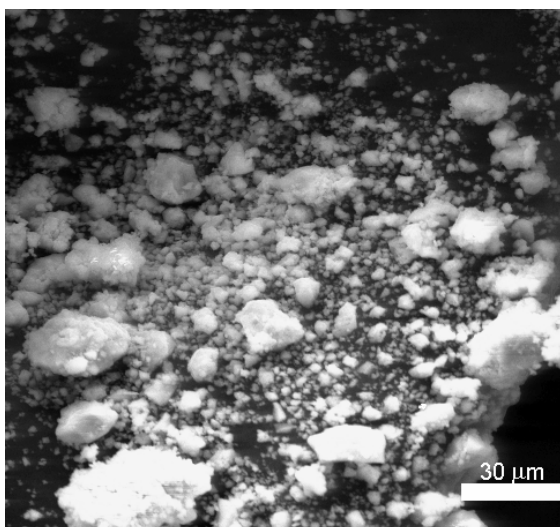


Figura 4.21 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 0,5MPa de H₂.

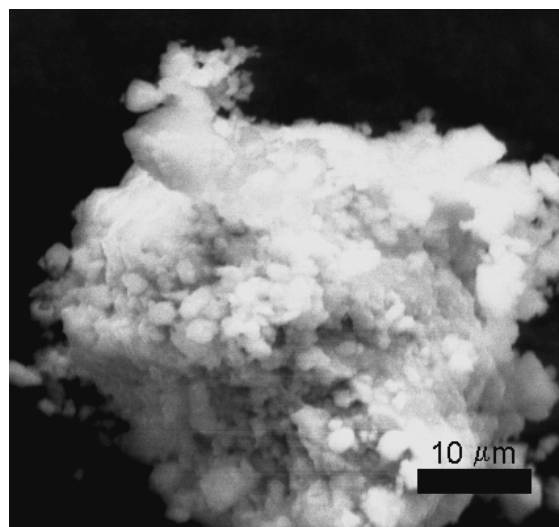


Figura 4.22 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 1,0MPa de H₂.

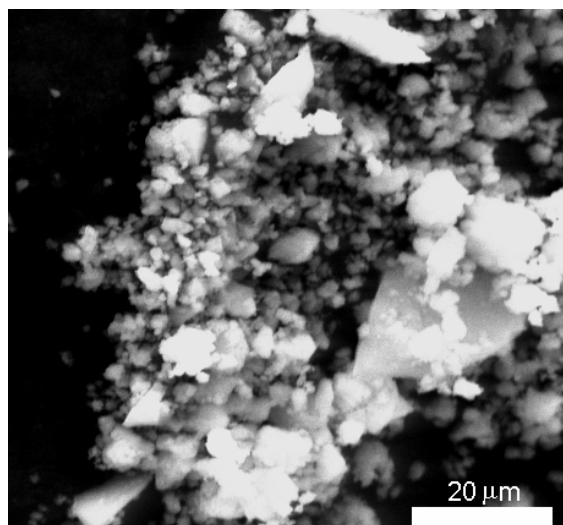


Figura 4.23 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 1,0MPa de H₂.

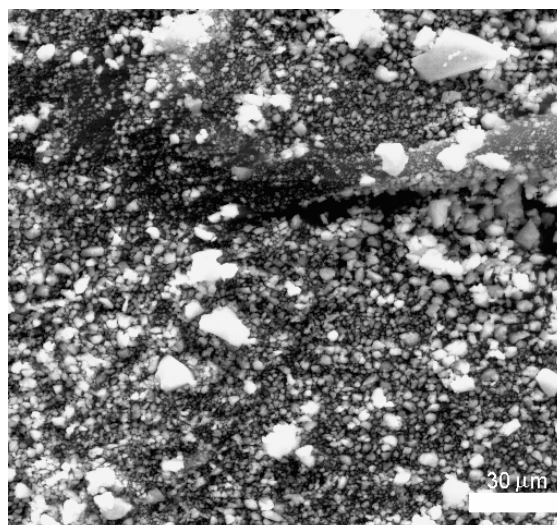


Figura 4.24 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 1,0MPa H₂.

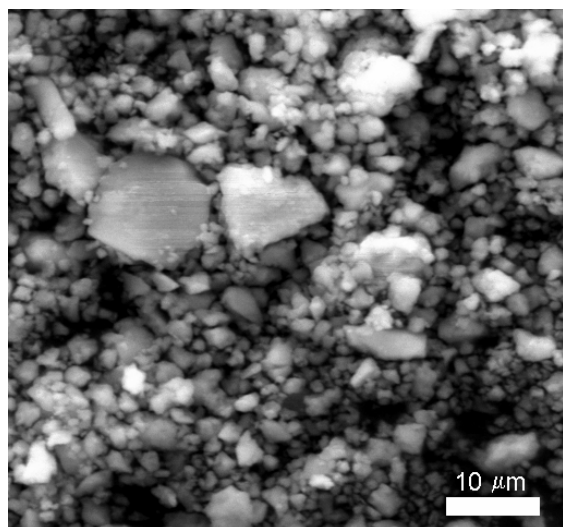


Figura 4.25 - Imagem de MEV da amostra moída por 48h sob 2,0MPa de H₂.

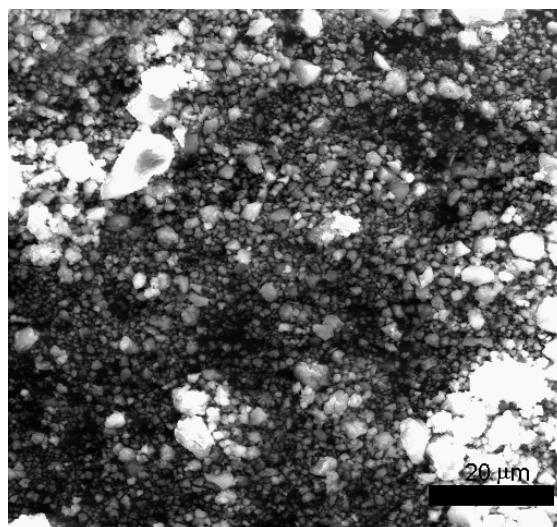


Figura 4.26 - Imagem de MEV da amostra moída por 72h sob 2,0MPa de H₂.

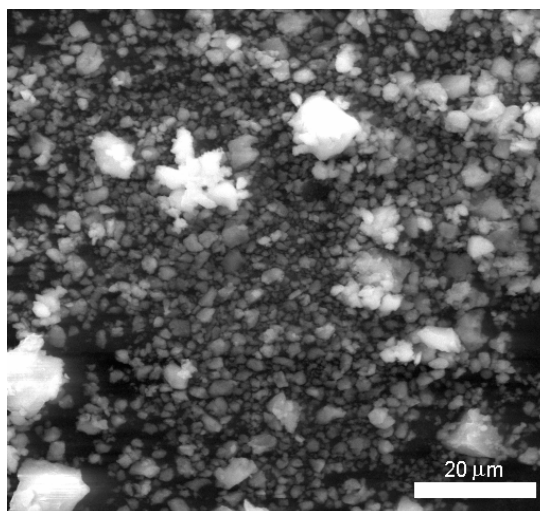


Figura 4.27 - Imagem de MEV da amostra moída por 96h sob 2,0MPa de H₂.

4.1.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A figura 4.28 apresenta os padrões de DRX das ligas de Mg - 50% Ni processadas por 48h no moinho planetário. Na liga moída sob Ar, pode-se observar a presença de picos de difração das fases MgNi₂ e Mg₂Ni, além de, possivelmente, Ni residual (que se sobrepõe ao MgNi₂) e uma fase amorfa. Todos os picos apresentam alargamento e diminuição das intensidade (*broadening*), caracterizando que o tamanho médio dos cristalitos é pequeno. Estes resultados indicam que o moinho planetário foi mais eficiente na elaboração mecânica da liga (*mechanical alloying*) que o moinho centrífugo, pois neste último observou-se picos bem mais intensos e delgados (caraterizando um maior tamanho dos cristalitos) e presença de Mg e Ni residuais. No caso da moagem reativa, pode-se detectar a presença das fases MgNi₂ e de um (ou mais) hidreto(s) do tipo Mg₂NiH₄. Não foi possível fazer identificação precisa de qual fase Mg₂NiH₄ se trata, pois há várias variações alotrópicas desta fase e ocorrem sobreposições de picos de difração. Pela posição dos picos, as candidatas mais prováveis são: Mg₂NiH₄ ortorrômbica e Mg₂NiH₄ monoclinica (JCPDS 38-0948 e 39-0848, respectivamente), sendo também possível ser a fase monoclinica Mg₂NiH (JCPDS 40-1205). Nas amostras processadas sob 0,69 e 1,38MPa de H₂ no moinho centrífugo,

também foram encontrados indícios da formação de hidretos metálicos ternários Mg-Ni-H entretanto esses picos eram muito alargados, sobrepostos e com baixa intensidade, não possibilitando uma melhor identificação das fases, como mostraram as figuras 4.11 e 4.12. Esta característica dos picos se deve à fase ter se formado com tamanho de cristalitos bem reduzidos e/ou com baixa fração volumétrica.

Não foi possível se observar alterações dos padrões de DRX com o aumento da pressão inicial de hidrogênio nas cubas, nas ligas moídas por 48h, conforme mostrado nas figuras 4.28.

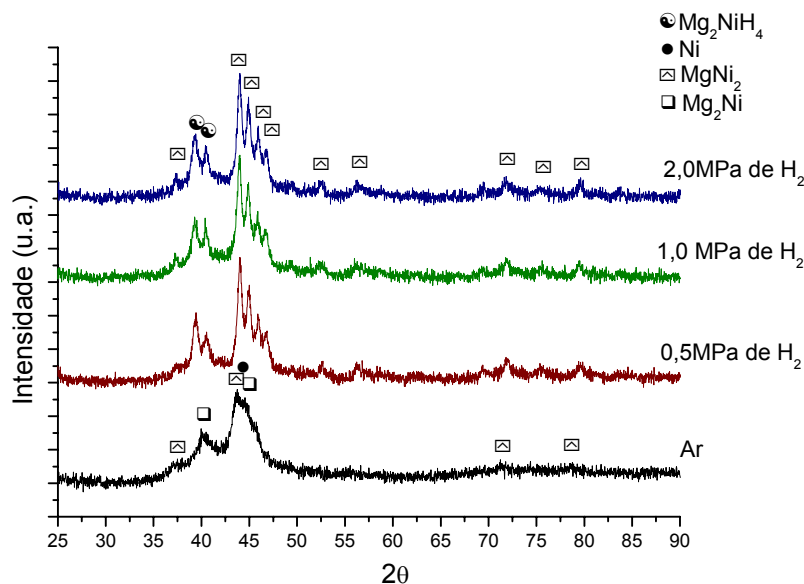


Figura 4.28 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 48h no moinho planetário.

As fases detectadas nas amostras moídas por 72h no moinho planetário, como mostra a figura 4.29, são as mesmas anteriormente citadas para as amostras processadas por 48h, destacando-se, que no caso da amostra moída sob Ar, os picos apresentaram maior alargamento e diminuição de intensidade, em comparação com as ligas moídas por 48h.

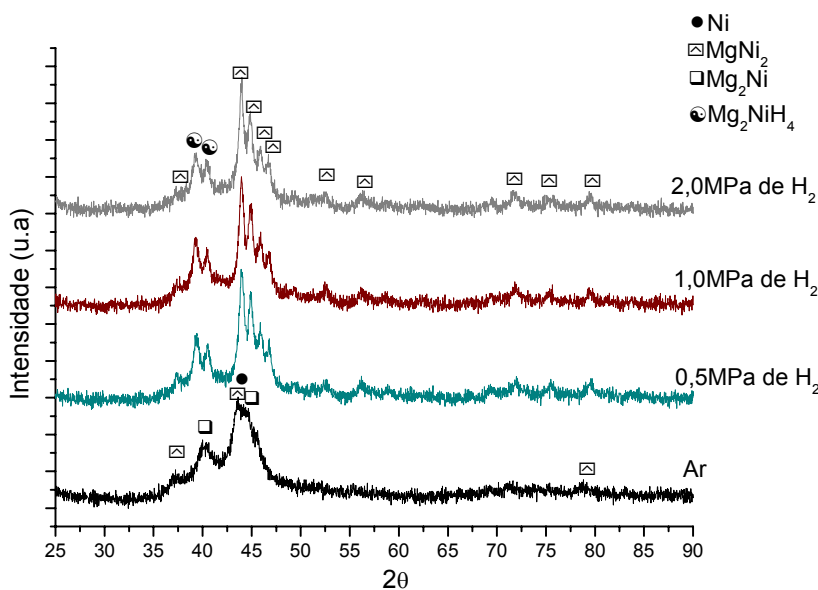


Figura 4.29 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 72h no moinho planetário.

Conforme é mostrado na figura 4.30, quando o tempo de moagem sobe para 96h, os picos menos intensos da fase $MgNi_2$ não são mais visíveis, na moída sob Ar. Observou-se uma mudança nas fases formadas em função da pressão inicial de hidrogênio. Com o aumento desta pressão, um novo pico de difração pode ser observado (marcado com um ponto de interrogação). As fases do sistema Mg-Ni-H que apresentam picos de difração, com intensidade apreciável, próximos deste ângulo de difração são Ni (JCPDS 45-1027) e Ni_2H (JCPDS 83-2378). Dentre estas duas fases, o Ni é a mais provável responsável pelo pico marcado com "?" pois apresenta um pico com ângulo de difração um pouco mais próximo do observado para "?" e, além disso, o hidreto de Ni só se forma, à temperatura ambiente, quando submetido à altas pressões (acima de 0,6GPa de H_2).

Alguns trabalhos têm mostrado que hidretos de alta pressão podem se formar durante a moagem reativa, pois esta rota de processamento pode promover a formação de fases metaestáveis (neste caso, esses hidretos se formariam sob pressões de hidrogênio mais baixas do que às pressões de platô de suas respectivas isotermas de pressão - composição). Como exemplo,

podemos citar a fase ortorrômbica γ -MgH₂ cuja formação ocorre em pressões acima de 2,5GPa de H₂. Entretanto, esta fase tem sido obtida durante a moagem reativa do Mg e compósitos à base deste elemento [41,44] e mesmo durante a moagem de alta energia do hidreto de magnésio tetragonal β -MgH₂ [74]. A formação deste hidreto de alta pressão, durante estes processos, tem sido atribuída às deformações mecânicas que ocorrem durante a moagem. Porém, no presente caso, a formação de hidreto de Ni é bem mais complexa do que a formação da fase γ -MgH₂, pois sob baixas e médias pressões de hidrogênio o Ni apresenta característica de oclisor endotérmico, sendo que este comportamento só se reverte sob altas pressões. A pressão de formação do hidreto de Ni é cerca de 0,6GPa a 25°C [52,95].

Uma questão relevante é a de se identificar a razão pela qual o pico de Ni (de segunda maior intensidade relativa) se tornou detectável na liga processada por 96h de moagem reativa sob 2,0MPa de H₂, pois, à primeira vista, seria esperado que o aumento do tempo de moagem causasse a diminuição da quantidade de elementos puros presentes na liga. Uma possível explicação para isso é que houve um aumento da fração volumétrica de Ni na liga devido ter ocorrido a decomposição de alguma fase que contivesse níquel, sendo esta hipótese reforçada pelo aumento da intensidade do pico de MgH₂ na amostra moída sob 2,0MPa por 96h.

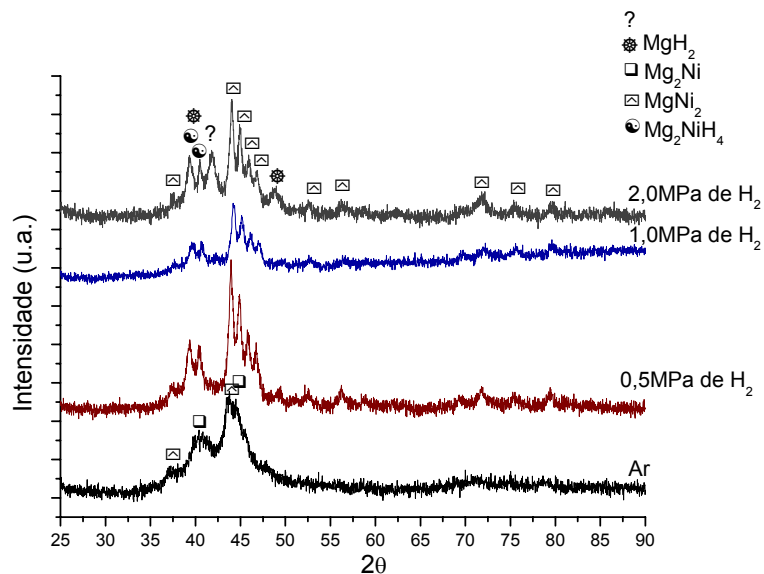


Figura 4.30 - Ligas de Mg-50% Ni processadas por 96h no moinho planetário.

O efeito do tempo de moagem nas ligas processadas sob atmosfera de Ar é melhor observado na figura 4.31. Pode-se claramente perceber o alargamento e a diminuição da intensidade nos picos de DRX das amostras em função do aumento do tempo de moagem. Possivelmente, há um aumento também da fração de fase amorfa com o progresso da moagem, o que contribuiria para a diminuição da intensidade relativa dos picos de DRX.

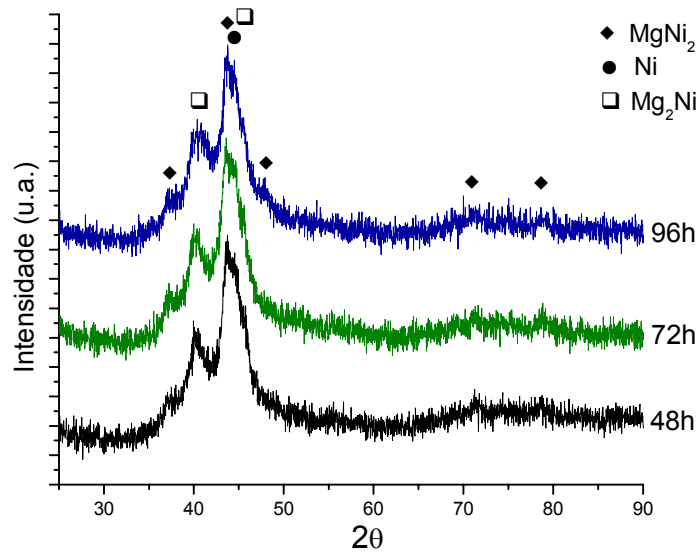


Figura 4.31 - Padrões de DRX das amostras de Mg-50% Ni processadas no moinho planetário sob atmosfera inerte.

As figuras 4.32 a 4.34 apresentam os padrões de DRX das ligas processadas por moagem reativa em função do tempo de moagem, para pressões de 0,5, 1,0 e 2,0MPa de hidrogênio. Pode-se observar, através dessas figuras, o surgimento da fase $\beta\text{-MgH}_2$ em função do aumento do tempo de moagem para todas as pressões investigadas, destacando-se que o pico de difração desta fase é mais evidente na liga processada por 96h de moagem reativa sob 2,0MPa de H_2 . Devido a isso, pode-se supor que há uma relação entre o aumento da fração volumétrica das fases $\beta\text{-MgH}_2$ e Ni, o que seria possível se:

- (a) uma fase ternária Mg-Ni-H se dissociasse em Ni e MgH_2 ou
- (b) através da reação direta entre H_2 e uma fase Mg-Ni formando MgH_2 e Ni.

Para uma transformação de fase de dissociação, duas possíveis reações são:



ou, alternativamente, a reação poderia ser de decomposição de uma fase ternária cristalina:



Um modelo de transformação de fase semelhante ao da equação (4.1) é descrito por Fujii *et al.* [31] para explicar o surgimento de picos de Ni a partir de uma liga amorfa La-Ni-H processada por moagem reativa.

Para uma transformação de fase do tipo descrito em (b), uma reação hipotética é:



Para todas estas reações, a deformação causada pela moagem de alta energia e a grande afinidade entre hidrogênio e Mg seriam as forças motrizes.

Dentre as reações acima descritas, é razoável supor que a decomposição da fase amorfa ternária seja a mais provável pois, dentre as fases iniciais que se decompõe /transformam, esta é provavelmente a que apresenta a maior energia livre.

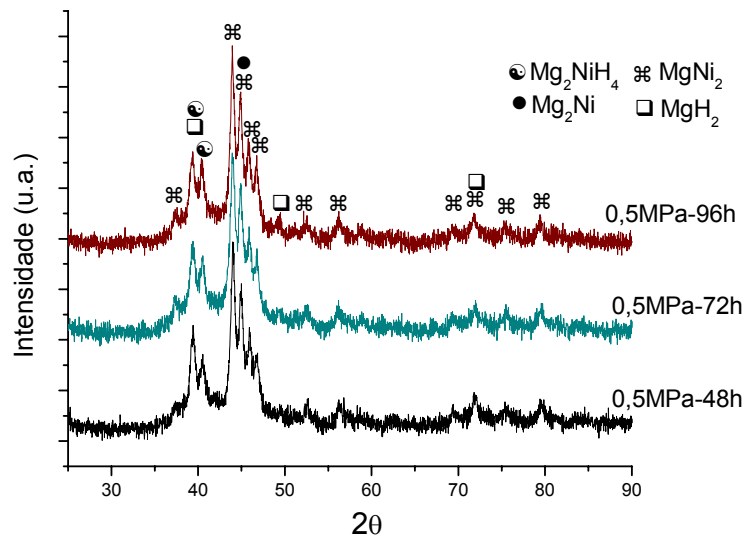


Figura 4.32 - Padrões de DRX das amostras de Mg - 50%Ni processadas no moinho planetário sob 0,5MPa de H_2 .

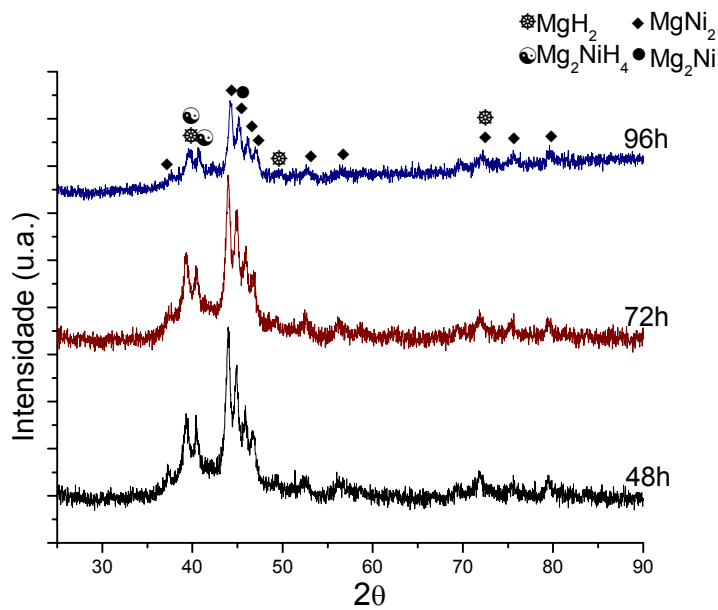


Figura 4.33 - Padrões de DRX das amostras de Mg - 50% Ni processadas no moinho planetário sob 1,0MPa de H_2 .

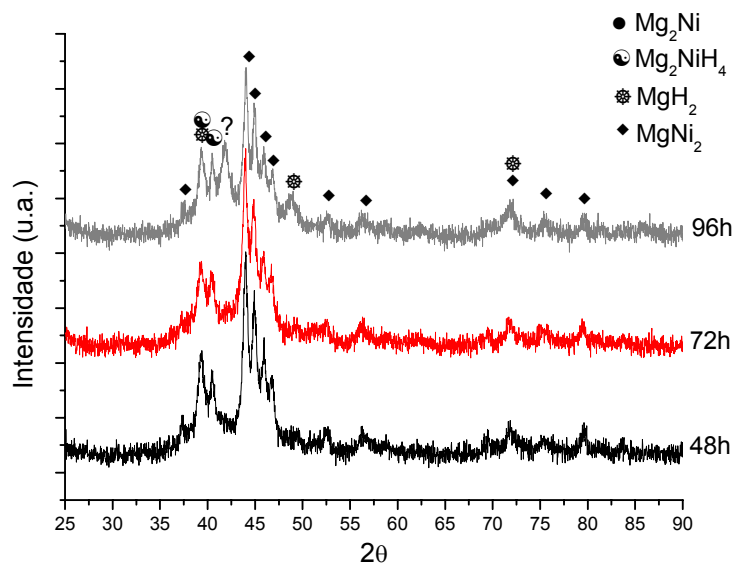


Figura 4.34 - Padrões de DRX das amostras de Mg - 50% Ni processadas no moinho planetário sob 2,0MPa de H₂.

4.1.2.3 Teor de Hidrogênio

A tabela 4.4 apresenta os resultados das análises dos teores de hidrogênio absorvidos, pressões iniciais e tempos de moagem das amostras de Mg-50%Ni processadas por moagem reativa no moinho planetário.

Visando apresentar de forma mais clara o efeito das variáveis de processamento nos teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras, foram construídos gráficos da "quantidade de hidrogênio absorvida em função da pressão inicial", visto na figura 4.35, e da "quantidade de hidrogênio absorvida em função do tempo de moagem", apresentado na figura 4.36. Pela figura 4.35, pode-se observar que todas as curvas apresentaram um comportamento semelhante, ou seja, a hidrogenação aumentou quando a pressão subiu de 0,5 para 1,0MPa e diminuiu quando a pressão passou para 2,0MPa, mostrando que a pressão inicial ótima foi de 1,0MPa, para qualquer tempo de moagem investigado. Pode-se notar que houve uma expressiva hidrogenação da

amostra moída sob 1,0MPa por 48h, o que causou um certo desvio do comportamento da curva de 48h em relação às curvas de 72 e 96h.

Tabela 4.4 - Teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras de Mg-50%Ni processadas por moagem reativa no moinho planetário.

Tempo de moagem (h)	Pressão inicial de H ₂ nas cubas (MPa)	Teor de hidrogênio (% peso)
48	0,5	0,31
72	0,5	0,67
96	0,5	1,4
48	1,0	1,0
72	1,0	0,7
96	1,0	1,6
48	2,0	0,41
72	2,0	0,56
96	2,0	1,4

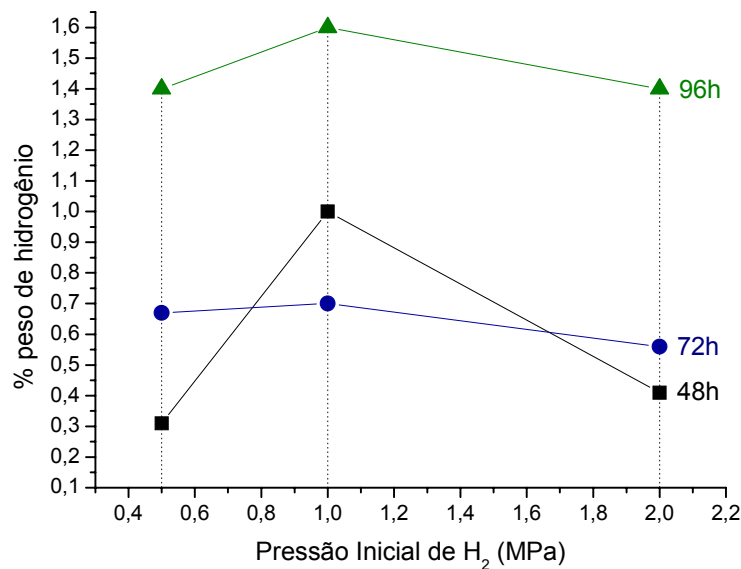


Figura 4.35 - Curva de teor de hidrogênio absorvido em função da pressão inicial de hidrogênio na cuba para liga de Mg-Ni processada no moinho planetário.

Pela figura 4.36, pode-se observar que o aumento do tempo de moagem promoveu uma maior hidrogenação das amostras, sendo a única exceção a pressão de 1,0MPa, onde houve uma queda da hidrogenação quando o tempo de moagem passou de 48 para 72h, em decorrência da grande hidrogenação que a amostra moída por 48h sofreu. Apesar disso, o comportamento geral de aumento da hidrogenação com aumento do tempo de moagem (para os tempos aqui investigados) continua válido. Para todas as pressões iniciais investigadas, o tempo de 96h de moagem foi o que obteve maior hidrogenação das amostras. Comparando-se estes resultados com os padrões de DRX das respectivas amostras, pode-se observar que as amostras moídas por 96h, que apresentam picos mais intensos da fase MgH_2 , são as que obtiveram maiores teores de hidrogênio, o que se explica devido a fase MgH_2 ser a que apresenta maior capacidade de armazenagem de hidrogênio no sistema Mg-Ni-H.

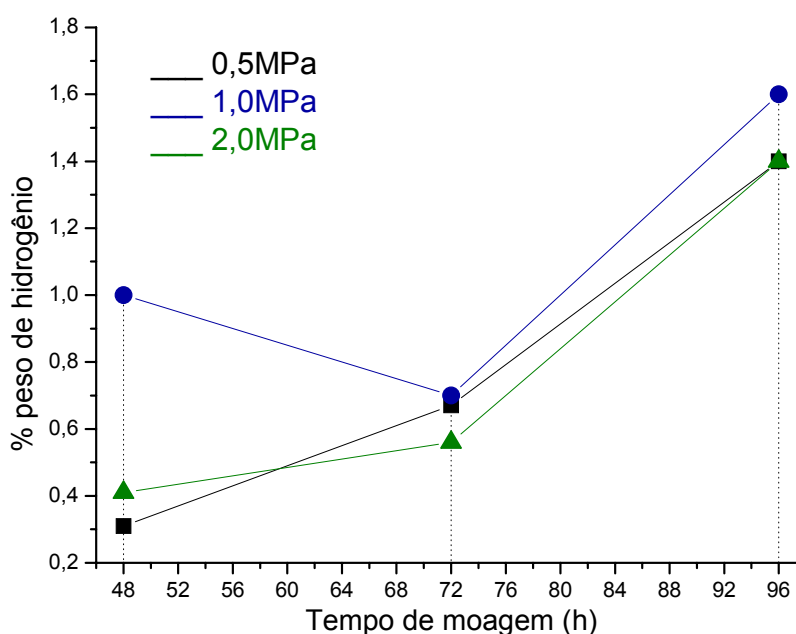


Figura 4.36 - Curva do teor de hidrogênio absorvido em função do tempo de moagem para liga de Mg-Ni processada no moinho planetário.

4.2 Liga Ti33 - Cr36 - V31

A liga com composição nominal de Ti - 33%, Cr- 36% e V - 31% (em % atômica), o que corresponde à uma liga pseudo-binária AB_2 de composição $TiCr_{1,1}V_{0,9}$, foi processada por moagem mecânica (moagem de alta energia da liga em atmosfera inerte) e moagem reativa utilizando-se o moinho planetário.

A tabela 4.5 apresenta a denominação das amostras processadas, com as suas respectivas razões entre massa das bolas e massa de material a ser moído (aqui denominada de razão B/M), atmosferas, pressões e tempos de moagem utilizados.

Tabela 4.5 - Amostras da liga Ti33-Cr-36-V31 processadas por moagem mecânica e moagem reativa.

Razão B / M	Atmosfera de moagem	Pressão de moagem (MPa)	Tempo de moagem (h)
30:1	Ar	~ 0,2	1
30:1	Ar	~ 0,2	2
30:1	Ar	~ 0,2	5
30:1	Ar	~ 0,2	10
15:1	Ar	~ 0,2	2
15:1	Ar	~ 0,2	5
15:1	Ar	~0,2	10
30:1	H ₂	1,8	1
30:1	H ₂	1,8	2
30:1	H ₂	1,8	5
30:1	H ₂	1,8	10
30:1	H ₂	2,8	1
30:1	H ₂	3,5	1
15:1	H ₂	1,8	2
15:1	H ₂	1,8	5
15:1	H ₂	1,8	10

Visando uma melhor apresentação dos resultados experimentais, os mesmos serão divididos em dois grandes grupos principais, conforme a razão B/M utilizada na moagem, ou seja, 30:1 ou 15:1. Este procedimento foi adotado pois, conforme será visto mais a frente, este parâmetro de processamento exerceu forte influência em algumas características das amostras processadas.

4.2.1 Razão B/M de 30:1

4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 4.37 apresenta uma imagem de MEV da liga Ti-Cr-V *as-cast*, tendo sido apenas quebrada manualmente. Esta é a condição do material antes de ser moído.

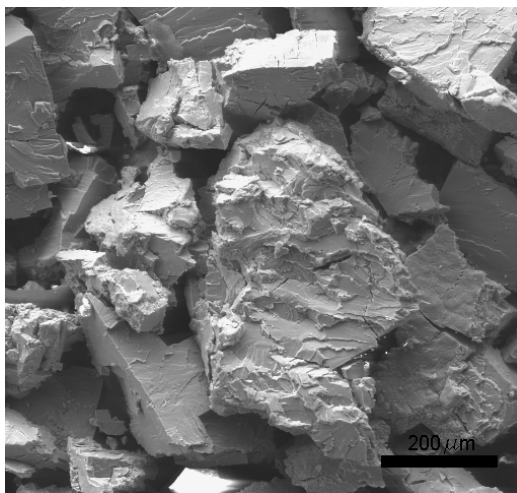


Figura 4.37 - Imagem de MEV da liga de Ti-Cr-V antes da moagem de alta energia

As figuras 4.38 e 4.39 apresentam as imagens das amostras moídas mecanicamente com razão B/M de 30:1. Comparando-se as imagens do material antes da moagem e após 1h de moagem sob Ar, apresentados nas figuras 4.37 e 4.38, respectivamente, pode-se notar uma sensível redução do tamanho das partículas bem como mudança na morfologia dos pós. A figura 4.38, da amostra moída por 1h sob Ar, aglomerados arredondados compostos

por partículas deformadas plasticamente e aderidas umas sobre as outras. Após 5h de moagem mecânica, esta característica morfológica de aglomerados de partículas deformadas são bem menos perceptível devido à diminuição do tamanho das partículas/aglomerados e diminuição da soldagem a frio dos pós, como mostra a figura 4.39.

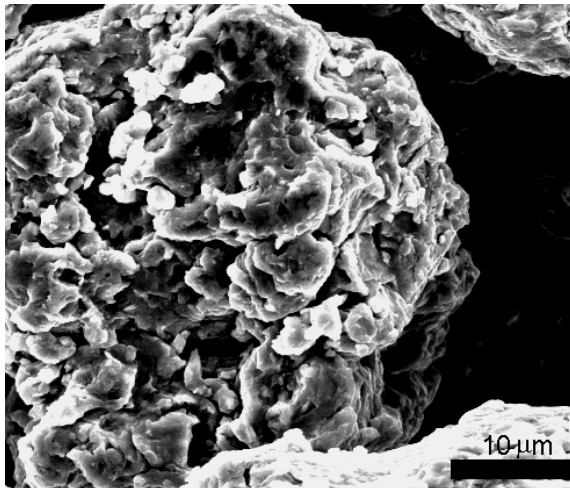


Figura 4.38 - Imagem de MEV da amostra moída por 1h sob Ar, com razão B/M de 30:1.

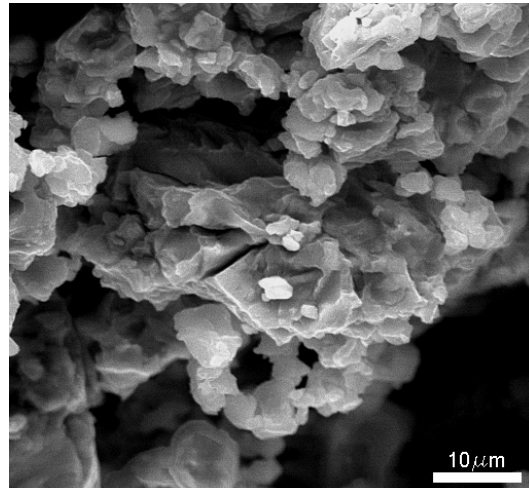


Figura 4.39 - Imagem de MEV da amostra moída por 5h sob Ar, com razão B/M de 30:1.

As figuras 4.40 a 4.41 apresentam imagens de MEV das amostras de Ti-Cr-V processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de H₂. Comparando-se as figuras 4.38 e 4.40 das amostras moídas por 1h sob Ar e sob H₂, respectivamente. Pode-se observar o forte efeito exercido pela atmosfera de moagem na morfologia das partículas, após 1h de moagem. A amostra processada por 1h de moagem reativa apresenta partículas mais facetadas e menores, apesar de haver a presença de partículas grosseiras de diâmetros maiores em todas as amostras moídas sob 1,8MPa de hidrogênio. Além disso, não é possível se observar partículas deformadas nas ligas moídas sob hidrogênio, como mostram as figuras 4.40 a 4.43. As amostras moídas sob 1,8MPa de H₂ apresentam, de um modo geral, heterogeneidade quanto ao tamanho médio de suas partículas, quando se observam várias imagens de

cada amostra. Essa heterogeneidade tende a diminuir com o aumento dos tempos de moagem.

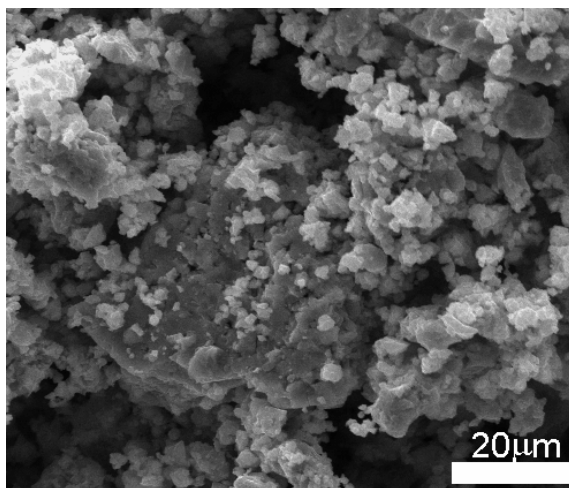


Figura 4.40 - Imagem de MEV da amostra moída por 1h sob 1,8MPa de H₂, com razão de 30:1.

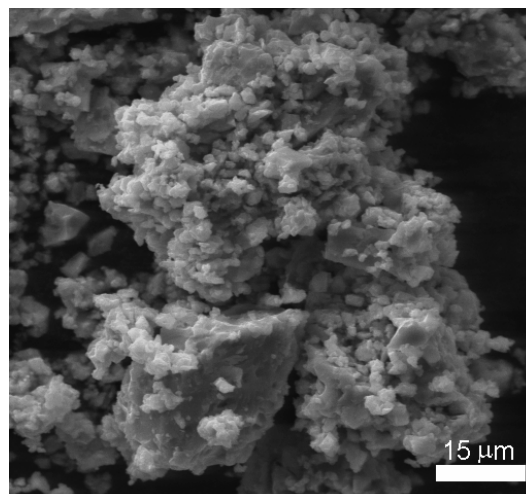


Figura 4.41 - Imagem de MEV da amostra moída por 2h sob 1,8MPa de H₂, com razão de 30:1.

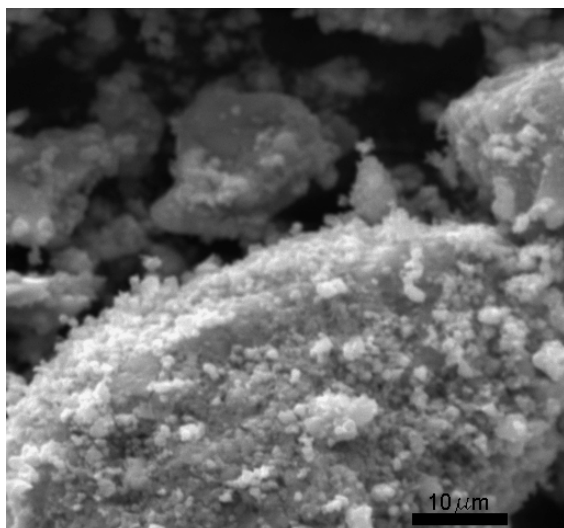


Figura 4.42 - Imagem de MEV da amostra moída por 5h sob 1,8MPa de H₂ com razão de 30:1.

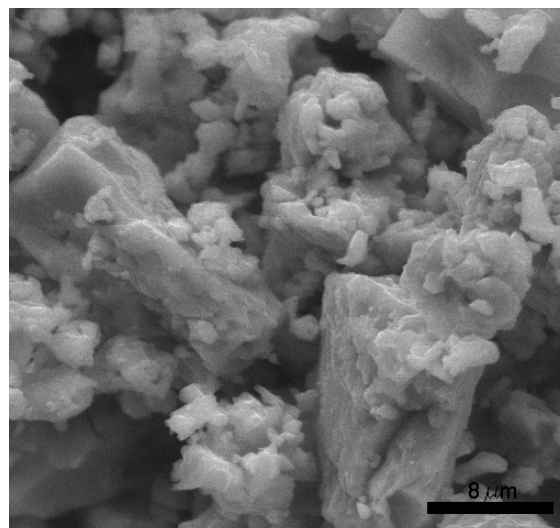


Figura 4.43 - Imagem de MEV da amostra moída por 10h sob 1,8MPa de H₂ com razão de 30:1.

Quanto a variação da pressão de H_2 , aparentemente ela não exerceu diferença apreciável na morfologia das partículas. Isso, talvez, se deva ao pouco tempo de moagem (1h) das amostras nas quais a pressão foi variada.

4.2.1.2 Teores de Ferro e de Hidrogênio

Durante as análises de MEV, também foram realizadas microanálises por EDS para se verificar as composições químicas das amostras a fim de saber se houve contaminação com Fe, proveniente das paredes das cubas e das bolas, nas ligas moídas com razão B/M de 30:1.

A figura 4.44 apresenta curvas de teor de Fe *versus* tempo de moagem para as amostras processadas por moagem mecânica (linha vermelha) e por moagem reativa (linha preta). A contaminação com Fe, para as duas atmosferas de moagem, foi muito alta. Porém, é interessante se notar que as amostras processadas sob 1,8MPa de hidrogênio apresentaram menores níveis de contaminação com Fe do que as amostras processadas sob atmosfera inerte. Primeiramente, seria possível imaginar que a moagem sob hidrogênio causaria um maior nível de contaminação com Fe do que a moagem sob Ar, devido à possíveis efeitos de fragilização das ferramentas de moagem (bolas e cubas) pelo hidrogênio. Resultados experimentais que mostram um nível maior de contaminação na moagem reativa do Ti em comparação à moagem mecânica do TiH_2 são reportados por Bobet *et al.* [29] Porém, o comportamento observado na moagem reativa e moagem mecânica da liga de Ti-Cr-V foi exatamente contrário. Na moagem sob Ar, a alta resistência mecânica e tenacidade da liga Ti-Cr-V contribuiu para um excessivo desgaste das ferramentas de moagem. Na moagem reativa, a fragilização das partículas da liga de Ti-Cr-V, causada pela absorção de hidrogênio, diminuiu a tenacidade da mesma e, deste modo, a fratura das partículas foi facilitada.

Apesar da moagem reativa ter produzido um nível de contaminação bem menor que a moagem mecânica, assim mesmo os teores de Fe são muito altos na moagem reativa, aumentando com o progresso da moagem.

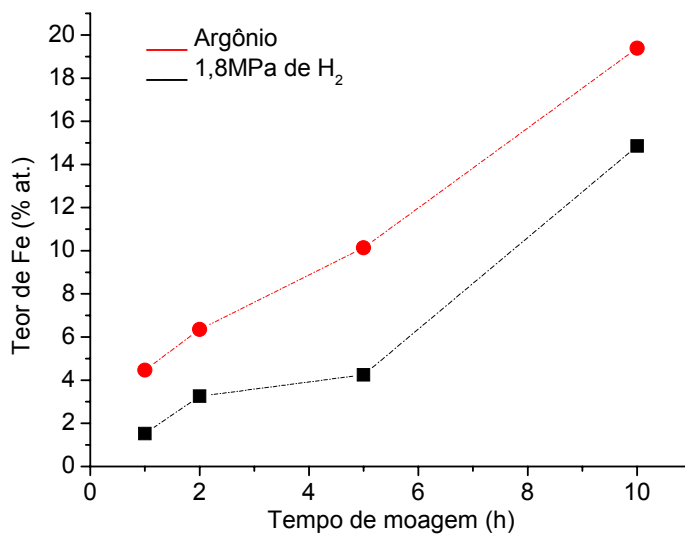


Figura 4.44 - Evolução da contaminação com Fe em função do tempo de moagem.

O teor de Fe apresentou um valor máximo para 2,8MPa de H₂, como mostra a figura 4.45.

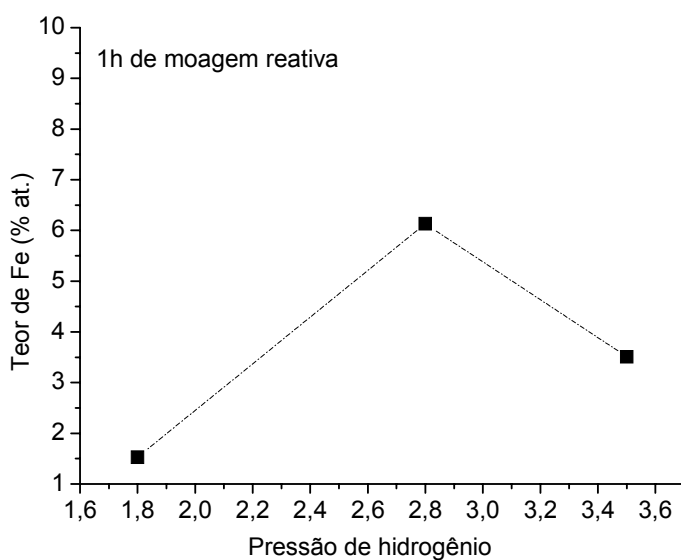


Figura 4.45 - Evolução da contaminação com Fe em função da pressão de hidrogênio.

Além dos teores de Fe, determinou-se os teores de hidrogênio nas amostras processadas por moagem reativa, sendo que os valores encontrados são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras processadas por moagem reativa com razão B/M de 30:1.

Pressão inicial de H ₂ (MPa)	Tempo de moagem (h)	Teor de hidrogênio (% peso)
1,8	1	1,5
1,8	2	1,8
1,8	3	0,2
1,8	4	0,7
2,8	5	0,3
3,5	6	0,4

A figura 4.46 mostra as curvas de teor de hidrogênio absorvido *versus* tempo de moagem reativa, nas amostras processadas sob 1,8MPa de hidrogênio. Pode-se observar que houve uma grande hidrogenação para 1 e 2h de moagem reativa. O teor máximo de hidrogênio obtido foi 1,8% em peso de hidrogênio, após 2h de moagem. Este valor corresponde a pouco mais da metade da capacidade de armazenagem de hidrogênio desta liga [87]. Porém, para 5h horas de moagem reativa, houve uma drástica queda no teor de hidrogênio absorvido pela amostra. A absorção voltou a aumentar para 10h de moagem reativa, porém ficou muito abaixo do nível de hidrogenação obtido em tempos curtos de moagem (1 e 2h). Há um relato na literatura que apresenta dados experimentais sobre a diminuição linear da capacidade de armazenagem de hidrogênio em função do aumento do teor de Fe na composição de ligas Ti-Cr-V-Fe, devido à diminuição do volume da célula unitária da solução sólida CCC [89]. Entretanto, no presente caso, há um aumento praticamente linear do teor de Fe com o tempo de moagem das ligas, sendo que este comportamento não corresponde à evolução da absorção de hidrogênio pelas amostras em função do tempo de moagem.

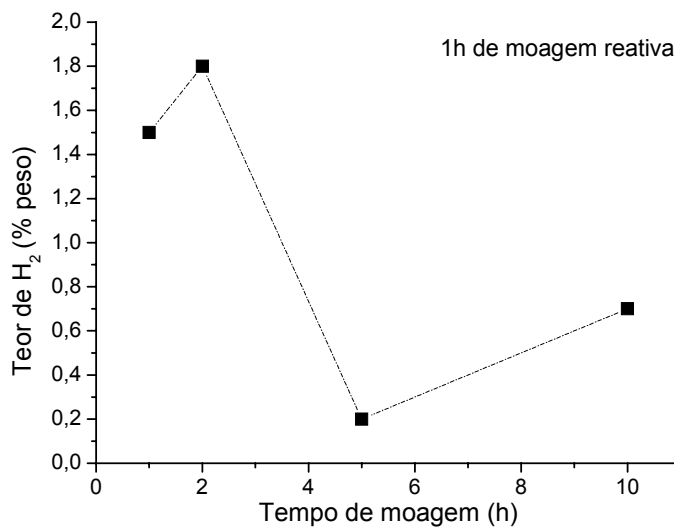


Figura 4.46 - Teor de hidrogênio *versus* tempo de moagem reativa para liga Ti-Cr-V processada com razão B/M de 30:1.

A pressão inicial de moagem ótima para se promover à hidrogenação da liga de Ti-Cr-V foi de 1,8MPa.

A figura 4.47 mostra um gráfico dos teores de Fe e de H *versus* pressão inicial de hidrogênio nas cubas para as amostras processadas por 1h de moagem reativa. Pode-se perceber, pelo gráfico, que quanto maior o teor de Fe, menor o teor de hidrogênio absorvido pelas amostras. Entretanto, do ponto de vista quantitativo, não se pode perceber uma correlação entre a evolução dos teores de H e de Fe com a variação da pressão inicial. Este resultado indica a existência de outro fator controlando a absorção de hidrogênio pela liga durante a moagem reativa.

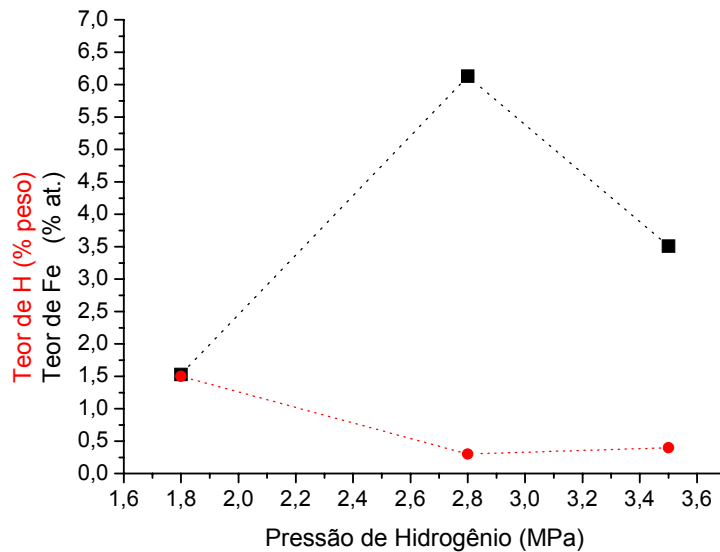


Figura 4.47 - Evolução dos teores de Fe e de H em função da pressão inicial de hidrogênio na moagem reativa.

4.2.1.3 Difração de Raios-X

A figura 4.48 mostra os padrões de DRX da liga *as-cast* e das ligas processadas por moagem mecânica. Para todos os tempos de moagem, observa-se claramente apenas os picos da solução sólida CCC.

Na tabela 4.7, são apresentados alguns resultados extraídos dos padrões de DRX da figura 4.48. Pode-se observar, através dos dados da tabela, que ocorre um deslocamento do pico principal da solução sólida CCC para maiores ângulos de difração a partir de 5h de moagem e, conseqüentemente, há uma diminuição proporcional nos valores dos parâmetros de rede e volumes das células unitárias dessas amostras. Pode-se observar que esses valores diminuem a partir de 2h de moagem. Este comportamento pode estar relacionado à contaminação das amostras com Fe, durante a moagem.

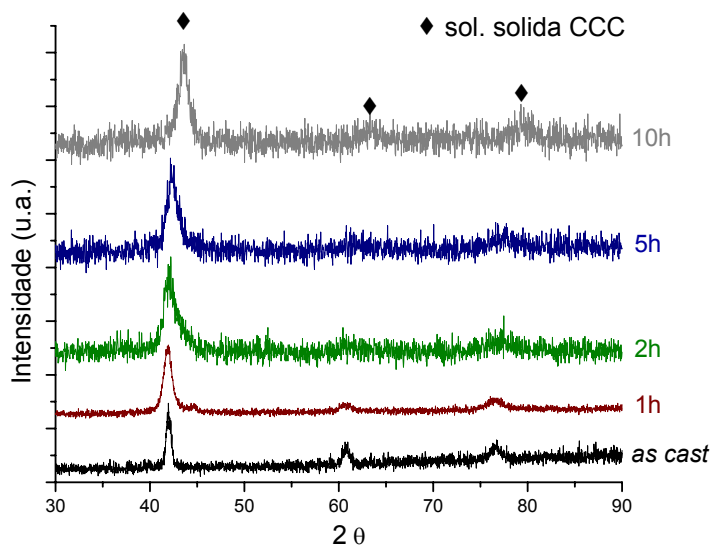


Figura 4.48 - Amostras da liga Ti33-Cr36-V31 *as-cast* e moídas mecanicamente por 1, 2, 5 e 10h.

Tabela 4.7 - Alguns resultados de DRX da liga Ti33-Cr36-V31 *as-cast* e processada por moagem mecânica (sob Ar).

Amostra / tempo de moagem	2θ do pico principal (°)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Fundida	41,96	3,0453	28,2427
1h	41,96	3,0453	28,2427
2h	41,92	3,0481	28,3196
5h	42,19	3,0295	27,8044
10h	43,45	2,9457	25,5603

A figura 4.49 apresenta os padrões de DRX da liga Ti33-Cr36-V31 *as-cast* e das amostras de moídas sob 1,8MPa de hidrogênio. Pode-se observar um acentuado alargamento dos picos de difração, em comparação a liga *as-cast*. Se observarmos o tempo de 1h de moagem, vemos que o processamento sob hidrogênio modificou ou, pelo menos, reduziu a primeira etapa da evolução da morfologia dos pós observada na moagem mecânica, ou seja, a etapa de deformação mecânica e aglomeração dos pós da liga e, desta forma, há um predomínio da ocorrência de fratura em relação ao predomínio da soldagem a frio que ocorria para 1h de moagem sob Ar. Deste modo, os resultados de MEV

e de DRX para as ligas processadas por 1h de moagem mecânica e moagem reativa são coerentes. Após 1h de moagem reativa, pode-se identificar precisamente apenas o pico principal da solução sólida, o qual apresenta-se deslocado para esquerda (menores ângulos de difração). A partir de 2h de moagem reativa, pode-se perceber o surgimento de um novo pico de difração, sendo este bastante alargado (marcado "?"), e o deslocamento do pico principal da solução sólida para ângulos de difração maiores.

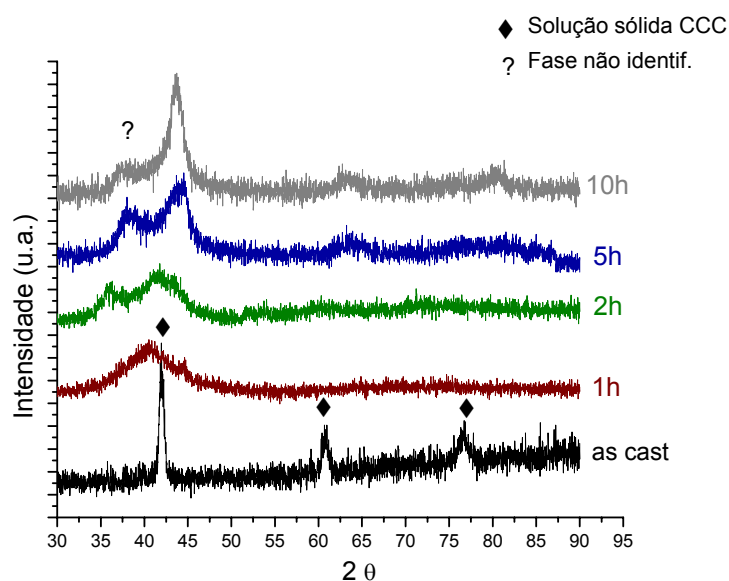


Figura 4.49 - Padrões de DRX das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio.

A tabela 4.8 apresenta alguns resultados extraídos dos padrões de DRX da figura 4.49. Pode-se observar que, para 1h de moagem reativa, o volume da célula unitária expande em relação a liga *as-cast*, o que é coerente com a absorção de hidrogênio pela liga. A partir de 2h de moagem reativa, dois eventos podem ser percebidos:

- (a) Começa a haver uma contração da célula unitária;
- (b) Aparece um novo pico DRX alargado, a esquerda do pico principal da solução sólida.

Durante a moagem reativa, dois eventos tendem a se sobrepor, com relação ao volume da célula unitária. A contaminação com Fe, conforme visto na moagem mecânica, está relacionada com a diminuição do parâmetro de rede da célula unitária e a hidrogenação causa a expansão do volume da célula unitária. Além disso, estes dois fatores são interdependentes pois quando se modifica a composição química da liga, os parâmetros de hidrogenação se modificam (capacidade, termodinâmica e cinética de absorção de hidrogênio).

Entretanto, as contaminações com Fe e com H não explicam o surgimento do pico extra observado nos padrões de DRX da figura 4.49, pois o Fe não apresenta nenhum pico naquela posição. Além disso, o Fe não deve ser o único fator contribuindo para a diminuição do parâmetro de rede da célula unitária, pois as amostras processadas por 5 e 10h de moagem reativa apresentaram parâmetros de rede das soluções sólidas menores que os das amostras processadas por 5 e 10h de moagem mecânica. Devemos ressaltar que os níveis de contaminação com Fe são bem maiores na moagem mecânica que na moagem reativa e que as ligas processadas por moagem reativa absorveram teores de hidrogênio. Ambos os fatores contribuiriam para obtenção de maiores parâmetros de rede nas ligas processadas por moagem reativa, sendo que isto não aconteceu para 5 e 10h de moagem.

Uma possível explicação para este complexo comportamento dos padrões de DRX seria a ocorrência de uma transformação de fase de parte da solução sólida ou uma transformação de fase onde uma das fases geradas seria uma solução sólida de composição química diferente da solução sólida original e mais uma (ou mais) fases novas. Por exemplo, a decomposição da solução sólida (ou parte desta) em uma ou mais fases de Laves.

Tabela 4.8 - Alguns resultados de DRX da liga Ti33-Cr36-V31 *as-cast* e processada por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio.

Amostra / Tempo de moagem	2θ do pico principal (°)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
As-cast	41,96	3,0453	28,2427
1h	40,86	3,123	30,459
2h	41,78	3,058	28,5964
5h	44,3	2,8919	24,1852
10h	43,84	2,9208	24,9176

A figura 4.50 apresenta padrões de DRX das ligas processadas por 1h de moagem reativa sob 1,8, 2,8 e 3,5MPa de hidrogênio. Nestes padrões, pode-se observar, mesmo que bastante alargados, todos os picos da solução sólida CCC em todas as amostras, exceto na moída sob 1,8MPa de hidrogênio, onde os dois picos de menor intensidade já não são perceptíveis.

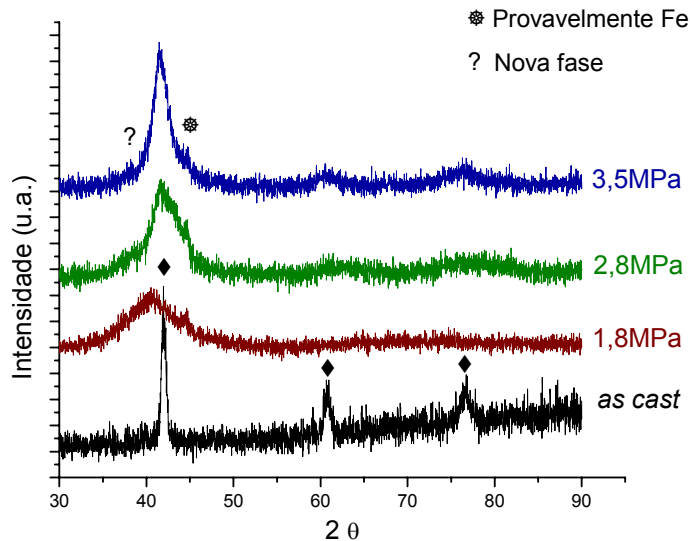


Figura 4.50 - Padrões de DRX das amostras *as-cast* e processadas por 1h de moagem reativa.

A tabela 4.9 apresenta alguns resultados referentes aos padrões de DRX da figura 4.50. A moagem reativa promoveu expansão da célula unitária

em todas as amostras. Entretanto, esta expansão não apresentou uma dependência com a pressão inicial de hidrogênio.

Tabela 4.9 - Alguns resultados de DRX da solução sólida nas amostras *as-cast* e processadas por 1h de moagem reativa.

Amostras / Pressão de H ₂	2 θ do pico principal (°)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
As cast	41,96	3,0453	28,2427
1,8MPa	40,86	3,123	30,459
2,8MPa	41,68	3,0649	28,7905
3,5MPa	41,48	3,079	29,1897

4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de MET realizadas nas amostras processadas por moagem mecânica e moagem reativa mostraram um espalhamento relativamente grande dos tamanhos de grãos em cada amostra, sendo este comportamento explicado pelos tempos relativamente curtos de moagem empregados.

A figura 4.51 mostra uma imagem em campo claro da amostra moída por 5h sob Ar, com seu respectivo SAEDP. Indexando-se este e outros padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAEDP) das amostras processadas por moagem mecânica, a única fase encontrada foi a solução sólida ccc.

A figura 4.52 mostra uma imagem em campo claro de uma partícula nanoestruturada da amostra processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂, com seu respectivo SAEDP, em forma de anéis concêntricos. Indexando-se este SAEDP, a fase foi identificada como hidreto de vanádio VH₂. Na figura 4.53, pode-se observar uma imagem em campo claro de outra região desta mesma amostra, onde encontram-se partículas maiores sobrepostas. O SAEDP a esquerda da imagem corresponde a região cinza mais clara e foi identificado como solução sólida ccc. O SAEDP correspondente a região mais

escura (canto superior esquerdo da imagem) foi identificado como pertencente a uma fase de Laves hexagonal, que pode ser C14 ou C36.

Através da indexação dos SAEDP das amostras processadas por moagem reativa, foram identificadas as seguintes fases: hidreto de vanádio nanocristalino, fase de Laves hexagonal e solução sólida CCC.

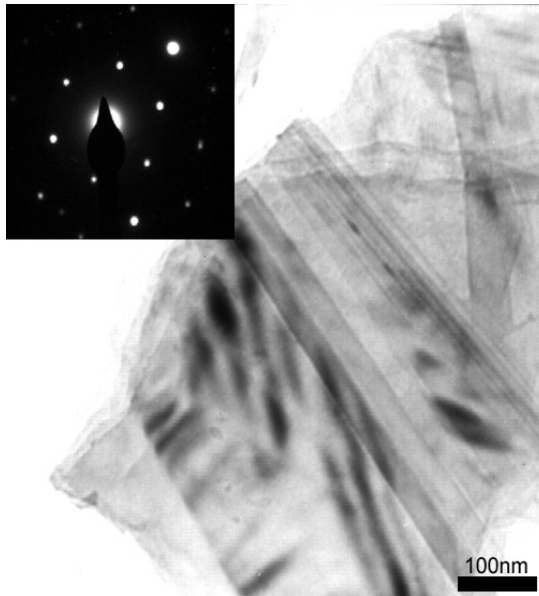


Figura 4.51 - Imagem em campo claro da amostra processada por 5h de moagem mecânica. SAEDP da sol. sólida ccc.

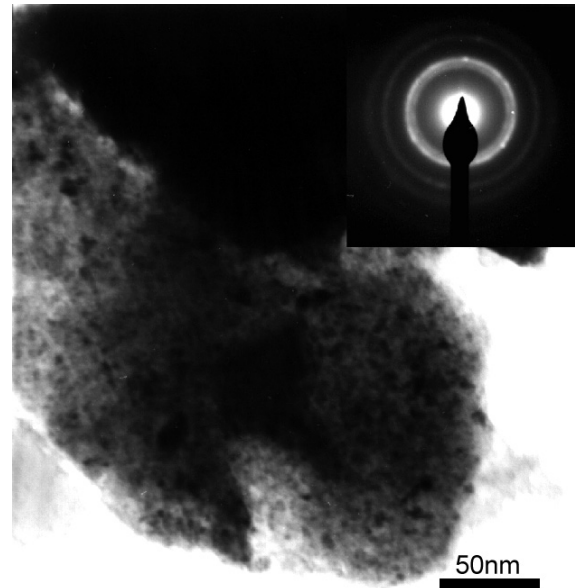


Figura 4.52 - Imagem em campo claro da amostra H3 processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H_2 . SAEDP de VH_2 .

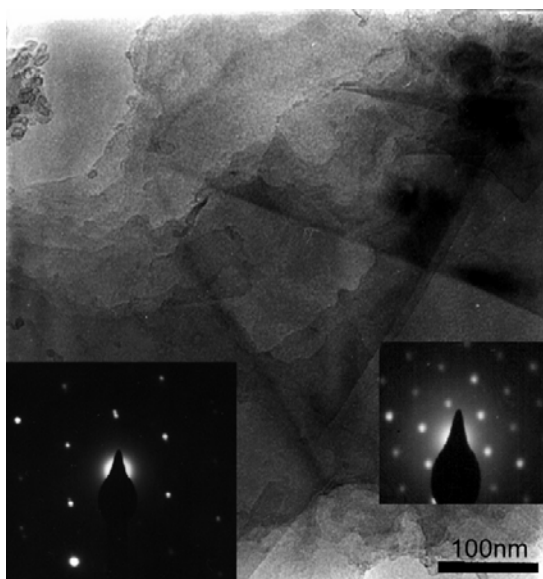


Figura 4.53 - Imagem em campo claro da amostra processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H_2 . O SAEDP da direita corresponde a região cinza escura da imagem, sendo indexado como uma fase de Laves hexagonal (C14 ou C36). O SAEDP da esquerda, da região mais clara da imagem, corresponde a solução sólida ccc.

Os resultados de MET indicam que as amostras moídas sob Ar são constituídas pela solução sólida CCC e que as amostras moídas sob hidrogênio sofreram uma transformação de fase, causando o aparecimento das fases: hidreto de vanádio e de Laves hexagonal. Esses resultados são coerentes com os padrões de DRX das amostras.

4.2.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A figura 4.54 apresenta a curva de DSC da liga Ti-Cr-V *as-cast*. Não são observadas reações nesta curva, sendo apenas perceptíveis efeitos de inércia térmica.

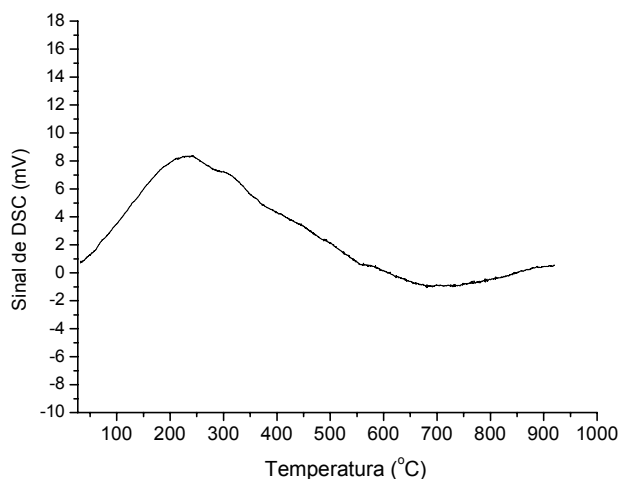


Figura 4.54 - Curva de DSC da liga Ti-Cr-V *as-cast*.

A figura 4.55 apresenta as curvas de DSC, normalizadas pelas massas utilizadas em cada ensaio, das amostras moídas por 1, 5 e 10h sob Ar. Pode-se perceber a presença de um pico endotérmico, que é mais evidente nas ligas processadas por 5 e 10h de moagem, havendo porém, um certo desvio da linha base na amostra moída por 1h. Este pico se torna mais evidente e diminui a sua temperatura com o aumento do tempo de moagem. Porém, deve-se ressaltar que picos endotérmicos só eram esperados nas amostras moídas sob hidrogênio, devido a dissociação dos hidretos, e não nas amostras moídas sob

Ar. O outro pico nessas curvas é exotérmico. Ao contrário do pico endotérmico, este aumenta a sua temperatura de reação com o aumento do tempo de moagem. A forma do pico exotérmico nas curvas de DSC, especialmente na amostra moída por 5h (na qual é mais intenso e melhor definido), sugere que se trata de uma reação de cristalização pois, aparentemente, há uma transição vítrea antes do pico, na amostra processada por 5h. Observando o padrão DRX das amostras processadas por moagem mecânica, é interessante notar que a amostra moída por 5h é a que apresenta o aspecto mais semelhante ao de uma liga amorfa, pois os picos de baixa intensidade da solução sólida não são mais visíveis e o pico principal é bastante alargado.

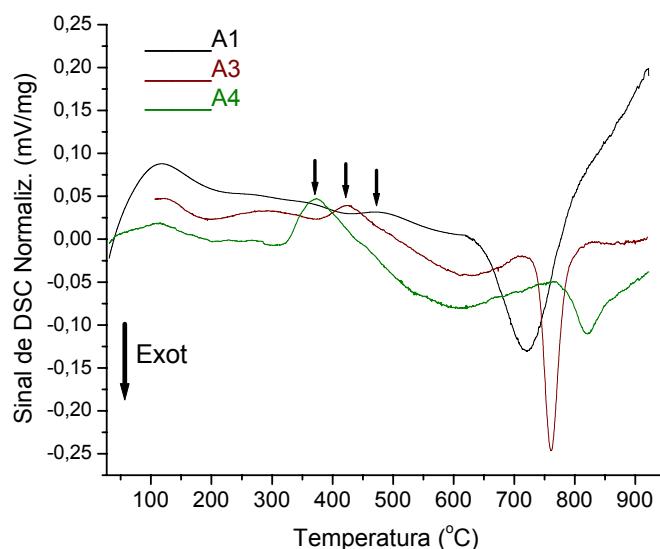


Figura 4.55 - Curvas de DSC das amostras processadas por moagem mecânica.

A figura 4.56 apresenta as curvas de DSC das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio. Logo no começo das curvas, há um efeito de inércia térmica e, em seguida, aparece uma sobreposição de picos endotérmicos, sendo estes atribuídos a dessorção de hidrogênio. Pode-se notar que, apenas na curva de DSC da liga moída por 5h sob 1,8MPa de H₂, parece haver um único pico endotérmico. Nas amostras processadas sob 1,8MPa de H₂ por 1 e, principalmente, 2h de moagem há, aparentemente, 3

picos endotérmicos sobrepostos e na amostra processada por 10h dois picos sobrepostos. Estes resultados indicam que há mais de uma fase liberando hidrogênio em cada amostra. Mesmo na amostra moída por 5h de moagem reativa, há mais de uma fase liberando hidrogênio pois, através dos ensaios de MET, foram identificadas as fases hidreto de vanádio, fase de Laves hexagonal e a solução sólida CCC, sendo que todas estas absorvem hidrogênio. Como a liga era uma solução sólida CCC monofásica antes da moagem reativa, esta é mais uma confirmação de transformações de fases durante a moagem reativa.

Além dos picos endotérmicos, todas as amostras apresentam picos exotérmicos, sendo que em algumas amostras há dos picos exotérmicos e em outras, aparentemente, apenas um pico. Este resultado mostra que, além da hidrogenação, outras transformações ocorreram no material. Como essas reações são exotérmicas, a estrutura do material passou a ter uma ou mais fases metaestáveis após a moagem reativa.

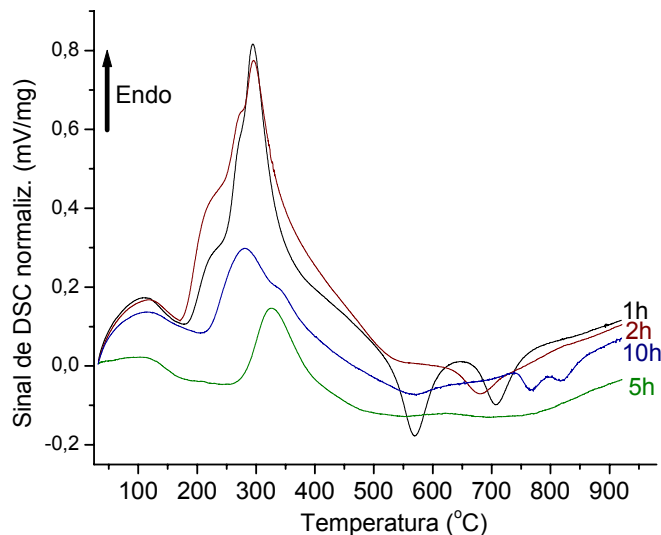


Figura 4.56 - Curvas de DSC das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de H₂.

A figura 4.57 mostra, em detalhes, os picos exotérmicos das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio. Pode-se notar que as amostras processadas por 1 e 10h de moagem reativa sob 1,8MPa de

H₂ apresentam dois picos exotérmicos. Na amostra processada por 2h de moagem reativa, um pico é claramente visto e há indícios (devido a desvios na linha base) de que há outro pico. Na amostra 5h de moagem reativa, não são vistos claramente picos exotérmicos, porém há desvios de linha base nas temperaturas dos picos observados na amostra moída por 1h de moagem reativa, indicando que podem ter ocorrido reações exotérmicas nesta amostra, porém com uma quantidade de calor evolvida baixa (devido a uma pequena fração do material sendo transformada).

A figura 4.58 mostra as curvas de DSC das amostras processadas 1h de moagem reativa sob 1,8, 2,8 e 3,5MPa de hidrogênio. Para a pressão de 1,8MPa, pode-se perceber que há sobreposições de picos endotérmicos (indicando que mais de uma fase está liberando hidrogênio), entretanto apenas um pico pode ser observado nas amostras moídas sob 2,8 e 3,5MPa de hidrogênio. Entretanto, este resultado não é conclusivo para se afirmar que apenas uma fase hidreto foi formada pois, no caso da amostra processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂, também só é perceptível um pico endotérmico em sua curva de DSC, entretanto a caracterização estrutural realizada por MET mostrou a presença de um hidreto binário (VH₂) e de mais duas fases que forma hidretos. Pelo que se pode deduzir, a questão de se observar a decomposição de um mais hidretos está relacionada com a quantidade de calor absorvido em cada reação de dessorção de hidrogênio, o que está relacionado com a entalpia de dessorção e com a fração em peso da fase que está reagindo, sendo que estas considerações se baseiam nas seguintes evidências:

(a) As amostras nas quais se observam sobreposições dos picos endotérmicos de forma mais clara são aquelas que absorveram maiores quantidades de hidrogênio durante a moagem reativa e as amostras nas quais não se observam sobreposições de picos endotérmicos são aquelas que absorveram menores quantidades. Quanto maior o teor de hidrogênio absorvido pela amostra, maior será a quantidade de calor absorvida pela amostra para liberar este hidrogênio, durante o ensaio de DSC e, conseqüentemente, melhor resolução terão os picos.

(b) Como a caracterização estrutural das ligas mostrou que há mais de um tipo de hidreto numa amostra onde os resultados de DSC indicam apenas um pico de endotérmico (amostra processada por 5h sob 1,8MPa de H₂) e devido a baixa quantidade de hidrogênio absorvido por estas ligas, supõe-se que a questão de observação de um ou mais picos endotérmicos (de dissociação de hidretos) está diretamente relacionada à sensibilidade da técnica para as quantidades de calor envolvidas.

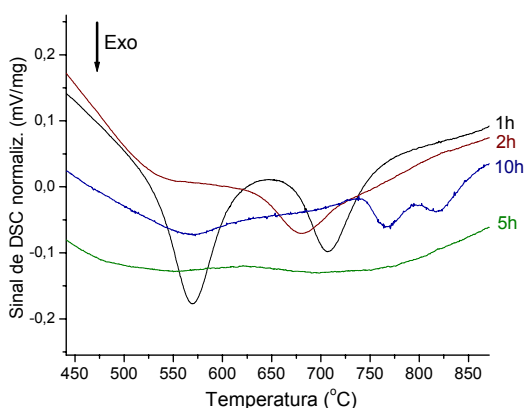


Figura 4.57 - Picos exotérmicos das curvas de DSC mostradas na figura 4.56.

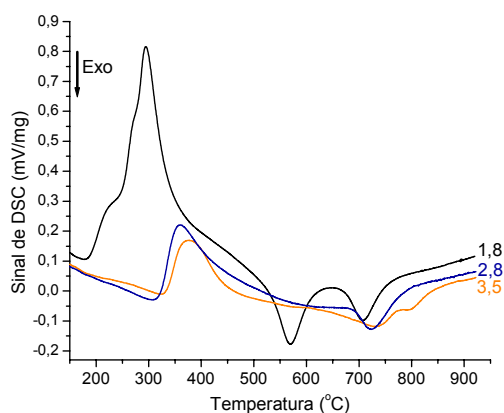


Figura 4.58 - Curvas de DSC das amostras processadas por 1h de moagem reativa.

4.2.2 Razão B/M de 15:1

Devido aos excessivos teores de Fe medidos nas ligas moídas com razão B/M de 30:1, optou-se por diminuir esta razão para 15:1, numa tentativa de minimizar esta contaminação e, além disso, avaliar melhor o efeito da moagem reativa na estrutura da liga Ti33-Cr36-V31, com níveis baixos de contaminação.

A seguir são apresentados os resultados da moagem mecânica e moagem reativa das ligas utilizando-se esta razão.

4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 4.59 a 4.61 mostram imagens de MEV das amostras processadas por 2, 5 e 10h de moagem mecânica, respectivamente. Estas imagens mostram que os pós apresentam partículas grandes e deformadas com morfologia facetada, como mostra a figura 4.59. A morfologia dos pós tende a se tornar mais arredondada para maiores tempos de moagem e o tamanho médio das partículas diminui, o que se pode observar através das figuras 4.59, 4.60 e 4.61.

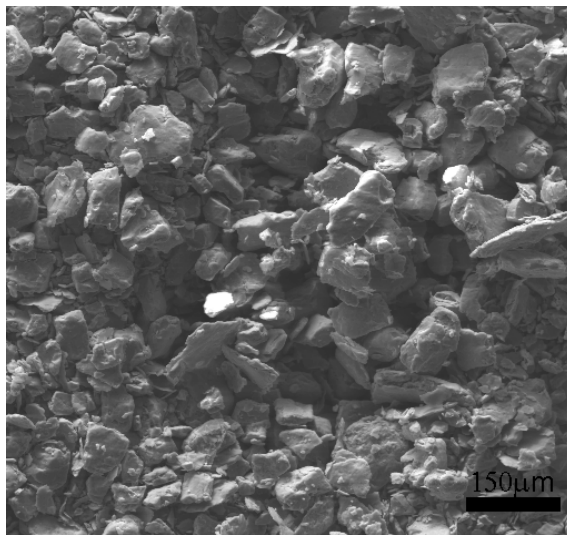


Figura 4.59 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.

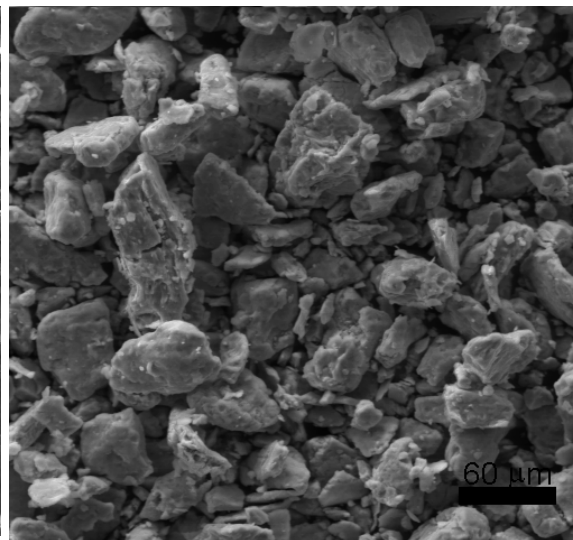


Figura 4.60 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.

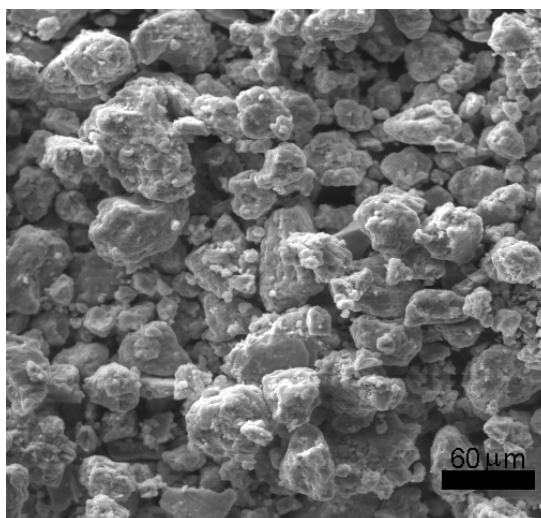


Figura 4.61 - Imagem de MEV da amostra processada por 10h de moagem mecânica com razão B/M de 15:1.

A morfologia e o tamanho das partículas das amostras moídas mecanicamente por 5h com razões B/M de 30:1 e 15:1 podem ser comparadas através das figuras 4.62 e 4.63.

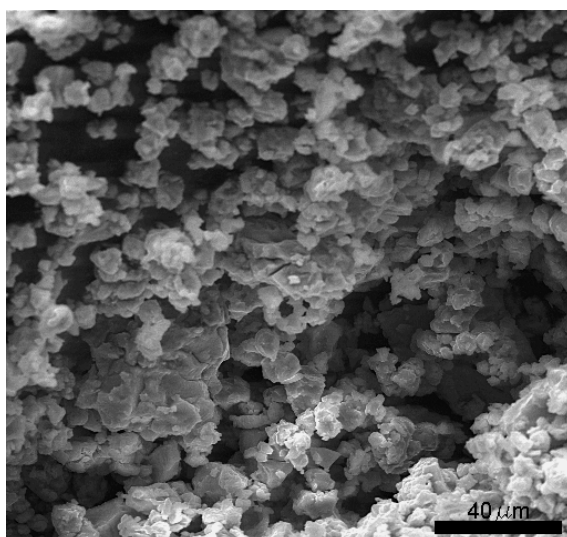


Figura 4.62 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão de 30:1.

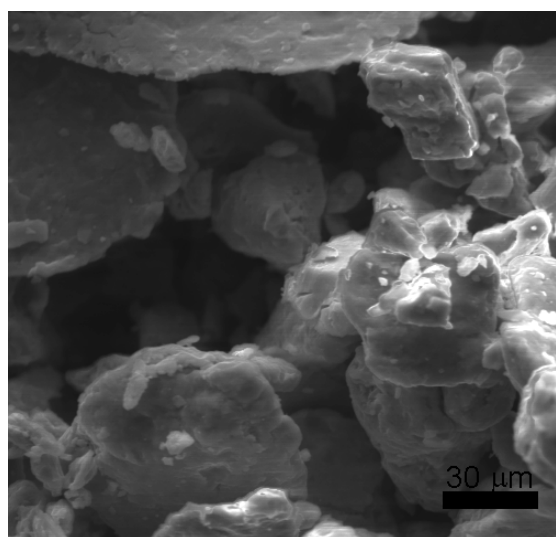


Figura 4.63 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem mecânica com razão de 15:1.

Apesar do espalhamento em relação ao tamanho médio das partículas, as figuras 4.62 e 4.63 não deixam dúvidas de que a diminuição da razão B/M

para 15:1 acarretou numa acentuado aumento do tamanho médio das partículas.

As figuras 4.65 a 4.67, correspondem às amostras processadas por 2, 5 e 10h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂ com razão B/M de 15:1. De um modo geral, as amostras são compostas por aglomerados de partículas pequenas. Pela figura 4.67, pode-se observar melhor o tamanho médio e morfologia das partículas da amostra processada por 2h de moagem reativa. As partículas das amostras moídas com razão B/M de 15:1 sob H₂ são bem mais refinadas que as das amostras moídos sob Ar, da mesma forma como foi observado para as amostra processadas com razão B/M de 30:1, e apresentam morfologia mais arredondada mesmo para apenas 2h de moagem.

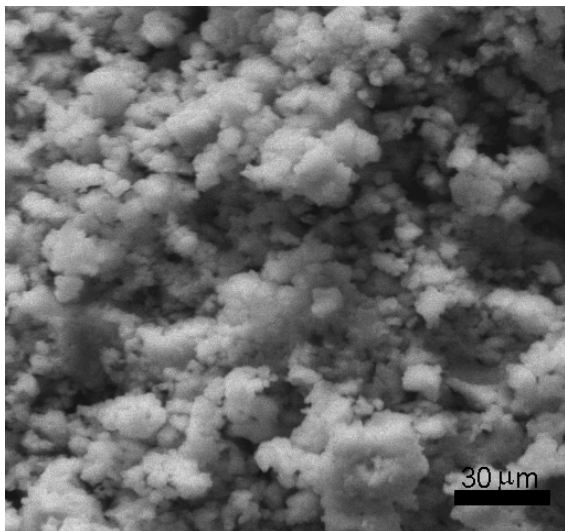


Figura 4.64 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂ e razão B/M de 15:1.

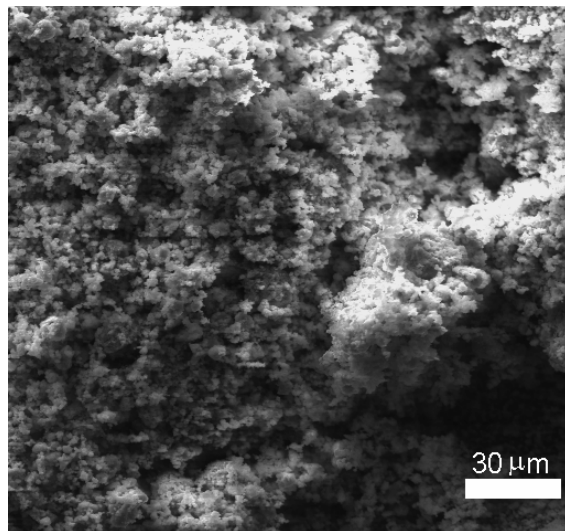


Figura 4.65 - Imagem de MEV da amostra processada por 5h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂ e razão B/M de 15:1.

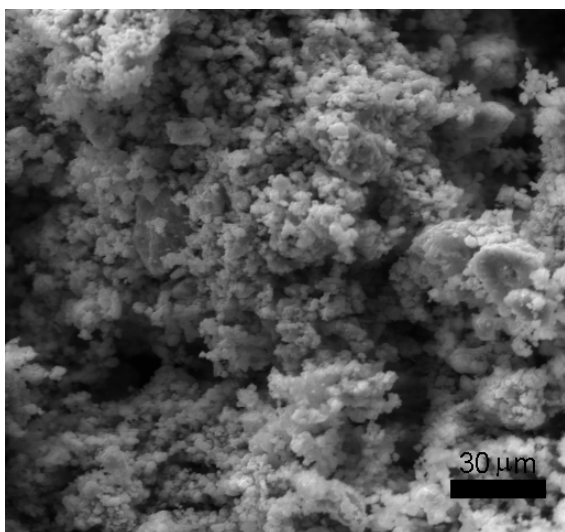


Figura 4.66 - Imagem de MEV da amostra processada por 10h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂ e razão B/M de 15:1.

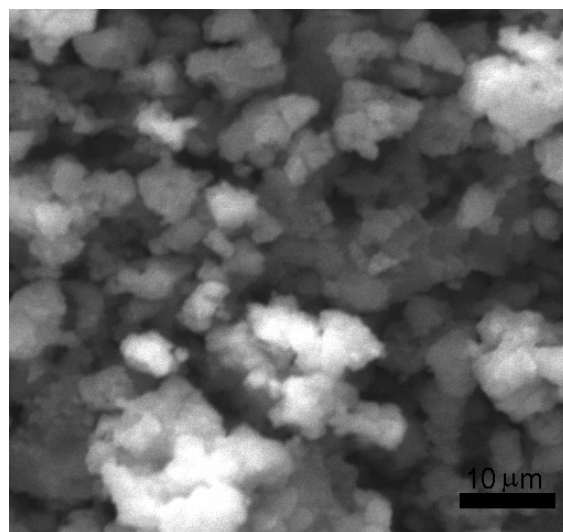


Figura 4.67 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa sob 1,8MPa de H₂ e razão B/M de 15:1.

Através das figuras 4.68 e 4.69, pode-se comparar a morfologia e tamanho médio das partículas das ligas moídas por 2h sob 1,8MPa de hidrogênio com razão B/M de 30:1 e 15:1, respectivamente. A liga moída com razão de 30:1 apresenta tamanho médio das partículas inferior ao da liga moída com razão de 15:1, porém essa diferença é pequena.

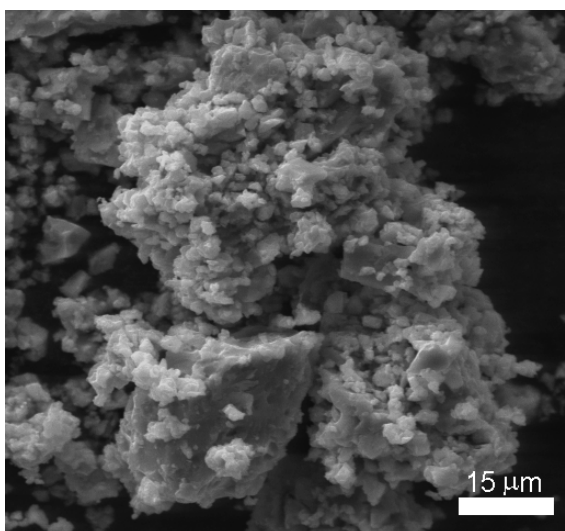


Figura 4.68 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa razão B/M 30:1.

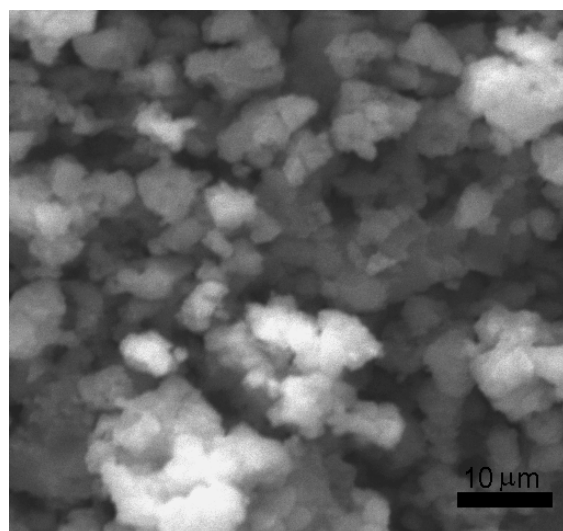


Figura 4.69 - Imagem de MEV da amostra processada por 2h de moagem reativa com razão B/M 15:1.

4.2.2.2 Teores de Ferro e Hidrogênio

A evolução da contaminação com Fe em função do tempo de moagem mecânica e moagem reativa é apresentada na figura 4.70. Assim como no caso da razão B/M de 30:1, as amostras processadas com razão de 15:1 por moagem reativa apresentara teores de contaminação com Fe bem inferiores aos das ligas processadas sob argônio, sendo este comportamento também explicado pela fragilização das partículas da liga de Ti-Cr-V que, originalmente, apresentam alta tenacidade.

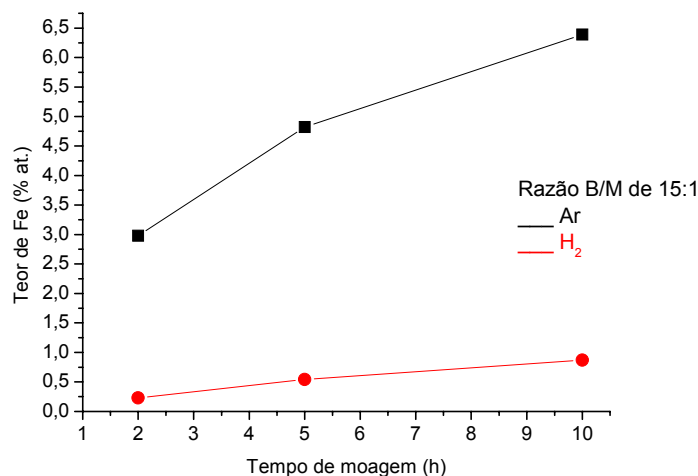


Figura 4.70 - Teor de Fe *versus* tempo de moagem das ligas processadas por moagem mecânica e moagem reativa com razão B/M de 15:1.

A figura 4.71 compara os teores de Fe nas amostras processadas por moagem mecânica com razões B/M de 15:1 e 30:1 e a figura 4.72 compara o efeito da razão B/M nos teores de Fe das amostras processadas por moagem reativa variando-se o tempo de moagem. A diminuição da razão B/M de 30:1 para 15:1, além de causar diminuição nos teores de Fe das amostras, resultou numa taxa de contaminação em função do tempo de moagem mais lenta, como pode-se ver pela inclinação das curvas apresentadas nas figuras 4.71 e 4.72.

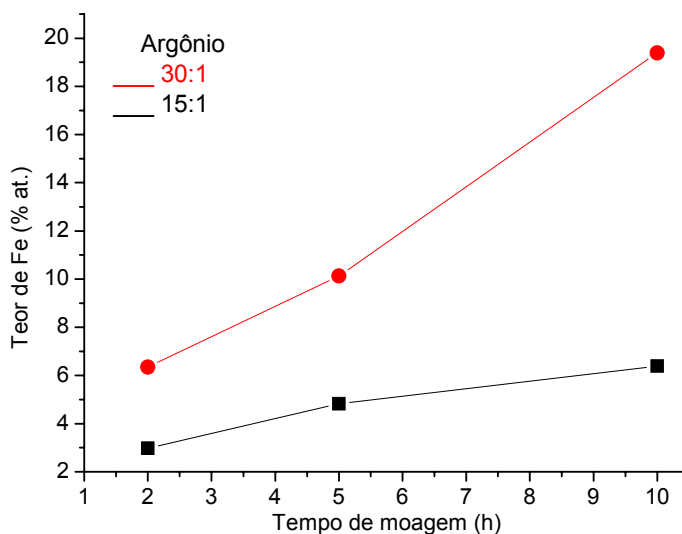


Figura 4.71 - Teor de Fe *versus* tempo de moagem na moagem mecânica com razões B/M de 15:1 e 30:1.

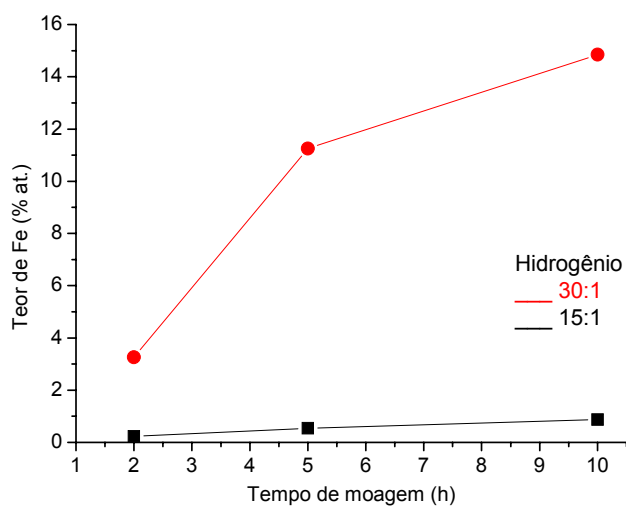


Figura 4.72 - Teor de Fe *versus* tempo de moagem na moagem reativa com razões B/M de 15:1 e 30:1.

Os teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras processadas por moagem reativa com razão B/M de 15:1 são mostrados na tabela 4.10 e comparados com os teores absorvidos pelas amostras processadas com razão de 30:1. O máximo valor de hidrogenação entre as amostras processadas com

razão de 30:1 foi de 1,8% em peso e ocorreu na liga moída por 2h, entretanto tempos maiores de moagem causaram baixos teores de absorção de hidrogênio e altos teores de contaminação com Fe.

No caso da razão de 15:1, foi atingido um valor máximo de hidrogenação de 1,6% em peso após 5h de moagem, sendo que houve uma queda na absorção de hidrogênio para apenas 1,5% em peso 10h de moagem.

A razão B/M de 15:1 demonstrou ser um parâmetro de moagem mais eficiente com relação aos teores de Fe e H pois:

- (a) Não houve uma queda abrupta do teor de hidrogênio absorvido em função do aumento no tempo de moagem;
- (b) O teor de contaminação com Fe e o seu aumento em função do tempo de moagem foram sensivelmente diminuídos.

Tabela 4.10 - Teores de hidrogênio nas amostras processadas por moagem reativa com razões B/M de 15:1 e 30:1.

Parâmetros de processamento	Teor de H (% em peso) para razão B/M de 15:1	Teor de H (% em peso) para razão B/M de 30:1
2h de moagem sob 1,8MPa de H ₂ .	1,5	1,8
5h de moagem sob 1,8MPa de H ₂ .	1,6	0,2
10h de moagem sob 1,8MPa de H ₂ .	1,5	0,7

4.2.2.3 Difração de Raios-x (DRX)

Os padrões de DRX das amostras moídas mecanicamente com razão B/M de 15:1 são mostrados na figura 4.73. Comparando-se os padrões DRX da figura 4.73 com os padrões de DRX das amostras processadas por moagem mecânica com razão B/M de 30:1 (figura 4.48), pode-se claramente perceber que os picos de difração da solução sólida são menos alargados para razão de 15:1. Este resultado sugere que as amostras processadas com da razão de 30:1 possuem tamanhos médios de cristalitos inferiores aos das amostras moídas pelos mesmos tempos com razão de 15:1. Com aumento do tempo de moagem, há um maior alargamento e diminuição de intensidade dos picos de DRX, caracterizando a redução do tamanho médio dos cristalitos. Estes resultados de DRX estão de acordo com as análises de MEV dessas amostras.

Além dos picos da solução sólida, pode-se perceber um pequeno pico extra que aumenta sua intensidade com aumento do tempo de moagem. Pela posição deste pico, ele é atribuído a contaminação com Fe.

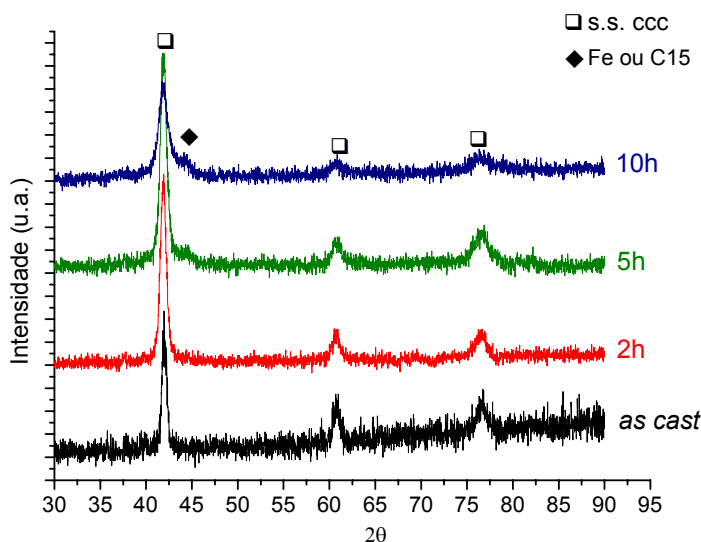


Figura 4.73 - Padrões de DRX das amostras processadas por moagem mecânica com razão B/M de 15:1.

A figura 4.74 apresenta os padrões de DRX das amostras processadas por moagem reativa sob 1,8MPa de hidrogênio e com razão B/M de 15:1. Esses padrões de difração são semelhantes aos das ligas processadas com razão de 30:1. O aumento no tempo de moagem reativa também causou o surgimento de um pico extra bastante alargado nos padrões de DRX.

Estes resultados mostram que a transformação de fase observada na moagem reativa com razão B/M de 30:1 também ocorre para razão de 15:1.

Devido aos baixos teores de Fe nas amostras processadas por moagem reativa com razão de 15:1, pode-se afirmar que a transformação de fase observada nesses padrões DRX é induzida pela moagem reativa, não havendo influências da contaminação de Fe na mesma.

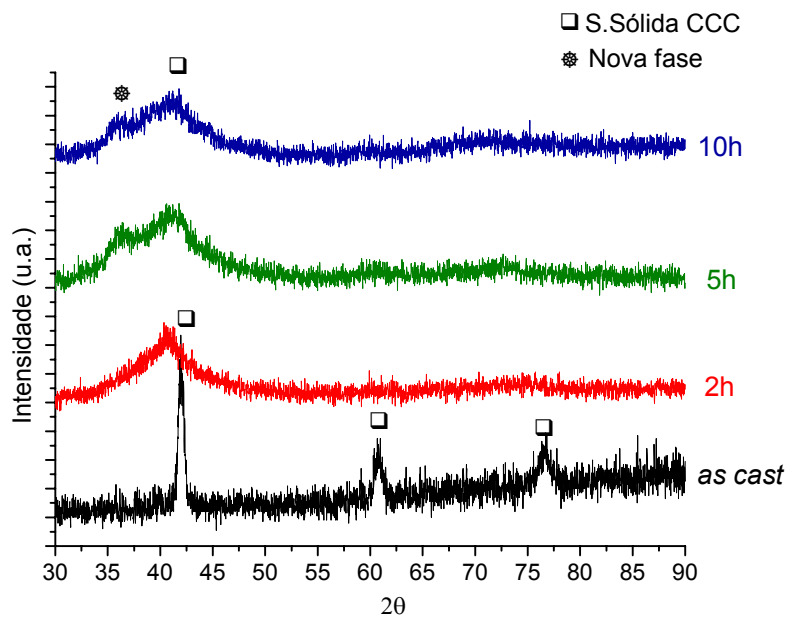


Figura 4.74 - Padrões de DRX das amostras processadas por moagem reativa com razão B/M de 15:1.

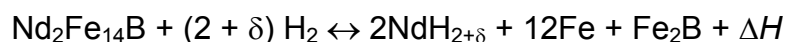
4.2.3 Transformação de Fase Induzida Pela Moagem Reativa na Liga Ti33 - Cr36- V31

Conforme os resultados de caracterização estrutural indicam, a moagem reativa induziu transformações de fases na estrutura original da liga, que era uma solução sólida ccc. As análises de MET e de DRX (posição do pico principal da solução sólida) indicam que esta transformação de fase é a decomposição da solução sólida original.

Estas reações de decomposição durante a hidrogenação são comuns em intermetálicos dos sistemas NdFeB e SmFe, e são utilizadas para produção de ímãs de alta coercividade, sendo este processo denominado HDDR (*hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination*).

Tomando como exemplo o composto Nd₂Fe₁₄B, o processo de HDDR ocorre da seguinte forma:

Durante a hidrogenação (em geral, em torno de 800°C e 1atm de H₂) ocorre a transformação de fase induzida pelo H₂ como mostrado a seguir:



onde o valor de δ depende da temperatura e da pressão de H₂. Quando o Fe é substituído por Co, o composto se torna mais estável e menos susceptível ao HDDR, tornando-se impossível para teores mais altos de Co.

Nos últimos anos, tem sido reportado que o processo de moagem reativa induz a decomposição de compostos estáveis demais para serem processados pelo método convencional HDDR, tais como Sm₂Co₁₇, Sm₂Fe_{17-x}Ga_x e Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B [37]. Por exemplo, no caso do Nd₂Co₁₄B há uma completa decomposição do composto inicial após 40h de moagem a uma temperatura de 350°C e pressão de hidrogênio de 0,1MPa.

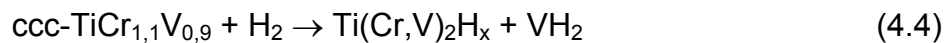
Assim como os compostos acima citados, a solução sólida TiCrV é estável demais para sofrer transformações de fase induzidas pelo hidrogênio, mesmo após vários ciclos de absorção e dessorção [84]. Porém, após a moagem reativa, há evidências da decomposição da solução sólida CCC,

mesmo quando uma condição menos severa de moagem é adotada (razão entre massas de 15:1).

A ocorrência da decomposição da solução sólida durante a moagem reativa pode ser atribuída à energia extra introduzida ao material durante o processamento, sendo este acréscimo de energia suficiente para vencer a barreira termodinâmica da transformação.

Deve-se observar que, ao contrario dos compostos a base de terras-raras acima citados, onde um só elemento possui afinidade com o hidrogênio, na solução sólida TiCrV tanto o Ti quanto o V tem grande afinidade com o hidrogênio, sendo que a entalpia de formação do TiH_2 é bem maior que a do VH_2 (-0,68 e -0,21eV/átomo, respectivamente) [14]. Entretanto, a alta estabilidade das fases de Laves $TiCr_2$ (C14, C15 e C16) deve ser a causa de uma composição de fases onde o V seria segregado para formar o hidreto binário em vez do Ti.

Deste modo, uma reação abaixo é proposta para explicar a decomposição da solução sólida original:



Como esta reação só aconteceu parcialmente para as condições de processamento aqui investigadas, temos que a decomposição parcial da solução sólida é explicada pela seguinte reação:



Sendo que $x > 1,1$ e $y < 0,9$ na em $ccc-TiCr_xV_y$.

4.3 Sistema Nb-28% Mg

Com intuito de contribuir para o entendimento dos mecanismos associados à catálise da absorção do hidrogênio por nanocompósitos do sistema Mg-Nb, processou-se o compósito Nb-28% at. Nb, partindo-se dos pós elementares, por dois tempos de moagem. Os resultados dos teores de hidrogênio absorvidos e da caracterização estrutural dos nanocompósitos foram comparados com resultados das amostras puras de Nb. Todas as amostras foram processadas utilizando-se os mesmos parâmetros do nanocompósito.

4.3.1 Medidas dos Teores de Hidrogênio

A tabela 4.11, abaixo, apresenta os teores de hidrogênio absorvidos pelas amostras após o processamento por moagem reativa.

Tabela 4.11 - Teores de hidrogênio nas amostras de Nb e Nb-28% at. Mg.

Amostras	Tempo de Moagem (h)	Teores de Hidrogênio (% em peso)
Nb	25	0,7
Nb	48	0,66
Nb - 28% at. Mg	25	3,1
Nb - 28% at. Mg	48	3,5

Assumindo que para uma completa hidrogenação do nanocompósito Nb - 28% Mg, todo o Nb e todo o Mg do compósito devessem se converter em NbH_2 e MgH_2 , lembrando que o Mg e o Nb não são miscíveis e não formam hidretos ternários. Teríamos uma capacidade de armazenagem teórica de hidrogênio, neste compósito, igual a 3,64% em peso de hidrogênio. No caso das amostras de Nb puro, temos que a capacidade de armazenagem em peso de hidrogênio do NbH_2 é 2,1%.

Com base nestas considerações, podemos observar que a hidrogenação do Nb puro atingiu um máximo (0,7% em peso) e o aumento no tempo de

moagem não contribuiu para uma aumento da hidrogenação. Conforme a definição de capacidade de armazenagem previamente estabelecida, o Nb puro só atingiu 33,33% de sua capacidade. Já no caso do compósito, foi atingido 85,16% de sua capacidade de armazenagem após 25h e 96,15% após 48h de moagem reativa.

4.3.2 Difração de Raios - X

A figura 4.75 apresenta os padrões de DRX das amostras de Nb puras processadas por 25 e 48h de moagem reativa. Pode-se observar claramente apenas picos do hidreto $NbH_{0,89}$ para os dois tempos de moagem e o surgimento de um pequeno pico ao lado do pico principal do $NbH_{0,89}$, que pode ser NbH_2 .

Na figura 4.76, podem ser vistos os padrões de DRX dos compósitos Nb - 28% at. Mg processados por 25 e 48h de moagem. Pode-se observar que o compósito, após 25h de processamento, era constituído pelas seguintes fases: $NbH_{0,89}$, NbH_2 , MgH_2 e, possivelmente, Mg residual. Após 48h de moagem reativa, as fases presentes eram NbH_2 (majoritariamente) e uma pequena quantidade de $NbH_{0,89}$. As fases a base de Mg já não eram detectáveis após este tempo de moagem. O Mg apresenta fator de espalhamento atômico muito baixo quando comparado ao Nb e, além disso, após 48h de moagem há um alargamento e diminuição de intensidade dos picos de difração em virtude da diminuição do tamanho médio de cristalitos e acúmulo de tensões. Devido a esses motivos, os picos de Mg e MgH_2 não são mais visíveis.

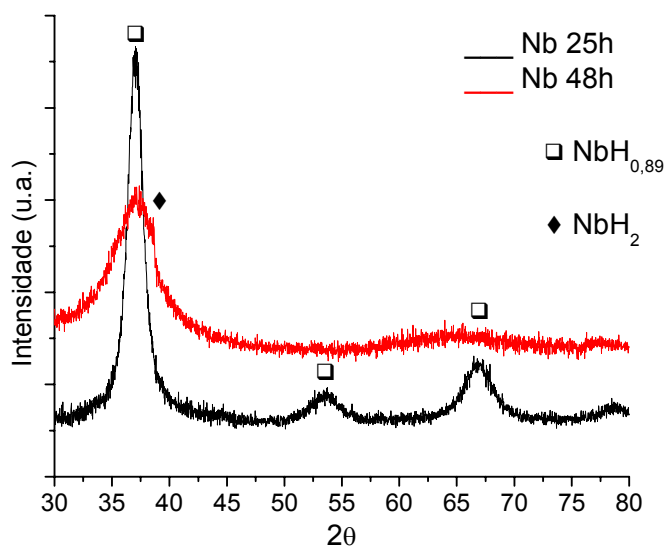


Figura 4.75 - Padrões de DRX das amostras de Nb processadas por 25 e 48h de moagem reativa.

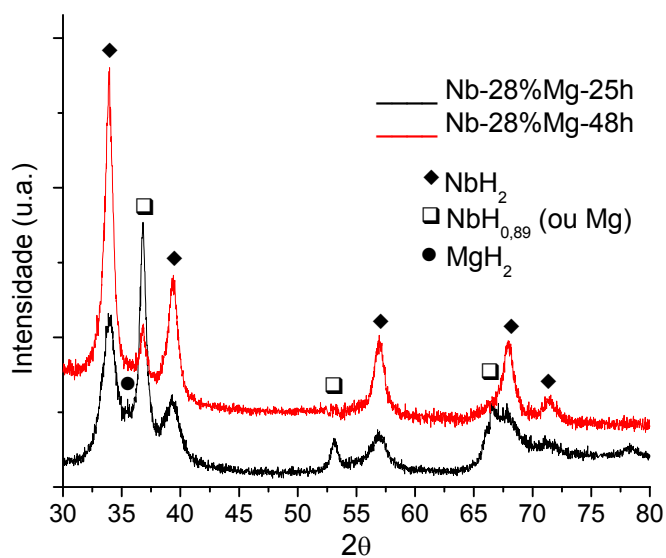


Figura 4.76 - Padrões de DRX das amostras de Nb - 28% at. Mg processadas por 25 e 48h de moagem reativa.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As figuras 4.77(a) à 4.77(c) apresentam fotos de MET do nanocompósito Nb-28%at.Mg após 25h de moagem reativa. Pode-se observar, comparando-se a imagem em campo claro 4.77(a) e em campo escuro 4.77(b) que os grãos nanocristalinos apresentam dimensões acima de 50nm nesta região. O SAEDP desta região apresenta forma de anéis concêntricos, porém estes anéis não são bem definidos (são formados por vários pontos), sendo isso causado pelo tamanho relativamente grande desses nano-grãos. Através da indexação de alguns SAEDP desta amostra, pode-se identificar as seguintes fases: NbH, MgH₂, NbH_{0,89} e γ - MgH₂ (de alta pressão).

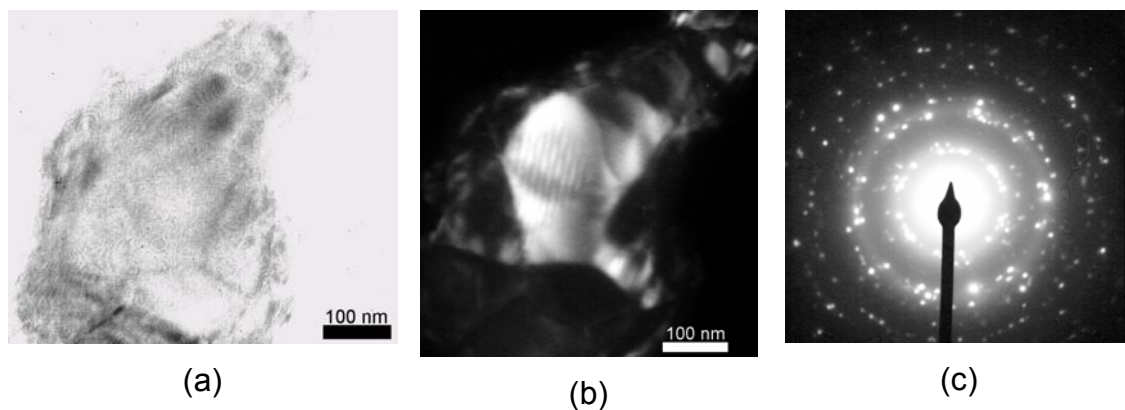


Figura 4.77 - MET de partícula nano-estruturada do compósito Nb - 28% Mg processado por 25h de moagem reativa. (a) Imagem em campo claro, (b) Imagem em campo escuro e (c) SAEDP da partícula.

As figuras 4.78(a) a 4.79(c) apresentam fotos de MET do nanocompósito Nb-28%at.Mg após 48h de moagem reativa. Através das imagens em 4.78(a) campo claro e 4.78(b) campo escuro é possível observar que o aumento do tempo de moagem efetivamente reduziu o tamanho médio dos cristalitos que passou a ser inferior a 10nm. Foram identificadas as seguintes fases na amostra moída por 48h, através da indexação dos padrões de difração de elétrons: NbH₂, NbH e β - MgH₂ e γ - MgH₂.

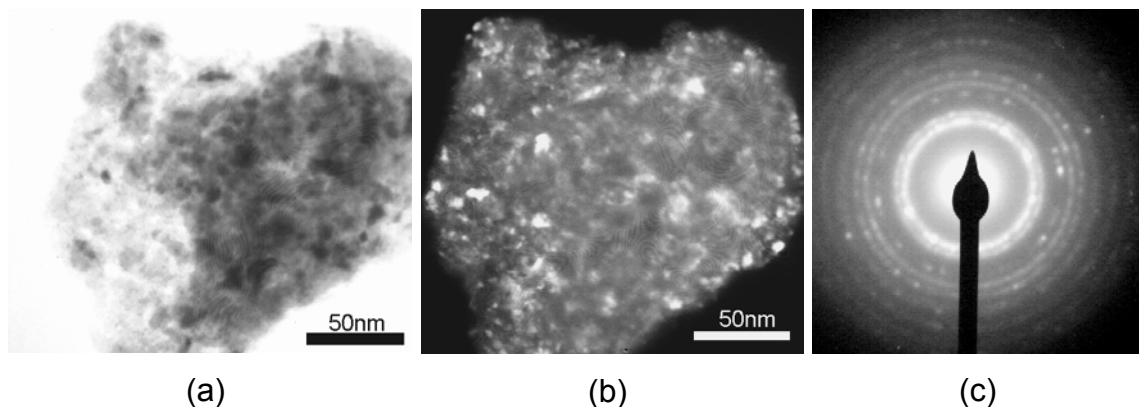


Figura 4.78 - MET partícula nano-estruturada do compósito Nb - 28% Mg processado por 48h de moagem reativa. (a) Imagem em campo claro, (b) Imagem em campo escuro e (c) SAEDP da partícula.

4.3.4 Sobre o Mecanismo de Catálise da Absorção do Hidrogênio pelo Compósito Nb-28% at. Mg

Com base nos resultados de caracterização estrutura e medidas dos teores de hidrogênio, fica claro perceber que o Mg agiu como catalisador neste compósito.

É conhecido que a superfície do Mg apresenta uma baixa taxa de dissociação de moléculas de hidrogênio [96], o que descarta possíveis mecanismos de catálise do tipo "*spill-over*", utilizado para explicação da ação de catálise da reação com o hidrogênio quando partículas de Pd são adicionadas ao composto Mg_2Ni nanocristalino [67,68].

Quanto aos mecanismos especificamente propostos para o sistema Mg-Nb, com base nos resultados aqui apresentados, para a moagem reativa do nanocompósito Nb-28% at. Mg, e dos resultados reportados por de Castro *et al.* [41] para a moagem reativa do nanocompósito Mg-5% at. Nb torna-se difícil imaginar que um mecanismo de "portão" [75,76], onde o Nb agiria como caminho de entrada/saída para a (desi)hidrogenação do Mg, seja possível pois este mecanismo não explicaria a ação catalisadora do Mg na hidrogenação do Nb. Quanto a formação de uma solução sólida metaestável ccc entre o Mg e o Nb, como proposto por Shang *et al.* [77], sendo esta fase a catalisadora da hidrogenação do Mg em nanocompósitos Mg-Nb, acreditamos que a falta de

evidências experimentais que suportem esta teoria ou, mais especificamente, que comprovem a existência de tal fase tornam esta teoria meramente especulativa. Além disso, no caso do moagem reativa, a reação do Mg e do Nb com o hidrogênio diminui a energia livre dessas fases e acrescentam um grau de dificuldade ainda maior para a formação desta solução sólida metaestável.

A catalise da hidrogenação do Nb pelo Mg deve estar associada às características estruturais desses nanocompósitos. Deste modo, a formação de nanointerfaces entre o Nb e o Mg e entre os hidretos destes elementos deve facilitar a hidrogenação do material. Yavari *et al.* [74], com base em primeiros princípios, propuseram que a entalpia positiva de mistura entre o Mg e o Nb contribuiria um aumento da energia livre interfacial, tornando-a mais reativa e, desta forma, melhorando as propriedades cinéticas de reação com o hidrogênio. A descrição do mecanismo de catálise para hidrogenação reversível do sistema Nb-Mg deve envolver um modelo mais complexo, porém é provável que exista a contribuição decorrente da formação de nanointerfaces entre elementos com imiscíveis.

5 CONCLUSÕES

O resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que a atmosfera de hidrogênio exerce forte influência no produto final obtido. Do ponto de vista de morfologia dos pós, foi possível observar que a ação do hidrogênio contribuiu para a inibição da etapa inicial de moagem, onde há um predomínio da soldagem a frio das partículas em detrimento da fratura, quando a moagem é realizada em atmosfera inerte. Deste modo, a diminuição do tamanho das partículas é favorecido pela moagem reativa, havendo um predomínio da fratura em relação a soldagem a frio, mesmo para tempo curtos de moagem. Mesmo utilizando-se um moinho de energia relativamente baixa, como o centrífugo, foi possível promover a formação de liga, o que não ocorreu satisfatoriamente quando se utilizou atmosfera inerte. Outro efeito benéfico da atmosfera de hidrogênio foi promover um menor nível de contaminação com ferro durante a moagem reativa da liga Ti33-Cr36-V31, sendo este comportamento causado pela fragilização das partículas da liga de Ti, sendo que esta liga originalmente (sem estar hidrogenada) possui alta tenacidade.

Do ponto de vista de transformações de fase, foi possível observar que tanto o tempo de moagem quanto a pressão de hidrogênio exerceram influência nas fases formadas durante a moagem reativa da liga Mg-50% Ni. Tempos e pressões maiores favoreceram a decomposição de uma fase Mg-Ni-H em MgH₂ e Ni. Também se observou uma reação de decomposição para a moagem reativa da liga Ti33-Cr36-V31, onde a solução sólida inicial se decomposto em hidreto de vanádio, fase de Laves hexagonal e solução sólida pobre em vanádio hidrogenadas.

O processo de moagem reativa possibilitou a obtenção de fases metaestáveis, tais como a fase amorfa Mg-Ni-H, obtida na moagem reativa do Mg-50% at. Ni, e o hidreto de alta pressão γ -MgH₂, obtido durante a moagem reativa do compósito Nb-28% at. Mg. Deve-se ressaltar que nem sempre a moagem reativa leva ao surgimento de fases metaestáveis. Na moagem reativa da liga Ti-Cr-V foi observada a formação de hidreto de vanádio e fase de Laves

(parcialmente hidrogenada), sendo que estes hidretos são mais estáveis que o hidreto da solução sólida CCC.

Neste contexto, foi demonstrado que o conhecimento das transformações de fase que ocorrem nos sistemas processados por moagem reativa e a influência dos parâmetros de processamento nessas transformações são indispensáveis para se ter um bom controle da microestrutura dos pós obtidos e, desta forma, ser possível induzir às transformações de fases desejadas e inibir às transformações de fase indesejáveis.

A moagem reativa também se mostrou um modo eficiente de processamento de nanocompósitos, como pode ser observado para o Nb-28% Mg. Além disso, o acompanhamento da evolução microestrutural e da hidrogenação do material durante a moagem reativa deste nanocompósito se mostrou uma abordagem extremamente útil para a obtenção de resultados que contribuíssem para o entendimento do mecanismo de catálise na absorção reversível do hidrogênio por nanocompósitos do sistema Mg-Nb. Até onde sabemos, é a primeira vez que o Mg é utilizado como catalisador de um compósito para armazenagem de hidrogênio, destacando-se que esta estratégia se mostrou eficiente em catalisar a absorção de hidrogênio pelo Nb. Com base nestes resultados, foi demonstrado que a teoria, até o presente momento mais aceita, para explicação do mecanismo de catálise do sistema Mg-Nb (*gateway mechanism*) não descrevia os eventos de transformações de fase durante a moagem reativa aqui investigada. Um modelo que leve em conta à formação de nanointerfaces de alta energia entre Nb (e hidreto de Nb) e Mg (e hidreto de Mg) e como estas interfaces afetam às propriedades termodinâmicas (como a energia interfacial) e cinéticas (como a difusão) do material se faz necessário para o mecanismo de catálise neste sistema seja plenamente entendido.

Por fim, podemos dizer que a moagem reativa se mostrou uma rota de processamento conveniente para síntese de materiais para armazenagem de hidrogênio, de um modo geral, possibilitando a obtenção de um produto final hidrogenado, com grande área superficial e grande volume de interfaces

(material nanocristalino), sendo estas características importantes para que o material tenha uma rápida cinética de reação reversível com o hidrogênio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da razão entre a massa das bolas e a massa do material que a ser moído para a liga Mg-50% at. Ni.

Estudo da influência da pressão de hidrogênio evolução estrutural da liga Ti33Cr36V31 processada com razão entre a massa das bolas e a massa do material que a ser moído de 15:1 e diversos tempos de moagem.

Estudo da evolução estrutural e das transformações de fase durante a moagem reativa da liga Ti33-Cr36-V31 (em % at.) tendo como material de partida os pós elementares.

Processamento, por moagem reativa, de outros materiais de interesse para armazenagem de hidrogênio, tais como as fases de Laves (TiCr_2 , ZrCr_2 , $\text{Zr}(\text{Ni},\text{V})_2$, dentre outras) e intermetálicos do tipo AB_5 (LaNi_5 , CeNi_5 , dentre outros).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SCHLAPBACH, L., ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, p. 353-358, 2001.
- 2- SCHROPE, M. Which way to energy utopia? **Nature**, v. 414, p.682-684, 2001.
- 3- DRESSELHAUS, M.S., THOMAS, I.L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, p. 332-337, 2001.
- 4- PEDERSEN, A.S. Magnesium (Beryllium) and Alkaline Earth (Calcium, Strontium and Barium) Hydrides. in: Hydrogen Metal System I, Ch.3, Switzerland: TransTech Publications, 1996.
- 5- REILLY, J.J., WISWALL JR., R.H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . **Inorg. Chem.**, v.7, p. 2254-2256, 1968.
- 6- UEHARA, I., SAKAI, T., ISHIKAWA, H.J. The state of research and development for applications of metals hydrides in Japan. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 635-641, 1997.
- 7- WANG, Q.D., CHEN, C.P. LEI, Y.Q. The recent research, development and industrial applications of metal hydrides in the People's Republic of China. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 629-634, 1997.
- 8- AMBROSIO, R.C., TICIANELLI, E.A. Baterias de níquel - hidretos metálicos, uma alternativa para as baterias de níquel - cádmio. **Química Nova**, v. 24, nº 2, p. 243-246, 2001.
- 9- LINDEN, D. Sealed nickel - metal hydride batteries. In: Handbook of Batteries, Cap. 33, p. 33.1 - 33.29, New York: McGraw-Hill Inc., 1995.
- 10-CAHN, R.W., GREER, A.L. Metastable states of alloys. In: CAHN, R.W., HAASEN, P. (Eds.). **Physical Metallurgy**, v.2, The Netherlands: Elsevier BV, 1996, p.1723-1830.
- 11- ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., TESSIER, P., TRÖM-OLSEM, J.O., SCHULZ, R. Nanocrystalline hydrogen absorbing alloys. **Mater. Sci. Forum**, v.227, p.853-858, 1996.

- 12-KROMBERGER, H.J. Nanocrystalline hydrogen storage alloys for rechargeable batteries. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 87-89, 1997.
- 13-VARIN, R.A., CZUJKO, T. Overview of processing of nanocrystalline hydrogen storage intermetallics by mechanical alloying / milling. **Mater. Manuf. Processes**, v.17, n^o 2, p. 129-156, 2002.
- 14- FUKAY, Y. The Metal - Hydrogen System - Basic Bulk Properties. Berlin: Springer-Verlag, 1993, 355p.
- 15-SANTOS, D.S., MIRANDA, P.E.V. The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys, **J. Non-Cryst. Solids**, v. 232-234, p.133-139, 1998.
- 16-WRONSKI, Z.S. Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources. **Internatinal Mater. Reviews**, v. 46, n^o 1, p. 1-49, 2001.
- 17-MARTIN, J.W., DOHERT, R.D., CANTOR, B. Highly metastable alloys. In: Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge: University Press, 1997, p. 84-146.
- 18-CAHN, R.W. Metallic Glasses. In: ZARZYCKI, J. (Ed). Materials Science and Technology, v.9, Germany: VCH, 1993, p. 493-548.
- 19-GLEITER, H. Microstructure. In: CAHN, R.W., HAASEN, P. (Eds.). Physical Metallurgy, v.1, The Netherlands: Elsevier BV, 1996, p. 843-942.
- 20-SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Prog. Mater. Sci.** 46, p. 1-184, 2000.
- 21-CHEN, Y., WILLIAMS, J.S. Competitive gas-solid reaction realized by ball milling of Zr in ammonia gas. **J. Mater. Research**, v. 11, n^o 6, p. 1500-1506, 1996.
- 22-MURTY, B.S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying / milling. **Int. Mater. Reviews** 43, n^o 3, p.101-141, 1998.
- 23-CHEN, Y., WILLIAMS, J. Hydriding reactions induced by ball milling. **Mater. Sci. Forum**, v. 225-227, p. 881-888, 1996.
- 24-CHEN, Y., WILLIAMS, J. Investigation of gas-solid reactions realised by ball milling. **Mater. Sci. Forum**, v. 225-227, p. 545-552, 1996.

- 25-DUNLAP, R.A., SMALL, D.A., MACKAY, G.R. Hydriding reactions induced by ball milling in group IV and V transition metals. **J. Mater. Sci. Letters**, v.18, p. 881-883, 1999.
- 26-DUNLAP, R.A., SMALL, D.A., MACKAY, G.R., O'BRIEN, J.W., DAHN, J.R., CHENG, Z.H. Materials preparation by ball milling. **Can. J. Physics**, v. 78, p. 211-228, 2000.
- 27-SMALL, D.A., MACKAY, G.R., DUNLAP, R.A. Hydriding reactions in ball-milled titanium. **J. Alloys Comp.**, v. 284, p. 312-315, 1999.
- 28-DUNLAP, R.A., CHENG, Z.H., MACKAY, G.R., O'BRIEN, J.W., SMALL, D.A. Preparation of nanocrystalline metal hydrides by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v. 130, p. 109-126, 2000.
- 29-BOBET, J.-L., EVEN, C., QUENISSET, J.-M. On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature. **J. Alloys Comp.**, v. 348, p. 274-251, 2003.
- 30-ORIMO, S., FUJIII, H., YOSHINO, T. Reactive mechanical grinding of ZrNi under various partial pressures of hydrogen. **J. Alloys Comp.**, v. 217, p. 287-294, 1995.
- 31-FUJII, H., MUNHEHIRO, S., FUJII, K., ORIMO, S. Effect of mechanical grinding under Ar and H₂ atmospheres on structural and hydriding properties in LaNi₅. **J. Alloys Comp.**, v. 330-332, p. 747-751, 2002.
- 32-CHIANG, C.-H., CHIN, Z.-H., PERNG, T.-P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. **J. Alloys Comp.**, v. 307, p. 259-265, 2000.
- 33-BOBET, J.-L., CHEVALIER, B. Reactive mechanical grinding applied to a (Ti+Ni) mixture and to a TiNi compounds. **Intermetallics**, v. 10, p. 597-601, 2002.
- 34-EL-ESCANDARANY, M.S., AHMED, H.A., SUMYAMA, K., SUZUKI, K. Mechanical assisted solid state hydrogenation for formation of nanocrystalline NiTiH₃ alloy powders. **J Alloys Comp.**, v.218, p. 36-43, 1995.
- 35-COSTA, A.L.M., SANTOS, S.F., ISHIKAWA, T.T., BOTTA FILHO, W.J. Hydrides formation during reactiva mechanical alloying of Zr-V-Ni mixture. **J. Metast. Nanocryst. Mater.**, v. 15-16, p.563-568, 2003.

- 36-KHÉLIFAT, G., LE BRETON, J.M., AYMARD, L., MACHIZAUD, F., TEILLET, J. Reactive milling under hydrogen of a Nd-Fe-B powder. **Mater. Sci. Forum**, v. 360-362, p. 439-444, 2001.
- 37-BOLLERO, A., GUTFLEISCH, O., KUBIS, M., MÜLLER, K.-H., SCHULTZ, L. Hydrogen disproportionation by reactive milling and recombination of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ alloys. **Acta mater.**, v. 48, p. 4929-4934, 2000.
- 38-CHEN Y., WILLIAMS, J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying. **J. Alloys Comp.**, v. 217, p. 181-184, 1995.
- 39-BOBET, J.-L., EVEN, C., NAKAMURA, Y., AKIBA, E., DARRIET, B. Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactiva mechanical alloying: Influence of 3d - metal addition on MgH_2 synthesize. **J. Alloys Comp.**, v. 298, p. 279-284, 2000.
- 40-GENNARI, F.C., CASTRO, F.J., ANDRADE GAMBOA, J.J. Synthesis of Mg_2FeH_6 by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **J. Alloys Comp.**, v. 339, p. 261-267, 2002.
- 41-DE CASTRO, J.F., SANTOS, S.F., COSTA, A.L.M., YAVARI, A.R., BOTTA F., W.J., ISHIKAWA, T.T. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg - 5% at. Nb nano-composite processed by reactive milling. **J. Alloys Comp.** v. 376, p. 251-256, 2004.
- 42-BOBET, J.-L., CHEVALIER, B., SONG, M.Y., DARRIET, B. Improvements of hydrogen storage properties of Mg - based mixtures elaborated by reactive mechanical milling. **J. Alloys Comp.**, v. 356-357, p. 570-574, 2003.
- 43-CASTRO, F.J., BOBET, J.L. Hydrogen storage properties of an Mg + WO_3 mixture made by reactive mechanical alloying. **J. Alloys Comp.** In press, 2004.
- 44-GENNARI, F.C., CASTRO, F.J., URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides sythesized by reactive mechanical alloying. **J. Alloys Comp.**, v. 321, p. 46-53, 2001.
- 45-HU, Y.Q., YAN, C., ZHANG, H.F., YE, L., HU, Z.Q. Preparation and hydrogenation characteristics of Mg - 30 wt.% $\text{Ti}_{37.5}\text{V}_{25}\text{Cr}_{37.5}$ composite. **J. Alloys Comp.** In press, 2004.

- 46-LENG, H.Y., CHEN, D.M., LU, M.Q., ZHANG, H.F., CHENG, H.M., YANG, C.K. Effect of milling atmosphere on the hydriding properties of a Mg - amorphous $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.57}Mn_{0.28}V_{0.1}Co_{0.05})_{2.1}$ composite. **J. Alloys Comp.**, v. 361, p. 276-281, 2003.
- 47-WANG, P., ZHANG, H.F., DING, B.Z., HU, Z.Q. Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed. **J. Alloys Comp.**, v. 313, p. 209-213, 2000.
- 48-ORIMO, S., FUJII, H. Hydriding properties of the Mg_2Ni -H system synthesized by reactive mechanical grinding. **J. Alloys Comp.**, v. 232, L16-L19, 1996.
- 49-KITANO, Y., FUJIKAWA, Y., SHIMIZU, N., ORIMO, S., FUJII, H., KAMINO, T., YAGUCHI, T. Electron microscopy of Mg_2Ni -H alloy synthesized by reactive mechanical grinding. **Intermetallics**, v.5, p. 97-101, 1997.
- 50-TESSIER, P., ENOKI, H., BOUOUDINA, M., AKIBA, E. Ball-milling of Mg_2Ni under hydrogen. **J. Alloys Comp.**, v. 268, p. 285-289, 1998.
- 51-HONG, T.-W., KIM, S.-K., KIM, Y.-J. Dehydrogenation properties of nano- / amorphous Mg_2NiH_x by hydrogen induced mechanical alloying. **J. Alloys Comp.**, v. 312, p. 60-67, 2000.
- 52-MASSALSKI, T.B. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams plus updates on CD-Rom**, Materials Park: ASM International, 1990.
- 53-PERCHERON-GUÉGAN, A., WELTER, J.-M. Preparation of intermetallics and hydrides. In: SCHLAPBACH, L. Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Topics in Applied Physics, v.63, Berlin: Springer-Verlag, p. 11-48, 1988.
- 54-FLANAGAN, T.B., OATES, W.A. Thermodynamics of intermetallic compound - hydrogen systems. In: SCHLAPBACH, L. Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Topics in Applied Physics, v.63, Berlin: Springer-Verlag, p. 49-85, 1988.
- 55-AKIBA, E. Hydrogen absorbing alloys. **Current Op. Solid State Mater. Sci.**, v.4, p. 267-272, 1999.
- 56-CUI, N., LUAN, B., ZHAO, H.J., LIU, H.K., DOU, S.X. Effects of yttrium additions on the electrode performance of magnesium - based hydrogen storage alloys. **J. Alloys Comp.**, v. 233, p. 236-240, 1996.

- 57-IWAKURA, C., INOUE, H., ZHANG, S.G., NOHARA, S. Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg₂Ni-Ni composite. **J. Alloys Comp.**, v. 270, p. 142-144, 1998.
- 58-IWAKURA, C., NOHARA, S, ZHANG, S.G., INOUE, H. Hydriding and dehydriding characteristics of an amorphous Mg₂Ni-Ni composite. **J. Alloys Comp.**, v. 285, p. 246-249, 1999.
- 59-NOHARA, S, FUJITA, N., ZHANG, S.G. , INOUE, H., IWAKURA, C. Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg₂Ni with Ni. **J. Alloys Comp.**, v. 265, p. 76-78, 1998.
- 60-SANDROCK, G., SUDA, S., SCHLAPBACH, L. Applications. In: Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Topics in Applied Physics, v.67, Berlin: Springer-Verlag, p. 49-85, 1992.
- 61-ZHANG, S.G., YORIMITSU, K., MORIKAWA, C. Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use in nickel - metal hydride batteries. **J. Alloys Comp.**, v. 270, p. 123-126, 1998.
- 62-HAN, S.-C., LEE, P.S., LEE, J.-Y., ZÜTTEL, A., SCHLAPBACH, L. Effect of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling. **J. Alloys Comp.**, v. 306, p. 219-226, 2000.
- 63-RUGGERI, S., ROUÉ, L., HUOT, J., SCHULTZ, R., AYMARD, L., TARASCON, J.-M. Properties of mechanically alloyed Mg-Ni-Ti ternary hydrogen storage alloys for Ni-MH batteries. **J. Power Sources**, v. 112, p. 547-556, 2002.
- 64-PASTUREL, M., BOBET, J.-L., CHEVALIER, B. Various ways including substitution and protection used to improve the cyclability of MgNi electrodes. **J. Alloys Comp.**, v. 356-357, p. 764-767, 2003.
- 65-IWAKURA, C., SHIN-YA, R., MIYANOHARA, K., NOHARA, S., INOUE, H. Effects of Ti-V substitution on electrode and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying. **Electroch, Acta**, v. 46, p. 2781-2786, 2001.

- 66-JANOT, R., ROUGIER, A., AYMARD, L., LENAIN, R., HERRERA-URBINA, R., NAZRI, G.A. TARASCO, J.-M. Enhancement of hydrogen storage in MgNi by Pd - coating. **J. Alloys Comp.**, v. 356-357, p. 438-441, 2003.
- 67-ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., STRÖM-OLSEN, J.O. Catalytic effect of Pd on the hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi. **J. Alloys Comp.**, v. 217, p. 295-300, 1995.
- 68-ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., STRÖM-OLSEN, J.O. Nanocrystalline metal hydrides. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 70-79, 1997.
- 69-RIVOIRARD, S., RANGO, P., FRUCHART, D., CHARBONNIER, J., VEMPAIRE, D. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline MgH₂ (X) composites. **J. Alloys Comp.**, v. 356-357, p. 622-625, 2003.
- 70-OLERICH, W., KLASSEN, T., BORMANN, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. **J. Alloys Comp.**, v. 315, p. 237-242, 2001.
- 71-BARKHORDARIAN, G., KLASSEN, T., BORMANN, R., Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₃ as catalyst. **Scripta Mater.**, v. 49, p. 213-217, 2003.
- 72-DEHOUCHE, Z., KLASSEN, T., OLERICH, J., GOYETTE, J., BOSE, T.K., SCHULZ, R. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH₂-Cr₂O₃ composite for hydrogen storage. **J. Alloys Comp.**, v. 347, p. 319-323, 2002.
- 73-YAVARI, A.R., DE CASTRO, J.F., ISHIKAWA, T.T., BOTTA FILHO, W.J. Processo de preparação e compósitos à base de hidretos metálicos nanocristalinos, compósitos assim preparados e uso dos mesmos. Pedido de privilégio de inovação junto ao INPI nº 006399 em 2004.
- 74-YAVARI, A.R., DE CASTRO, J.F.R., HEUNEM, C., VAUGAN, G. Structural evolution and metastable phase detection in MgH₂-5%NbH nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation. **J. Alloys Comp.**, v. 353, p. 246-251, p. 2003.
- 75-HUOT, J., PELLETIER, J.F., LIANG, G., SUTTON, M., SCHULZ, R. Structure of nanocomposite metal hydrides. **J. Alloys Comp.**, v. 330-332, p. 727-731, 2002.

- 76-HUOT, J., PELLETIER, J.F., LAURIO, L.B., SUTTON, M., SCHULZ, R. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites. **J. Alloys Comp.**, v. 348, p. 319-324, 2003.
- 77-SHANG, S.X., BOUOUDINA, M., GUO, Z.X. Structural stability of mechanically alloyed (Mg + 10Nb) and (MgH₂ + 10Nb) powder mixtures. **J. Alloys Comp.**, v. 349, p. 217-223, 2003.
- 78-MAELAND, A., LIBOWITZ, G.G., LYNCH, J.F., RAK, G. Hydride formation rates of BCC group V metals. **J. Less-Common Metals**, v. 104, p. 133-139, 1984.
- 79-LIBOWITZ, G.G., MAELAND, A., LYNCH, J.F. Hydride formations rate of Ti-based BCC solid solution alloys. **J. Less-Common Metals**, v. 104, p. 361-364, 1984.
- 80-LIBOWITZ, G.G., MAELAND, A. Hydride formation by BCC solid solution. **Mater. Sci. Forum**, v 30, p. 177-195, 1998.
- 81-LYNCH, F.J., MAELAND, A.J., LIBOWITZ, G.G. Lattice parameter variation and thermodynamics of dihydride formation in V-TiFe/H₂ system. **Z. Phys. Chem.N. F.**, v.145, s.51-59, 1985.
- 82-IBA, H., AKIBA, E. Hydrogen absorption properties and modulated structure in Ti-V-Mn alloys. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 21-24, 1997.
- 83-TSUKAHARA, M., TAKAHASHI, K., MISHIMA, T., ISOMURA, A., SAKAI, T. Heat treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen storage and electrode properties. **J. Alloys Comp.**, v. 243, p. 133-138, 1996.
- 84-KABUTOMORI, T.; TAKEDA, H.; WAKISAKA, Y.; OHNISH, K. Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A= V, Mo or other transitions metal) BCC solid solution alloy. **J. Alloys Comp.**, v. 231, p. 528-532, 1995.
- 85-GHOSH, G. Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr-Ti-V system. **J. Phase Equil.**, v. 23, p. 310-328, 2002.
- 86-JOHNSON, J.R., REILLY, J.J., REIDINGER, F., CORLISS, L.M., HASTING, J.M. **J. Less-Common Met.**, v.88, p. 107, 1982. In: DOS SANTOS, D.S., BOUOUDINA, M., FRUCHART, D. Structural and hydrogenation properties

- of an 80 wt.% TiCr_{1.1}V_{0.9} - 20 wt.% LaNi₅ composite material. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1237-1241, 2003.
- 87-DOS SANTOS, D.S., BOUOUDINA, M., FRUCHART, D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr_{2-x}V_x compounds with $0 \leq x \leq 1,2$. **J. Alloys Comp.**, v.340, p. 101-107.
- 88-CHO, S.-W., HAN, C.-S., PARK, C.-N., AKIBA, E. The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys. **J. Alloys Comp.**, v. 288, p. 294-298, 1999.
- 89-SEO, C.-H., KIM, J.-H., LEE, P.S., LEE, J.-Y. Hydrogen storage properties of vanadium - based b.c.c solid solution metal hydrides. **J. Alloys Comp.**, v. 348, p. 252-257, 2003.
- 90-CHO, S.-W., ENOKI, H., AKIBA, E. Effect of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti_{0,16}Zr_{0,05}Cr_{0,22}V_{0,57} alloy. **J. Alloys Comp.**, v. 307, p. 304-310, 2000.
- 91-OKADA, M., KURIWA, T., TAMURA, T., TAKAMURA, H., KAMEGAWA, A. Ti-V-Cr bcc alloys with high protium content. **J. Alloys Comp.**, v. 330-332, p. 511-516, 2002.
- 92-TAKEICHI, N., TAKESHITA, H.T., TANAKA, H., KIYOBAYASHI, T., KURIYAMA, N. Phase transformation in Ti-Cr alloys by mechanical grinding. **Mater. Letters**, v. 57, p. 1395-1399, 2003.
- 93-DOS SANTOS, D.S., BOUOUDINA, M., FRUCHART, D. Structural and hydrogenation properties of an 80 wt.% TiCr_{1.1}V_{0.9} - 20 wt.% LaNi₅ composite material. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1237-1241, 2003.
- 94-TESSIER, P., AKIBA, E. Catalysed reactive milling. **J. Alloys Comp.**, v. 293-295, p. 400-402, 1999.
- 95-BARANOWSKI, B. Metal - hydrogen systems at high pressures. ALEFELD, G., VÖLKL, J. Hydrogen in Metals - II. Topics in Applied Physics, v.29, Berlin: Springer-Verlag, p. 157-200, 1978.
- 96-SCHLAPBACH, L. Surface Properties and Activation. In: SCHLAPBACH, L. Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Topics in Applied Physics, v.67, Berlin: Springer-Verlag, p. 15-96, 1992.