

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

**Laminação em atmosfera inerte de ligas à base de magnésio para
armazenagem de hidrogênio**

Milton Luis do Lago

São Carlos

2014

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

**Laminação em atmosfera inerte de ligas à base de magnésio para
armazenagem de hidrogênio**

Milton Luis do Lago

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do
título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Tomaz Toshimi Ishikawa

Co-orientador: Daniel Rodrigo Leiva

Agência financiadora: CAPES

São Carlos

2014

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

L177La Lago, Milton Luis do.
Laminação em atmosfera inerte de ligas à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio / Milton Luis do Lago. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
93 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Engenharia de materiais. 2. Ligas de magnésio. 3. Armazenagem de hidrogênio. 4. Deformação plástica severa. 5. Laminação a frio. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família, com carinho.

Aos meus pais “in memoriam”.

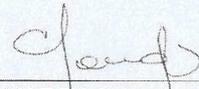
Curriculum Vitae

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2010).

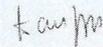
Graduado em Engenharia Mecânica pela UEMA (1996)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MILTON LUIS DO LAGO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 08 DE AGOSTO DE 2014.

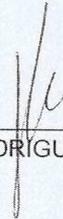
BANCA EXAMINADORA:



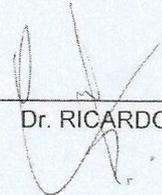
Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA
ORIENTADOR
UFSCar



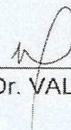
Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
UFSCar



Dr. JOSÉ ANGELO RODRIGUES GREGOLIN
UFSCar



Dr. RICARDO FLORIANO
UNICAMP



Dr. VALDEMAR SILVA LEAL
IFMA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me acompanhar em todos os momentos.

Ao PPG-CEM /UFSCar, IFMA, CNPQ, CAPES pelo apoio durante todo o doutorado.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa e Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva pela amizade e valiosa orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família pelo incentivo e dedicação, em especial para Dheyne Caroline pela motivação nos momentos difíceis;

À memória dos meus pais, que me ensinaram que o conhecimento é o maior tesouro que posso adquirir e receber.

A Alexandre Asseli e Ricardo Floriano, pela recepção no LHM e colaboração nos experimentos e discussões.

Aos amigos do LCE: Alberto, Ana, Diego, lasmin, Vitor, pela convivência, amizade e colaboração durante a caracterização das amostras.

Aos técnicos do DEMa, alunos de IC e profissionais externos, pela amizade e contribuição para a realização da fase experimental deste trabalho, em especial: Alemão, Bárbara, Berger, Candinho, Ednei Lima, Fernando, Geraldo, José Luis, Marcão, Rover e Samuel Tonucci.

RESUMO

Diversas rotas de processamento vêm sendo investigadas nos últimos anos, com intuito de superar as barreiras existentes para o armazenamento e disponibilidade do hidrogênio como fonte de energia limpa, segura, rentável e de fácil manipulação. A reação no estado sólido de magnésio e gás hidrogênio forma o composto hidreto de magnésio que proporciona manipulação segura, elevada densidade volumétrica e gravimétrica se comparados a outras formas tradicionais de armazenagem (líquida ou gasosa), tornando-o promissor para uso em escala industrial como portador de energia para aplicação móvel. Entretanto, as rotas de processamento convencionais produzem um material que demanda o uso de temperaturas elevadas durante a ciclagem, assim como, baixa velocidade na cinética de absorção e dessorção de gás hidrogênio, o que limita sua possibilidade de aplicação. Este trabalho tem como meta a busca da melhoria nas propriedades de ligas à base de magnésio através de laminação a frio sob atmosfera inerte. Para atingir esta meta foi desenvolvido um laminador dotado de controle de frequência de rotação dos cilindros com potência de 1.1 quilowatts, que funciona no interior de uma glovebox. O equipamento permite produzir amostras volumosas à base de magnésio para armazenagem de gás hidrogênio, sob atmosfera controlada com intuito de evitar a incorporação de impurezas sólidas e/ou gasosas normalmente encontradas em outras rotas de processamento. A caracterização estrutural das amostras processadas foi executada através das técnicas de análise de DRX, MEV e MET. As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram avaliadas por DSC e medidas PCT.

ROLLING IN INERT ATMOSPHERE OF MAGNESIUM BASED ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

In recent decades, the use of energy presented strong growth due to the need of supplying the daily energy consumption of approximately seven billion people. To solve this problem, it has been investigated the nature, alternative energy sources which respect the environmental issues, to provide social and technological development without negative impacts on the environment. Several processing routes have been investigated in recent years in order to overcome the obstacles of storage and availability of hydrogen as a clean, safe, cost effective and of easy manipulation energy source. The solid state reaction of magnesium and hydrogen gas produces the magnesium hydride compound which provides safe manipulation, high volumetric and gravimetric densities when compared to other traditional forms of storage (liquid or gas), coming out to be promising for being used on an industrial scale as energy carrier for mobile application. However, conventional processing routes produce a material which requires the use of high temperatures during cycling, as well as low speed of the kinetics of absorption and desorption of hydrogen gas, which limits its possibility of application. This work aims to improve the properties of magnesium alloys by cold rolling under inert atmosphere. To achieve this goal, it was developed a laminator equipped with speed control of cylinders that has capacity of 1.1 kilowatts, which works inside a glovebox. The equipment allows producing, by severe plastic deformation, voluminous magnesium-bases samples to storage hydrogen gas, under controlled atmosphere in order to avoid the incorporation of gaseous and/or solid impurities usually found on other

routes of processing. Structural characterization of the processed samples was performed by techniques of analysis of XRD, SEM and TEM. The hydrogen storage properties were evaluated by DSC and measurements of PCT.

PUBLICAÇÕES

1 CONGRESSOS NACIONAIS

LAGO, M.L.; LEIVA, D.R.; FLORIANO, R.; BOTTA, W.J.; ISHIKAWA, T.T. Laminação a frio de misturas Mg-TiFe sob atmosfera inerte. In: *21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat)*, Cuiabá, MT, Brasil, p.93, 2014.

LAGO, M.L.; LEIVA, D.R.; ISHIKAWA, T.T; BOTTA, W.J. Caracterização estrutural de hidreto de magnésio nanocristalino. In: *20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat)*, Joinville, SC, Brasil, p.117, 2012.

LAGO, M.L.; LEIVA, D.R.; ISHIKAWA, T.T; FILHO, W.J.B. Laminação a frio sob atmosfera inerte de ligas à base de Mg. In: *VII CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA (CONEM)*, São Luis, MA, Brasil, p.68, 2012.

2 CONGRESSOS INTERNACIONAIS

CARVALHO, J.A. ; ISHIKAWA, T. T. ; FLORIANO, R. ; LAGO, M. L. ; LEIVA, D. R. ; FILHO, W. J. B. Obtaining plates of magnesium hydride for hydrogen storage. In: *68º CONGRESSO ANUAL DA ABM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA*

DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, Belo Horizonte, MG, p.110, 2013.

LAGO, M.L.; FLORIANO, R.; LEIVA, D.R.; BOTTA, W.J.; ISHIKAWA, T.T. Vertical Rolling of MgH₂ Powders under Inert Atmosphere: a Processing Study. In: 5th LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANOMAT), São Carlos, SP, Brasil, p.101, 2012.

FLORIANO, R; LEIVA, D. R. ; LAGO, M. L. ; ISHIKAWA, T.T. ; BOTTA FILHO, W. J. ; DELEDDA, S. ; HAUBACK, B. C. MgH₂-based Nanocomposites Produced by Cold Rolling. In: 14th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS (RQ14), Salvador, BA, p.9, 2011.

SUMARIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 JUSTIFICATIVA DA TESE	7
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
4.1 Considerações iniciais	9
4.2 Energia do Hidrogênio	10
4.3 Armazenamento de hidrogênio	12
4.4 Hidretos	13
4.5 Rotas de processamento de ligas à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio	15
4.6 Técnicas de processamento por deformação plástica severa	17
4.6.1 Laminação a Frio	19
4.6.2 Forjamento a Frio	22
4.6.3 Extrusão em canal angular	22
4.6.4 Torção sob alta pressão	24
4.6.5 Moagem de Alta Energia	25
4.7 Aspectos sobre a reação de formação de hidretos metálicos	28
4.8 Influência de aditivos em ligas à base de Mg processadas por	31

HEBM	
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
5.1 Estudo das etapas de fabricação e montagem do ELV	35
5.2 Materiais e Métodos	40
5.3 Caracterização das amostras	43
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
6.1 Laminação ao ar de Mg Puro	45
6.2 Laminação do MgH ₂ comercial sob atmosfera inerte	46
6.3 Comparação dos resultados obtidos nas amostras de MgH ₂ laminadas ao ar com laminador Duo reversível e sob atmosfera inerte com uso do equipamento de laminação vertical	53
6.4 Laminação da liga Mg (60%p) – TiFe(40%p)	54
6.5 Absorção e dessorção de hidrogênio	72
7 CONCLUSÕES	77
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 6.1 - Resultados obtidos no processamento de amostras de Mg por laminação a frio ao ar	45	57	55
Tabela 6.2 - Parâmetros da laminação sob atmosfera inerte das amostras de MgH ₂ com número de passes fixos	47	59	56
Tabela 6.3 - Parâmetros de processamento por CR sob atmosfera inerte de oito amostras de MgH ₂ com uso de frequências extremas e passes variados	50	62	60
Tabela 6.4 - Parâmetros de processamento de amostras da liga Mg (60 %p) TiFe (40 %p) por moagem mecânica (BM) seguida de laminação a frio sob atmosfera inerte (CR) e somente laminação a frio sob atmosfera inerte	55	67	65
Tabela 6.5 - Valores em percentuais (% em peso) dos elementos químicos das amostras moídas e laminadas (A ₅₈ - A ₆₁)	59	71	69
Tabela 6.6 - Valores em percentuais (% em peso) dos elementos químicos das amostras laminadas sob atmosfera inerte (A ₆₂ - A ₆₅)	63	75	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Formas de geração de energia no planeta ao longo do tempo e tendências para o século XXI [4]	9	9
Figura 4.2 - Ciclo completo da produção a partir de fontes de energia primária até a utilização do hidrogênio como uma forma de energia renovável. Figura adaptada da referência [7]	12	12
Figura 4.3 - Esquema comparativo entre as diversas formas de armazenagem de hidrogênio. Figura adaptada da referência [17].	13	13
Figura 4.4 - Esquema comparativo da densidade de hidretos e densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio. Figura adaptada da referência [13]	14	14
Figura 4.5 - Representação esquemática da estrutura do material com moléculas de hidrogênio na superfície e dissociação dos átomos de hidrogênio entre os interstícios dos átomos metálicos. Figura adaptada da referência [13]	28	28
Figura 4.6 - Curva PCT (pressão, composição, temperatura) e gráfico de Van't Hoff [13]	30	30
Figura 5.1 - Fluxograma de construção do equipamento laminador ..	36	48
Figura 5.2 - À esquerda: Vista frontal da glovebox, e a direita, detalhe da maior câmara com a tampa aberta.....	37	49
Figura 5.3 - Vista frontal, lateral e superior do ELV mostrando as diversas partes do equipamento: 1 - Chapa porta mancal esquerdo; 2 - Chapa porta mancal direito; 3 - Trava móvel dos mancais; 4 - Luva; 5 - Mancal direito; 6 - Mancal esquerdo; 7 - Rolo fixo; 8 - Rolo	38	50

móvel; 9 - Fuso acionador; 10 - Base principal; 11 - Mancal “porta engrenagem”; 12 - Engrenagem Z=32; 13 - Mancal porta rolamento rolo fixo.....		
Figura 5.4 - Foto do laminador vertical no interior da glovebox.....	40	52
Figura 5.5 - Fluxograma do procedimento experimental	41	53
Figura 6.1 - Foto da amostra A ₆ , laminada ao ar.....	46	58
Figura 6.2 - Difratoograma das amostras de A ₂₆ a A ₃₁	48	60
Figura 6.3 - Fotos das amostras (A ₂₆ , A ₂₈ e A ₃₁) laminadas sob atmosfera inerte	48	60
Figura 6.4 - Imagens via MEV das amostras A ₂₆ , A ₂₈ e A ₃₁ laminadas sob atmosfera inerte.....	49	61
Figura 6.5 - Difratoograma das amostras (A ₅₀ -A ₅₇).....	51	63
Figura 6.6 - À esquerda, imagem em campo claro e à direita, imagem em campo escuro da amostra A ₅₂ (f = 4 Hz - P20)	52	64
Figura 6.7 - Curvas cinéticas normalizadas: (a) absorção e (b) dessorção	53	65
Figura 6.8 - DRX da amostras de MgH ₂ , após 4 passes de laminação ao ar	54	66
Figura 6.9 - Difratoograma das amostras (A ₅₈ -A ₆₅)	56	68
Figura 6.10 - Curva DSC da amostra de hidreto de magnésio A ₆₂	57	69
Figura 6.11 - Imagens via MEV das amostras Mg-TiFe moídas e laminadas sob atmosfera inerte	58	70
Figura 6.12 - Mapeamento da amostra (A ₅₈) moída e laminada	60	72
Figura 6.13 - Imagens MEV das amostras Mg-TiFe laminadas sob	62	74

atmosfera inerte		
Figura 6.14 - EDX da amostra A_{62} – À esquerda no ponto A e a direita no ponto B	63	75
Figura 6.15 - Mapeamento da amostra (A_{65}) laminada sob atmosfera inerte	65	77
Figura 6.16 - À esquerda, imagem em campo claro; À direita imagem em campo escuro da amostra A_{58} e no centro EDX de área selecionada	66	78
Figura 6.17 - Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX de fase clara da amostra A_{58}	67	79
Figura 6.18 - À esquerda, imagem em campo claro e EDX da fase clara e a direita: imagem em campo escuro e EDX da fase escura da amostra A_{58}	68	80
Figura 6.19 - Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX da fase escura da amostra A_{59}	69	81
Figura 6.20 - Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX das fases escura (Área 1) e clara (Área 2) da amostra A_{59}	70	82
Figura 6.21 - À esquerda, imagem em campo claro e a direita: imagem em campo escuro da amostra A_{58}	71	83
Figura 6.22 - Curvas PCT de dessorção de hidrogênio de amostras M_g -TiFe processadas sob atmosfera inerte	72	84
Figura 6.23 - Curvas PCT de absorção de hidrogênio de amostras M_g -TiFe processadas sob atmosfera inerte	75	87

Figura 6.24 - Difratoograma da amostra A ₆₂ após 1 ^a absorção	76	88
---	----	----

1 INTRODUÇÃO

A consciência sobre preservação ambiental conduz à necessidade da geração, armazenamento, transporte e distribuição de energia alternativa, suprimindo a demanda, porém minimizando a geração de poluição. A melhoria do padrão de vida das pessoas requer o aperfeiçoamento da qualidade da energia fornecida, assim como dos serviços que podem ser oferecidos a partir do uso dessa energia. Neste sentido as fontes de energia renováveis apresentam-se como solução para atender a expressiva carência de energia e também ao rápido crescimento do consumo mundial de bens e serviços [1, 2].

Nas últimas décadas o hidrogênio tem atraído interesse mundial como um vetor de energia renovável e mais limpa, devido principalmente à sua elevada densidade gravimétrica de energia e ao fato de sua utilização liberar apenas água como subproduto. Os principais desafios envolvidos na viabilização da chamada 'economia do hidrogênio' referem-se ao desenvolvimento de tecnologias para a sua produção e armazenagem [1-3].

Uma alternativa promissora consiste na armazenagem de hidrogênio no estado sólido usando hidretos metálicos, que podem liberar a partir da elevação de sua temperatura ou diminuindo a pressão externa, superando assim as limitações do hidrogênio gasoso (uso de altas pressões) ou líquido (uso de temperaturas criogênicas).

Assim, nos últimos anos, diversos grupos buscam o desenvolvimento de novas tecnologias para a obtenção de materiais com capacidade relevante de armazenagem de hidrogênio, elevada ciclabilidade e cinética rápida de reação com hidrogênio, operando sob condições moderadas de temperatura e pressão [1, 2].

Hidretos metálicos à base de magnésio tem sido foco de diversas investigações, pois o magnésio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, é relativamente barato, e seu hidreto apresenta elevada capacidade gravimétrica de armazenagem, alcançando 7,6 % [1-2, 4].

Através do processo de moagem de alta energia (HEBM), resultados interessantes têm sido obtidos, seja na redução de tamanho médio de cristalito destas ligas (até a escala de poucos nanômetros), assim como na obtenção de cinética rápida de absorção e dessorção de hidrogênio em torno de 300°C. Entretanto, o alto consumo de energia devido ao tempo elevado de processamento é um fator limitante para a utilização industrial da HEBM [5]. Ademais, a reatividade do pó de magnésio ao ar requer cuidados especiais durante a manipulação e seu processamento deve ser realizado sob atmosfera de argônio [6]. Além do processamento por HEBM, técnicas de deformação plástica severa (SPD) vêm sendo aplicadas no processamento de ligas à base de Mg. Neste contexto destacam-se as rotas por: laminação a frio (CR), forjamento a frio (CF), extrusão em canal angular (ECAP) e torção sob alta pressão (HPT) [7,8].

A laminação a frio tem atraído considerável atenção na produção de materiais de microestrutura refinada por causa de suas excelentes vantagens potenciais relacionadas ao custo/benefício. Um aspecto notável do processo de laminação a frio consiste na extrema redução no tamanho de partículas do hidreto de magnésio, com reduzido tempo de processamento e consumo de energia [9].

Estas qualidades resultam em materiais com propriedades de armazenagem de hidrogênio similares às obtidas por moagem, sem diminuição expressiva da cinética de absorção e dessorção do hidrogênio pela matriz metálica. A efetividade de custos está associada com a simplicidade desta tecnologia [9, 10].

Este trabalho descreve a concepção e fabricação de um laminador que permite a laminação na direção vertical, podendo o material ser processado ao ar ou sob atmosfera inerte, cujo objetivo principal é a obtenção de amostras nanocristalinas à base de magnésio com as vantagens descritas: grande economia de tempo e energia quando comparadas às processadas por moagem ou as processadas por laminação a frio ao ar, porém evitando a contaminação por oxigênio inerente a estes procedimentos convencionais.

Amostras de magnésio e hidreto de magnésio em pó processadas por laminação a frio ao ar foram preparadas usando o equipamento de laminação vertical, variando-se a frequência de rotação dos cilindros, assim como o número de passes.

Além disso, amostras de hidreto de magnésio e misturas Mg-TiFe foram processadas por laminação a frio sob atmosfera inerte (argônio). Em alguns casos, combinou-se uma etapa de moagem de alta energia realizada em tempos curtos com o processamento por laminação.

Os materiais processados foram submetidos a ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio utilizando um aparelho volumétrico do tipo Sievert. O comportamento dos materiais durante o aquecimento foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) acoplada a análise termogravimétrica e espectrometria de massas. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2 OBJETIVOS

No presente trabalho foi idealizado e construído um laminador para funcionar no interior de uma *glovebox* sob atmosfera inerte, de forma a produzir amostras por deformação plástica severa sem a influência do oxigênio e umidade durante o processamento. Trata-se de uma rota original, visando melhorias na cinética de absorção/dessorção e na capacidade de armazenamento de hidrogênio de amostras reativas ao ar, como é o caso de sistemas à base de magnésio e do intermetálico TiFe.

Buscou-se avaliar a efetividade desta rota de processamento em amostras de hidreto de magnésio e misturas Mg-TiFe, no que se refere ao refino microestrutural e melhorias das propriedades de armazenagem de hidrogênio, em comparação a resultados anteriores da literatura obtidos para materiais processados por técnicas baseadas em SPD ou HEBM.

3 JUSTIFICATIVA DA TESE

A originalidade do trabalho reside na avaliação de uma nova rota de processamento para materiais armazenadores de hidrogênio, combinando os benefícios da realização de deformação plástica severa - refino microestrutural e introdução de defeitos com a ação de atmosfera protetora - formação de superfícies livres de óxidos/hidróxidos. Através do desenvolvimento do laminador vertical com as características técnicas adequadas foi possível processar amostras ainda que na forma de pós e analisar os efeitos dos parâmetros de processamento na microestrutura e propriedades de armazenagem de hidrogênio.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Considerações iniciais

A Figura 4.1 sintetiza a forma da geração de energia que ocorreu a partir de 1850 até a década de noventa e a tendência para os próximos 150 anos [3].

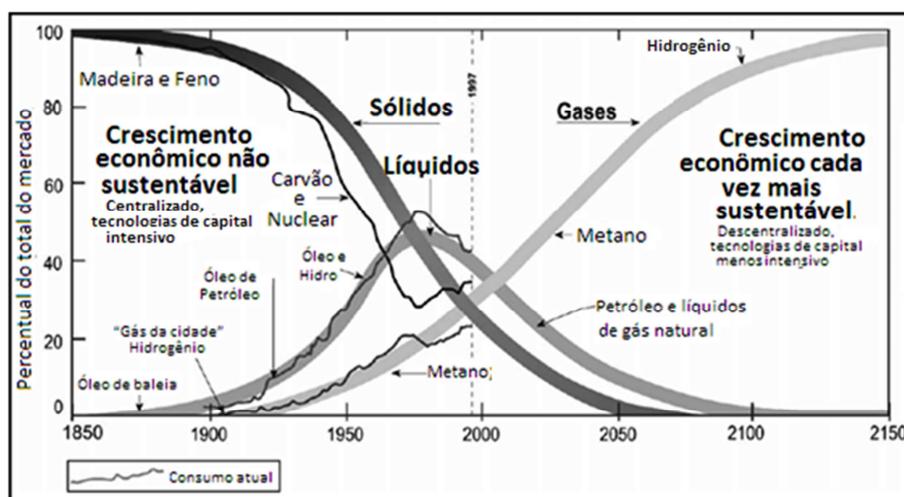


Figura 4.1 Formas de geração de energia no planeta ao longo do tempo e tendências para o século XXI, adaptado da referência [4].

O mundo hoje consome elevadas quantidades de petróleo e gás natural por dia. O intenso uso de hidrocarbonetos fósseis para geração de energia tem causado um aumento de contaminantes como o dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, provocando um aumento significativo do aquecimento global. A emissão global de CO_2 associada ao uso de combustíveis fósseis aumentou de 20,7 bilhões de toneladas em 1990 para 32,5 em 2006, crescendo mais rapidamente que o esperado devido a ineficiência no uso dos combustíveis fósseis e o enfraquecimento dos sumidouros naturais de carbono. É provável que os países dependentes de sistemas energéticos baseados nos modelos nuclear e fóssil, ficarão limitados em sua competitividade global da indústria e, ao mesmo tempo, agravarão os problemas ambientais e de saúde de sua população [3,4].

Estas mudanças devido à atividade humana, aliadas ao fato das reservas de combustíveis fósseis no planeta estarem concentradas em poucas regiões do mundo, têm motivado pesquisas para proteção ambiental e desenvolvimento de formas mais ecologicamente corretas de geração e utilização de energia. Existe um grande número de fontes de energia alternativa disponíveis tais como: solar, eólica, baseado nas marés, geotérmica, hidrogênio e outras, mas é necessário uma combinação de variáveis para definir um vetor energético versátil, eficaz e seguro em termos de armazenamento, transporte e utilização em escala industrial, sendo ainda ambientalmente amigável [1-3].

A energia do hidrogênio consiste em uma energia com maior poder calorífico por unidade de massa, potencialmente limpa e abundante para a humanidade, oferecendo pouco impacto nas alterações climáticas quando proveniente de recursos renováveis, evitando o agravamento dos problemas ambientais, e desacelerando a oligopolização de matérias-primas convencionais de energia, uma vez que permite a geração distribuída. Dessa forma, o entendimento dos diversos aspectos associados à energia do hidrogênio tem se tornado objeto de intensa pesquisa científica e tecnológica no contexto mundial [3].

4.2 Energia do Hidrogênio

Considerado o elemento mais abundante do universo, estima-se que represente cerca de 90% do total de átomos existentes. O hidrogênio tem o potencial para ser o combustível menos poluente, mais eficiente, prático, e com maiores facilidades de produção e distribuição [11]. Quando o hidrogênio é queimado ou utilizado em uma célula a combustível, o principal produto resultante é água. Os únicos poluentes resultantes da combustão do hidrogênio no ar são óxidos de nitrogênio. Com aquecedores catalíticos (platina ou níquel),

que operam em temperatura menor do que os sistemas de combustão, as emissões de óxidos de nitrogênio são reduzidas para níveis insignificantes. Em princípio, qualquer fonte de energia pode ser armazenada na forma de hidrogênio [1, 2].

Já o hidrogênio, por sua vez, pode ser armazenado na forma de hidretos metálicos, gás comprimido ou hidrogênio líquido. As três formas têm sido utilizadas de forma segura na indústria. O ponto principal que deve ser ressaltado: todos os combustíveis químicos são potencialmente perigosos e devem ser tratados apropriadamente. Quando as precauções de segurança são adotadas, gás natural, gasolina e hidrogênio podem ser produzidos, armazenados e transmitidos [2, 12].

A energia química por massa do hidrogênio (142 MJ.kg^{-1}) é pelo menos três vezes maior que a de qualquer outro combustível químico (por exemplo, o valor equivalente para hidrocarboneto líquidos é 47 MJ.kg^{-1}) [13].

Hoje, muitos cientistas e engenheiros de diversas companhias, agências governamentais e não governamentais e mesmo instituições financeiras estão convencidas que as vantagens químicas e físicas do hidrogênio podem fazer dele um importante combustível sintético no futuro [13]. Muitas das pesquisas neste assunto têm enfoque na segurança da armazenagem do hidrogênio, assim como baixo peso, compactação e capacidade do sistema [13, 14]. Como qualquer outra cadeia de conversão de energia, a cadeia do hidrogênio é constituída por cinco etapas: produção a partir de fontes primárias, transporte, armazenamento, distribuição e utilização [6], conforme esquematizado na Figura 4.2.

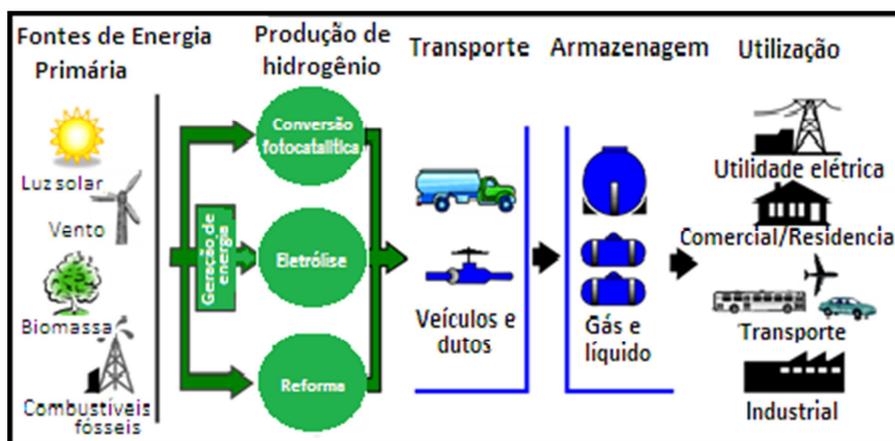


Figura 4.2 Ciclo completo da produção a partir de fontes de energia primária, até a utilização do hidrogênio como uma forma de energia renovável. Figura adaptada da referência [7].

4.3 Armazenamento de hidrogênio

A armazenagem no estado gasoso implica em baixa densidade volumétrica e considerável aumento na pressão de trabalho (até 800 bar), que significa elevação do fator de risco, além da necessidade de cilindros com paredes mais espessa (e conseqüentemente maior peso), enquanto que no estado líquido necessitam-se de materiais e procedimentos operacionais especiais, pelo fato do hidrogênio ter ponto de ebulição em torno de $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$, além de elevado consumo de energia (25 a 30% da energia total) para obtenção e manutenção do hidrogênio a este nível de temperatura extremamente baixo [3, 8].

O hidrogênio apresenta a propriedade de penetrar com facilidade nos espaços interatômicos de muitas substâncias sólidas, inclusive em diversos metais ou ligas metálicas. O maior ou menor grau de penetração, ou seja, de concentração de hidrogênio no interior da substância, elemento ou liga, depende do material em questão, da pressão do hidrogênio e da temperatura.

Os processos de penetração do hidrogênio na estrutura cristalina dos metais são basicamente dois: a dissolução do gás no metal, mantendo sua forma molecular; e a absorção do hidrogênio pelo metal, na forma atômica, processando-se na verdade uma reação química de formação de solução sólida, e eventualmente a formação de um novo composto, denominado hidreto metálico [12].

4.4 Hidretos

Denominam-se hidretos os compostos com fórmula geral RH_x , sendo R um elemento (Mg; O; Cl; etc) ou um complexo (Mg_2Ni ; $FeTiMn$; etc); H o átomo de hidrogênio e x o número de átomos de hidrogênio por fórmula (pode ser inteiro ou não).

Valores elevados de densidade volumétrica do hidrogênio é encontrado em hidretos metálicos, que apresentam elevada capacidade volumétrica e gravimétrica de armazenagem a temperatura e pressão ambiente, o que é mais seguro e eficiente do que a armazenagem no estado líquido ou gasoso [15, 16].

A Figura 4.3 apresenta um esquema comparativo entre as diversas formas de armazenagem de hidrogênio para aplicações estacionária e móvel.

Meio de armazenagem de H_2	Volume	Massa	Pressão	Temperatura	
	max. 33 kg $H_2.m^{-3}$	13 massa %	800 bar	298 k	Comósito cilíndrico
	71 kg $H_2.m^{-3}$	100 massa %	1 bar	21 k	Hidrogênio líquido
	max. 150 kg $H_2.m^{-3}$	2 massa %	1 bar	298 k	Hidretos metálicos

Figura 4.3 Esquema comparativo entre as diversas formas de armazenagem de hidrogênio. Figura adaptada da referência [17].

A Figura 4.4 apresenta diversos parâmetros das ligas promissoras para a armazenagem de hidrogênio, com destaque para capacidade de armazenagem (gravimétrica e volumétrica) dos alanatos, boro-hidretos, ligas à base de magnésio e materiais carbonáceos.

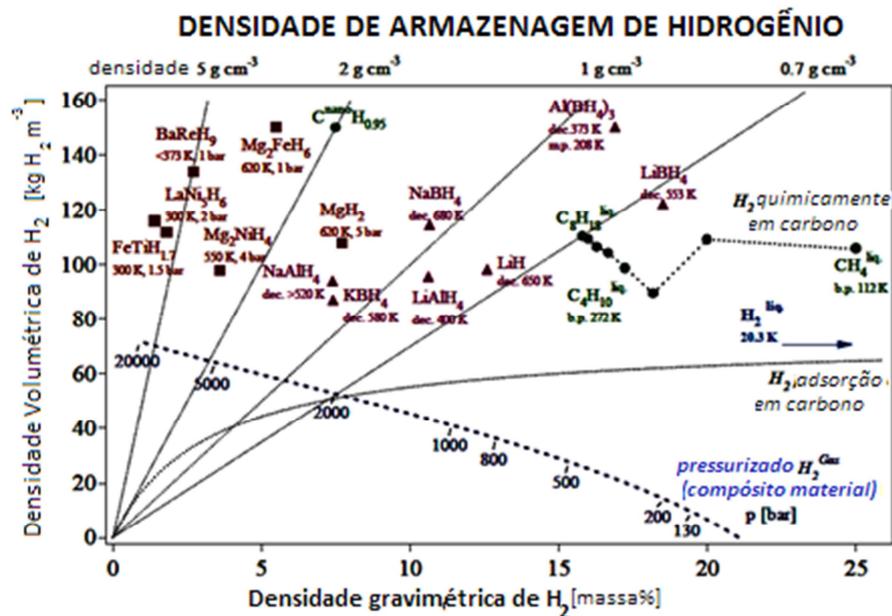


Figura 4.4 Esquema comparativo da densidade de hidretos e densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio. Figura adaptada da referência [13].

Hidretos complexos como o LiBH_4 apresentam densidade de aproximadamente $0,7 \text{ g/cm}^3$ (ou seja, são materiais extremamente leves) e capacidade gravimétrica de aproximadamente 18 %. Aspectos negativos deste tipo de hidreto correspondem à elevada temperatura de dessorção do hidrogênio, a complexidade das reações de formação e decomposição, além da baixa reversibilidade da reação que continua sendo investigada [13].

Considerações baseadas na densidade, capacidade de armazenagem e disponibilidade do material revelam que o hidreto de magnésio (MgH_2) é uma das melhores opções para aplicações de armazenagem de hidrogênio, pois o magnésio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre [1] e seu hidreto apresenta densidade gravimétrica de 7,6 % H, a mais alta densidade de

energia (9 MJ/kg de Mg) dentre os hidretos metálicos. Além disso, sua capacidade volumétrica é de, aproximadamente, duas vezes a do hidrogênio líquido.

As limitações dos hidretos à base de magnésio para aplicações práticas correspondem à alta reatividade do magnésio com o ar e à cinética lenta das reações de hidrogenação e desidrogenação do magnésio convencional (microcristalino) mesmo em condições severas de temperatura e pressão.

A exposição da superfície do magnésio ao ar acarreta a formação de óxidos, limitando ou impedindo o processo de absorção de hidrogênio através da matriz metálica, tornando-se necessário a quebra da camada de óxido existente, através de processos de ativação, que podem ser longos e complexos [1].

Visando superar essas limitações, diversos avanços de pesquisa foram alcançados, através das seguintes estratégias: *(i)* Modificando a microestrutura e composição por preparação de soluções sólidas ou ligas baseadas em Magnésio. *(ii)* dopagem por catalisadores, tais como: metais ou misturas de metais. *(iii)* produção de magnésio ou hidreto de magnésio nanoestruturado, a redução do tamanho de partículas / grãos não somente melhora a cinética, mas também diminui a estabilidade termodinâmica do hidreto de magnésio. *(iv)* Elaborando novos sistemas através da composição com outros materiais armazenadores de hidrogênio [18, 19].

4.5 Rotas de processamento de ligas à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio

Atualmente diversas técnicas de processamento de deformação plástica severa e moagem (ao ar, de alta energia e sob proteção com o uso de atmosfera inerte) têm sido avaliadas [20] com relação à síntese, evolução

estrutural e propriedades de armazenamento de hidrogênio de ligas à base de magnésio, acrescentando em alguns experimentos uma pequena quantidade de aditivos ditos 'catalisadores' [10].

Resultados promissores na melhoria da capacidade de armazenamento, cinética e reversibilidade de absorção e dessorção de hidrogênio têm sido alcançados [2, 21]. Ligas à base de magnésio, submetidas a processos de deformação plástica severa apresentaram maior rapidez de ativação durante a primeira hidrogenação quando comparadas com amostras de magnésio puro, portanto, usar ligas de magnésio ao invés de magnésio puro pode diminuir o custo da produção de hidreto de magnésio [22].

Investigações sobre os efeitos do tempo de moagem sobre as propriedades de armazenagem de hidrogênio em ligas à base de magnésio dopadas com pós de TiFe em diferentes proporções foram realizadas [23]. Foi observado que com o aumento do tempo de moagem houve uma redução acentuada no tamanho de cristalito com um aumento do nível de microdeformações [23]. P. Jain, et al, investigaram um novo método para diminuir o tempo de ativação do magnésio comercial para obtenção rápida da capacidade total de armazenamento de hidrogênio durante a primeira hidrogenação. A adição de 5% wt% MgH_2 em placas de Mg, resultaram em melhoria significativa na capacidade e tempo de ativação com absorção de 6,2% wt% de H_2 em 13h a 623 K sob pressão de 2000 kPa [24].

Neste estudo, os efeitos da atmosfera e tempo de moagem sobre a estrutura, propriedades e reatividade do H_2 do sistema Mg-Ni ligados mecanicamente foram investigados. Magnésio granulado e níquel em pó foram inseridos em uma câmara de moagem no interior de uma *glovebox*. A taxa em peso de bolas para o pó foi 18:1. A moagem foi executada sob duas atmosferas distintas (argônio a pressão de 0.1 MPa e hidrogênio a pressão de 0.5 MPa). Padrões de difração das amostras moídas sob atmosfera inerte (argônio) apresentaram a amorfização do magnésio e o intermetálico Mg_2Ni após 108 h e 159 h de moagem respectivamente. Enquanto que a moagem de alta energia apresentou a fase β - MgH_2 durante as primeiras horas de moagem. Quanto à capacidade de absorção de hidrogênio, o processo sob atmosfera

inerte apresentou capacidade de absorção de hidrogênio mais alta que as amostras moídas sob atmosfera de alta energia [25].

Os efeitos de aditivos sobre as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio de três séries de compósitos (85% Mg-15% Mg₂Ni_{1-x} Me_x, 75% Mg-15% Mg₂Ni-10%V e 90% Mg₂Ni-10%C) obtidos por HEBM em diferentes atmosferas (H₂ ou Ar) foram investigadas [26]. A curva cinética de absorção de hidrogênio mostra claramente melhorias devido à presença do aditivo Mg₂Ni. Após 30 minutos de carregamento, a capacidade de absorção de hidrogênio ficou em torno de 5,7 %p para o compósito e 1,7 %p para o magnésio puro. Os resultados mostram um efeito positivo dos aditivos aplicados sobre a cinética de hidretação dos compósitos baseados em Mg e MgNi obtidos por moagem sobre argônio ou hidrogênio [26].

4.6 Técnicas de processamento por deformação plástica severa

A importância de uma técnica de processamento para produzir materiais em escala nanométrica pode ser avaliada pelos seguintes critérios: capacidade de produção de materiais nanoestruturados, proporcionando estudos fundamentais em materiais inovadores, e também a possibilidade de ampliação para aplicações industriais com relação custo-benefício apropriadas, com controle do nível de contaminantes e porosidade, assim como possibilidade de produção contínua de materiais nanoestruturados em instalações industriais [27].

Técnicas de SPD têm sido estudadas como rotas de processamento alternativas de baixo custo para ligas de magnésio visando armazenagem de hidrogênio, apontando para o desenvolvimento de materiais mais resistentes ao ar, com menor área superficial específica, mas ainda com cinética de absorção de hidrogênio atrativa [7, 15].

As rotas de processamento por deformação plástica severa mais investigadas para o refinamento de grãos em ligas à base de magnésio visando melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio são: Laminação a frio, Forjamento a frio, Extrusão em canal angular, Torção em alta pressão [15, 28].

Estas quatro técnicas de deformação plástica severa podem ser aplicadas de forma isolada ou em conjunto, de modo a abordar um ou ambos os critérios de produção de materiais em escala nanométrica citados anteriormente. A laminação a frio (Cold Rolling) é uma técnica que pode ser facilmente escalável para nível industrial e seu efeito como um processo de ativação em ligas de Mg para armazenamento de hidrogênio foi investigado [22]. O forjamento a frio (Cold Forging) produz materiais compactos extremamente deformados, com inclusão de defeitos internamente e sobre a superfície do material, caracterizando o elevado potencial desta técnica para aplicações inovadoras, tal como a armazenagem de hidrogênio. A extrusão em canal angular (Equal Channel Angular Pressing) realizada através da prensagem por canais com mesma área de secção transversal providos de uma curva em ângulo por repetidos passes está na iminência de comercialização para produzir materiais nanoestruturados aplicados à área médicas e similares e a torção sob alta pressão (High Pressure Torsion) pode produzir amostras relativamente pequenas para estudos científicos e pode consolidar pós sem aplicação de aquecimento [27].

A laminação, é uma técnica barata e simples, a qual pode ser usada em princípio para produzir grandes quantidades de material e introduzir além do refinamento a textura cristalográfica adequada para ativação mais rápida.

Um método alternativo para obtenção de modificação na microestrutura e morfologia de materiais à base de magnésio é a técnica de processamento por deformação plástica severa denominada laminação a frio, que pode ser realizada ao ar ou sob atmosfera inerte de forma isolada ou combinada com outras técnicas [18]. Botta, et al, investigaram as propriedades de sorção de H_2 em amostras espessas de Mg produzidas Melt-spinning seguida de CR, associando os resultados com as características microestrutural. Amostras com

microestrutura refinada e forte componente de textura (0001) apresentaram melhor performance [27].

4.6.1 Laminação a Frio

O processo de laminação a frio, essencialmente consiste na passagem forçada de material sólido entre dois cilindros que giram a mesma velocidade periférica, mas em sentidos contrários, distanciados entre si a uma distância menor que o valor da espessura do material à ser deformado [29]. Resultados satisfatórios de refino microestrutural e propriedades de absorção/dessorção de H_2 foram obtidos para compósitos à base de magnésio submetidos a diversos passes de laminação [30]. Recentemente pós de hidreto de magnésio comerciais encapsulados em tubos de aço inoxidável foram submetidos à deformação plástica severa através de processamento por laminação a frio. O processo de laminação foi executado com aplicação de cinco passes por amostra em um laminador duo reversível FENN, obtendo em cada passe de laminação uma redução de 75% [28]. Amostras foram submetidas a processo de hidrogenação, após processamento por deformação plástica severa com intuito de investigar os efeitos da laminação a frio como um processo de ativação em amostras de Mg para aplicação de armazenagem de hidrogênio [22].

Dufour e Huot [14] realizaram uma investigação das propriedades de armazenamento de hidrogênio na liga Mg_6Pd sintetizada por laminação a frio e moagem de alta energia seguida de tratamento térmico. Lingotes de magnésio puro foram cortados em peças pequenas quadradas de 5 mm de espessura e 1 cm de lado, e então laminadas em um único passe para a espessura final de 1 mm. O metal Mg (86 % at) e Pd (14% at) foi empilhado na configuração mg-pd-mg-pd-mg sendo inserido entre duas placas protetoras de aço inoxidável e

laminadas 20 vezes ao ar, dobrando a amostra entre cada laminação. Após 20 passes, a amostra tornou-se um metal homogêneo de 0,40 mm de espessura. A amostra laminada foi armazenada ao ar previamente para ativação do hidrogênio e medidas de absorção. Os mesmos elementos com estequiometria idêntica das amostras laminadas a frio foram processados por HEBM em um moinho SPEX 8000. Para prevenir adesão do magnésio no cadinho, os pedaços de magnésio foram laminados a frio trinta vezes antes da moagem. O magnésio e o paládio foram cortados em pedaços pequenos e então colocados em um cadinho de 55 cm³, com três bolas de aço inoxidável para uma razão de massas de bolas para material de 30:1. Após 10h de moagem em atmosfera de argônio, um pó fino foi coletado e armazenado sob argônio. Cinética e propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio foram avaliadas, constatando que o processamento por laminação a frio é uma rota fácil e eficiente para sintetizar intermetálicos Mg-Pd, por apresentar notável resistência para exposição ao ar, transição suave entre os platô da curva PCT que reflete na cinética de hidrogenação, enquanto que as amostras moídas apresentaram diferentes passos de taxa-limite para os platôs e menor resistência ao ar quando comparados com as amostras laminadas [14].

Em um trabalho de nosso grupo, após processamento de misturas de MgH₂ e MgH₂-Fe por forjamento a frio e laminação a frio, foi alcançado um refinamento de grão muito significativo (até 10 nm), que é comparável aos valores obtidos tipicamente em materiais processados por moagem de alta energia. Melhorias nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio foram observadas para estes nanocompósitos à base de MgH₂ processados mecanicamente em comparação com hidreto de magnésio comercial. O material compactado obtido após laminação ou forjamento apresenta menor área superficial específica quando comparado com o pó moído e, portanto podem apresentar maior resistência ao ar. Estes resultados são promissores para as aplicações, por ser uma rota de processamento de baixo custo para produzir nanomateriais baseados em magnésio para armazenagem de hidrogênio [18].

Em outro trabalho, Dufour e Huot [31] laminaram a frio chapas de Mg/Pd expostas ao ar e obtiveram compostos com tempo de ativação muito menor quando comparado com os tempos obtidos para amostras de mesma composição moídas por moinho de bolas ou magnésio puro e boa resistência ao ar. O processo de ativação basicamente consiste na quebra de óxidos da superfície para dar a liga exposta acessibilidade para o hidrogênio. Isto é usualmente um processo lento que tem de ser executado para alta pressão e temperatura. Apesar do custo do paládio ser elevado para a maioria das aplicações comerciais, o objetivo principal da sua aplicação foi o estudo da flexibilidade da técnica de laminação a frio como um meio de produzir hidretos metálicos em larga quantidade. Comparado com as amostras moídas de mesma estequiometria os compostos laminados apresentaram rápida ativação, cinética de sorção e boa resistência ao ar, demonstrando que a técnica de CR é promissora para sintetizar materiais armazenadores de hidrogênio [31].

Takeichi et al [30] realizaram uma investigação sobre as propriedades de armazenamento de hidrogênio em compósitos laminados Mg/Cu e Mg/Pd processados por laminação repetitiva, deduzindo que os compósitos laminados Mg/Cu tem uma boa cinética quando comparado com a liga convencional Mg₂Cu e podem absorver e desorver, reversivelmente hidrogênio a 473 K [30].

Floriano, et al, investigaram uma nova rota de processamento em amostras de MgH₂ puro e misturas de MgH₂ contendo 2% mol de FeF₃. Amostras foram submetidas as técnicas combinadas de HEBM + CR ou somente CR. O efeito sobre as características microestruturais e propriedades de armazenagem de hidrogênio foram investigadas. Análise MEV e EDS de amostras (BM+CR) mostram resultados de distribuição de tamanho de fina partícula de aditivo e um melhor grau de mistura entre MgH₂ e FeF₃ quando copmparado com a mistura que foi somente laminada. DRx, seguido por análise Rietveld mostram que houve uma acentuada redução no tamanho de cristalito para a fase β -MgH₂ (7 a 13 nm), assim como a formação da fase γ -MgH₂ em todas as amostras e a presença de MgO para as amostras processadas por HEBM + CR. Análise por MEV e EDS indicam que um tempo

curto de moagem antes da CR resulta em uma fina distribuição de tamanho de partículas de aditivos, bem como, um nível mais íntimo de mistura MgH_2 e FeF_3 para a mistura HEBM + CR quando comparado com a mistura obtida somente por CR. Estas características foram associadas com passos de HEBM aplicados antes da CR e conduz para a menor temperatura de desorção de hidrogênio e melhorias nas propriedades de cinética de desorção para as amostras HEBM + CR em comparação com as amostras laminadas [32].

4.6.2 Forjamento a Frio

No processo de forjamento a frio,, pós de hidreto de magnésio são inseridos em uma matriz fechada de acentuada precisão dimensional e submetidos a deformação plástica sob alta pressão. Esta técnica de SPD é uma alternativa ao processamento por HEBM para obtenção de melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio por ser simples, barata, rápida, fácil manipulação e escalável para nível industrial [33].

Leiva, et al processaram por CR, CF e HEBM, misturas de MgH_2 e MgH_2 -Fe. Forjamento foi executado deixando cair por cinco vezes um martelo (30 kg) de uma altura de 1,50m sobre a amostra. Tamanhos de cristalitos observados após 5 passes de CF foram encontrados em somente 3 passes de CR e o nível de textura desenvolvidos após 5 passes de CF é basicamente o mesmo desenvolvido com apenas 1 passe de CR. Acentuado refinamento de grão obtido após poucos passes de CR e CF é comparável ao alcançado tipicamente após várias horas de HEBM (Por exemplo: após 20 horas em um moinho spex) [18].

4.6.3 Extrusão em canal angular

Esta técnica de deformação plástica severa é também conhecida por (*ECAP, Equal Channel Angular Extrusion*) utilizada para processar materiais metálicos, mediante passagem forçada por um canal provido de uma curva em ângulo. Pela prensagem da mesma amostra através de passes repetitivos, é possível obter um elevado nível de deformação e introduzir um significativo refinamento de grãos. A aplicação inicial desta técnica foi na produção de grãos ultra-finos em metais e ligas, e posteriormente, na obtenção de materiais nano-estruturados maciços. [27, 34-35].

Foi investigada a evolução da textura em amostras de prata processadas por extrusão em canal angular através de diferentes números de passes e posterior envelhecimento a temperatura ambiente. Durante o envelhecimento, amostras submetidas a elevado número (8 a 16) de passes, apresentaram fortes mudanças na textura, enquanto a intensidade da textura global e os componentes permaneceram essencialmente inalteradas na amostra processada com 4 passes [36].

Leiva et al, investigaram o efeito do processamento de uma liga comercial extrudada (AZ31). A sequência de processamento (ECAP, CR e HEBM) foi projetada para resultar em refinamento microestrutural progressivo, modificação da textura por CR e aumento da área superficial por HEBM. Tarugos com 60 mm de comprimento foram submetidos a processamento por ECAP a temperaturas variadas (150, 200, 250 e 300 graus centígrados) em uma matriz que possui um ângulo interno de 105° entre os dois canais e um ângulo externo de 70° . Tal geometria impõe uma deformação de 0.75 a cada passe. As amostras processadas a 200°C apresentaram mais importante refinamento microestrutural e foram selecionadas para processamento por CR e HEBM. A CR modificou a textura de extrusão para o tipo [0002]. A moagem foi executada por 1h em um equipamento spex sob pressão de 1 MPa de H_2 com uma taxa em peso de bola para pó de 80:1 resultou em um material com

microestruturada refinada mantendo a textura obtida por CR que é de interesse para absorção de hidrogênio [37].

4.6.4 Torção sob alta pressão

A aplicação da Torção sob alta pressão em metais, teve início na década de 30. Entretanto, somente nas duas últimas décadas, tem se tornado uma grande ferramenta de pesquisa devido a habilidade de alcançar pressões extremamente elevadas e a conseqüente produção de grãos extremamente refinados em sólidos maciços, dentro da faixa sub-micrométrica ou nanométrica.

O princípio de funcionamento consiste na inserção da amostra do material (geralmente na forma de discos) entre blocos maciços e aplicar sobre os mesmos, elevada carga de compressão e através da rotação do menor bloco maciço, acentuada deformação torsional [27, 38].

Este processo não é aplicado somente em materiais dúcteis, mas também em materiais frágeis, possibilitando a produção de estruturas de grãos ultrafinas, além de, possuir a vantagem do refinamento de tamanho de grão durante a consolidação de pós, que viabiliza a produção de nanomateriais maciços a partir do tamanho micrométrico dos pós metálicos. Após intensa deformação plástica severa, mediante processo de torção sob alta pressão, foi executada a hidrogenação do hidreto à base de magnésio ($MgNi_2$). Apesar da aceitação generalizada que o hidreto $MgNi_2$ não é um absorvedor de hidrogênio, análises quantitativas demonstraram que o processo de torção sob alta pressão introduziu a capacidade de armazenamento de 0,1 %p de hidrogênio no $MgNi_2$ [38, 39].

4.6.5 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia é uma técnica de deformação plástica severa utilizada para sintetizar materiais nanoestruturados. Esta técnica vem sendo empregada para produzir nanocompósitos de hidretos de magnésio, contendo diferentes tipos de aditivos catalisadores. Estes materiais podem apresentar cinética de absorção de hidrogênio a 300°C ou temperaturas mais baixa, levando só alguns minutos para alcançar completa reação de absorção ou dessorção. Estes melhoramentos ocorrem principalmente em função dos três efeitos seguintes:

(i) A estrutura nanocristalina da matriz que favorece a difusão do hidrogênio com rápida cinética; (ii) A denominada ação catalítica dos aditivos que são dispersos muito finamente no pó; (iii) a mais alta área superficial específica do material [18, 27].

Floriano, et al investigaram o efeito do processamento de MgH_2 por CR, BM e (CR + BM). Observou-se que o tempo curto de BM melhora as propriedades cinética do material processado por CR e a eficiência na redução de tamanho de partícula em amostras moídas é fortemente dependente do tamanho e forma das partículas que compoe o material inicial. A fase metaestável (γ - MgH_2) foi encontrado em todas as amostras processadas. Estes resultados mostram que a rota alternativa utilizada proporciona a obtenção de melhores propriedades cinéticas em amostra de MgH_2 laminados a frio [9],

Foi realizada a adição de óxidos (Fe_2O_3 , MnO , SiO_2 e Cr_2O_3), elementos metálicos (Ni, Fe e Mo) e (Ti) como elemento formador de hidreto de magnésio por moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio. As propriedades de armazenagem de hidrogênio e mudanças de fase na microestrutura após a ciclagem de hidrogenação/desidrogenação foram investigadas. A manipulação das amostras foi executada dentro de uma glovebox sob atmosfera inerte

(argônio) e o material (8 g) foi inserido em um recipiente (250 ml) de aço inoxidável hermeticamente fechado, juntamente com 105 bolas de aço inoxidável (360 g). Posteriormente, o recipiente foi preenchido com hidrogênio de alta pureza sob pressão de aproximadamente 10 bar e o processamento por moagem foi realizado com 250 rotações por minuto. Entre as amostras com Mg-10 oxido %p, a amostra Mg10-Cr₂O₃ preparada por conversão por spray apresentou a mais alta taxa de hidretação e a amostra Mg-10MnO obteve a mais alta taxa de desidretação. Entre as amostras Mg-Ni, Mg-Ni-5Fe₂O₃, e Mg-Ni-5Fe, a ultima tem a mais alta taxa de hidretação (0,494 %p H/min por 5 min a 593K sob pressão de 12 bar H₂) e a mais alta taxa de desidretação (0,330 %p H/min por 5 min a 593K, sob pressão de 1 bar H₂ [40].

O processo de moagem de bolas de alta energia pode melhorar significativamente a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio sem o custo adicional de catalisadores com perda mínima na capacidade de absorção de hidrogênio em hidretos de magnésio. Investigações estruturais mostraram que após 2 horas de moagem a fase ortorrômbica metaestável γ -MgH₂ é formada e nos padrões de difração de raio – X de amostra processada por 20h de moagem foi detectado a proporção de 74 %p de MgH₂, 18%p de γ -MgH₂ e 8 %p de MgO [41]. porém, é uma técnica que necessita de muito tempo e elevado consumo de energia. Além disso, a moagem de bolas de pó baseado em Mg é usualmente muito reativa ao ar e, portanto deve ser manipulado sob atmosfera de argônio [18].

Foi inserido através da técnica de moagem de alta energia flúor e metais de transição catalítica (Fe, Ni) em pós nanoestruturados de MgH₂. Os nanocompósitos MgH₂ + 5%mol FeF₃ ou MgH₂ + 5%mol NiF₂ foram introduzidos em frascos e selecionados nesta ordem para combinar os efeitos catalíticos de metais de transição com os possíveis benefícios de compostos fluorados. A relação em peso entre a carga de bolas de aço inoxidável utilizada e a quantidade total da mistura inicial em cada frasco excede 20:1 com tempo de moagem em cada caso de 48h. Todo o pó foi manipulado antes e depois da moagem no interior da *glovebox* sob proteção de atmosfera controlada de argônio. A caracterização estrutural foi executada por análise de difração de

raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG) foi executada com aquecimento constante de 10 K/min sob fluxo constante de hélio. Cinética de absorção de hidrogênio foi investigada a 573 K sob vácuo ou pressão de 10 bar de hidrogênio durante dessorção e absorção respectivamente. As medidas foram executadas utilizando um aparelho tipo Sievert [42]. A criação de defeitos, a formação de trincas e a diminuição do tamanho das partículas por moagem mecânica reativa aumentam a taxa de absorção e dessorção de hidrogênio. A ciclagem de hidrogenação e desidrogenação forma trincas e reduzem o tamanho das partículas da amostra, devido a expansão da amostra durante reação de hidrogenação e contração durante reação de desidrogenação [43].

Resultados estruturais e morfológicos mostraram completa perda de orientação preferencial depois de um ciclo de hidrogenação /desidrogenação, mostrando que a moagem com pó magnésio dúctil deforma apenas a superfície de placas de magnésio, enquanto pós de MgH_2 frágeis provoca fratura e fissuras, aumentando a área superficial e gerando sítios de nucleação heterogênea no interior do material espesso [24]. Moagem de bolas de alta energia é uma técnica de processamento normalmente empregada para produzir misturas ou compósitos baseados em magnésio para armazenagem de hidrogênio. Este método pode facilmente conduzir para redução do tamanho da partícula e cristalito para escala nanométrica. A aplicação da moagem (HEBM) em amostras previamente deformadas por HPT foi realizado com utilização do moinho planetário FRITSCH usando uma taxa de bolas para pó de 120:1 por 0,5h e 2h com o objetivo de aumentar a área superficial e reduzir o tamanho de cristalito. A moagem por 0,5 h não reduziu significativamente o tamanho de cristalito da fase β - MgH_2 que diminuiu de 18 para 17 nm, ao contrário dos valores observados na amostra moída por 2 h, que apresentou uma redução de 18 para 13 nm. Processamento por deformação plástica severa tem sido explorado como uma alternativa para moagem de bolas de alta energia a fim de obter materiais mais resistentes ao ar e reduzir o tempo de processamento [28].

Entre amostras de Mg-Ni, Mg-Ni-5Fe₂O₃ e Mg-Ni-5Fe, Mg-Ni-5Fe tem a mais alta taxa de hidrogenação e desidrogenação. A criação de defeitos e a diminuição do tamanho das partículas de magnésio através da moagem mecânica reativa e ciclagem de hidrogenação e desidrogenação e a formação da fase Mg₂Ni foram executadas. É bem conhecido que as reações de hidrogenação e desidrogenação do magnésio são controladas sob certas condições por um mecanismo de nucleação e crescimento e que as taxas de hidrogenação do magnésio são controladas por difusão do hidrogênio através da camada de hidreto de magnésio. A cinética de hidrogenação e desidrogenação do magnésio podem ser melhoradas, portanto, através de um tratamento tais como ligação mecânica que pode criar defeitos sobre a superfície e/ou no interior do magnésio e reduzir o tamanho das partículas [44].

4.7 Aspectos sobre a reação de formação de hidretos metálicos

A Figura 4.5 representa um esquema de formação de hidretos metálicos.

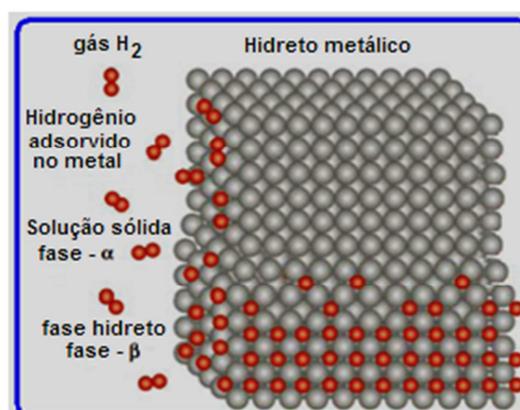


Figura 4.5 Representação esquemática da estrutura do material com moléculas de hidrogênio na superfície e dissociação dos átomos de hidrogênio entre os interstícios dos átomos metálicos. Figura adaptada da referência [13].

A reação de formação do hidreto é uma reação do tipo gás-sólido. Em geral, para materiais armazenadores de hidrogênio, a interação entre o hidrogênio e o metal pode ser dividida em duas etapas: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). O material sobre o qual ocorre a absorção chama-se adsorvente e a substância adsorvida é o adsorbato. O processo não é instantâneo, é geralmente governado pela velocidade de difusão da substância através da solução em direção à interface. Na quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons equivalente a formação de ligações químicas entre o adsorbato (hidrogênio) e a superfície do sólido, ou seja, o hidrogênio é incorporado no metal através de uma forte ligação química. As vantagens desta forma de armazenamento em ligas à base de Mg (hidretos metálicos) é que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura química do metal, conseqüentemente não existe a necessidade de pressões elevadas ou temperaturas extremamente baixas (criogenia) para a utilização do hidrogênio [45, 46].

A uma dada temperatura e pressão de hidrogênio, corresponde em equilíbrio uma concentração de hidrogênio em cada metal. Levantando-se esses pontos de equilíbrio, verifica-se que a pressão de hidrogênio depende da temperatura e da concentração de hidrogênio no metal. A Figura 4.6 apresenta a curva PCT (pressão – composição – temperatura) que descreve os aspectos termodinâmicos de formação do hidreto a partir do hidrogênio gasoso, e no lado direito da figura o gráfico de Van't Hoff que fornece a entalpia ΔH de formação do hidreto.

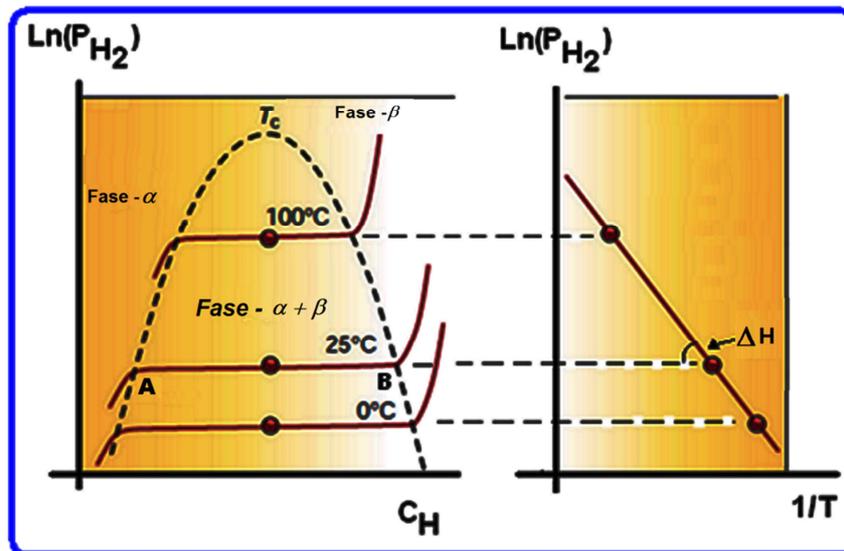


Figura 4.6 Curva PCT (pressão, composição, temperatura) e gráfico de Van't Hoff [13].

Para cada uma dessas isotermas, verifica-se que até atingir o ponto A o hidrogênio apresenta-se dissolvido no metal. Do ponto A ao ponto B a pressão de equilíbrio mantém-se constante. Assim ocorre de fato com alguns compostos, mas em geral esses platôs são distorcidos, chegando mesmo a existir configurações completamente fora desse padrão [12].

A cinética das reações de formação dos hidretos metálicos depende das condições de pressão e temperatura. A cinética de reação é mais lenta nos primeiros ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, sendo comum não ser perceptível a reação do metal na primeira exposição ao gás. Esse fato se deve à pouca área específica do metal e à presença da camada de óxido que normalmente recobrem os metais expostos ao ar atmosférico. O aumento da cinética de reação é realizado através de um processo denominado de ativação da liga metálica. O processo de ativação basicamente consiste em quebrar o óxido da superfície do material metálico, obtendo a liga exposta, acessível para o hidrogênio, ou seja, permite que os átomos oriundos da divisão molecular do gás interajam com a rede cristalina do metal. Isto é usualmente um processo lento que tem de ser executado para alta pressão e temperatura do gás seguido da evacuação do sistema e nova exposição ao hidrogênio. Este ciclo é repetido em um certo número de vezes, que depende da liga metálica utilizada,

utilizando-se de preferência hidrogênio ultra-puro, de forma a remover toda a camada de óxido e fragilizar o metal, aumentando sua área específica [12, 31].

4.8 Influências de aditivos em ligas à base de Mg processadas por HEBM

É bem conhecido que a adição de catalisadores é um dos fatores efetivos para melhorar a cinética de absorção de hidrogênio em hidretos metálicos [47]. Foi declarado na investigação dos efeitos dos metais transição (Ti, V, Mn, Fe, Ni) sobre o magnésio nanocristalino que hidreto de magnésio submetido a moagem com adição de 5 %p de metais de transição absorvem a temperatura ambiente com pressão de 1MPa e desorvem a temperatura de 235°C com pressão de $1,5 \times 10^{-2}$ MPa. Espectros de raios-X do material MgH_2 puro após moagem apresentou a fase γ - MgH_2 ; Na mistura $MgH_2 + 5\%Ti$ foi detectado uma fase muito estável TiH_2 e a $MgH_2 + V$ apresentou a $VH_{0,81}$. Nenhum hidreto ternário foi observado durante a moagem do MgH_2 com Ti, V e Mn. No sistema magnésio ferro, foi detectada a mistura γ - $MgH_2 + \beta$ - $MgH_2 + Mg_2FeH_6 + Fe$ e no sistema $MgH_2 + 5\%Ni$ foi formado o hidreto Mg_2NiH_4 . A dessorção foi efetivada a 573K. Não existe nenhuma mudança óbvia na ciclagem de absorção e dessorção com a ciclagem. A curva cinética para várias temperaturas foi medida para o terceiro ciclo. Os diferentes efeitos dos metais de transição sobre a absorção e dessorção do hidrogênio no sistema MgH_2 foram investigados [48, 49]. Pesquisadores investigaram a influência de óxidos metálicos (Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , etc) sobre as propriedades de absorção em sistemas nanocristalinos baseados em magnésio, obtendo com o Fe_3O_4 a dessorção de hidrogênio mais rápida [50].

Investigações foram executadas sobre o processamento por moagem de alta energia em compostos nanocristalinos baseados em magnésio para armazenagem de hidrogênio. Melhorias adicionais na cinética de absorção

combinada intrinsecamente com alta capacidade de armazenagem foi obtida usando catalisadores ou adições na liga. A inserção de pequenas quantidades de Níquel (PGMs - metais do grupo platina) e os efeitos do tempo de moagem inerte na modificação da superfície de compostos baseados em magnésio ou Mg_2Ni foram investigados [51]. Pesquisadores investigaram a utilização da técnica de SPD através de moagens de ligas à base de Mg, para investigar os efeitos de diferentes aditivos nanocristalinos (MgF_2 , Fe, $NbH_{0,89}$, FeF_3) com diferentes tempos de moagem, observando um efeito catalítico combinado devido a ação do MgF_2 e do Fe (ou $NbH_{0,89}$) promovendo na síntese a conversão total para o hidreto de magnésio (MgH_2) durante o processamento. As moagens foram realizadas utilizando uma razão de massa de bolas para material de 40:1 e uma pressão de hidrogênio de 3 MPa. Dois tipos de moinhos diferentes foram utilizados, ambos operando a 600 rpm para o movimento de translação: um moinho centrifugo FRITSCH P6, com tempo de moagem fixado em 48h e para duas composições selecionadas, um moinho planetário FRITSCH P7, com tempo de moagem variando de 1 a 96 h. O efeito combinado de sais inorgânicos e catalisadores na moagem reativa do magnésio produzem nanocompositos de alta capacidade de armazenagem de hidrogênio como, por exemplo, para a mistura $Mg + 2,5\%mol MgF_2 + 5\%mol Fe$ que atingiu 6,4 %p de hidrogênio absorvido durante a moagem. A caracterização dos nanocompósitos foi executada através de análise de raio-x (XRD) com uso da fórmula de Scherrer para cálculo dos tamanhos médios de cristalito da fase β - MgH_2 (oriunda da síntese do aditivo FeF_3) a partir de medidas de alargamento do pico principal desta fase e o teor médio de H_2 absorvido durante a moagem foi avaliado via análise química por extração a quente, utilizando um determinador comercial de hidrogênio LECO RH 402 [52].

Devido a sua alta capacidade de armazenamento, magnésio e ligas baseadas em magnésio são ativamente investigados como material armazenador de hidrogênio. Para melhorar a baixa cinética de absorção, adição de vários catalisadores tem sido investigada [14]. Foi declarado um importante efeito catalítico observado com introdução simultânea de

nanopartículas de metal de transição (MT) e flúor em finos de MgH_2 por ligação mecânica de um pequeno volume percentual de nanogrãos de fluoretos de metal de transição e nanogrãos de MgH_2 [53].

Foi realizada a investigação de pós finos sob atmosfera de hidrogênio a partir de três ligas de Mg-23.5Ni-x%p Cu ($x=2.5, 5$ e 7.5 %p Cu), e deduzido que a liga Mg-23.5Ni-2.5 %p Cu apresentou a mais alta taxa de hidrogenação e desidrogenação após ativação entre as ligas descritas e constataram que a criação de defeitos, formação de trincas, diminuição do tamanho das partículas por moagem mecânica reativa e ciclagem sob atmosfera de hidrogênio, aumentam a taxa de hidrogenação e desidrogenação [43]. Um aumento na intensidade dos picos de ferro e uma diminuição na intensidade dos picos de FeF_3 foram observados no DRX de alta temperatura. Isto indica que a reação de transferência de fluoretos continuou durante aquecimento. A presença do MgF_2 não pode ser claramente detectada por DRX devido a sua baixa fração volumétrica embora um pequeno ressalto sobre o lado direito do primeiro pico de MgH_2 pode sugerir sua presença. Entretanto, a presença do MgH_2 após moagem foi confirmada pela adição de uma larga quantidade de FeF_3 na mistura inicial [53]. Placas de Mg foram submetidas a processo de laminação a frio e moagem por tempo curto com ou sem adição de 5 %p de pó de Mg ou MgH_2 . Após processamento por laminação a frio, placas de Mg com adição de 5%p de pó de Mg apresentaram propriedades de ativação lenta, obtendo melhorias significativas após moagem. Enquanto que placas de Mg laminadas e moídas com 5%p de pó de MgH_2 apresentaram uma drástica melhoria nas propriedades de ativação, atingindo 6,2 %p em peso de hidrogênio em 13 horas, a 623K, sob 2000 kPa. Este novo método permite a inclusão de dopantes durante a moagem, além de extrema redução no custo de produção de materiais para armazenamento de hidrogênio sem comprometimento da pureza química e capacidade de hidrogenação [24]. Pós de FeTi preparados por moagem a partir de lingotes de FeTi, foram moídos com magnésio em diferentes proporções: Mg- x %p FeTi ($x=2$ & 5). A isoterma de absorção de hidrogênio tem sido atingidas com uma pressão de 9 bar na faixa de temperatura de 553K a 583K. Após 5h de moagem os resultados apresentaram

a armazenagem de hidrogênio máxima de 5.32 %p para Mg–2 %p FeTi e 5.21 %p para a solução Mg–5 %p FeTi [23].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental está subdividido em duas etapas, sendo que na primeira foi construído o equipamento de laminação vertical para o processamento das amostras, e, na segunda, realizou-se um estudo da otimização das variáveis do processo de laminação, tais como: frequência de rotação e número de passes, caracterização microestrutural das amostras obtidas e comparação com outras rotas de processamento (SPD e HEBM).

5.1 Estudo das etapas de fabricação e montagem do ELV.

A construção desse equipamento foi fundamental para que o processamento através de deformação plástica severa pudesse ser realizado sob atmosfera inerte e avaliar seus efeitos quanto ao seu desempenho na produção de materiais para armazenagem de hidrogênio.

Amostras de Mg, MgH₂ e MgTiFe na forma de pó granulado, foram processados por laminação a frio na fase experimental. Algumas amostras foram processadas sob atmosfera controlada e outras foram deformadas plasticamente ao ar.

O fluxograma apresentado na Figura 5.1 mostra as etapas do projeto, fabricação e montagem do equipamento laminador que permite a inserção do material verticalmente entre os cilindros de laminação, aqui denominado de ELV (equipamento laminador vertical).

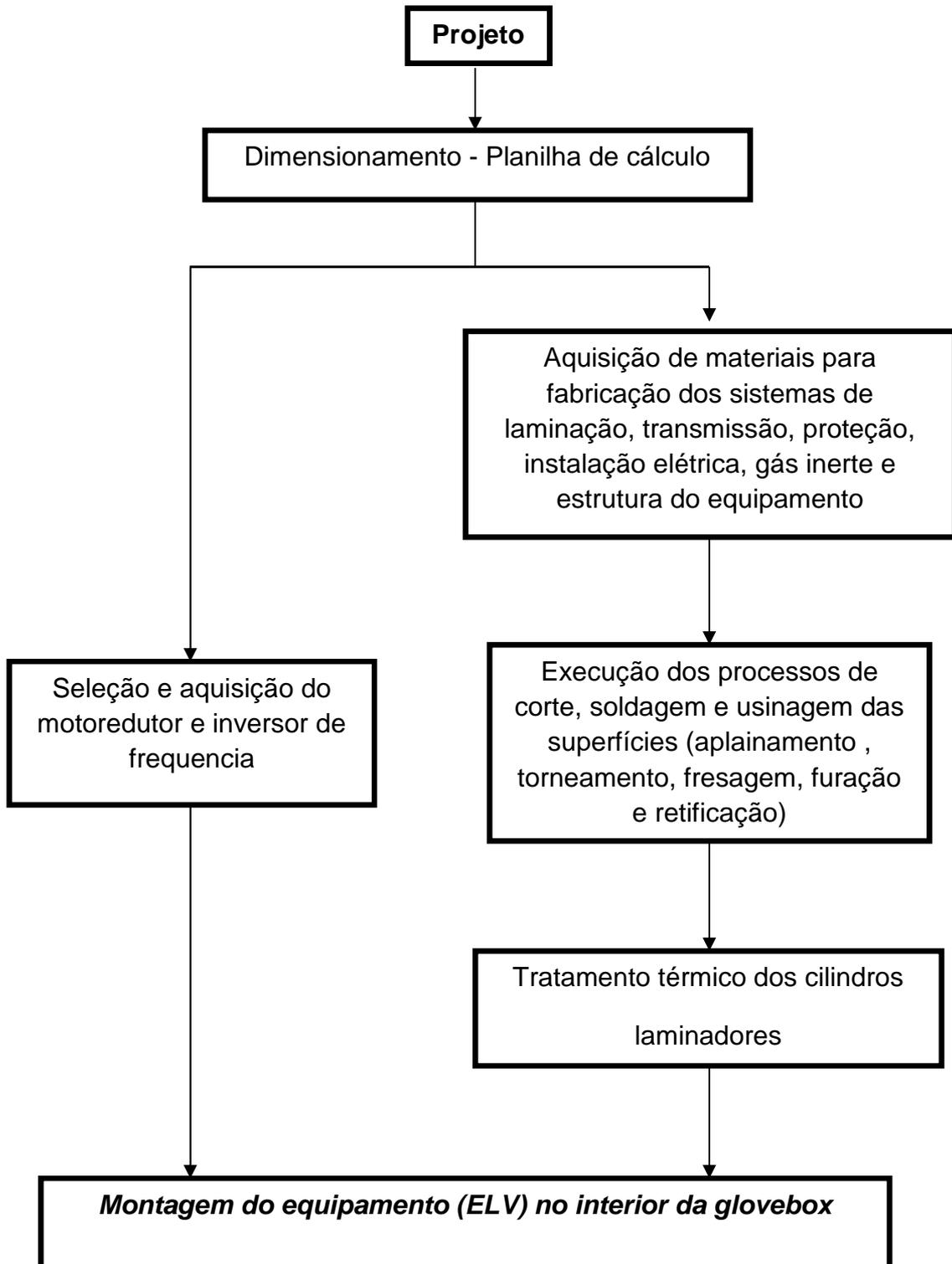


Figura 5.1 Fluxograma de construção do equipamento laminador.

Este equipamento foi desenvolvido considerando as características técnicas de fabricação e funcionamento do local de instalação (no interior da *glovebox*) e do processo de deformação plástica severa a ser executado (laminação a frio sob atmosfera inerte).

A Figura 5.2 apresenta a *glovebox* onde foi instalado o laminador. As características consideradas foram: espaço físico interno, dimensões internas da maior câmara de acesso, ausência de partículas contaminantes, níveis toleráveis (menor que 0.1ppm) de água e oxigênio no interior do equipamento.

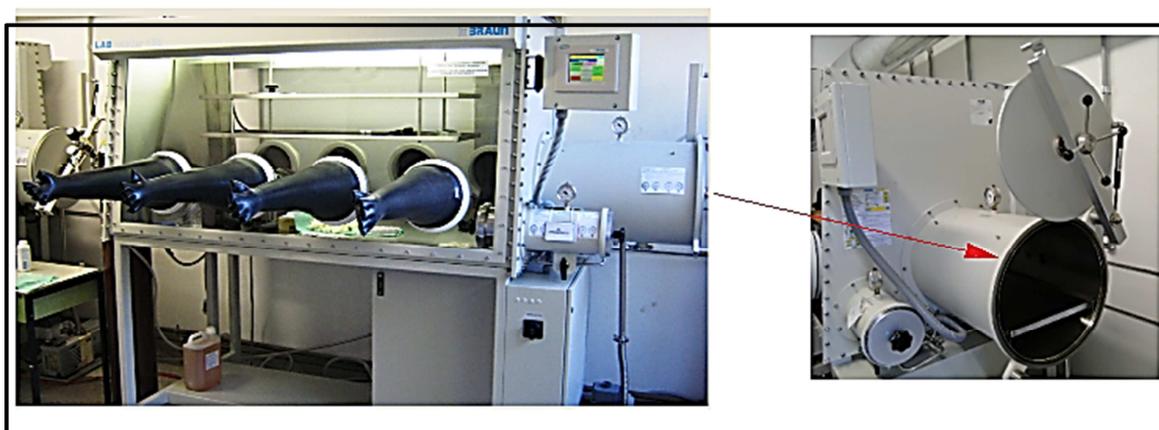


Figura 5.2 À esquerda: Vista frontal da *glovebox*, e a direita, detalhe da maior câmara com a tampa aberta.

As características técnicas de fabricação e funcionamento do ELV consideradas foram: potência do motor, redução do motoredutor, torque, sistema de transmissão que permita a condição de movimento minimizando desprendimento de partículas, isenção de contaminação das amostras pelos cilindros de laminação, maior torque efetivo entre os rolos, controle da rotação e da distância entre os cilindros de laminação, dispositivo de recebimento do material a ser laminado e de coleta do material laminado com perda mínima de material. A Figura 5.3 apresenta detalhes do projeto de alguns componentes do ELV.

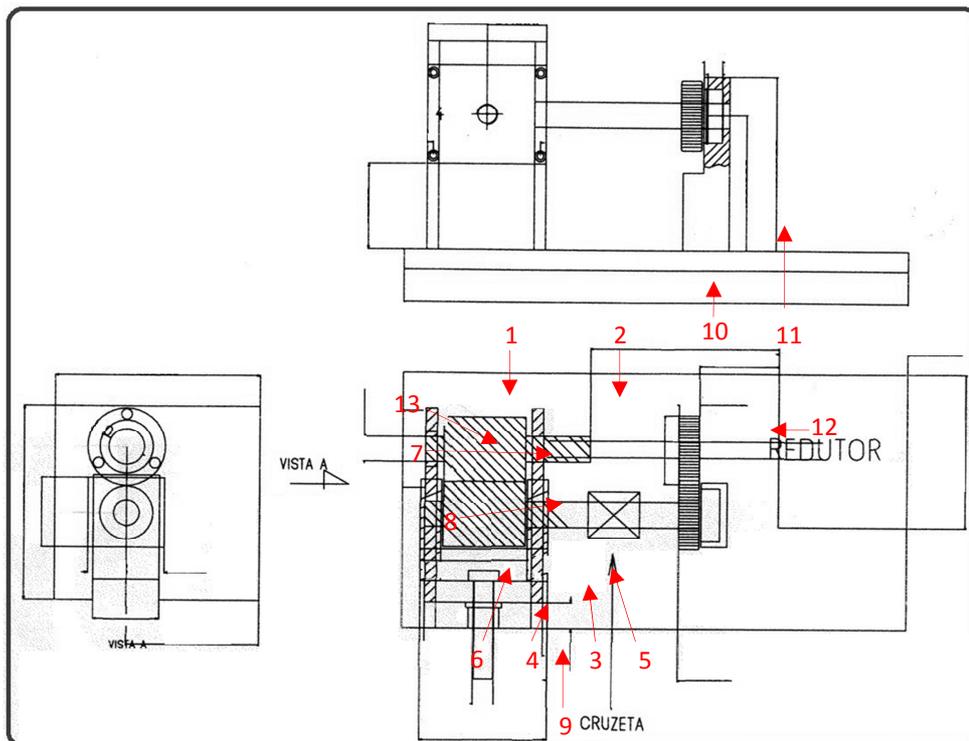


Figura 5.3 Vista frontal, lateral e superior do ELV mostrando as diversas partes do equipamento: **1** - Chapa porta mancal esquerdo; **2** - Chapa porta mancal direito; **3** - Trava móvel dos mancais; **4** - Luva; **5** - Mancal direito; **6** - Mancal esquerdo; **7** - Rolo fixo; **8** - Rolo móvel; **9** - Fuso acionador; **10** - Base principal; **11** - Mancal “porta engrenagem”; **12** - Engrenagem $Z=32$; **13** - Mancal porta rolamento rolo fixo.

A potência do motoredutor foi determinada com base nos seguintes parâmetros: Comprimento do arco de contato, ângulo de contato, deformação no 1º passe de laminação, área de contato, tensão de escoamento média, carga de laminação (P), força por unidade de largura segundo Orowan, constantes do material dos cilindros, constante geométrica, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, diâmetro dos cilindros, comprimento dos cilindros, geometria de contato, pressão de contato média, pressão de contato máxima, raio do arco deformado e torque. Os cálculos realizados para obtenção dos valores inerentes aos parâmetros descritos neste tópico encontram-se no Apêndice A.

A forma construtiva do motoredutor de velocidade selecionada foi CB.3032 (SB3 fixação por pés – redução 1:19,9) do tipo carcaça monobloco com reforços internos para absorver vibrações, classificação de carga AGMA – III, fator de serviço II, aplicável para vibrações elevadas e uso contínuo, acoplado a um motor de 1,1 kW – IV pólos – 220/380V, Torque 88 (Nm), com dimensões externas de 451 x 150 x 153 (mm). Para controlar a velocidade do motor de indução trifásico, foi utilizado um inversor de frequência, fabricado pela Yaskawa, modelo VU2A001FAA, com alimentação trifásica de 220V, potência de 1,5 kW e com controle vetorial de torque, permitindo o controle da rotação dos cilindros e a taxa de deformação imposta ao material.

Com intuito de evitar a contaminação das amostras pelo material dos cilindros laminadores, foram adquiridos dois cilindros de aço inox (AISI 420) com dimensões de 2 ½ x 150 mm e 2 ½ x 200 mm, sendo posteriormente tratados termicamente e retificados para evitar possível refluxo de material durante a laminação. Os mancais de rolamento receberam rolamentos de dupla carreira de rolos cônicos – SKF com vedação (vida única - lubrificação permanente).

O sistema de transmissão é composto de duas engrenagens de dentes retos ($Z=32$), eixo de transmissão e uma cruzeta, que além de possibilitar a transmissão de movimento, permite a aproximação ou distanciamento entre os cilindros laminadores com variação de 0 a 25 mm, garantindo a inserção de amostras em pó ou maciças para laminação. Convém informar que por questão de segurança, todo o espaço físico do ELV, localizado entre o motoredutor de velocidade e as placas de apoio dos cilindros dispõe de sistema de proteção confeccionado em acrílico que impede o contato direto do operador com os componentes do sistema de transmissão.

A Figura 5.4 apresenta o laminador pronto para uso, com detalhe para o inversor de frequência, dispositivo de controle a distância e o anel graduado que dispõe de 60 divisões e sensibilidade de 0,025 mm para o efetivo controle da aproximação ou distanciamento entre os cilindros laminadores. O dispositivo de coleta do material a ser laminado foi confeccionado em chapas de aço inox, com intuito de evitar contaminação e permitir a inserção das amostras sem

contato direto do operador com os cilindros. Sua instalação e remoção nas placas de apoio dos cilindros é realizada de forma simples e ágil, através de quatro parafusos tipo “Allen”.

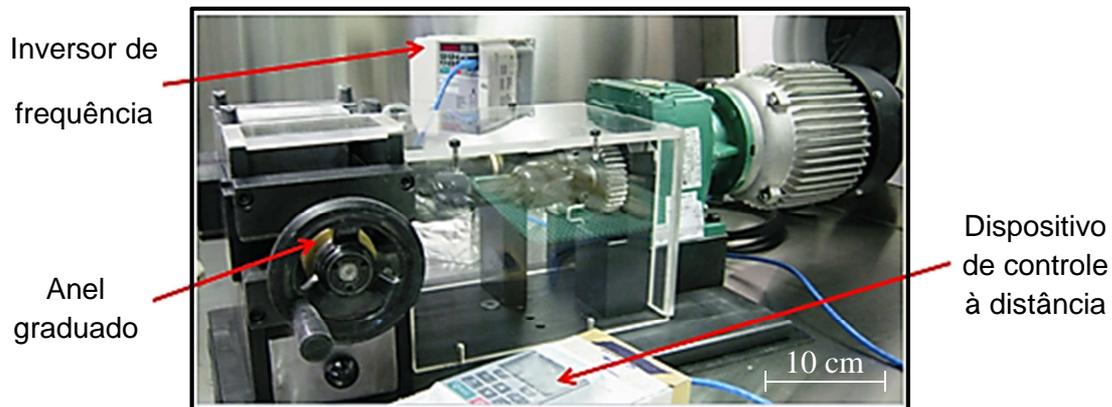


Figura 5.4 Foto do laminador vertical no interior da glovebox

O dispositivo de recebimento do material laminado também foi confeccionado em chapas de aço inox, com instalação e remoção realizada mediante encaixe/desencaixe entre as placas de apoio dos cilindros, garantindo ausência de contaminação, perda mínima de material, além de proporcionar agilidade no processo. A montagem completa do ELV foi realizada no interior da *glovebox* em duas etapas em função das dimensões externas do equipamento e das dimensões internas da maior câmara da *glovebox*.

5.2 Preparação das amostras de estudo

O fluxograma apresentado na Figura 5.5 mostra as etapas de processamento e caracterização das amostras.

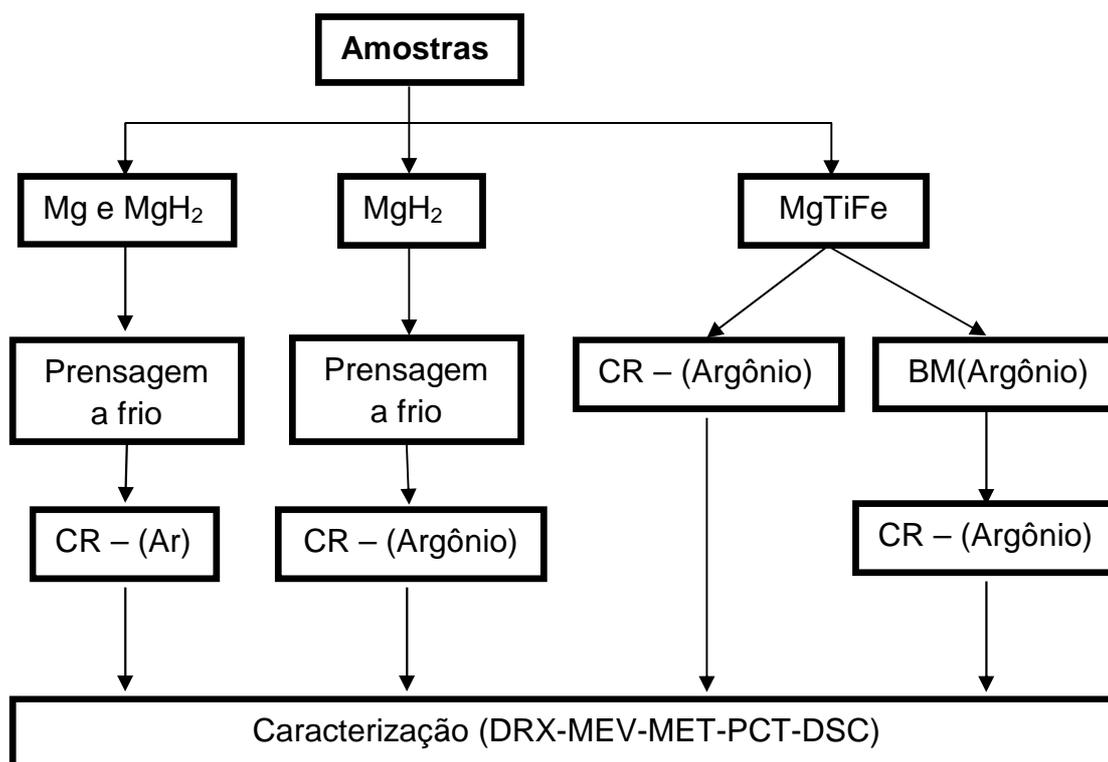


Figura 5.5 Fluxograma do procedimento experimental

Amostras de Mg e MgH₂ em pó (98%, Alfa Aesar) com massa inicial de 500 mg foram processadas por laminação a frio usando o equipamento de laminação vertical ao ar ou sob atmosfera de argônio.

Inicialmente o material a ser laminado ao ar foi retirado da glovebox e submetido a uma prensagem a frio (5 ton) com o auxílio de uma prensa hidráulica, consolidando-se em discos de 20 mm de diâmetro e espessura de aproximadamente 0,70 a 0,90 mm.

As amostras de Mg laminadas ao ar foram processadas com frequência de rotação ($f = 5$ Hz e $f = 10$ Hz), e número de passes (5, 10 e 15) variados de modo a encontrar a melhor combinação dos parâmetros de processamento que proporcionasse à menor redução do tamanho de partículas para obtenção das lâminas de hidreto de magnésio aplicáveis à armazenagem de hidrogênio.

Amostras de hidreto de magnésio (MgH₂) foram submetidas ao processamento por laminação a frio (CR) sob atmosfera controlada (Argônio). Os parâmetros de processamento avaliados foram a massa inicial da amostra, a frequência dos cilindros de laminação, nível em ppm de fluídos no interior da

glovebox, controlada por sensores acoplados a detectores de H₂O e oxigênio e o número de vezes em que o material foi inserido entre os rolos laminadores (nº de passes). A busca pela definição do valor da rotação dos cilindros que proporcionasse o menor tamanho de cristalito foi realizada mediante processamento de seis amostras no ELV sob atmosfera inerte, com frequências de rotação 4, 5, 10, 20, 40 e 60 e número de passes fixo (quatro para cada amostra) e processamento de oito amostras com frequências extremas ($f = 4$ Hz e $f = 60$ Hz) e número de passes variados (5, 10, 20 e 40).

Amostras da liga MgTiFe (Mg granulado, -12+50 mesh, 99,8% Alfa Aesar) e TiFe com a mesma estequiometria foram manipuladas no interior da glovebox e processadas por moagem mecânica (BM) seguida de laminação a frio (CR). A síntese da mistura em pó por moagem mecânica sob atmosfera inerte foi realizada em quatro amostras (A₅₈, A₅₉, A₆₀, e A₆₁) com a seguinte composição: Mg (60%p), TiFe (40%p). Foi utilizada no processamento uma massa inicial por amostra de 0,5 g, cuba de aço inoxidável com volume interno de 61 cm³ e 10 esferas de aço inoxidável, sendo 7 esferas de diâmetro 6,5 mm e 3 esferas de diâmetro de 8,0 mm de modo a perfazer uma taxa em peso de bolas para material de 28:1. A moagem foi realizada sob atmosfera de argônio, durante 5 minutos em um moinho do tipo Spex. Posteriormente, as quatro amostras moídas (A₅₈ – A₆₁), foram submetidas ao processamento por laminação a frio sob atmosfera controlada com nº de passes (20 e 40) e frequências ($f = 4$ Hz e $f = 60$ Hz) distintas.

A expansão do processamento de amostras foi realizada com a síntese de quatro amostras (A₆₂, A₆₃, A₆₄ e A₆₅) com mesma estequiometria das amostras (A₅₈, A₅₉, A₆₀, e A₆₁) nas quais foi aplicada somente a técnica de deformação plástica severa denominada laminação a frio. Toda a manipulação e processamento do material com composição Mg (60%p) e TiFe (40%p), foram realizados sob atmosfera inerte.

5.3 Caracterização das amostras

Análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D5005, operando com potência de 1600 W (40 kV e 40 mA) e usando a radiação K_{α} do cobre (comprimento de onda: 1.54056) e parâmetros de ensaio padrão (varredura de 5° a 90° com passo angular de $0.033^{\circ}/s$) em amostras de Mg e MgH_2 e (varredura de 10° a 90° com passo de $0.025^{\circ}/s$) em amostras de MgTiFe. Os tamanhos médios de cristalito foram calculados a partir de medidas de alargamento de picos nos padrões de DRX, pelo método de Scherrer [15].

A caracterização morfológica das amostras de Mg, MgH_2 e MgTiFe foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio de emissão de campo Phillips FEG XL 30 que possui acoplado espectrômetro Oxford 6650 para análise por energia dispersiva de raios-X (EDS) e o microscópio Inspect S50 que possui acoplado espectrômetro EDAX modelo APOLLO X, cujos resultados permitiram a observação da homogeneidade da mistura, o tamanho e a superfície dos aglomerados de partículas, assim como, a composição local.

Posteriormente, amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de transmissão em um microscópio FEI Tecnai G2 F20. As propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio foram avaliadas em um Aparato volumétrico do tipo Sievert's). Absorção foi medida a 573K sob pressão de hidrogênio de 20 bar. A dessorção foi medida a vácuo. A temperatura de dessorção foi avaliada por DSC.

No presente trabalho foram utilizados diversas máquinas e equipamentos (*glovebox*, moinho de bolas spex, moinho de bolas planetário e aparato volumétrico – Sieverts) pertencentes ao LHM – Laboratório de Hidrogênio e Metais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Laminação ao ar de Mg Puro

Os parâmetros de processamento e a redução de espessura das amostras de Mg comercial obtidas por laminação a frio, sem utilização de proteção atmosférica e com variação na velocidade de rotação dos cilindros laminadores e do número de passes estão apresentados na Tabela 6.1. As amostras foram identificadas como (A₁ – A₆).

Tabela 6.1 Resultados obtidos no processamento de amostras de Mg por laminação a frio ao ar.

Amostra	Material	f (Hertz)	Passes	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Redução (%)
A ₁	Mg	10	5	0,740	0,020	97,30
A ₂	Mg	10	10	0,740	0,005	99,32
A ₃	Mg	10	15	0,740	0,002	99,73
A ₄	Mg	5	10	0,740	0,090	87,84
A ₅	Mg	5	5	0,850	0,170	80,00
A ₆	Mg	5	15	0,890	0,025	97,19

Observa-se, nos resultados apresentados, o elevado poder de deformação imposta pelos cilindros através da diminuição da variação de espessura da amostra após os passes de laminação. Analisando-se os valores dos percentuais de redução obtidos nas amostras de magnésio (A₁ – A₃) em

que foi utilizada frequência de rotação igual a 10 Hz, observa-se que o valor de maior intensidade de redução corresponde a 99,73%. As amostras de magnésio identificadas como: (A₄ – A₆) por sua vez, foram processadas com frequência igual a 5 Hz e apresentaram também elevada variação dimensional, com valor para o maior percentual de redução igual a 97,19%, obtido na amostra processada com 15 passes de laminação.

A amostra de magnésio (A₆) com massa de 500 mg foi inicialmente prensada a frio (5 ton) obtendo-se um disco de 20 mm de diâmetro com espessura de 0,890 mm, e que após o processamento por SPD, resultou em um material em forma de lâmina com um comprimento de aproximadamente 200 mm, conforme apresentado na Figura 6.1.

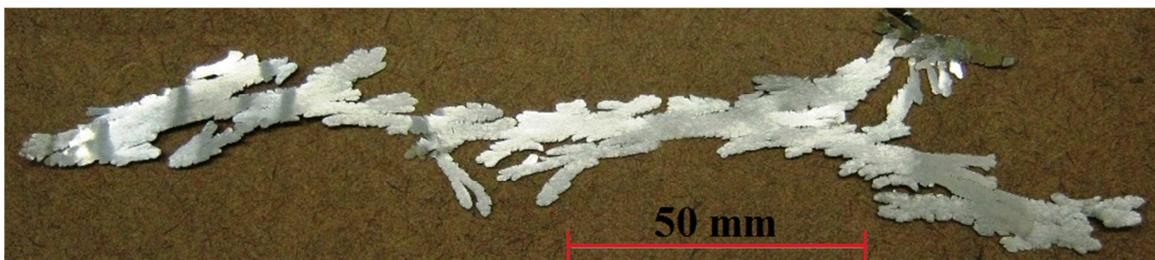


Figura 6.1 Foto da amostra A₆, laminada ao ar.

6.2 Laminação do MgH₂ comercial sob atmosfera inerte

A Tabela 6.2 apresenta os parâmetros de processamento e os resultados obtidos após realização por deformação plástica severa (Cold Rolling) de seis amostras de hidreto de magnésio laminadas com uso do equipamento de laminação vertical sob atmosfera protetora de argônio.

Para definirmos a rotação dos cilindros que proporcionasse o menor tamanho de cristalito nas amostras processadas e devidamente identificadas por A₂₆ a A₃₁, foi realizado o processamento com número de passes fixo igual a 4 e frequência de rotações variadas de acordo com a disponibilidade do ELV.

Tabela 6.2 Parâmetros da laminação sob atmosfera inerte das amostras de MgH_2 com número de passes fixos.

Amostra	Material	f (Hertz)	Passes	Tamanho médio de cristalito (nm)
A ₂₆	MgH ₂	4	4	36
A ₂₇	MgH ₂	5	4	37
A ₂₈	MgH ₂	10	4	47
A ₂₉	MgH ₂	20	4	42
A ₃₀	MgH ₂	40	4	33
A ₃₁	MgH ₂	60	4	22

Observa-se resultados para o tamanho médio de cristalito extremamente interessante para análise do potencial destas amostras na armazenagem de hidrogênio.

A Figura 6.2 apresenta os padrões de DRX das amostras de MgH_2 mostrado na Tabela 5.2, em que pode ser observado que as frequências extremas (f: 4 Hz e f: 60 Hz) apresentam picos com menor intensidade e maiores valores para largura a meia altura em comparação com os demais, isto implica em amostras com menor tamanho de cristalito^[15].

Nota-se, também que a intensidade do pico de abscissa $2\theta = 27,9^\circ$ é menor que a intensidade do pico de abscissa $2\theta = 35,7^\circ$ nas amostras (A₂₆ e A₃₁), fato este que está relacionado com a presença de textura na superfície do material. Quanto as fases presentes, foram observadas somente as fases β - MgH_2 e Mg. A ausência da fase γ - MgH_2 está associada à taxa de deformação aplicada, na qual a intensidade da pressão e temperatura não foram elevadas o suficiente para a transformação da fase β - MgH_2 em γ - MgH_2 , como verificado

em outros trabalhos^[46]. As análises por DRX das amostras (A_{26} - A_{31}) laminadas no interior da *glovebox* mostram que em nenhum dos difratogramas aparece picos de óxido de magnésio, em função do efetivo controle da atmosfera inerte sobre o processamento.

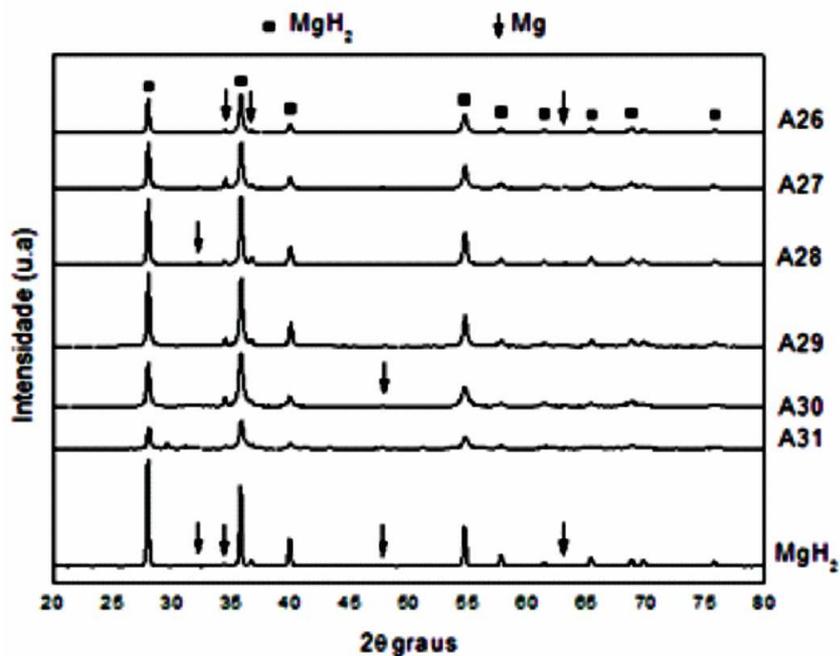


Figura 6.2 Difratograma das amostras (A_{26} a A_{31}).

A Figura 6.3 apresenta imagens de amostras de MgH_2 processadas no interior da *glovebox*, em que pode-se observar que foi formada grande quantidade de placas nas amostras (A_{26} – f: 4 Hz) e elevada quantidade de pó (placas fragmentadas) na amostra A_{31} processada com f: 60 Hz.

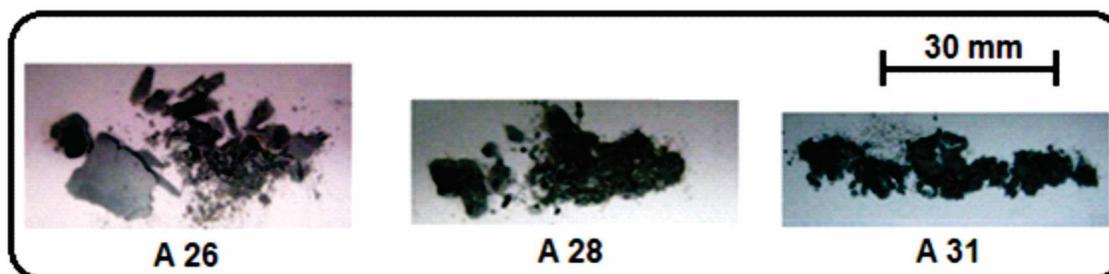


Figura 6.3 Fotos das amostras de MgH_2 (A_{26} , A_{28} e A_{31}) laminadas sob atmosfera inerte.

A Figura 6.4 apresenta imagens de MEV (A_{26} , A_{28} e A_{31}) laminadas sob atmosfera inerte obtida através de MEV em baixo aumento (500x e 1000x) utilizando um detector de elétrons secundários, para análise da morfologia dos

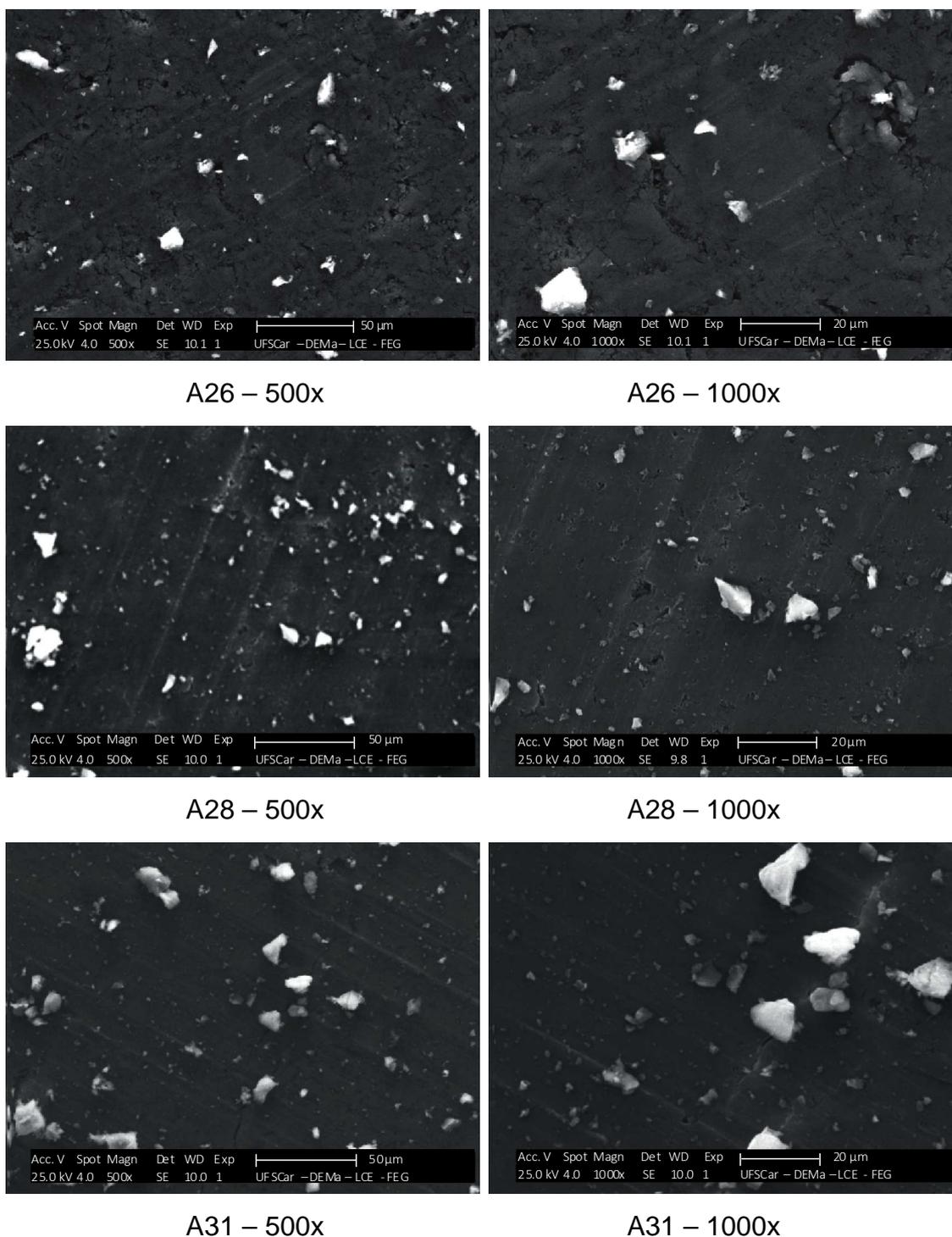


Figura 6.4 Imagens de MEV das amostras de MgH₂ A_{26} , A_{28} e A_{31} laminadas sob atmosfera inerte.

pós ou placas e comparação da área superficial.

A análise de MEV das amostras (A_{26}) e (A_{31}) revela que as amostras processadas com as menores frequências de rotações, apresentaram porosidade em sua superfície, enquanto que as amostras processadas com frequência de rotações elevadas apresentaram maior incidência de trincas. Tal fato está associado a taxa de deformação imposta ao material e a frequência de rotação dos cilindros do laminador.

Diante do exposto, foram definidas as frequências intermediárias, como as menos favoráveis à armazenagem de hidrogênio e as frequências extremas ($f: 4 \text{ Hz}$ e $f: 60 \text{ Hz}$) como as de melhor aproveitamento, uma vez que a presença de poros ou trincas pode ser apontada como benéfica para alcançar melhores cinéticas de absorção e dessorção de H_2 . Análises de EDS não revelaram a presença de contaminantes como ferro (comum após processos de moagem de alta energia), ou oxigênio (comum devido à contaminação pelo ar).

A Tabela 6.3 apresenta os parâmetros de processamento por deformação plástica severa (Cold Rolling) de oito amostras de hidreto de magnésio laminadas com uso do ELV sob atmosfera protetora de argônio.

Tabela 6.3 Parâmetros de processamento por CR sob atmosfera inerte de oito amostras de MgH_2 com uso de frequências extremas e passes variados.

Amostra	Material	f (Hertz)	Passes
A_{50}	MgH_2	4	5
A_{51}	MgH_2	4	10
A_{52}	MgH_2	4	20
A_{53}	MgH_2	4	40
A_{54}	MgH_2	60	5

A ₅₅	MgH ₂	60	10
A ₅₆	MgH ₂	60	20
A ₅₇	MgH ₂	60	40

A Figura 6.5 apresenta os padrões de difração de raio-x de oito amostras de MgH₂, processadas sob atmosfera inerte, usando frequências extremas ($f = 4$ Hz e $f = 60$ Hz). Resultados obtidos com amostras submetidas à laminação com maior número de passes (A₅₂, A₅₃, A₅₆ e A₅₇) apresentaram tamanho de cristalito extremamente reduzidos de acordo com a intensidade e largura a meia altura dos picos ($2\theta = 28^\circ$).

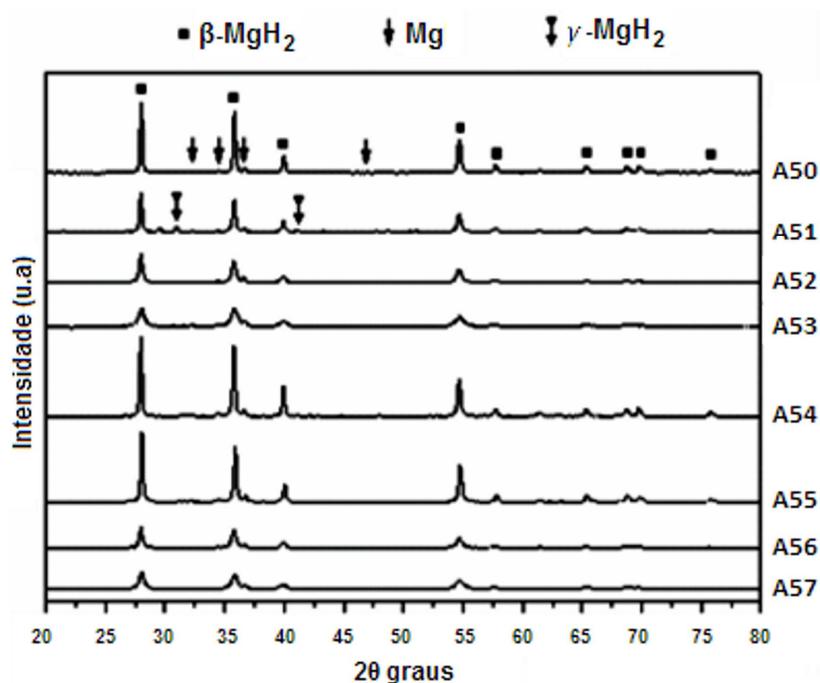


Figura 6.5 Difratoograma das amostras de MgH₂ (A₅₀-A₅₇) laminadas sob atmosfera inerte com $f = 4$ Hz e $f = 60$ Hz.

A presença da fase γ -MgH₂ está associada a taxa de deformação aplicada, em que a intensidade da pressão e temperatura foi alta o suficiente para transformar a fase- β em γ -MgH₂.

A Figura 6.6 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da mesma área da amostra de hidreto de magnésio (A_{52}) laminada sob uma atmosfera inerte com $f = 4$ Hz, podendo-se observar cristálitos na faixa de 5 a 10 nanômetros.

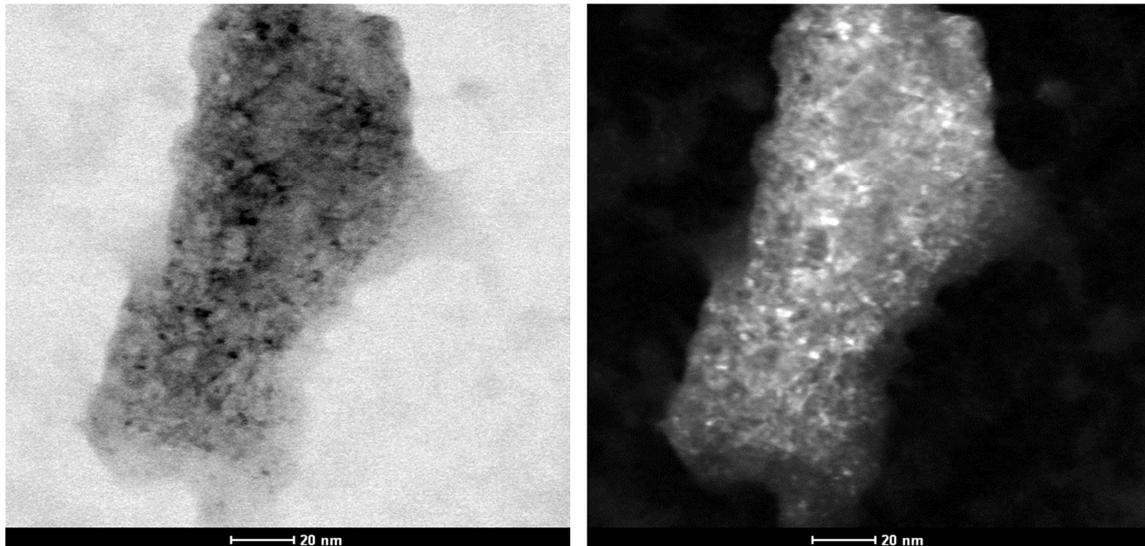


Figura 6.6 À esquerda, imagem em campo claro e à direita, imagem em campo escuro da amostra A_{52} ($f: 4$ Hz - P20).

A Figura 6.7 apresenta curvas de cinéticas de absorção e dessorção da amostra de hidreto de magnésio laminado a frio com diferentes frequências de rotação e número de passes. As curvas apresentam tempo de incubação de aproximadamente 5 minutos, que está associado com os parâmetros de laminação das amostras. A amostra com $f = 60$ Hz apresenta dessorção mais rápida que a amostra com $f = 4$ Hz, quando submetida a 40 passes de laminação. A curva de absorção apresenta valores promissores, provavelmente associado com a alta redução no tamanho do cristalito e aumento da área superficial.

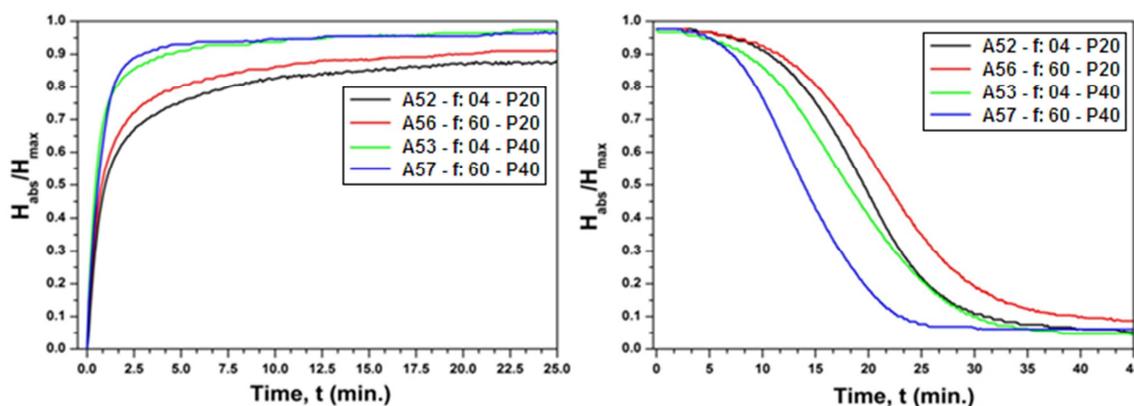


Figura 6.7 Curvas cinéticas normalizadas: (a) absorção e (b) dessorção.

6.3 Comparação dos resultados obtidos nas amostras de MgH_2 laminadas ao ar com laminador Duo reversível e sob atmosfera inerte com uso do equipamento de laminação vertical.

Leiva, et al. investigaram o **processamento ao ar** de amostras em pó de hidreto de magnésio, através de diversas técnicas de deformação plástica severa (HPT, CF e CR). No processamento por laminação a frio (CR), foi utilizado um laminador duo reversível FENN e os resultados obtidos na caracterização por DRX das amostras laminadas ao ar, será comparado neste trabalho com os resultados obtidos em amostras do mesmo material processadas no equipamento de laminação a frio sob atmosfera inerte.

A Figura 6.8 apresenta os padrões de difração das amostras de hidreto de magnésio processadas **ao ar** por laminação a frio, obtidas por Leiva, et al. O tamanho de cristalito está na faixa 10 nm para a amostra submetida ao processamento por 4 passes de laminação a frio.

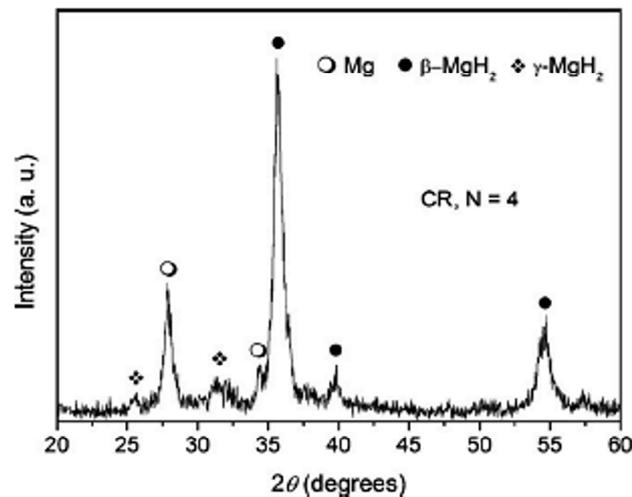


Figura 6.8 DRX da amostras de MgH₂, após 4 passes de laminação ao ar [28].

Resultados decorrentes da análise da amostra de hidreto de magnésio (A₃₁) laminada sob uma **atmosfera inerte** com $f = 60$ Hz, apresentou tamanho de cristalito na faixa de 22 nanômetros, conforme apresentado na Tabela 5.2; Este resultado mostra que o equipamento de laminação vertical utilizado no interior da glovebox proporcionou excelente refinamento de grãos no processamento de amostras de MgH₂ quando comparados com os resultados obtidos no tamanho médio de cristalito em amostras do mesmo material processadas **ao ar** pelo laminador duo reversível.

6.4 Laminação da liga Mg (60%p) – TiFe(40%p)

A Tabela 6.4 apresenta os valores dos parâmetros de processamento de oito amostras a base de magnésio (MgTiFe) obtida por duas rotas de processamento distintas. Moagem mecânica (BM) por um tempo curto de processamento, seguido de laminação a frio (CR) sob atmosfera inerte e laminadas a frio (CR) sob atmosfera inerte. O processamento de moagem mecânica foi realizado em um moinho Spex e a laminação foi realizada no

equipamento de laminação vertical (ELV) com controle das variáveis: velocidade de rotação dos cilindros laminadores, número de passes e os níveis em ppm de H₂O e O₂ no interior da glovebox.

Tabela 6.4 Parâmetros de processamento de amostras da liga Mg (60 %p) TiFe (40 %p) por BM + CR sob atmosfera inerte e somente CR sob atmosfera inerte.

Amostra	Material	Processamento	f (Hertz)	Passes	Massa inicial (g)
A ₅₈	MgTiFe	BM + CR	4	20	0,5
A ₅₉	MgTiFe	BM + CR	4	40	0,5
A ₆₀	MgTiFe	BM + CR	60	20	0,5
A ₆₁	MgTiFe	BM + CR	60	40	0,5
A ₆₂	MgTiFe	CR	4	20	0,5
A ₆₃	MgTiFe	CR	4	40	0,5
A ₆₄	MgTiFe	CR	60	20	0,5
A ₆₅	MgTiFe	CR	60	40	0,5

A Figura 6.9 apresenta os padrões de difração de raio-x das quatro amostras (A₅₈ – A₆₁) processadas através de moagem mecânica (BM) por um tempo curto de processamento, seguido de laminação a frio sob atmosfera inerte e de quatro amostras (A₆₂ – A₆₅) submetidas somente a técnica de laminação a frio (CR) sob atmosfera inerte. Os resultados obtidos com amostras (A₆₃ e A₆₅) somente laminadas a frio e submetidas ao maior número de passes apresentaram difratograma com picos de menor intensidade quando comparados as demais amostras. Este parâmetro pode entre outros fatores está associado a um menor tamanho de cristalito^[15].

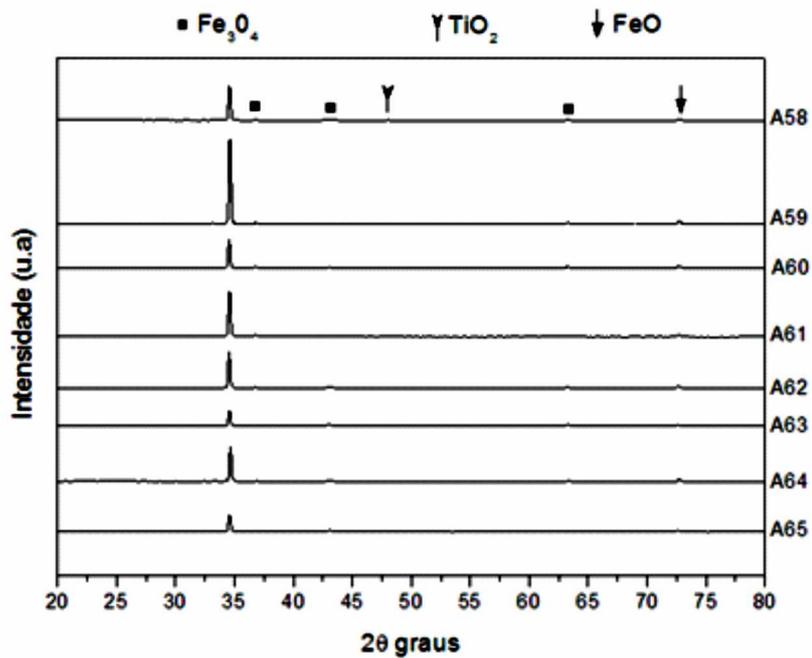


Figura 6.9 Difratoograma das amostras (A₅₈-A₆₅)

A Figura 6.10 apresenta a curva de DSC obtida da amostra (A₆₂) MgTiFe após a 1ª absorção. A amostra foi processada 20 vezes por laminação a frio com uso do equipamento de laminação vertical na $f = 4$ Hz e o resultado da temperatura de pico atingida na amostra, está associado ao acentuado refinamento de grãos obtido no processamento por CR. Análise termogravimétrica indica valor de aproximadamente 1,8 % a 250 °C e análise por QMS indica somente a presença de apenas H₂ durante o processo.

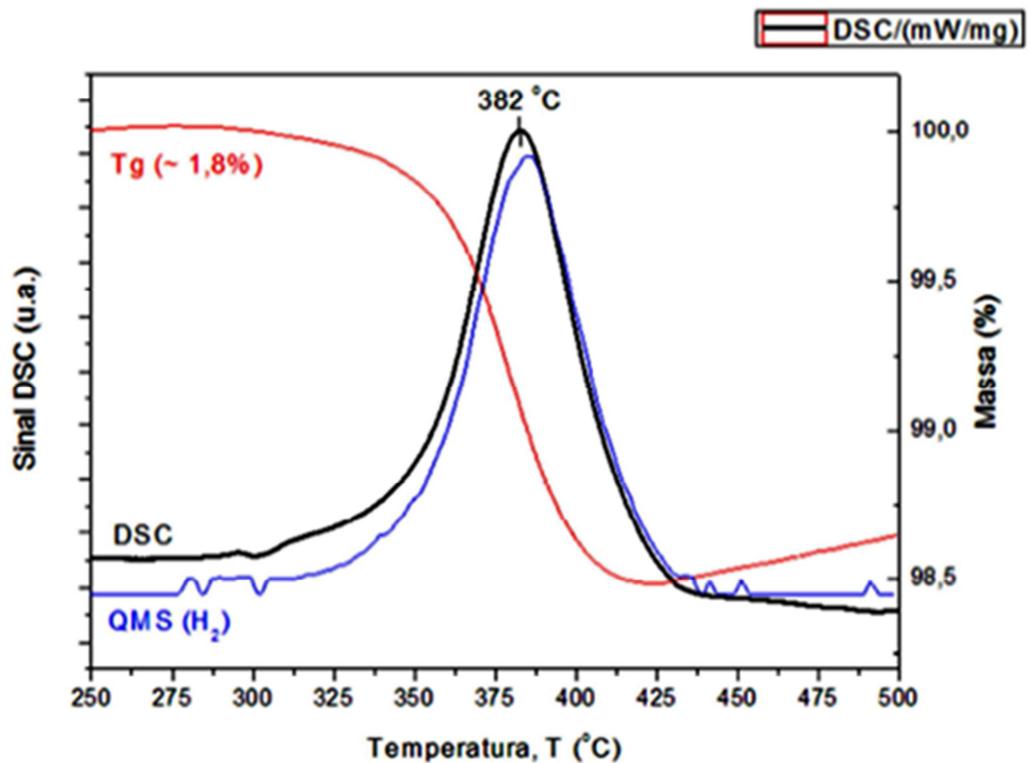


Figura 6.10 Curva DSC da amostra de hidreto de magnésio A₆₂.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de quatro amostras Mg(60%) TiFe(40%) que foram submetidas a rota de processamento BM + CR são apresentadas na Figura 6.11. Estas amostras foram identificadas por (A₅₈ – A₆₁) e laminadas com velocidade e número de passes conforme Tabela 6.4.

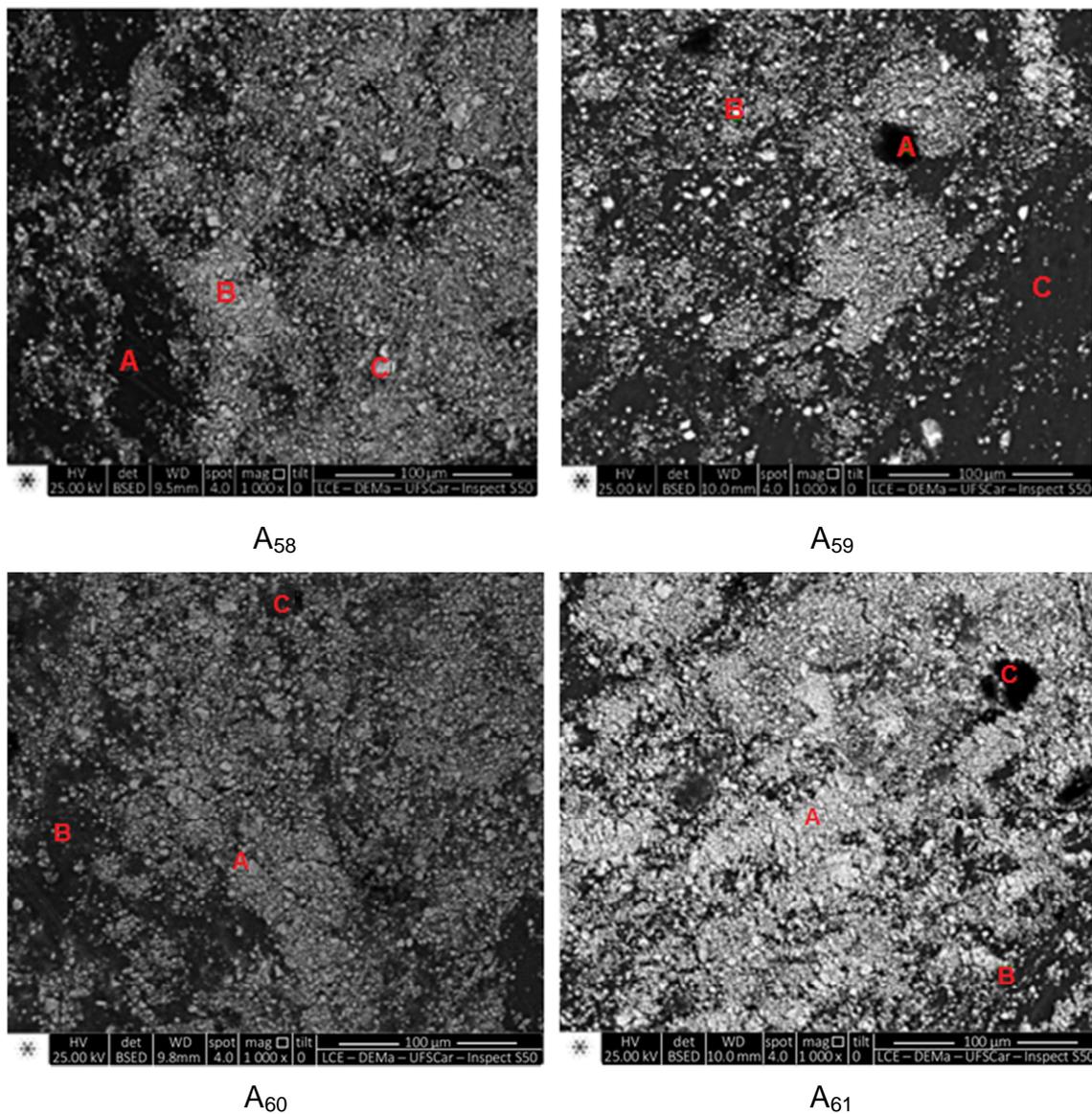


Figura 6.11 Imagens de MEV das amostras Mg-TiFe moídas e laminadas sob atmosfera inerte.

Imagem da amostra (A₅₈), obtida por detectores de elétrons retroespalhados (25 kV) apresentam microestrutura refinada de grãos, com um grande número de partículas muito pequenas ($< 2\mu\text{m}$) e uma razoável dispersão do TiFe sobre a matriz de Mg. Estudo das características da morfologia do pó na área analisada está indicado no canto superior esquerdo da Figura 6.11. Nestes, pontos da microestrutura foram selecionados para análise quantitativa dos elementos químicos presentes. Análise por EDX proporcionou a identificação das diversas regiões presentes na amostra, de

modo que as informações sobre os elementos químicos presentes e os valores dos percentuais em peso dos mesmos foram detalhadas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Valores em percentuais (% em peso) dos elementos químicos das amostras moídas e laminadas (A₅₈ – A₆₁).

<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	Ni	
A ₅₈	A	95,32			4,68		
	B	13,57	26,18	28,25	32,00		
	C	11,24	12,00	10,70	11,30	54,76	
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	C	
A ₅₉	A	15,47	3,85	3,48	23,47	53,73	
	B	79,20	1,95		18,85		
	C	100,00					
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	C	S
A ₆₀	A	20,85	23,33	24,47	30,99		0,36
	B	90,59	5,47	3,95			
	C	27,61	7,24	7,14	20,11	37,90	
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O		
A ₆₁	A	17,54	24,35	27,56	30,55		
	B	75,68	6,55	4,87	12,90		
	C	70,36	7,84	5,97	15,83		

Na região da matriz (fase escura) da amostra A₅₈ foi detectado 95,32% do elemento químico magnésio, enquanto que a fase clara (ponto B) apresentou na sua microestrutura ferro e titânio nas proporções: 26,18 %Ti e 28,25 %Fe. Na distribuição dos elementos da liga TiFe na amostra, foi identificado a presença de partículas com tamanho variáveis que exibem formas irregulares extremamente pequenas, aglutinadas de forma não homogênea na matriz de Mg. Mapeamentos elementares de Magnésio, Titânio, Ferro e Oxigênio, foram realizados na mesma área da imagem (A₅₈) com ampliação de 500x e 1000x e estão apresentados na Figura 6.12. Na fase escura (Ponto A) foi detectada

presença de elevadas quantidades de magnésio, enquanto que nas fases clara (Pontos B e C) predominou a presença de pequenas partículas muito brilhantes atribuídos aos elementos químicos da liga TiFe.

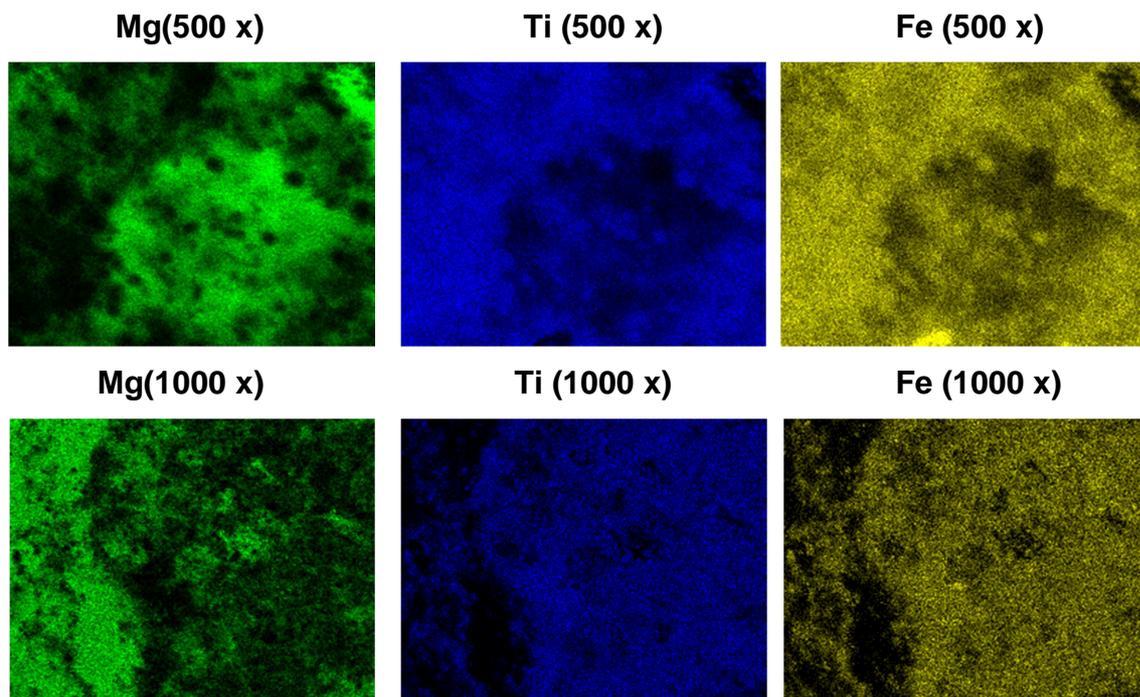


Figura 6.12 Mapeamento da amostra (A_{58}) moída e laminada.

Imagem da amostra (A_{59}) localizada no canto superior direito da Figura 6.11 que foi processada por 5 minutos de moagem e 40 passes de laminação com velocidade de rotação dos cilindros similar a amostra (A_{58}), apresenta em sua microestrutura uma aglutinação de partículas TiFe menos consistente quando comparada com o nível de condensação dos elementos da amostra submetido a 20 passes de laminação. O espalhamento ou maior dispersão dos elementos TiFe sobre a matriz foi atribuído ao maior número de passes de laminação aplicado durante o processamento da amostra. Através da análise química foi evidenciada a matriz com 100 %Mg em peso (ponto C) e na fase clara especificamente no ponto B a dispersão de 1,95 % Ti, enquanto que no ponto A da fase escura foi detectado: 3,85 %Fe e 3,48 %Ti em peso. Demais elementos químicos identificados foram descritos na Tabela 6.5.

As amostras (A_{60} e A_{61}) apresentadas na parte inferior da Figura 6.11 também foram processadas por tempo curto de moagem e posteriormente submetidas ao processamento por laminação a frio, porém com aplicação de $f = 60$ Hz nos cilindros laminadores. As amostras descritas neste tópico (A_{60} e A_{61}) foram submetidas a 20 e 40 passes de laminação respectivamente. Imagem de MEV destas amostras apresentaram partículas extremamente pequenas ($< 1 \mu\text{m}$) e nível de dispersão dos elementos TiFe sobre a matriz superior ao das amostras processadas com $f = 4$ Hz e quando comparadas entre si nota-se uma ligeira ampliação na dispersão do TiFe sobre a matriz Mg na amostra processada com o maior número de passes. As imagens também apresentam placas de elementos químicos aglutinados com sinais indicativos de trincas com comprimentos variados.

A presença do oxigênio em todas as amostras submetidas ao processamento por tempo curto de moagem sob atmosfera inerte e laminação a frio é atribuída a possível contaminação durante a manipulação e/ou moagem dos elementos químicos.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de quatro amostras de Mg (60%) TiFe (40%) que foram submetidas a processamento por laminação a frio no interior de uma glovebox são apresentadas na Figura 6.13. Estas amostras foram identificadas por ($A_{62} - A_{65}$).

A imagem MEV da amostra A_{62} obtida com baixo aumento (1000x) apresenta a morfologia superficial da liga TiFe sobre a matriz Mg. Esta amostra que foi processada através da técnica de deformação plástica severa (CR) por 20 passes com $f = 4$ Hz, apresenta em sua microestrutura placas bem consolidadas de TiFe dispersas em espaços alternados sobre a matriz Mg, além de plaquetas na faixa de 7,5 a 15 μm espalhadas aleatoriamente sobre a superfície.

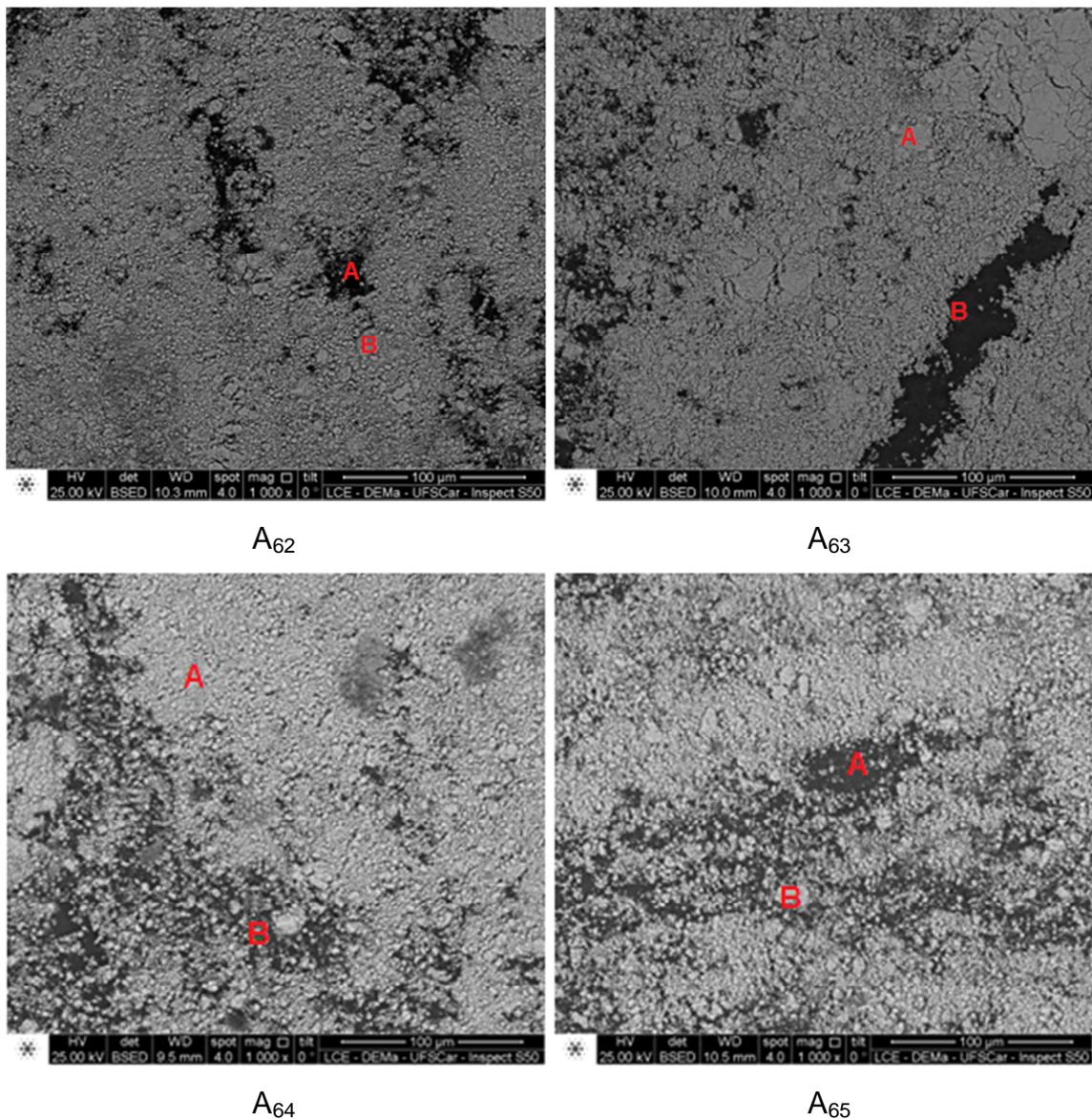


Figura 6.13 Imagens de MEV das amostras Mg-TiFe laminadas sob atmosfera inerte.

Pontos estratégicos sobre a superfície da amostra (Pontos A e B), foram selecionados e indicados na imagem do canto superior esquerdo da Figura 6.13, para análise quantitativa dos elementos químicos. Análise por EDX indicada nos gráficos apresentados na Figura 6.14, foi realizada nos pontos citados, identificando a fase escura com o Mg majoritário e a fase clara contendo os demais elementos dispersos.

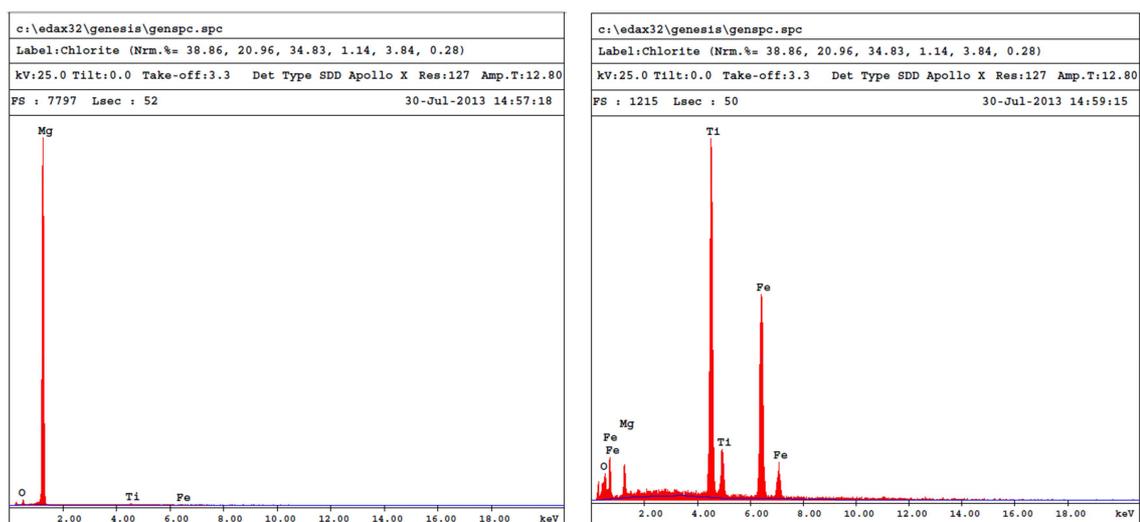


Figura 6.14 EDX da amostra A₆₂ – À esquerda no ponto A e a direita no ponto B

Os valores obtidos sobre os elementos químicos presentes e os percentuais em peso dos mesmos foram detalhados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 Valores em percentuais (% em peso) dos elementos químicos das amostras laminadas sob atmosfera inerte (A₆₂ – A₆₅).

<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	
A ₆₂	A	92,20	0,27	0,15	7,37	
	B	14,44	28,03	31,29	26,23	
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti			
A ₆₃	A	54,38	45,62			
	B	100,00				
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	C
A ₆₄	A	6,95	11,70	11,89	24,04	45,41
	B	60,65	1,23	0,87	5,93	31,33
<i>Amostra</i>	Pontos	Mg	Ti	Fe	O	
A ₆₅	A	94,10	0,41	0,25	5,24	
	B	21,25	22,08	22,64	34,03	

A imagem de MEV da amostra A₆₃ apresentam na superfície da matriz (Mg), elevado número de partículas com morfologia e tamanhos variados. A

dispersão foi considerada não homogênea em comparação com a amostra (A_{62}) laminada com 20 passes. Análise química via EDX do ponto A detectou elevado percentual de Titânio sobre a matriz (Mg) e somente magnésio no Ponto B (fase escura). A presença de trincas nos elementos aglutinados foram evidenciadas.

A imagem MEV localizada no canto inferior esquerdo da Figura 6.13 refere-se a amostra A_{64} laminada 20 vezes sob atmosfera inerte com $f = 60$ Hz. A análise morfológica da superfície mostra uma excelente dispersão dos elementos TiFe na matriz (Mg). As partículas da liga TiFe apresenta granulometria extremamente refinada com dimensões na faixa micrométrica e submicrométrica. Dados sobre a dispersão das partículas são corroborados com os valores de 11,70 %Ti e 11,89 %Fe descritos na Tabela 6.6, referente a análise qualitativa do Ponto A. Pequenas micro trincas encontram-se distribuídas no material em diversos locais da superfície.

A imagem de MEV da amostra A_{65} localizada no canto inferior direito da Figura 6.13, apresenta dispersão homogênea dos elementos TiFe na matriz, quando comparada a amostra (A_{64}). Nota-se a presença de plaquetas com dimensões maiores distribuídas aleatoriamente na superfície da matriz atribuída ao elevado número de passes (40 passes) aplicado durante a laminação. Imagens em baixo aumento (500 x e 1000 x) para análise específica da dispersão dos elementos Mg, Ti e Fe, foram obtidas através do mapeamento apresentado na Figura 6.15.

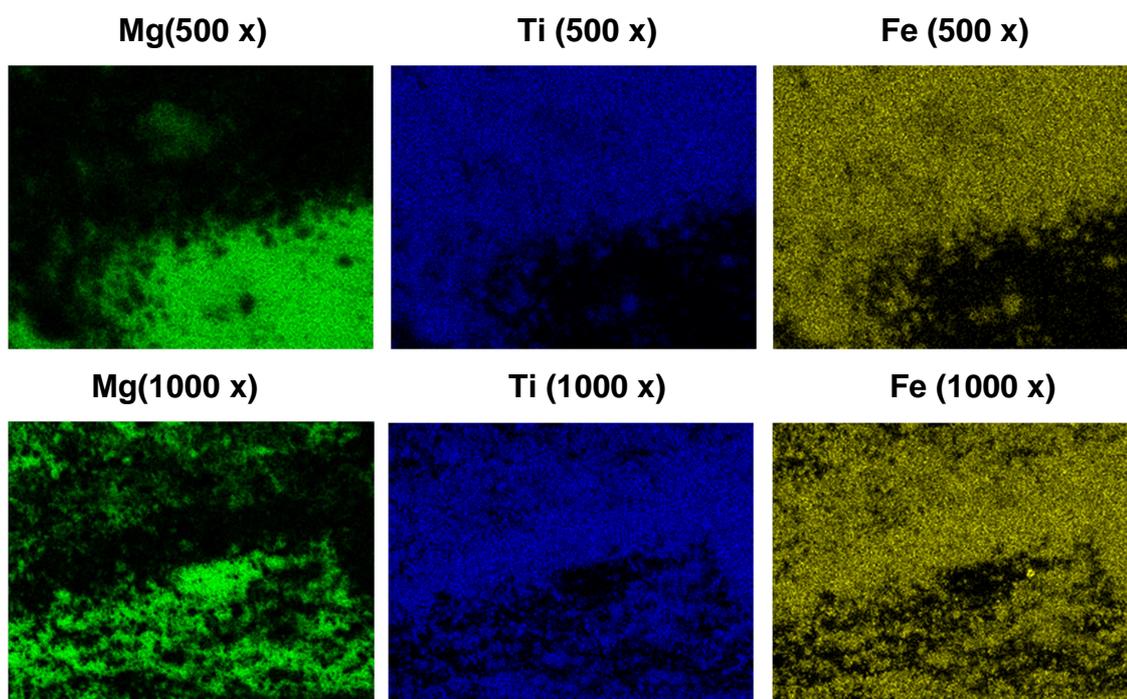


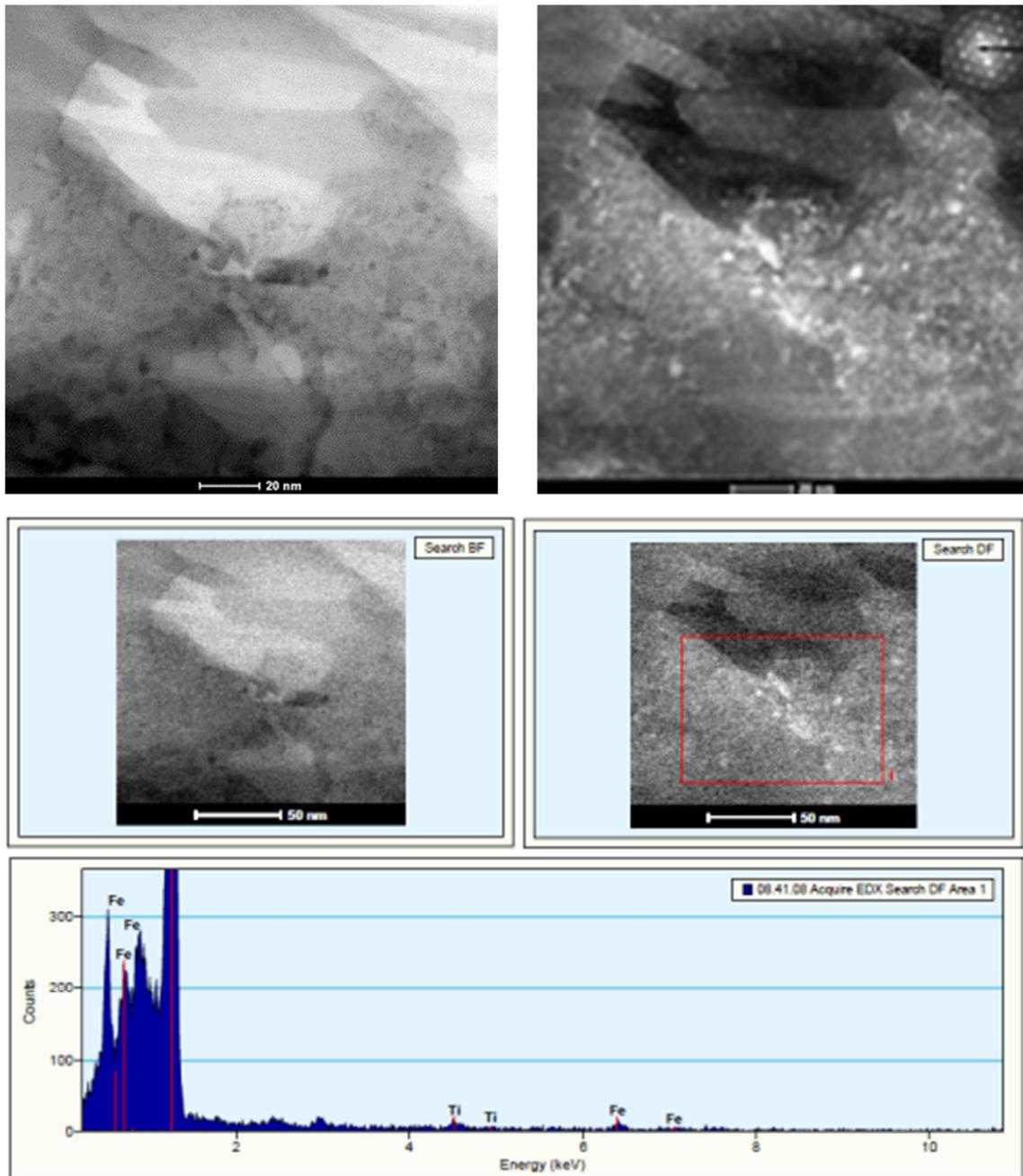
Figura 6.15 Mapeamento da amostra (A_{65}) laminada sob atmosfera inerte

A presença de pequenas micro trincas distribuídas no material aglutinado em diversos locais da superfície das amostras moídas e laminadas ou somente laminadas é proveniente de sucessivas fraturas e soldagem a frio durante a moagem, assim como do elevado poder de deformação imposta pelos cilindros durante a laminação, número de passes e frequências de rotação aplicada nos cilindros laminadores.

Imagens obtida por MET de amostras MgTiFe (A_{58} e A_{59}) submetidas a duas técnicas de processamento: por deformação plástica severa sob atmosfera inerte (BM + CR) foram investigadas.

As imagens em campo claro e campo escuro mostradas na Figuras 6.16 a 6.18 referem-se as micrografias da amostra (A_{58} - Mg 60%p TiFe 40%p) que foi processada por 20 passes de laminação, nas quais podemos ver nanopartículas de Mg, Ti e Fe com estrutura e dimensões granulométricas variadas, com um tamanho médio de 5 a 30 nm.

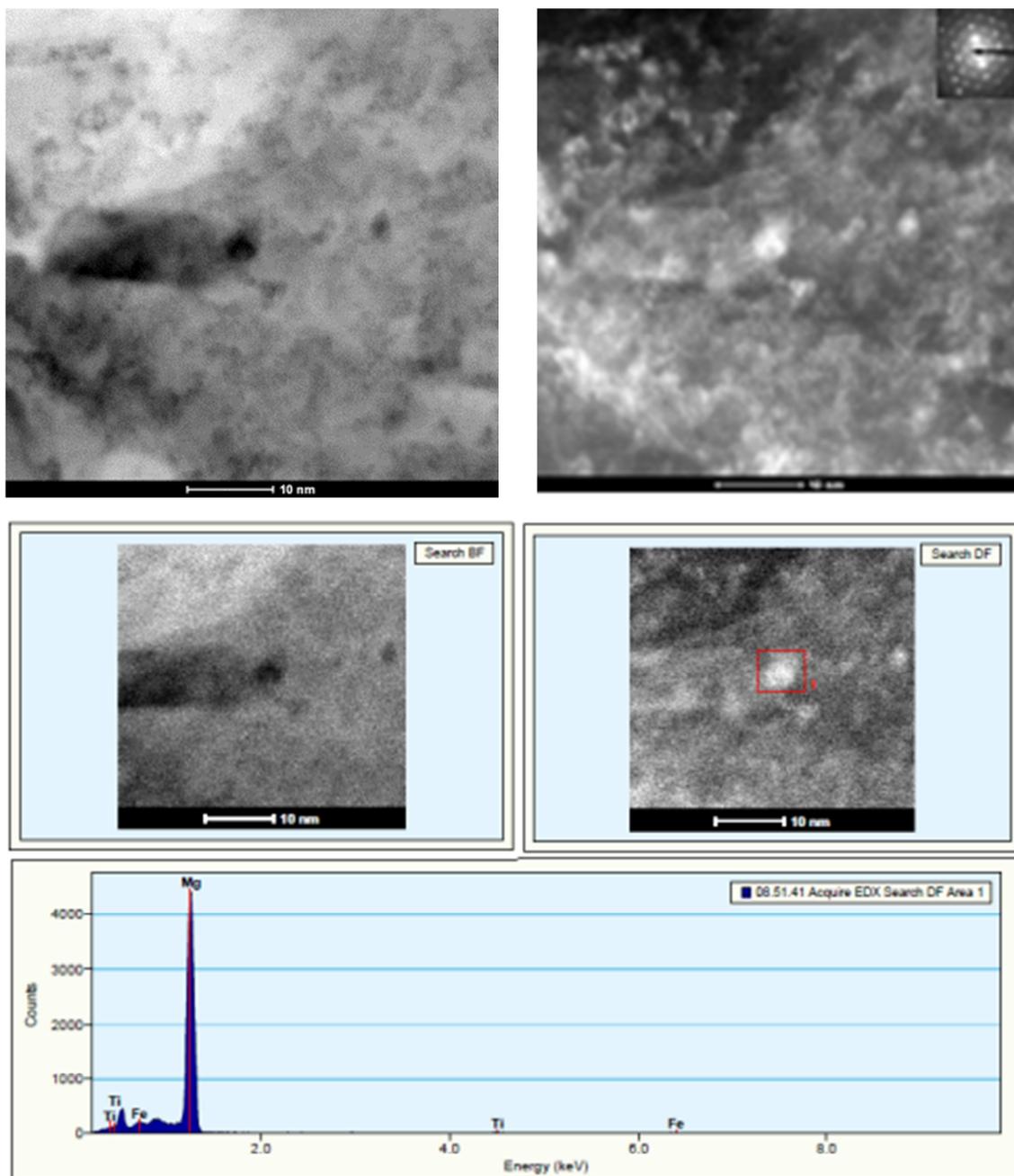
Análise química realizada por EDX na área seleccionada da amostra (A_{58}) indicada na Figura 6.16, apresentou picos de Mg, Ti e Fe, com intensidades variadas. A relação em termos quantitativos dos elementos detectados na área analisada corresponde a: $Ti < Fe < Mg$.



EDX1.emi - Wed Jul 24 14:20:18 2013

Figura 6.16 À esquerda, imagem em campo claro; À direita imagem em campo escuro da amostra A₅₈ e no centro EDX de área selecionada.

Enquanto que na imagem em campo escuro da Figura 6.17, foi detectado na fase clara em destaque uma relação em termos quantitativos da intensidade dos picos apresentados no EDX, que corresponde a $Fe < Ti < Mg$.



EDX2.emi - Wed Jul 24 14:20:05 2013

Figura 6.17 Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX de fase clara da amostra A_{58} .

Através de análise quantitativa obtida por EDX da imagem em campo escuro da Figura 6.18, foi detectado na fase clara 99,24 % em peso de Mg;

0,57 % em peso de Ti e 0,18% em peso de Fe, enquanto que na fase escura foi detectado 99,29% em peso de Mg; 0,34% em peso de Ti e 0,35% em peso de Fe.

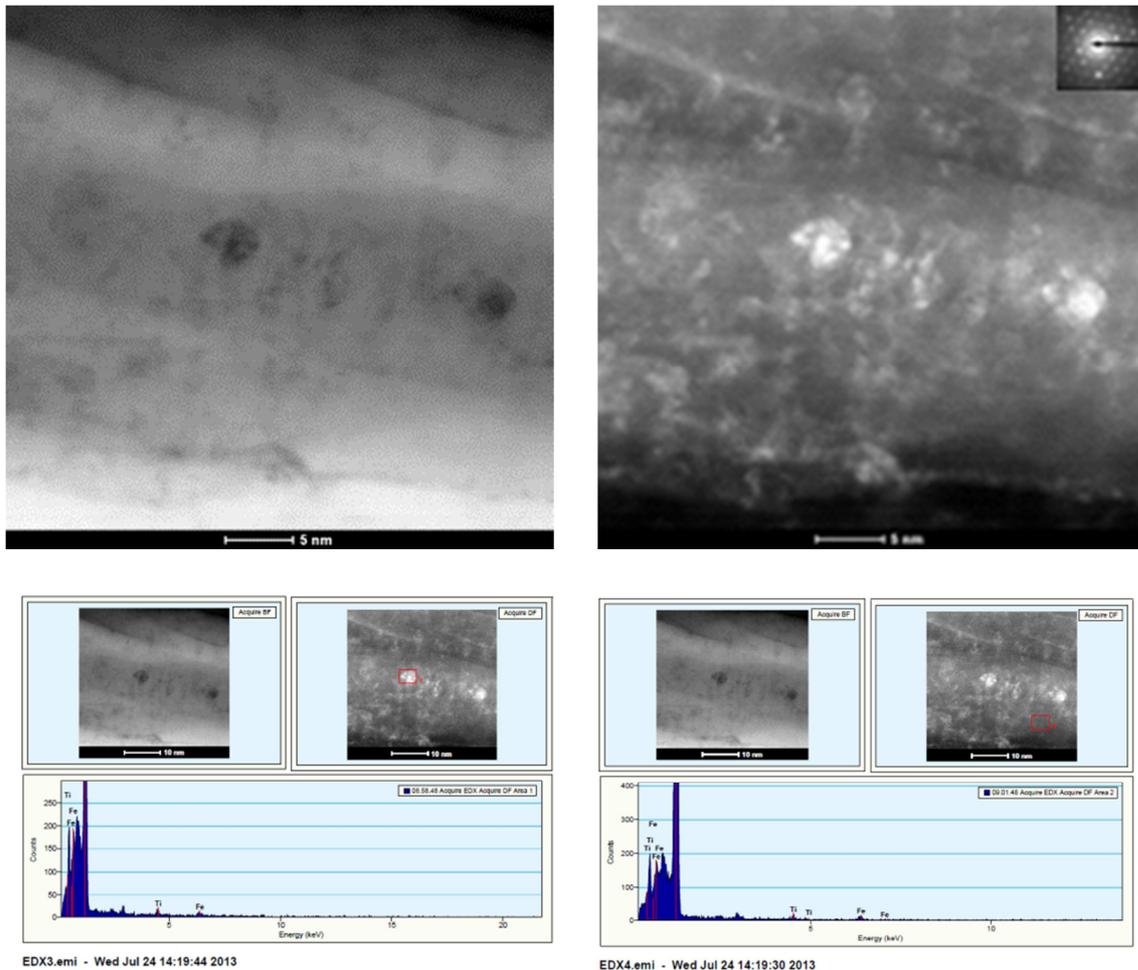


Figura 6.18 À esquerda, imagem em campo claro e EDX da fase clara e a direita: imagem em campo escuro e EDX da fase escura da amostra A₅₈.

Investigações realizadas nas imagens da amostra (A₅₉ - Mg 60%p TiFe 40%p) moída e laminada a frio por 40 passes foram realizadas. As imagens em campo claro (a esquerda) e campo escuro (a direita) apresentadas nas Figuras 6.19 a 6.21 referem-se as micrografias da amostra (A₅₉). Nesta imagem podemos ver que as partículas ou nanopartículas de Mg têm estruturas e dimensões granulométricas variadas, na faixa de 10 a 130 nm. A relação em

termos quantitativos da intensidade dos picos apresentados no EDX (fase escura) da Figura 6.19 corresponde a: $Mg < Fe < Ti$. A deformação imposta pelos cilindros durante os 40 passes de laminação permitiu a reestruturação, aumento de tamanho e realinhamento dos grãos na direção da laminação.

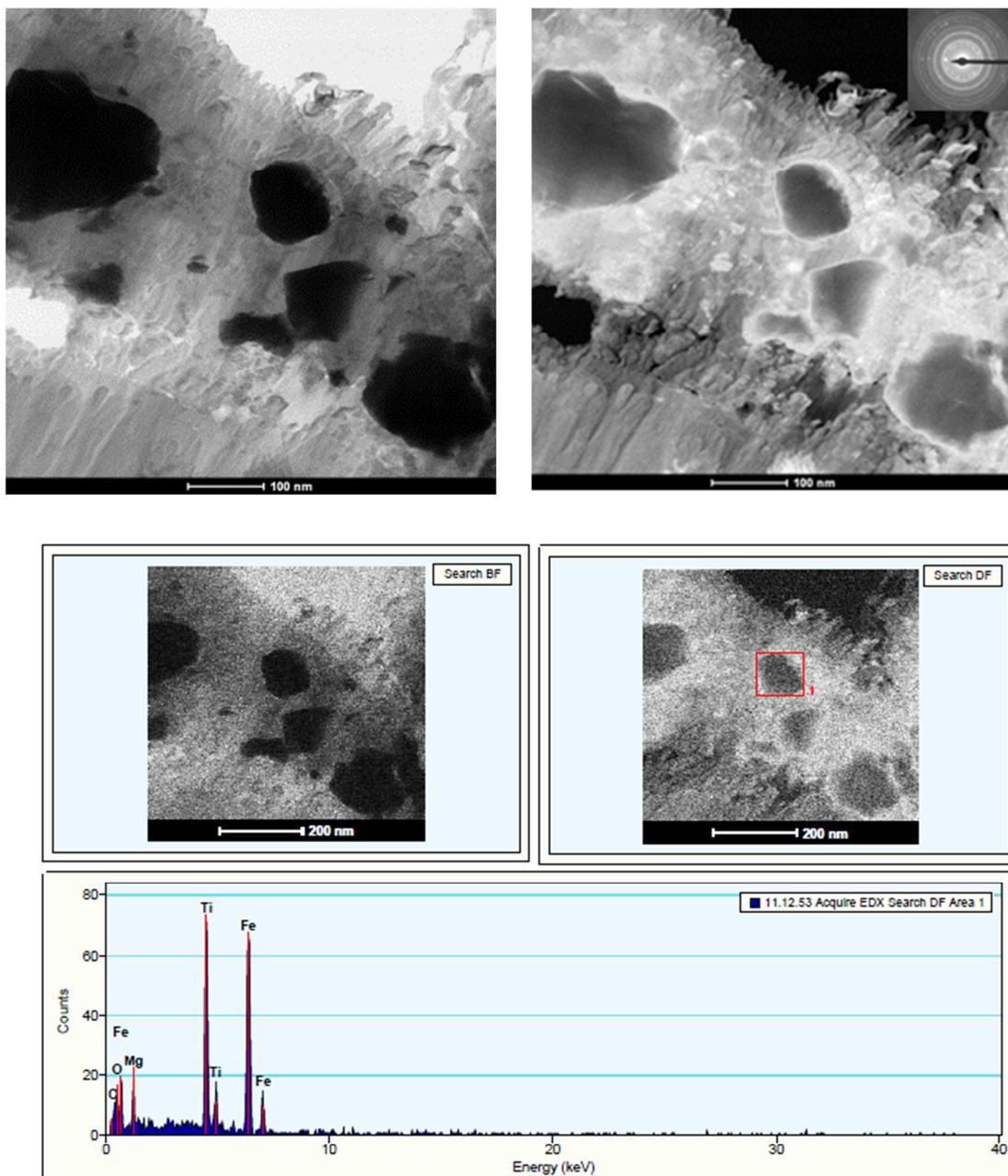


Figura 6.19 Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX da fase escura da amostra A_{59} .

Análise por EDX aplicado na fase escura e fase clara na imagem da Figura 6.20, apresenta predominância da liga TiFe distribuída sobre a matriz na fase escura e maior percentual de magnésio na fase clara corroborado pelas intensidades dos picos mostrados na análise.

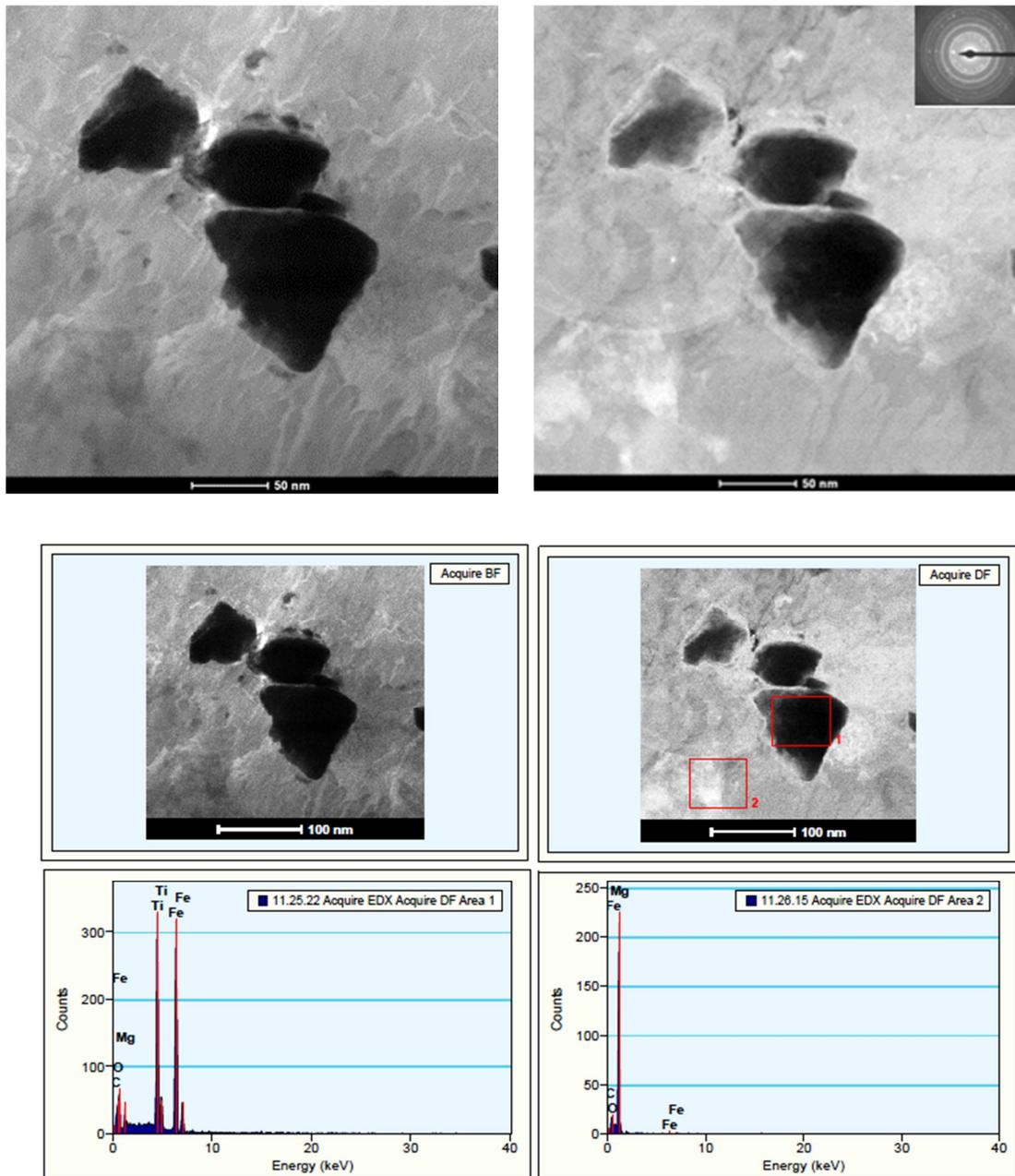


Figura 6.20 Imagem em campo claro no canto superior esquerdo, imagem em campo escuro no canto superior direito e no centro EDX das fases escura (Área 1) e clara (Área 2) da amostra A₅₉.

A presença de óxidos foi detectada nas imagens das Figuras 6.19 e 6.20 cuja origem foi atribuída a manipulação das amostras durante: a preparação para o processamento por deformação plástica severa (BM + CR) ou durante a preparação para análise por MET.

Imagens em campo claro e campo escuro de outra região da amostra A₅₈ indicada na Figura 6.21 mostra que a configuração geométrica dos grãos apresenta razoável delineamento nos contornos e a disposição dos mesmos norteia a direção de laminação da amostra no processamento por CR.

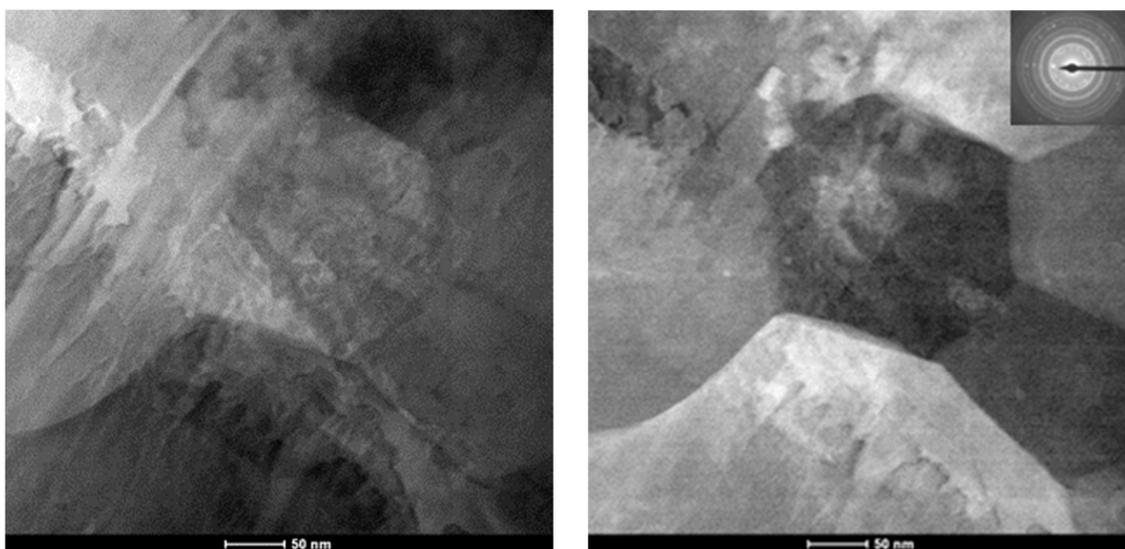


Figura 6.21 À esquerda, imagem em campo claro e a direita: imagem em campo escuro da amostra A₅₈.

As imagens obtidas por MET proporcionou a identificação dos elementos químicos presentes, verificação do tamanho de cristalito, além das características de deformação associada ao número de passes aplicados durante o processamento por laminação a frio.

O elevado refinamento de grão associado à isenção de contaminação por óxidos como mostrado nas imagens MET da amostra A₅₈, reforça o caminho promissor do uso combinado de técnicas de SPD para obtenção de materiais nanoestruturados atrativos para a armazenagem de hidrogênio.

6.5 Absorção e dessorção de hidrogênio

Análise das propriedades cinéticas de absorção e dessorção de amostras (Mg 60% p. TiFe 40%p.) foram realizadas com um aparelho volumétrico do tipo Sievert's. Para obtenção de melhores taxa de hidrogenação as amostras foram inicialmente submetidas a um processo de ativação, com intuito de quebrar possíveis camadas de óxidos existentes na superfície, decorrentes da manipulação ou do processo de moagem das amostras.

A Figura 6.22 apresenta as curvas cinéticas de dessorção de hidrogênio, medida a 623k sob 20 bar de H₂ obtidas em amostras (M_gTiFe) processadas sob atmosfera inerte por BM + CR (A₅₈ - A₆₁) e somente CR (A₆₂ - A₆₅) com diferentes parâmetros de processamento.

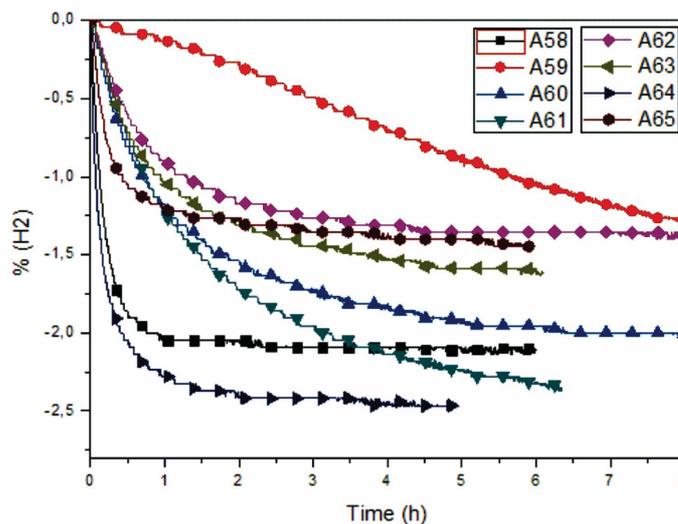


Figura 6.22 Curvas cinética de dessorção de hidrogênio de amostras M_g-TiFe processadas sob atmosfera inerte.

Investigações realizadas nas curvas cinética de dessorção de hidrogênio das amostras (Mg 60% TiFe 40%) processadas por BM + CR e CR

apresentaram os melhores resultados para a porcentagem de hidrogênio dessorvida, que corresponde em ordem decrescente ao obtido pelas curvas: A₆₄; A₆₁; A₅₈; A₆₀; A₆₃; A₆₅; A₆₂ e A₅₉.

A amostra A₆₄ submetida a processamento por laminação a frio sob atmosfera inerte com 20 passes e $f = 60$ Hz, apresentou curva PCT com o melhor resultado para a dessorção de hidrogênio, enquanto que a amostra A₆₁ processada com atmosfera controlada por moagem seguida de laminação a frio por 40 passes a $f = 60$ Hz apresentou o segundo melhor resultado para a dessorção.

Análise dos resultados das curvas PCT que apresentaram após 6 horas de dessorção, percentual de hidrogênio superior a dois por cento (A₆₄, A₆₁; A₅₈; A₆₀) mostra que o processamento das amostras (Mg 60% TiFe 40%) por técnicas de deformação plástica severa (CR ou BM+CR) com uso da maior frequência ($f = 60$ Hz) nos cilindros laminadores foram mais eficientes.

Amostras processadas somente pela técnica de laminação a frio sob atmosfera inerte com aplicação de 40 passes de laminação (A₆₃ e A₆₅), atingiram 1,6 % e 1,45 % de dessorção de hidrogênio durante 4,5h e 4h respectivamente.

Análise das curvas PCT, mostra que os percentuais de hidrogênio dessorvido nas amostra A₆₂ e A₅₉ que foram processadas por CR e BM + CR respectivamente, equivale a 1,3 % e 1,05 %H₂. Estes resultados foram atribuídos a baixa frequência de rotação ($f = 4$ Hz) utilizada durante o processamento por laminação sob atmosfera controlada.

Análise das curvas PCT das amostras (Mg 60% TiFe 40%) processadas por meio das técnicas de SPD (BM + CR e CR) mostra que o melhores resultados obtidos através da razão entre a quantidade de hidrogênio dessorvida (%H₂) e o tempo necessário para a dessorção, correspondem em ordem decrescente ao obtido pelas curvas: A₅₈, A₆₄; A₆₁; A₆₃; A₆₅; A₆₀; A₆₂ e A₅₉.

Na ordem decrescente dos resultados de cinética de dessorção das amostras processadas sob atmosfera controlada pelas técnicas de BM+CR e somente CR, não foi observado uma hegemonia de um processo em relação ao outro e sim uma alternância nos resultados;

Investigações realizadas nas curvas PCT sobre os efeitos dos parâmetros de processamento durante a dessorção de hidrogênio nas amostras (Mg 60% TiFe 40%) mostra que as amostras A₅₈ (BM + CR) e A₆₄ (CR) processadas sob atmosfera controlada com uso de 20 passes de laminação nas duas técnicas de deformação plástica severa, apresentaram os melhores resultados para a cinética de dessorção. Esta análise vem corroborar o uso da laminação a frio sob atmosfera controlada para obtenção de estruturas nanométricas com propriedades atrativas para a armazenagem de hidrogênio.

Análise das curvas PCT das amostras (A₆₁ e A₅₉) processadas por moagem seguida de 40 passes de laminação a frio, mostra uma acentuada diferença nos resultados de cinética. Enquanto a amostra A₆₁ obteve o 3º melhor resultado da razão entre a quantidade de hidrogênio dessorvida (% H₂) e o tempo necessário para a dessorção, dessorvendo 2,3% de H₂ em 6,25h a mostra A₅₉ necessitou de 15 horas para dessorver 1,75% de H₂. Esta elevada diferença é atribuída à variação entre as frequências de rotação impostas aos cilindros de laminação durante os processamentos.

Investigações realizadas nas curvas PCT das amostras A₆₃, A₆₅ e A₆₁ apresentaram resultados de cinética de dessorção de hidrogênio, com variação de apenas 0,01 entre as amostras, portanto extremamente próximos. Foi observado que o efeito da frequência de rotação ($f = 4$ Hz ou $f = 60$ Hz) na cinética de dessorção de H₂ das amostras A₆₃ e A₆₅ somente laminadas a frio por 40 passes é indiferente. A amostra A₆₁ moída e laminada com o mesmo número de passes e $f = 4$ Hz, apresentou o terceiro melhor resultado da razão entre a quantidade de hidrogênio dessorvida (% H₂) e o tempo necessário para a dessorção de hidrogênio. Desempenho similar aos obtidos pelas amostras A₆₃ e A₆₅.

A Figura 6.23 apresenta as curvas cinética de absorção de hidrogênio, obtidas em amostras (Mg-TiFe) processadas por BM + CR e somente CR com diferentes parâmetros de processamento.

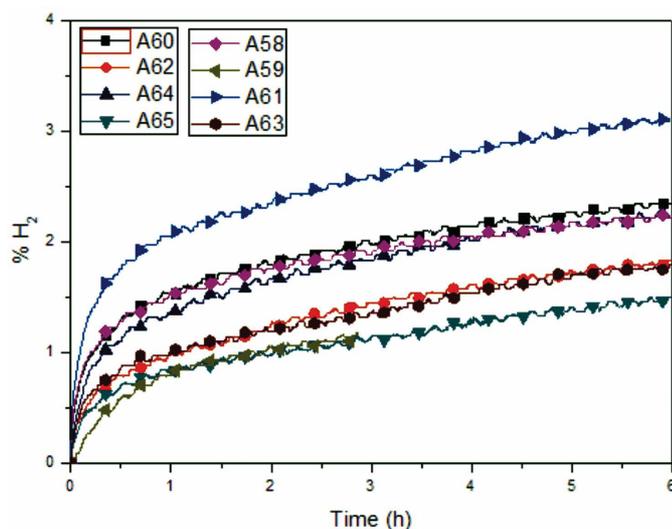


Figura 6.23 Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio de amostras Mg -TiFe processadas sob atmosfera inerte.

Investigações realizadas nas curvas cinética de absorção de hidrogênio das amostras (Mg 60% TiFe 40%) processadas por meio das técnicas de SPD (BM + CR e CR) mostram os melhores resultados para a porcentagem de hidrogênio absorvida, que correspondem em ordem decrescente ao obtido pelas curvas: A_{61} ; A_{60} ; A_{58} ; A_{64} ; A_{62} ; A_{63} ; A_{65} ; e A_{59} .

Na ordem decrescente dos resultados da quantidade armazenada de hidrogênio por amostras processadas sob atmosfera controlada pelas técnicas de BM+CR e somente CR, foi observado uma maior eficiência nas amostras processadas pela técnica BM + CR.

A amostra A_{61} processada sob atmosfera controlada por BM + CR com 40 passes de laminação e $f = 60$ Hz, obteve o melhor desempenho, seguida das amostras A_{60} e A_{58} que foram submetidas as mesmas técnicas de deformação plástica severa, entretanto, submetida a apenas 20 passes com $f = 60$ Hz e $f = 4$ Hz, respectivamente. Uma explicação aceitável para o melhor rendimento obtido com a combinação das técnicas de deformação plástica severa BM + CR, durante a absorção de hidrogênio é atribuída: aos parâmetros de processamento utilizados nas técnicas combinadas de SPD sob atmosfera inerte, com destaque para a frequência de rotação aplicada nos cilindros laminadores; ao elevado poder de deformação imposta pelos cilindros; maior

densidade de energia, promovendo maior dissociação das moléculas de H_2 sobre a superfície da matriz (Mg), acarretando a elevação da taxa de hidrogenação.

Considerando a ordem decrescente dos percentuais de absorção de hidrogênio nas amostras processadas sob atmosfera inerte por BM + CR ou somente CR, destacamos o 2º, 3º, 4º e 5º melhor rendimento que corresponde aos resultados obtidos pelas amostras (A_{60} ; A_{58} ; A_{64} e A_{62}) submetidas a 20 passes de laminação a frio.

A Figura 6.24 apresenta o difratograma de uma amostra MgTiFe submetida a vinte passes de laminação a frio sob atmosfera inerte com uso do laminador na $f = 4$ Hz. O DRX foi obtido após 1ª absorção.

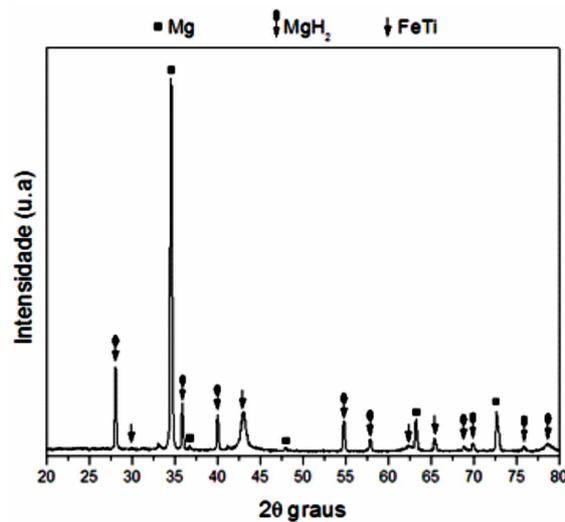


Figura 6.24 Difratograma da amostra A_{62} após 1ª absorção

A análise de tamanho de grão apresentou tamanho de cristalito de 41,59 nanômetros. Este valor acentuado está relacionado com a temperatura de absorção ($300^\circ C$) aplicada durante o experimento.

7 CONCLUSÕES

Demonstrou-se que a laminação a frio sob atmosfera inerte é uma técnica promissora de deformação plástica severa para obtenção de estruturas com tamanho médio de cristalito reduzido e livres de contaminação pelo ar.

A maior redução do tamanho médio de cristalito para amostras processadas com a mesma frequência de rotação é observada para os maiores números de passes.

O processamento de MgH_2 por CR com numero de passes fixo apresentou melhor performance com uso de frequências extremas: 4 e 60 Hz.

O processo demonstrou ser capaz de consolidar o pó de Mg e MgH_2 em lâminas com dimensões variadas (~ 200 mm).

A incidência de poros e/ou trincas visualizadas nas micrografias das amostras laminadas sob atmosfera inerte pode ser apontada como aspecto interessante visando aplicações de armazenagem de hidrogênio, por facilitarem a difusão do hidrogênio pelo material.

O processamento por CR sob atmosfera inerte mostrou-se como efetivo na aceleração da cinética das reações de absorção/dessorção de hidrogênio pelo MgH_2 .

A melhor cinética de absorção e dessorção é observada para o MgH_2 produzido com 40 passes, na frequência 60.

Microestrutura refinada de grãos, com um grande número de partículas muito pequenas (< 2 μ m) e uma razoável dispersão do TiFe sobre a matriz de Mg foi detectada por BSE em amostra Mg-TiFe processada por BM + CR.

A presença de pequenas micro trincas distribuídas no material aglutinado em diversos locais da superfície é atribuído ao poder de deformação imposta pelos cilindros, aplicação da frequência de rotação máxima permitida no laminador ($f = 60$ Hz) e número de passes durante a laminação.

A amostra A_{64} submetida a processamento por laminação a frio sob atmosfera inerte com 20 passes e $f = 60$ Hz, apresentou curva PCT com o melhor resultado para a dessorção de hidrogênio, enquanto que a amostra A_{61} processada com atmosfera controlada por moagem seguida de laminação a frio por 40 passes a $f = 60$ Hz apresentou o segundo melhor resultado para a dessorção.

Análise dos resultados das curvas PCT que apresentaram após 6 horas de dessorção, percentual de hidrogênio superior a dois por cento (A_{64} , A_{61} ; A_{58} ; A_{60}) mostra que o processamento das amostras (Mg 60% TiFe 40%) por

técnicas de deformação plástica severa (CR ou BM+CR) com uso da maior frequência ($f = 60$ Hz) nos cilindros laminadores foram mais eficientes.

Resultados de cinética de desorção das amostras processadas sob atmosfera controlada pelas técnicas de BM+CR e somente CR, indica que não foi observado uma hegemonia de um processo em relação ao outro e sim uma alternância nos resultados.

Observamos que com a aplicação da técnica de deformação plástica severa (laminação a frio) é possível obter com menor consumo de tempo e energia, estruturas nanométricas, isentas de óxidos com propriedades atrativas para a armazenagem de hidrogênio, isto é, quando comparado com resultados obtidos por outras técnicas de deformação plástica severa de forma consecutiva (BM + CR) ou de forma isolada (BM).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Processar por CR amostras de MgH_2 e Mg-TiFe sob atmosfera inerte com numero de passes e rotações superiores as realizadas neste trabalho e verificar parâmetros inerentes as propriedades de armazenagem de hidrogênio e cinética de absorção e dessorção;

Análise de processamento por BM + CR em amostras de MgH_2 e Mg-TiFe sob atmosfera inerte utilizando procedimentos experimentais similares ao realizado neste trabalho, com variação no tempo de processamento por BM e ampliação do número de passes no processamento por laminação para otimização da cinética e armazenagem de hidrogênio.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] – **Jain, I.P.; Lal C.; Jain A.** Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 35, p. 5133-5144. 2010.

[2] – **Sakituna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M.** Metal hidride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 32, p. 1121-1140. 2007.

[3] – **Winter, Carl-Jochen.** Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 34, p. 1-52. 2009.

[4] - **Hefner III, Robert A.** The age of energy gases. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 27, p. 1-9. 2002.

[5] – **Principi, G.; Agresti, F.; Maddalena, A.; Russo, S.L.** The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*. v. 34, p. 2087–2091. 2009.

[6] - **Ball, M.; Wietschel, M.; Rentz, O.** Integration of a hydrogen economy into the German energy system: an optimising modelling approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 32, p. 1355–1368. 2007.

[7] - **Dunn, Seth.** Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 27, p. 235-264. 2002.

[8] - **Züttel, Andreas.** Hydrogen in solids and the materials challenge for hydrogen. *Empa Materials Science and Technology*. 2009.

- [9] **Floriano, R.; Leiva, D.R.; Deleda, S.; Hauback, B.C.; Botta, W.J.** Nanostructured MgH_2 Obtained by Cold Rolling Combined with Short-time High-energy Ball Milling. *Materials Research*. v. 16 (1), p. 158-163. 2013.
- [10] – **Vicent, S.D.; Lang, J.; Huot, J.** Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 512, p. 290-295. 2012.
- [11] – Mandal, P., et al. Hydrogenation behaviour of the new composite storage material Mg-x\% FeTi . *Journal of Alloys and Compounds*. v. 205, p. 111-118. 1994.
- [12] – Silva, E.P., et al. **Hidrogênio: Fontes energéticas brasileiras**. Rio de Janeiro: Brascep Engenharia LTDA. v. 1, p. 17-100. 1987.
- [13] - **Schlapbach, Louis.; Züttel, Andreas.** Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. v. 414, p. 353-358. 2001.
- [14] - **Dufour, J.; Huot, J.** Study of Mg_6Pd alloy synthesized by cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 446-447, p. 147-151. 2007.
- [15] - **Lima, G. F.; Jr, A.M.J; Leiva, D.R.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Botta, W.J.** Severe plastic deformation of Mg-Fe powders to produce bulk hydrides. In: *The 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ-13)*. *Journal of Physics: Conference Series* 144, p. 5. 2009.
- [16] – **Bobet, J.L.; Chevalier, B.; Song, M.Y.; Darriet, B.** Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 356–357, p. 570–574. 2003.

[17] - **Züttel, Andreas**. *Universität Fribourg, Physik Departement, Pérolles, CH-1700, Switzerland*.

[18] – **Leiva, D.R.; Floriano, R.; Huot, J.; Jorge, A.M.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Ishikawa, T.T.; Botta, W.J.** Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509, p. 444–448. 2011.

[19] - **Zhong, H.C.; Wang, H.; Ouyang, L.Z.; Zhul, M.** Microstructure and hydrogen storage properties of Mg-Sn nanocomposite by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509, p. 4268-4272. 2011.

[20] – **Floriano, R., et al.** Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 39, p. 4959-4965. 2014.

[21] – **Tian, Y.Z.; Wu, S.D.; Zhang, Z.F.; Figueiredo, R.B.; Gao, N.; Langdon, T.G.** Comparison of microstructures and mechanical properties of a Cu–Ag alloy processed using different severe plastic deformation modes. *Materials Science and Engineering*. v. 528, p. 4331–4336. 2011.

[22] – **Amira, S.; Huot, J.** Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 520, p. 287-294. 2012.

[23] - **Lal, C. Jain, I.P.** Effect of ball milling on structural and hydrogen storage properties of Mg - x wt% FeTi (x=2 & 5) solid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 37, p. 3761-3766. 2012.

[24] – **Jain, P., et al.** MgH₂ as dopant for improved activation of commercial Mg ingot. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 575, p. 364-369. 2013.

[25] – **Urretavizcaya, G.; García, G.; Serafini, D.; Meyer, G.** Mg-Ni Alloys for hydrogen storage obtained by ball milling. *Latin American Applied Research*. v. 32, p. 289-294. 2002.

[26] - **Grigorova, E.; Khristov, M.; Khrussanova, M.; Bobet, J.-L.; Peshev, P.** Effect of additives on the hydrogen sorption properties of mechanically alloyed composites based on Mg and Mg₂Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 30, p. 1099 – 1105. 2005.

[27] - **Zhu, Y.; Valiev, R.Z.; Langdon, T. G.; Tsuji, N.; Lu, K.** Processing of nanostructured metals and alloys via plastic deformation. *MRS BULLETIN*. v. 35, p. 977-981. 2010.

[28] – **Leiva, D. R.; Jorje, A. M.; Ishikawa, T.T.; Huot, J.; Fruchart, D.; Miraglia, s.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J.** Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH₂ processed by high-pressure torsion and other mechanical routes. *Advanced Engineering Materials*, p.7. 2010.

[29] – Chiaverini, V. **Tecnologia mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento**. 2. ed. São Paulo: Makron Books do Brasil Editora Ltda, 1996. v. 2 Cap. 2, p. 53-62, 81.

[30] - **Takeichi, N.; Tanaka, K.; Tanaka, H.; Ueda, T.T.; Kamiya, Y.; Tsukahara, M.; Miyamura, H.; Kikuchi, S.** Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. *Journal Alloys and Compounds*. v. 446-447, p. 543-548. 2007.

[31] - **Dufour, J. and Huot, J.** Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg-Pd 2.5 at %. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 439, p. 5-7. 2007.

[32] – **Floriano, R., et al.** MgH₂-based nanocomposites prepared by short-time high energy ball milling followed by cold rolling: a new processing route. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 39, p. 4404-4413. 2014.

[33] – Asselli, A.A.C., et al. Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 615, p. 719-724. 2014.

[34] - **Skripnyuk, V.; Buchman, E.; Rabkin, E.; Estrin, Y.; Popov, M.; Jorgensen, S.** The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 436, p. 99–106. 2007.

[35] – **Xu, Cheng,; Horita, Zenji,; Langdon, T.G.** Microstructural evolution in an aluminum solid solution alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering*. v. 528, p. 6059–6065. 2011.

[36] - **Chowdhury, S.G.; Gubicza, J.; Mahato, B.; Chinh, N.Q.; Hegedus, Z.; Langdon, T.G.** Texture evolution during room temperature ageing of silver processed by equal-channel angular pressing. *Scripta Materialia*. v. 64, p. 1007–1010. 2011.

[37] – **Leiva, D. R., et al.** Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. *International Journal of Materials Research*. v. 100, p. 1739-1746. 2009.

[38] - **Figueiredo, R.B and Langdon, T.G.** Development of structural heterogeneities in a magnesium alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering*. v. 528, p. 4500–4506. 2011.

[39] - **Kusadome, Y.; Ikeda, K.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Horita, Z.** Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion. *Scripta Materialia*. v. 57, p. 751-753. 2007.

[40] - **Song, M.Y.; Kwon, S.N.; Bobet, JEAN-LOUIS; Park, H.R.;** Enhancement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with oxide, metallic element(s), and hydride-forming element. *Ceramics International*. v. 37, p. 897-902. 2011.

[41] – **Huot, J.; Liang, G.; Boily, S.; Van Neste, A.; Schulz, R.** Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 293–295, p. 495–500. 1999.

[42] - **Deledda, S.; Borissova, A.; Poinignon, C.; Botta, W.J.; Dornheim, M.; Klassen, T.** H-sorption in MgH₂ nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 404-406. p. 409-412. 2005.

[43] - **Hong, Seong-Hyeon.; Bae, Jong-Soo.; Kwon, S.N.; Song, M.Y.** Hydrogen storage properties of Mg-23.5Ni-xCu prepared by rapid solidification process and crystallization heat treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, p. 2170-2176. 2011.

[44] - **Song, M.Y.; Kwon, S.N.; Bobet, JEAN-LOUIS; Park, H.R.; Mumm, D.R.** Improvement of hydrogen storage characteristics of Mg by planetary ball milling under H₂ with metallic element(s) and/or Fe₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, p. 3521-3528. 2011.

[45] - **Dornheim, M.; Doppiu, S.; Barkhordarian, G.; Boesenberg, U.;** Klassen, T.; Gutfleisch, O.; Bormann, R. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia*. v. 56, p. 841–846. 2007.

[46] - Huot, J. Measurement of H₂ sorption properties. In: Dong, X.; Lu, Y.G. **Hydrogen Technology**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. Cap. 16a, p. 472-479.

[47] - **Liu, T.; Zhang, T.; Zhang, X.; Li, X.** Synthesis and hydrogen storage properties of ultrafine Mg-Zn particles. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, p. 3515-3520. 2011.

[48] - **Liang, G.; Huot, J.; Boily, S.; Van Neste, A.; Schulz, R.** Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂ – Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 292, p. 247-252. 1999.

[49] - **Liang, G.; Huot, J.; Boily, S.; Neste, A.V.; Schulz, R.** Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂–V nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 291, p. 295–299. 1999.

[50] - **Oelerich, W.; Klassen, T.; Bormann, R.** Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *Journal Alloys and Compounds*. v. 315, p. 237-242. 2001.

[51] - **Gutfleisch, O.**, et al. Hydrogenation properties of nanocrystalline Mg and Mg₂Ni based compounds modified with platinum group metals (PGMs). *Journal of Alloys and Compounds*. v. 356–357, p. 598–602. 2003.

[52] - **Leiva D.R.; Vaichere, A.; Miranda, M.M.; Coimbrão, D.D.; Ishikawa, T.T.; BOTTA F, W.J.** Mecano-síntese de pós nanoestruturados à base de MgH₂. *17º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu-PR, Brasil, p. 6656-6664. 2006.

[53] - **Castro, J.F.R.; YAVARI, A.R.; LEMOULEC, A.; Ishikawa, T.T.; Botta F, W.J.** Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying - *Journal of Alloys and Compounds*. v. 389, p. 270-274. 2005.

APÊNDICE A

1 Comprimento do arco de contato

$$L = \sqrt{R\Delta h} \quad L = \sqrt{R\Delta h} \rightarrow L = \sqrt{31,75 \cdot (2,2 - 1,95)} \rightarrow L = \sqrt{7,9375} \rightarrow L = 2,817 \text{ mm}$$

2 Ângulo de contato

$$\text{sen}\alpha = \frac{\sqrt{R\Delta h}}{R} = \sqrt{\frac{R\Delta h}{R^2}} \rightarrow \text{sen}\alpha = \sqrt{\frac{\Delta h}{R}} \quad \text{sen}\alpha = \sqrt{\frac{0,25}{31,75}} \rightarrow \text{sen}\alpha = 0,0887 \rightarrow \alpha = 5,089^\circ$$

3 Deformação no 1° passe de laminação

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_f}{h_0} \quad \varepsilon = \frac{2,2 - 1,95}{2,2} = \frac{0,25}{2,2} = 0,114 \quad \varepsilon = 11,4\%$$

4 Área de contato “preliminar”

$$A = L \cdot w \quad A = \sqrt{R \cdot \Delta h} \cdot w \rightarrow A = 2,817 \cdot 150 \rightarrow A = 422,55 \text{ mm}^2$$

5 Tensão de escoamento média (Magnésio)

$$\bar{Y}(0 - \varepsilon_f) = \frac{1}{\varepsilon_f} \int_0^{\varepsilon_f} Y d\varepsilon \quad \bar{Y} = \text{Tensão de escoamento média} = 117 \text{ MP}_a$$

6 Carga de Laminação (P)

\bar{S} = Tensão média de escoamento para o estado plano de deformação

$$P = \bar{S} \cdot A \rightarrow P = 1,15 \cdot \bar{Y} \cdot A \rightarrow P = 1,15 \cdot 117 \cdot 10^6 (P_a) \cdot 422,55 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$P = 134,55 \cdot 10^6 \cdot 422,55 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \rightarrow P = 56854,10 \text{ N} \rightarrow P = 5797,505 \text{ kgf}$$

7 Força por unidade de largura

$$\frac{P}{w} = \bar{S} \cdot \sqrt{R\Delta h}$$

$$\frac{P}{w} = \bar{S} \cdot \sqrt{R\Delta h} = \bar{S} \cdot L = 134,55 \cdot 10^6 \cdot 2,817 = 379,03N \rightarrow \frac{P}{w} = 38,0563kgf$$

8 Força por unidade de largura, segundo Orowan, acréscimo de 20%

$$\frac{P}{w} = 1,2 \cdot \bar{S} \cdot \sqrt{R\Delta h}$$

$$\frac{P}{w} = 1,2 \cdot \bar{S} \cdot L = 1,2 \cdot 134,55 \cdot 10^6 \cdot 2,817 \rightarrow \frac{P}{w} = 454,836N \quad \frac{P}{w} = 46,38kgf$$

- Foi utilizado um par de cilindros de Aço AISI 420, com diâmetro igual a 63,5 mm (2,5") e comprimento (cilindros A e B) igual a 150 mm
- m_1 e m_2 = constantes do material dos cilindros
- B = Constante geométrica
- E = Módulo de elasticidade
- ν = Coeficiente de Poisson

9 Cálculo da geometria de contato

$$m_1 = m_2 = \frac{1 + \nu_1^2}{E_1}$$

$$m_1 = m_2 = \frac{1 + (0,30)^2}{200GP_a} = \frac{1,09}{2 \cdot 10^{11}} = 0,545 \cdot 10^{-11} P_a^{-1}$$

10 Cálculo da constante geométrica B

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1+1}{R_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{R_1} \right) \rightarrow B = \frac{1}{R_1}$$

$$B = \frac{1}{31,75 \cdot 10^{-3}} \rightarrow B = 0,0315 \cdot 10^3 \rightarrow B = 31,5 m^{-1}$$

Sabendo-se que:

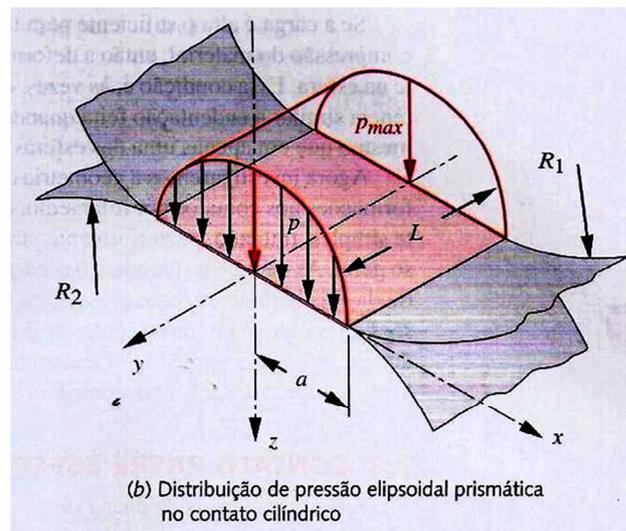


Figura adaptada do livro: NORTON, R.L. Projeto de máquinas: uma abordagem integrada. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. cap.7, p.415.

10.1 Cálculo da metade da largura de contato

$$a = \sqrt{\frac{2}{\pi} \cdot \frac{m_1 + m_2}{B} \cdot \frac{F}{L}}$$

$$a = \sqrt{\frac{2}{3,1415} \cdot \frac{2 \cdot (0,545 \cdot 10^{-11}) \left(\frac{N}{m^2} \right)^{-1}}{31,5 m^{-1}} \cdot \frac{56.854,10 N}{0,15 m}}$$

$$a = \sqrt{0,637 \cdot 3,46 \cdot 10^{-13} \cdot 379.027,33} \rightarrow a = \sqrt{8,354 \cdot 10^{-8}} \quad a = 2,89 \cdot 10^{-4} m$$

10.2 Cálculo da área retangular da largura de contato

$$\text{Área} = 2 \cdot a \cdot L = 2 \cdot 2,89 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15 \rightarrow \text{Área} = 8,67 \cdot 10^{-5} m^2$$

10.3 Cálculo da pressão de contato média

$$P_{\text{média}} = \frac{F}{\text{Área}} \quad P_{\text{média}} = \frac{F}{\text{Área}} = \frac{56.854,10 N}{8,67 \cdot 10^{-5} m^2} \rightarrow P_{\text{média}} = 655,76 MP_a$$

10.4 Cálculo da pressão de contato máxima

$$P_{\text{máx}} = \frac{2F}{\pi \cdot A \cdot L} \quad P_{\text{máx}} = \frac{2 \cdot 56.854,10 N}{3,1415 \cdot 8,67 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot 0,15 m} \quad P_{\text{máx}} = 2,783 \cdot 10^9 P_a$$

$$P_{\text{máx}} = 2,783 GP_a$$

10.5 Cálculo do raio do arco deformado R'

$$R' = R \left[1 + \frac{c}{h_i - h_f} \left(\frac{P}{w} \right) \right]$$

$$c = \frac{16[1 - (\nu)^2]}{\pi \cdot E} \quad c = \frac{16[1 - (\nu)^2]}{\pi \cdot E} = \frac{16[1 - (0,30)^2]}{3,1415 \cdot 2 \cdot 10^{11} GP_a} = \frac{16 \cdot 0,91}{6,28 \cdot 10^{11}}$$

$$c = 2,32 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{N} \rightarrow c = 2,32 \cdot 10^{-4} \frac{mm^2}{kgf}$$

$$R' = R \left[1 + \frac{c}{h_i - h_f} \left(\frac{P}{w} \right) \right] \quad R' = 31,75 \cdot 10^{-3} m \left[1 + \frac{2,32 \cdot 10^{-11} \left(\frac{m^2}{N} \right)}{0,25 \cdot 10^{-3} m} \cdot \frac{56.854,10 N}{150 \cdot 10^{-3} m} \right]$$

$$R' = 31,75 \cdot 10^{-3} m [1 + 9,28 \cdot 10^{-8} \cdot 3,79 \cdot 10^5] \quad R' = 3,29 \cdot 10^{-2} m \rightarrow R' = 32,91 mm$$

10.6 Cálculo do Torque M

$$M = d \cdot P = \lambda \cdot L' \cdot P = \lambda \cdot \sqrt{R' \Delta h} \cdot P$$

$$M = 0,45 \cdot \sqrt{32,91 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}} m \cdot 56854,10 N$$

$$M = 1,29 \cdot 10^{-3} m \cdot 56854,10 N$$

$$M = 73,385 N \cdot m \rightarrow M = 7,48 kgfm$$

10.7 Cálculo da potência (N)

$$N_{cv} = N^{\circ} \text{ de cilindros} \cdot \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot n(\text{rpm}) \cdot M(\text{kgfm})}{60 \cdot 75} \right] \quad N_{cv} = 2 \cdot \left[\frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 70 \cdot 7,48}{60 \cdot 75} \right] \rightarrow N = 1,462 cv$$

Baseado no resultado exposto foi seccionado um moto redutor com potência de 1,5 cv.