

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

**EFEITO DE DIFERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO NAS
PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DA LIGA
Mg – 8% p. Fe**

André Martins Neves

São Carlos - SP
2018

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

EFEITO DE DIFERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO NAS
PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DA LIGA
Mg – 8% p. Fe

André Martins Neves

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho
Coorientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva
Agência Financiadora: CAPES/CNPq

São Carlos - SP
2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que fizeram esta pesquisa, em primeiro lugar, possível: às cidadãs e aos cidadãos brasileiros que mantêm a pesquisa, especialmente os que não ingressaram em cursos de nível superior, desconhecem a Ciência e Engenharia de Materiais e são alheios à importância dos repasses executados, que são advindos de seu suor e de seu trabalho.

Também dedico àqueles que acreditam que moralmente somos responsáveis por criar o mundo que gostaríamos que tivessem deixado para nós e que, independente de crença religiosa, vivem a vida como única chance de manifestar sua potência, não deixando que o derrotismo ou a possibilidade da existência deuses e o sobrenatural os afastem da responsabilidade que recai sobre nós.

E dedico a todos os cientistas, especialmente os que buscam a verdade científica contra seus vieses e acima de seus interesses estritamente individuais.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2016)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato André Martins Neves, realizada em 02/03/2018:

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar

Prof. Dr. Guilhermé Zepón
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto
IPEN

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que participaram direta e indiretamente na elaboração deste trabalho.

Naturalmente, agradeço a meus colegas de LH₂M, especialmente, mas não exclusivamente, Me. Renato Strozi, Me. Lucas Chanchetti, Me. Flávio Antiquiera, Dr. Guilherme Koga e Augusto D'Almeida. Além disso, a nosso querido coordenador de laboratório, Prof. Dr. Tomaz Ishikawa. Gostaria de agradecer às pessoas que trabalham e mantêm o prédio do CPqMAE, especialmente as empregadas da limpeza e as pessoas que trabalham como vigias pela UFSCar.

Agradeço ao DEMa pelo suporte dado, bem como aos coordenadores e secretários do PPGCEM, sempre muito prestativos e ágeis.

Um agradecimento especial ao LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural). Sem esse suporte, seria muito mais difícil alcançar o nível técnico de análise em micro e nano escala. Nominalmente, irei citar Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge, Prof. Dr. Walter José Botta, Helena Racy, Ana Vieira, Eduardo Segantin e Vitor Mendes pelo companheirismo e pelas suas contribuições diretas ao trabalho.

Agradeço também ao Laboratório de Análises Térmicas, coordenado pelo Prof. Dr. Claudio Kiminami, pelas análises térmicas feitas em seu laboratório.

A meu grande amigo, aprendiz e professor, Vinicius Larini. Agradecimentos a Alexandre Jorge da Cruz pelo período que trabalhou diretamente sob minha supervisão (junto ao prof. Dr. Guilherme Zepon) e que ajudou a produzir algumas das amostras apresentadas neste trabalho.

A Rover Belo, pela ajuda com as amostras laminadas.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Guilherme Zepon e Prof. Dr. Ricardo Floriano pela participação na banca de qualificação e pelas relevantes contribuições ao trabalho. Agradeço também a Dr. Ricardo Leal que contribuiu com algumas discussões e fez parte da banca de defesa de dissertação.

À CAPES, pela bolsa de estudos cedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À FAPESP pelo projeto temático que ajudou com equipamentos e recursos financeiros que viabilizaram esta pesquisa, “Processamento e caracterização de ligas metálicas e amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas” (Processo 13/05987-8).

Um agradecimento especial a Camila Castro, que foi a pessoa mais importante durante o desenvolvimento deste trabalho pelo companheirismo, por ter me motivado tanto, por ter me ajudado a buscar planos ainda maiores, por ter ficado a meu lado e por ser uma pessoa maravilhosa.

Finalmente, a meus orientadores, Prof. Dr. Walter José Botta Filho, que me deu apoio desde o início de minha carreira científica, muitos anos atrás, e a meu coorientador Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva, que sempre esteve próximo nas discussões sobre meus resultados.

RESUMO

Devido ao interesse em desenvolver novos sistemas energéticos menos dependentes de fontes não-renováveis, pesquisadores tem buscado por diferentes alternativas. A chamada “Economia de Hidrogênio” é uma alternativa que inclui o uso de hidrogênio como portador de energia. Entretanto, encontrar e desenvolver um material adequado para a aplicação ainda é um desafio tecnológico. Um dos métodos para armazenagem de hidrogênio é por meio de hidretos de metais, dentre os quais o sistema Mg/MgH₂ é o mais estudado até o momento. A fim de melhorar as propriedades deste material, vários aditivos e diferentes rotas de processamento foram propostas e estudadas. O trabalho presente objetiva investigar o efeito da adição de Fe e a influência do processamento mecânico em fitas metálicas. Como comparação, discos processados por *high pressure torsion (HPT)* também foram processados. Pós puros de Mg e Fe (8% em peso) foram submetidos a moagem de alta energia e processamento por *melt-spinning* e subsequentemente submetidos a laminação a frio. As propriedades de hidrogenação das fitas e do disco processado por *HPT* foram medidas utilizando um aparato do tipo Sierverts. A microestrutura das amostras foi investigada por DRX, MEV e MET. A fim de investigar as propriedades térmicas das amostras após ciclagem, DSC com TG e análise química acoplada foram empregados. As imagens por MET mostraram que há uma distribuição bi-modal (10-20 nm e 100-200nm, aproximadamente) de partículas de Fe nas fitas metálicas. Os resultados sugerem que para a composição e rota de processamento empregada o Fe não causa grande influência na cinética de absorção, mas influencia na dessorção. Além disso, diferentes rotas de processamento geraram diferentes propriedades e pode-se concluir que após o primeiro ciclo, o aspecto mais determinante para as propriedades está relacionada com área específica (relação superfície/volume) das amostras e a presença de trincas.

Palavras-chave: Materiais para absorção de hidrogênio; sistema Mg-Fe; processamento termo-mecânico de fitas metálicas.

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT PROCESSING ROUTES ON THE HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF Mg – 8% wt. Fe ALLOY

Interested in developing new, and less dependent on non-renewable energy sources, researchers have been looking for different alternatives for energy systems in the recent years. The “Hydrogen Economy” is an alternative proposed which includes using hydrogen as an energy carrier. However, finding and developing suitable materials still a technological challenge. One method of storing hydrogen is through the use of metal hydrides, for which the Mg/MgH₂ system is the most studied to this date. In order to improve its properties as a hydrogen carrier, many additives and processing routes were proposed and studied. The present work aims to investigate the effect of Fe addition and the influence of mechanical processing of melt-spun ribbons. As comparison, high pressure torsion discs were also produced with the same composition. HEBM was performed using pure powders from Mg and Fe (8% wt.) to obtain the mixture that underwent melt-spinning and was subsequently submitted to cold rolling. The hydrogenation kinetic behaviour of the ribbons and HPT samples was measured in a Sieverts-type apparatus. The (micro)structural aspects of the samples were investigated with XRD, SEM and TEM and the thermal properties of the absorbed samples were assessed by using DSC with TG and QMS coupled analysis. TEM imaging shows that a bi-modal distribution of Fe particles, ranging around 10-20 nm and 100-200 nm, was achieved in the ribbons. The results suggest that, in metallic ribbons and with the used composition, Fe does not have by itself a big effect in absorption kinetics, but does influence desorption. Furthermore, different processing routes give rise to different properties, but, within the studied scope, sample dimensions and cracks were the most important features after the first cycle for kinetic behaviour.

Key words: Hydrogen absorption materials; Mg-Fe system; mechanical processing of melt-spun ribbons.

PUBLICAÇÕES

Artigos em Periódicos

de Araujo-Silva R., **Neves A.M.**, Vega L.E.R., Triques M.R.M., Leiva D.R., Kiminami C.S., et al. Synthesis of β -Ti-Nb alloys from elemental powders by high-energy ball milling and their hydrogenation features. International Journal of Hydrogen Energy 2018;43:18382–91. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.036.

Silva E.P., Leiva D.R., Pinto H.C., Floriano R., **Neves A.M.**, Botta W.J. Effects of friction stir processing on hydrogen storage of ZK60 alloy. International Journal of Hydrogen Energy 2018. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.209.

Apresentação Oral em Congressos Internacionais

A. M. Neves; LEIVA, D. R. ; AFONSO, C. R. M. ; ISHIKAWA, T. ; KIMINAMI, C.S. ; BOTTA, W. J. . Kinetics of Hydrogen Absorption/Desorption in Melt-Spun Mg-Fe Ribbons. 22th World Hydrogen Energy Conference, Rio de Janeiro - RJ, Brazil. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Apresentação por Pôster em Congressos Internacionais

NEVES, A. M.; LEIVA, D. R. ; KIMINAMI, C. S. ; BOTTA FILHO, W. J. . Melt-spun Mg Ribbons with addition of Fe as a hydrogen storage material. The 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, Brotas – SP, Brazil. 2017.

x

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. O Atual Sistema de Consumo Energético.....	7
3.2. Uso e Armazenagem de Hidrogênio	10
3.3. Armazenagem de Hidrogênio em Sólidos	12
3.3.1. Armazenagem por Fisorção	13
3.3.2. Armazenagem Por Quimisorção	13
3.4. Hidretos Químicos	14
3.4.1. Hidretos Não-Metálicos.....	14
3.4.2. Hidretos de Metais.....	15
3.4.3. Hidretos de Metais Simples	16
3.4.4. Hidretos Metálicos Complexos	17
3.4.5. Hidreto de Magnésio.....	17
3.5. Efeito de Refino de Microestrutura e Superfície	20
3.6. Efeito da Adição de Catalisadores	23
3.7. O sistema Mg-Fe	24
3.8. O Processo de Melt-Spinning	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Preparação de Amostras e Rotas de Processamento	29
4.1.1. Matérias Primas.....	29

4.1.2. Produção das Misturas Mecânicas	29
4.1.3. Produção de Fitas Metálicas	30
4.1.4. Processamento mecânico	30
4.2. Armazenamento das amostras	31
4.3. Caracterização Microestrutural	32
4.3.1. Difração de Raios X	32
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	33
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
4.4. Caracterização Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio	33
4.4.1. Aparato Tipo Sieverts	33
4.5. Caracterização Térmica das Amostras Hidrogenadas	35
4.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	35
4.6. Sumário de Amostras	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Caracterização das Matérias-Primas	39
5.2. Efeito da adição de Fe: Comparação das Amostras em Fita	42
5.2.1. Análise das Amostras Processadas	42
5.2.2. Análise das Amostras Após Ciclagem	60
5.3. Efeito do Processamento Mecânico nas Amostras com Fe	67
5.3.1. Análise das Amostras Processadas	67
5.3.2. Análise das Amostras Após Ciclagem	81
6. SUMÁRIO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE A: CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Capacidade de absorção de hidrogênio em átomos/cm ³ e em porcentagem em peso para alguns materiais e métodos de armazenagem (adaptado de ref. [25]).	18
Tabela 4.1 - Código de identificação, composição e descrição das principais amostras estudadas.	36
Tabela 5.1 - Análise de composição dos elementos Mg e Fe para duas regiões distintas da amostra Mg ₈ Fe HPT obtidas por MEV. Imagens em modo de elétrons retroespalhados.	42
Tabela 5.2 - Espessuras mínima, máxima e média para as amostras em formato de fita metálica com, e sem adição de Fe.	53
Tabela 5.3 - Espessuras mínima, máxima e média (em μm) medidas para as amostras de composição Mg ₈ Fe.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - a) densidade energética de diversos combustíveis; b) energia específica de diversos combustíveis (adaptado de ref. [1]).	11
Figura 3.2 - Cinética das curvas de dessorção isotérmica (perda de massa em função do tempo, em segundos) do hidrogênio para o MgH_2 : a) volumoso, como recebido, sem catalisador; b) moído, sem catalisador, e) moído com Fe à 350 °C. Em c), d) e f) curvas para o MgH_2 com catalisador nas temperaturas de 250, 300 e 380 °C respectivamente (tirado de ref. [17]).	21
Figura 3.3 - Diagrama de fases para o sistema Mg-Fe em fração molar x Temperatura (K) (adaptado de ref. [29]).	25
Figura 3.4 - Representação esquemática do processo de melt-spinning. (adaptado de ref. [31]).	26
Figura 4.1 - Glove box utilizada para armazenamento das amostras.	32
Figura 4.2 - Equipamento de construção própria utilizado para obtenção das curvas de cinética para as amostras estudadas neste trabalho. a) unidade stand-alone mostrando a vista frontal do equipamento; b) região do porta-amostra, logo acima do forno.	34
Figura 4.3 - Equipamento Netzsch STA 449 Jupiter utilizado neste trabalho para medidas de DSC com TG e QMS acoplados.	35
Figura 5.1 - Resultados de difração de raios X para os pós usados como matéria-prima na produção das amostras em fita: a) Mg e b) Fe.	39
Figura 5.2 - Imagens de MEV no modo SE para os pós de a) Mg e b) Fe.	40
Figura 5.3 - Imagens de MEV para o produto de moagem por alta energia da mistura de Mg com adição de 8% em peso de Fe a) e b) no modo BSE; e mapeamento de DRX para c) distribuição de Mg e d) distribuição de Fe.	41
Figura 5.4 - Resultados de difração de raios X para as amostras a) Mg MS e b) Mg_8Fe MS.	44
Figura 5.5 - Imagens de MEV para a amostra Mg MS em a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg e c) O. As imagens observadas são referentes ao lado das fitas que tocou a roda de Cu durante o processamento.	45
Figura 5.6 - Imagens de MEV para a amostra Mg_8Fe MS em a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg, c) Fe e d) O. As imagens observadas são referentes ao lado das fitas que tocou a roda de Cu durante o processamento.	46
Figura 5.7 - Imagens em modo de elétrons retro-espalhados (BSE) para as amostras a) e b) Mg MS e c) e d) Mg_8Fe MS. As	

imagens observadas são referentes ao lado das fitas que não tocou a roda de Cu durante o processamento.	47
Figura 5.8 - Imagens em modo TEM convencional para a amostra Mg8Fe: a) e c) campo claro (BF), b) e d) campo escuro (DF).....	49
Figura 5.9 - Imagens de METV para a amostra Mg8Fe MS. a) Campo escuro (DF), b) HAADF, com constante de câmera 222 mm.	50
Figura 5.10 - Imagem no modo METV para amostra Mg8Fe MS em a) modo HAADF e para mapeamento por raios X dos elementos b) Mg, c) Fe e d) O.	51
Figura 5.11 - Curvas de absorção dos 1º e 2º Ciclo a) absoluta em (p. %) e b) normalizada pela capacidade máxima de cada amostra.	53
Figura 5.12 - Absorção das amostras Mg MS e Mg8Fe MS até o quinto ciclo à pressão inicial de H ₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C.	56
Figura 5.13 - Curvas de absorção sob pressão inicial H ₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as primeiras 12 horas das amostras Mg MS e Mg8Fe MS organizada por número de ciclo a) em % em peso absoluto e b) em capacidade relativa normalizada para cada amostra.	57
Figura 5.14 - Curvas de dessorção sob pressão inicial H ₂ de 1,2 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg MS e Mg8Fe MS organizadas por a) amostra e b) por número de ciclo.	58
Figura 5.15 - Análise de termogravimetria com análise química acoplada para as amostras a) Mg MS e b) Mg8Fe MS após 6 ciclos de absorção de hidrogênio, à taxa de aquecimento de 10 K/min.	60
Figura 5.16 - Resultados de difração de raios X para as amostras após 6 ciclos de absorção. a) Mg MS e b) Mg8Fe MS.	62
Figura 5.17 - Imagens de MET convencional em campo claro para a amostra Mg8Fe MS após 3 absorções: a) após poucos segundos de exposição e b) após maior tempo de exposição ao feixe, mostrando a provável decomposição da fase hidreto e formação de trincas pela retração volumétrica.	63
Figura 5.18 - Imagens de METV para a amostra Mg8Fe após 3 absorções. a) Campo claro (BF), b) HAADF com constante de câmera 87 mm, c) campo claro (BF) e d) campo escuro (DF).	64
Figura 5.19 - Imagem no modo METV para a amostra Mg8Fe após 3 ciclos de absorção. a) modo METV em campo escuro e análise de mapeamento por raios X dos elementos b) Fe, c) Mg e d) O.	65
Figura 5.20 - Imagem de METV em campo claro para a amostra Mg8Fe MS após 3 ciclos de absorção. As setas indicam aspectos importantes da imagem. Em preto, é indicada uma trinca, em azul, grãos de magnésio que cresceram a partir da	

trinca pela dessorção de hidrogênio e em vermelho, indicação de região onde há, ou havia hidreto.	66
Figura 5.21 - Resultados de raios X para as amostras a) Mg8Fe MS, b) Mg8Fe MS 10CR e c) Mg8Fe HPT.	68
Figura 5.22 - Micrografias obtidas em MEV para a amostra Mg8Fe HPT da região periférica do disco para a) elétrons retro-espalhados (BSE) e b) elétrons secundários (SE) e da a região central do disco para c) elétrons retro-espalhados (BSE) e d) elétrons secundários (SE).	70
Figura 5.23 - Imagens de MEV da amostra Mg8Fe HPT em modo de a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg, c) Fe, d) Ti e e) O. Todas as imagens estão com a mesma magnificação.	71
Figura 5.24 - Imagens de METV em campo escuro de diferentes regiões da amostra Mg8Fe HPT.	72
Figura 5.25 - Imagem de MET da amostra Mg8Fe HPT com o detector HAADF mostrando a distribuição de partículas de Fe.	73
Figura 5.26 - Curvas de cinética de absorção sob pressão inicial de H ₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para o primeiro e segundo ciclo para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT.	74
Figura 5.27 - Curvas de absorção até o 5º ciclo sob pressão inicial de H ₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT para a) as primeiras 60 de absorção e b) apenas para as 20 primeiras horas.	76
Figura 5.28 - Curvas de cinética de absorção do 2º ao 5º ciclo sob pressão inicial de H ₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT comparadas em cada ciclo de absorção.	78
Figura 5.29 - Curvas cinéticas de dessorção de hidrogênio sob pressão inicial de H ₂ de 1,2 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT. a) desempenho cinético na dessorção para as amostras individualmente e b) comparativo do desempenho em cada ciclo para as três amostras.	79
Figura 5.30 - Resultados de DRX para as amostras a) Mg8Fe MS, b) Mg8Fe MS 10CR e c) Mg8Fe HPT após 6 ciclos de absorção de hidrogênio.	81
Figura 5.31 - Curvas de termogravimetria e análise química acoplados sob a taxa de aquecimento de 10K/min para as amostras a) Mg8Fe MS, b) Mg8Fe MS 10CR e c) Mg8Fe HPT.	83
Figura A.1 - Resultados de DSC e termogravimetria acoplada sob taxa de aquecimento de 10 K/min para “curva em branco”.	97

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- BF – do inglês, *bright field*. No português, campo claro;
- BSE – do inglês, *back-scattered electrons*. No português, elétrons retro-espalhados;
- ccc – (estrutura cristalina) cúbico de corpo centrado;
- CR – do inglês, *cold rolling*. No português, laminação a frio;
- DF – do inglês, *dark field*. No português, campo escuro;
- DRX – difração de raios X;
- DSC – do inglês, *differential scanning calorimetry*. No português, calorimetria diferencial de varredura;
- HAADF – do inglês, *high angle annular dark field*;
- hcp – do inglês, *hexagonal close-packed*. Do português, (estrutura) hexagonal compacto.
- HEBM – do inglês, *high energy ball milling*. No português, moagem de alta energia;
- HPT – do inglês, *high pressure torsion*;
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- METV – Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura. Tradução do inglês para *STEM*, *scanning transmission electron microscopy*.
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- MS – do inglês, *melt-spinning*;
- nm – unidade de distância. Referente à 10^{-9} metros;
- SE – do inglês, *secondary electrons*. No português, elétrons secundários;
- TG – Termogravimetria;
- u. a. – unidades arbitrárias.
- μm – unidade de distância. Referente à 10^{-6} metros;

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A sociedade atual depende profundamente de combustíveis fósseis para suprir suas necessidades energéticas e essa grande dependência tem gerado preocupações de ordem econômica e ambiental. A escassez desta fonte de energia em um futuro próximo e os impactos ambientais nos ecossistemas e na saúde humana tem catalisado reações da comunidade científica internacional nas últimas décadas [1].

Os impactos do uso dos combustíveis fósseis incluem o aumento da poluição atmosférica e a intensificação do efeito estufa (devido principalmente ao aumento da concentração de gases como o CO_2 e o CH_4), além dos demais problemas ambientais e sociais relacionados com os interesses econômicos e geopolíticos das iniciativas pública e privada devido, principalmente, à distribuição não homogênea dos recursos não-renováveis disponíveis para exploração com as tecnologias atualmente economicamente viáveis. Além destes problemas, estes combustíveis são finitos com o atual nível de exploração, i.e., tem uma taxa de formação muito menor do que a de exploração, fazendo com que haja a possibilidade de escassez para as próximas gerações [2]. Devido a estes problemas, superar o desafio de criar novos sistemas que façam uso de alternativas às fontes não-renováveis é fundamental.

As duas principais maneiras propostas para evitar o colapso do sistema atual e mitigar os impactos ambientais causados por nosso consumo de energia são aumentar a eficiência energética de dispositivos e de sistemas como um todo, além de aumentar a exploração de fontes renováveis e/ou sustentáveis de energia para reduzir a demanda por fontes não-renováveis [3].

O aumento da exploração de com emissão reduzida de CO_2 (tradução livre do inglês para *near-zero CO_2 emission*) é fundamental para aumentar a porção de energia obtida de forma sustentável no sistema atual. Entretanto, a intermitência (horários de produção não estão necessariamente em “fase” com os de consumo de energia) de sistemas como, por exemplo, o de células foto-

voltáicas ou de turbinas eólicas são problemas para sua implementação em larga escala [4].

O hidrogênio como método de armazenar energia (vetor energético) é proposto por muitos pesquisadores como uma alternativa para solucionar estes problemas e possivelmente aumentar a eficiência de sistemas energéticos aliado ao emprego de células combustíveis. Seu uso como vetor energético oferece a possibilidade de ser uma energia “limpa” (contanto que seja convertido a partir de formas sustentáveis de energia) [4].

Este sistema no qual o hidrogênio (ao lado de linhas de alta tensão) é usado para armazenar e transportar energia é chamado de Economia de Hidrogênio [3]. Entretanto, a armazenagem do hidrogênio ainda é um dos aspectos mais críticos para sua implementação como intermediário em tal sistema [1,4].

A armazenagem do hidrogênio em estado líquido pode envolver perdas de até 40% da energia original e o uso de recipientes com hidrogênio gasoso pressurizado possui capacidade gravimétrica limitada e a possibilidade de explosão em caso de vazamentos ou outros acidentes [1,5].

Dessa forma, pesquisadores tem buscado formas de armazenagem que tenham um bom compromisso entre diversos aspectos, entre eles, propriedades de armazenagem de hidrogênio (incluindo cinética, capacidade e temperaturas/pressões de operação), segurança e custo.

Os materiais que contém hidrogênio ligado quimicamente (formando compostos) são chamados de hidretos [6]. Nesta categoria, há hidretos de metais e os não-metálicos. Essa diferenciação se dá principalmente pelo caráter das ligações formadas entre o hidrogênio e os outros átomos.

Dentre os materiais e sistemas propostos, os hidretos de metais tem recebido atenção recentemente uma vez que alguns destes materiais apresentam capacidades volumétricas e gravimétricas superiores a métodos mecânicos de armazenagem, além de alguns destes operarem em temperaturas relativamente baixas [6].

Entretanto, esses materiais têm, em geral, alguns problemas incluindo sensibilidade ao ar [7], propriedades termodinâmicas desfavoráveis e cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio lentas [8].

Um dos sistemas mais estudados é o Mg/MgH₂. Alguns dos aspectos que atraíram o interesse para este sistema nos últimos anos é sua alta capacidade gravimétrica de cerca de 7,6% e a abundância de magnésio na crosta terrestre [7]. O sistema, apesar disso, possui altas temperaturas de decomposição e cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio lentas. Entretanto, pesquisadores tem buscado maneiras de superar essas limitações [7].

Pesquisas em diferentes rotas de processamento [9–13] e de aditivos com efeito catalítico nas reações de (des)hidrogenação [14–19] tem sido desenvolvidos. Muito do desenvolvimento até agora se baseou no uso de moinho de bolas para produção de pós metálicos com diversos aditivos, variando as condições de moagem e a composição.

Entretanto, apesar de menos utilizado, a técnica de *melt-spinning* pode ser considerada uma maneira efetiva de obter materiais nanocompósitos para armazenagem de hidrogênio [8]. Um dos aspectos de interesse para este material pode ser o de ser um sistema-modelo para o estudo da influência de partículas de catalisadores específicos para desvendar seus mecanismos, uma vez que é conhecido o fato de que, durante a moagem, diferenças como a presença de partículas, diferença na dureza das fases presentes, dentre outros fatores alteram a microestrutura final, alterando as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio [18].

Diversos resultados experimentais apontam para o efeito benéfico da adição de Fe ao sistema Mg/MgH₂ [8,16,18]. Apesar deste efeito catalítico benéfico ser corroborado inclusive por resultados de simulação computacional [14,15,19], os efeitos dos catalisadores e, em particular do Fe, ainda não é completamente compreendido [19].

Dessa maneira, este trabalho propõe o estudo das propriedades de cinética de absorção e dessorção de fitas de Mg com adição de Fe a fim de aprofundar o conhecimento das propriedades e microestrutura do referido

4

sistema e de prospectar informações que ajudem a explicar os possíveis mecanismos relacionados à influência do aditivo e das rotas de processamento termo-mecânica realizadas na absorção e dessorção de hidrogênio.

2. OBJETIVOS

- Desenvolver rota de processamento para obtenção de fitas metálicas de Mg-Fe por *melt-spinning*;
- Investigar a influência da adição de Fe em fitas metálicas de Mg em relação a sua microestrutura e propriedades de hidrogenação;
- Investigar a influência da laminação a frio em fitas metálicas de Mg com adição de Fe, avaliando as mudanças na microestrutura e nas propriedades de hidrogenação;
- Avaliar comparativamente as propriedades de hidrogenação e a microestrutura de amostra de mesma composição nominal processada por *high pressure torsion (HPT)*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O Atual Sistema de Consumo Energético

A sociedade humana atualmente depende principalmente de combustíveis fósseis para a produção de energia. A enorme eficiência desse sistema foi capaz de desencadear o que hoje chamamos de Revolução Industrial, entretanto, atualmente é evidente que não poderemos depender desse sistema [6]. O crescente aumento da população, o aumento de consumo per capita de energia, preocupações com a segurança energética e o temor relacionado às mudanças climáticas desencadeadas pela operação de nosso sistema energético motivam a busca por soluções a longo prazo [2]. Previsões da Agência Internacional de Energia (do inglês, *International Energy Agency – IEA*) apontam que até 2030 o consumo de energia pode subir mais de 50%, principalmente devido à crescente industrialização de países de economia emergente e crescimento acelerado da população [4].

Dentre esses problemas e desafios, um dos temas que chama mais atenção é a questão da mudança climática, à qual o aquecimento global está intrinsecamente relacionado [2]. O chamado efeito estufa é o fenômeno da absorção da radiação solar por certos gases da atmosfera. Parte dessa radiação é emitida como energia térmica para a atmosfera, aquecendo a superfície desse planeta. Esse fenômeno é fundamental para a manutenção da temperatura da Terra, entretanto, o aumento dos gases de efeito estufa causa a intensificação do aquecimento. Essa intensificação é chamada de aquecimento global [20].

Os principais gases de efeito estufa são o vapor d'água, o dióxido de carbono, o óxido nitroso, o metano e o ozônio. As atividades produtivas antrópicas são as responsáveis pelo aumento da concentração desses gases e esse aumento tem sido relacionado com o conseqüente aumento da temperatura média da atmosfera do planeta. O relatório do Painel Intergovernamental sobre a Mudança Climática (do inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC*) aponta que uso crescente de combustíveis

fósseis (emissão de CO₂) e a pecuária (emissão de CH₄) são as maiores preocupações em relação ao impacto negativo para o efeito estufa [21].

Além da mudança climática e os riscos associados ao meio ambiente e aos seres humanos, o provável aumento no preço de petróleo, e conseqüentemente de seus derivados é esperado. A escassez do petróleo como um todo, com diminuição de jazidas de fácil exploração e os custos mais elevados para exploração de reservas mais profundas muito provavelmente aumentará os preços do barril e de todos seus derivados, impactando com aumento de preço de todos os produtos da cadeia produtiva direta, ou indiretamente [2].

Independente do sistema que possa ser desenvolvido para gradualmente tomar o lugar do atual, atenção especial deve ser dada ao setor de transportes, que atualmente é responsável por cerca de 18% do uso de energia global e mais de 17% de todas as emissões de CO₂ devido ao uso de combustíveis para seu funcionamento (95% derivados de petróleo) [4].

Dados de estudos realizados em 2014 apontam que cerca de 81% de toda a energia obtida para uso em nossa sociedade é oriunda de combustíveis fósseis (28,6% carvão, 21,2% gás natural e 31,3% do petróleo) e apenas menos de 4% do total é obtido a partir de fontes renováveis como hidrelétricas, energia eólica ou solar [22].

Devido à enorme dependência da atual matriz energética em relação aos combustíveis fósseis é necessário que se criem alternativas para a emergência de um novo sistema que viabilize alcançar os objetivos da redução do uso de combustíveis fósseis. Dentre as alternativas para diminuir a dependência do consumo energético dos combustíveis fósseis são necessárias duas ações principais: a melhoria da eficiência energética e a implementação de sistemas sustentáveis (baixa emissão de CO₂ equivalente).

Um novo sistema irá requerer grandes investimentos em infra-estrutura para sua implementação e estratégias para viabilizar essa mudança são fundamentais. Sendo o sistema de transporte um consumidor importante de combustíveis fósseis, uma mudança nesse sistema, mesmo que gradual,

poderia abrir caminho para a difusão e implementação desse novo sistema para outros dispositivos e diferentes usos.

Para que um sistema energético atenda as demandas ambientais apresentadas é necessário que esse novo sistema seja compatível com o crescente uso de energias renováveis, e esse é um dos critérios principais para a seleção de um novo sistema.

Dentre as alternativas atualmente disponíveis, o uso de hidrogênio como um vetor energético para viabilizar a produção de energia sustentável é a principal aposta. O hidrogênio, uma vez que pode ser produzido a partir de outras fontes de energia renováveis (como a eólica, geotermal, solar e outras) é uma boa alternativa, além de seu uso não implicar em poluição no local de uso e possibilitar produção descentralizada (em oposição ao controle atual sobre a prospecção de petróleo) [7].

Entretanto, apesar do tratamento do hidrogênio como um combustível, seu papel em um possível novo sistema energético será o de atuar como portador de energia, um (vetor) intermediário no uso da energia produzida.

O sistema no qual o hidrogênio age como um dos principais vetores energéticos (junto à eletricidade) foi chamado de Economia de Hidrogênio. Uma das vantagens desse sistema é que ele possibilita que, contanto que o hidrogênio seja produzido (localmente ou não) a partir de energias de fonte sustentável, é possível que ele alcance a produção de energia com produção-zero de emissões de CO₂ equivalente [3].

O conceito de CO₂ equivalente relaciona o efeito de diferentes gases de efeito estufa na atmosfera em relação à ação do CO₂ gasoso. Gases como CH₄ e N₂O, comumente produzidos na agricultura e em outras atividades industriais interagem mais fortemente com a radiação e influenciam mais que o CO₂ (em relação a seu peso) para o efeito estufa. Para exemplificar, na avaliação da *OECD* (Organização para cooperação econômica e desenvolvimento – do inglês "*Organization for Economic Co-operation and Development*"), cada tonelada de CH₄ e N₂O liberada na atmosfera causa o efeito de,

respectivamente, o equivalente a cerca de 21 e 310 vezes o efeito estufa em relação à tonelada de CO₂ na atmosfera [23].

Entretanto, a viabilidade técnica e econômica de um sistema energético baseado fortemente no uso do hidrogênio depende de vários fatores. O atual “estado da arte” dispõe de técnicas variadas de obtenção de hidrogênio e de emprego da molécula do hidrogênio em células de combustível, mas até o momento, o maior problema continua sendo um sistema de armazenagem e transporte eficaz, economicamente viável e eficiente. A fim de resolver esse problema, diversas propostas tem sido apresentadas [4].

3.2. Uso e Armazenagem de Hidrogênio

O gás hidrogênio é uma molécula constituída de dois átomos que se apresenta no estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão. Apesar de ser abundante no universo, o hidrogênio molecular é dificilmente encontrado devido à sua alta reatividade [1].

O calor de aquecimento superior do hidrogênio é 141,78 MJ/kg e o inferior é de 120 MJ/kg [7]. Ao considerar o hidrogênio como combustível a fim de comparar suas propriedades com diversos outros que estão atualmente em uso deve-se levar em conta principalmente as capacidades energéticas gravimétricas e volumétricas de cada uma das opções.

As Figura 3.1a) e b) mostram, respectivamente, a densidade energética (em MJ/L) e a energia específica (em MJ/kg) de diversos portadores de energia [1].

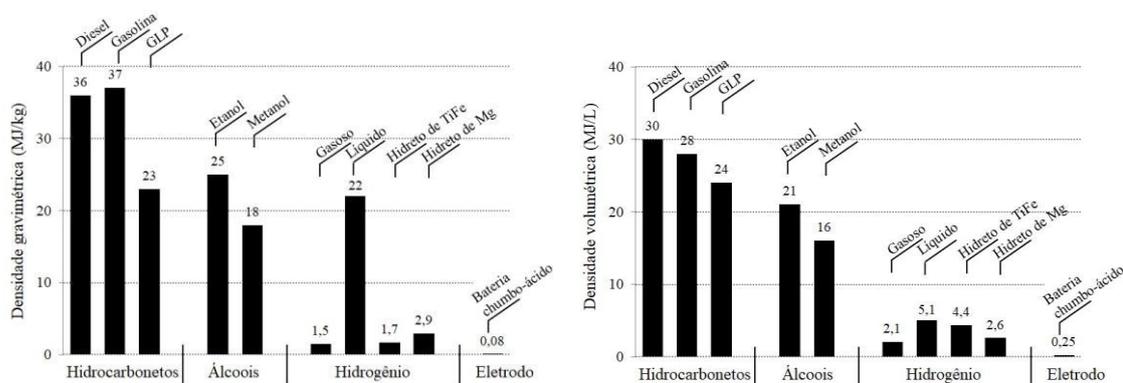


Figura 3.1 - a) densidade energética de diversos combustíveis; b) energia específica de diversos combustíveis (adaptado de ref. [1]).

Apesar de o hidrogênio não apresentar valores significativos quando no estado gasoso ou mesmo presente em compostos sólidos como nos casos mostrados, o hidrogênio líquido apresenta densidade energética comparável em relação aos combustíveis fósseis.

Apesar dos valores pouco favoráveis para a armazenagem em compostos sólidos ou em estado gasoso, o hidrogênio como portador de energia (vetor energético) apresenta algumas vantagens, como a de não produzir CO_2 e compostos tóxicos ou poluentes durante seu uso final, além de poder ser produzido por diversos meios (incluindo os renováveis e os combustíveis fósseis) e ter a possibilidade de ser armazenado durante mais tempo do que a eletricidade [1].

Uma maneira de classificar os diversos mecanismos de armazenagem de hidrogênio para facilitar a compreensão e distinção dos diversos sistemas é categorizá-los quanto à presença (ou não) de ligações e sua natureza (fisorção ou quimisorção). A partir da revisão de Durbin e Malardier-Jugroot et al. podemos dividir os sistemas de armazenagem da seguinte forma [6]:

1. Armazenagem mecânica – Tanques de alta pressão (gasoso), armazenamento em capilares, hidrogênio líquido, hidrogênio criocompromido (líquido) e gás criocompromido.

2. Hidretos químicos – Hidretos de metais (hidretos simples, hidretos binários, hidretos intermetálicos e hidretos complexos), borohidretos, amidas e

imidadas. Hidretos não-metálicos (hidrocarbonetos, hidretos de boro e hidretos de nitrogênio).

3. Armazenagem por adsorção – Estruturas organo-metálicas e carbono nanoestruturado (carvão ativado, nanotubos de carbono, fulerenos esféricos e clatratos).

De forma geral, quando há apenas ligações H-H e há apenas variação no estado físico da molécula de hidrogênio, teremos a armazenagem mecânica como nos casos exemplificados. Para os casos de armazenagem por adsorção e hidretos químicos, há ligações entre H e outros átomos/moléculas. A diferença principal entre essas duas últimas categorias está na natureza da ligação formada.

O uso de técnicas de armazenagem mecânica como a compressão de gás tem a vantagem de ser bem estudada em relação às mais novas, entretanto, tem limitações diversas que dificultam sua aplicação. Os tanques atuais são normalmente feitos de compósitos poliméricos com fibra de carbono e operam em pressões de cerca de 700 atm. A fibra de carbono aumenta significativamente o custo do tanque e a tecnologia dificilmente terá grandes melhorias em relação às capacidades gravimétricas e volumétricas (que já são insatisfatórias em relação às metas do Departamento de Energia dos Estados Unidos, ou do inglês, *Department of Energy – DOE*). Outro problema do uso de tanques de hidrogênio pressurizado é a segurança, além da percepção pública de que o hidrogênio gasoso é um combustível muito explosivo e pouco seguro [6].

3.3. Armazenagem de Hidrogênio em Sólidos

Em função das limitações da armazenagem em estado gasoso e das perdas energéticas associadas à armazenagem em estado líquido do hidrogênio, a alternativa da armazenagem em sólidos se tornou cada vez mais atraente para possíveis aplicações no futuro. A diferença fundamental aqui é a de que há ligações químicas entre o hidrogênio e outras moléculas/átomos. No caso da chamada armazenagem em materiais de absorção (ou fisorvidos, ou

hidrogênio “fisicamente” ligado) temos a ligação sendo feita sem a formação de um novo composto [7].

3.3.1. Armazenagem por Fisorção

O hidrogênio, como qualquer outro gás, “fisorve” (de “fisorção”, do inglês, *phisorption*) e não passa por um processo de dissociação, interagindo pelas “fracas” forças de Van Der Waals (“fracas” em comparação com as forças de dipolo iônico, por exemplo). A entalpia de reação da adsorção de hidrogênio é de 4 a 10 kJ/mol e não há energia de ativação relacionada ao processo. As energias baixas implicam que normalmente será necessário alcançar baixas temperaturas para que haja absorção significativa de hidrogênio [7].

Uma vez que a fisorção é um fenômeno de superfície, materiais que favorecem o desenvolvimento de grande área superficial em relação ao volume são os preferidos para este tipo de armazenagem. A principal vantagem dos materiais que empregam esse mecanismo de armazenagem são a cinética de absorção e dessorção rápidas. Entretanto, a baixa capacidade e a necessidade de temperaturas criogênicas para altas capacidades de armazenagem dificultam significativamente a aplicação prática dos materiais destes materiais [7].

3.3.2. Armazenagem Por Quimisorção

Na chamada quimisorção (do inglês, *chemisorption*), o hidrogênio (normalmente em forma gasosa) irá passar por alguns processos, dentre eles, a fisorção, a dissociação da molécula, com subsequente difusão e formação de nova fase a partir da composição do material absorvendo o átomo em seu interior [7]. O processo completo para a formação do composto hidreto a partir do material inicial em contato com o gás envolve normalmente altas energias de ativação e altas entalpias de reação. Dessa forma, espera-se, que de modo geral, as cinéticas de reação sejam mais lentas em relação aos processos de fisorção. No sistema Mg/MgH₂, por exemplo, as entalpias de reação de

absorção e dessorção são da ordem de -60 e -70 kJ/mol [16] (muito maiores que os 4 a 10 kJ/mol envolvidos quando há apenas fisissorção). Além disso, a formação (ou decomposição) desses compostos e a sua taxa desse processo no material (cinética) depende não apenas da temperatura, mas também das pressões envolvidas. Nesta categoria, os mais importantes materiais são os hidretos.

3.4. Hidretos Químicos

Os hidretos tem como característica básica possuem hidrogênio quimicamente ligado. Esses materiais, em geral, são capazes de armazenar quantidades significativas de hidrogênio e podemos dividir estes materiais entre hidretos de metais e hidretos não-metálicos.

3.4.1. Hidretos Não-Metálicos

Os hidretos não-metálicos são compostos que possuem frequentemente em sua composição boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, além do hidrogênio. Os principais materiais desta categoria podem ser classificados em hidrocarbonetos, hidretos de boro e hidretos de nitrogênio [6].

Os hidrocarbonetos, diferente de outros sistemas, não focam na sua utilização com ciclagens de absorção e dessorção de hidrogênio, mas sim em seu uso para liberação do hidrogênio a partir de reservas destes compostos. Vantagens do uso de hidrocarbonetos incluem o fato de que poucas mudanças na infraestrutura atual seriam necessárias, mas o seu uso “*on-shore*” (acoplado ao dispositivo de conversão energética) é problemático pois subprodutos da reação de conversão em hidrogênio (reforma a vapor, por exemplo) podem contaminar (envenenar) membranas de célula a combustível [6]. Além disso, independente da conversão ser feita antes do uso no dispositivo (*off-shore*), em reatores industriais, ou no local de uso (*on-shore*), há a necessidade de mecanismos para captura de CO₂ para mitigar os impactos ambientais de sua liberação na atmosfera.

No caso dos hidretos de boro e nitrogênio, há compostos com altas capacidades teóricas de absorção de hidrogênio como o NH_3BH_3 . Esse composto possui uma capacidade gravimétrica de 19,6% em peso. Entretanto, vários destes materiais, apesar de suas altas capacidades gravimétricas sofrem de cinéticas de dessorção muito lentas e termodinâmica desfavorável [6].

3.4.2. Hidretos de Metais

Os hidretos de metais tem recebido atenção da comunidade científica para desenvolvimento como materiais para armazenagem de hidrogênio devido às suas altas capacidades gravimétrica e volumétrica, além da possibilidade de temperaturas e pressão (relativamente) baixas de operação [6]. Os hidretos de metais podem ser divididos em diferentes categorias em função dos componentes presentes.

Hidretos de metais podem apresentar três tipos de ligações químicas predominantes, formando os hidretos metálicos, hidretos iônicos (ou salinos) e os hidretos covalentes [24].

Os hidretos de metais normalmente apresentam pelo menos duas formas de hidretos que dependem do nível de absorção de hidrogênio: a fase α , na qual apenas parte do hidrogênio foi absorvido e a fase β , na qual o hidreto foi formado completamente. A formação do hidreto depende de inúmeros fatores e que se relacionam com diferentes mecanismos de difusão e transformação do material [7]. Uma importante diferença entre os sistemas é relacionada à capacidade dos metais de influenciar na dissociação da molécula de hidrogênio. Apesar de o γ envolvido ser um fator importante, essa habilidade de facilitar (ou dificultar) a dissociação está intrinsecamente relacionada com a (micro)estrutura, morfologia e grau de contaminação (especialmente da superfície) do material [7]. O controle dessas propriedades por meio do processamento destes materiais é um dos aspectos fundamentais da pesquisa nessa área.

Nos hidretos metálicos o hidrogênio age como um metal e forma ligações metálicas [7]. A maior parte dos elementos das famílias IIIA-VIIIA (metais de transição) formam estes tipos de hidretos [24].

Diferentemente dos hidretos metálicos, os hidretos iônicos formam compostos nos quais os metais agem como cátions e os átomos de hidrogênio como ânions. Este é o caso para o MgH_2 , apesar deste hidreto apresentar algum grau de covalência na ligação Mg-H [24].

3.4.3. Hidretos de Metais Simples

Hidretos de metais simples são compostos de metais que incorporam o hidrogênio em sua estrutura cristalina [6]. Os hidretos de metais simples podem ser divididos entre hidretos binários e hidretos intermetálicos.

Os hidretos binários são caracterizados por conter apenas um metal além do hidrogênio e são escritos pela fórmula MH_x (sendo M um metal). Uma vez que é desejável que a capacidade gravimétrica do material seja alta, deste ponto de vista, é importante que os metais escolhidos tenham baixa densidade e é desejável que seus hidretos possuam proporção de átomos de hidrogênio por átomo de metal a mais alta possível (H/M, H sendo número de átomos de hidrogênio no hidreto, e M o número de átomos de metal) [7].

Alguns desses metais que formam compostos de hidretos são Li, Be, Na, Mg e Al [7]. Entretanto, diversos aspectos além dos descritos acima são importantes para desenvolvimento destes materiais para que seja possível sua aplicação tecnológica. O hidreto estudado neste trabalho é o MgH_2 , que pertence a esse grupo e será tratado mais em detalhes mais adiante.

Usualmente, a fórmula geral dos hidretos intermetálicos é representada por $A_mB_nH_x$, onde A é um metal com bastante afinidade pelo hidrogênio e B é um metal que interage muito pouco (ou não interage) com o hidrogênio [6]. Alguns dos principais sistemas de hidretos intermetálicos estudados são $LaNi_5$, $FeTi$, $NaAlH_4$, Mg_2Ni [1,6,7].

3.4.4. Hidretos Metálicos Complexos

Os hidretos complexos são aqueles que possuem átomos de hidrogênio ligados covalentemente a um ânion poliatômico [6]. Estes materiais normalmente formam sistemas nos quais o contato com a água libera seu hidrogênio [7]. Normalmente as quantidades de hidrogênio que estes compostos podem armazenar são altas. Compostos como o LiBH_4 podem chegar a capacidades gravimétricas de até 18%. Outros exemplos de materiais pesquisados neste grupo são os alanatos $[\text{AlH}_4]^-$, as amidas $[\text{NH}_2]^-$ e os borohidretos $[\text{BH}_4]^-$ [5].

A maior parte destes materiais tem a desvantagem de requererem altas energias para a hidrogenação e descarga em estado sólido. Apesar da termodinâmica e cinéticas desfavoráveis nestes materiais, dopantes (catalisadores) tem sido utilizados para buscar superar algumas dessas limitações [7].

3.4.5. Hidreto de Magnésio

O hidreto de magnésio é atualmente o hidreto de metal mais amplamente estudado como material para armazenagem de hidrogênio. A abundância do Mg e seu custo baixo favorecem seu hidreto como possível material para aplicações. Entretanto, apesar da alta capacidade gravimétrica (~7,6% em peso), o sistema Mg/MgH_2 puro tem cinéticas de absorção e dessorção insatisfatórias e a temperatura de dessorção que chega a cerca de 400 °C para o material volumoso [17], inviabilizando sua aplicação tecnológica.

De acordo com Sakintuna et al., um material ótimo para armazenagem de hidrogênio deve ter as propriedades de ter alta capacidade volumétrica e gravimétrica, baixa temperatura de dessorção, pressão de dessorção moderada, baixo calor de formação, baixa dissipação de calor na formação do hidreto, reversibilidade, cinética rápida, resistência ao ar (O_2 e umidade), baixo custo para infraestruturas de processamento e reprocessamento e deve ser um material seguro [5]. Ao selecionar um sistema para desenvolvimento, esses

parâmetros qualitativos e quantitativos devem ser observados e em função da viabilidade de um sistema para aplicação e possibilidade de melhorias por meio de mudanças na composição e/ou processamento.

Em relação a esses parâmetros, o sistema Mg/MgH₂ possui vantagens e desvantagens em relação a outros sistemas. Em comparação com diversos outros sistemas e também aos demais hidretos de metais, o MgH₂ possui boas capacidades volumétricas e gravimétricas, como visto na Tabela 3.1 (adaptado de [25]).

Tabela 3.1 - Capacidade de absorção de hidrogênio em átomos/cm³ e em porcentagem em peso para alguns materiais e métodos de armazenagem (adaptado de ref. [25]).

Método de armazenagem ou material	Número de átomos de H₂/cm³ (x10²²)	% de H₂ em peso
H ₂ gasoso (197 atm)	0.99	100
H ₂ líquido (20 K)	4.2	100
H ₂ sólido (4 K)	5.3	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.6
FeTiH _{1.95}	6	1.89
LaNi ₅ H _{6.7}	5.5	1.37
ZrMn ₂ H _{3.6}	6	1.75
VH ₂	11.4	2.1

Entretanto, as temperaturas de absorção e principalmente as de dessorção do sistema (cerca de 300 °C à 1 bar de H₂) é uma das principais barreiras para o uso do sistema para aplicações tecnológicas [5]. Apesar disso, a possibilidade de operar em pressões entre 1 a 10 atm viabiliza teoricamente seu uso em células combustível com membranas de troca de prótons (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC*) [6].

A cinética do sistema é comparativamente lenta e depende de temperatura e pressão sensivelmente. Entretanto, essa cinética depende também das condições de superfície do material e o emprego de diferentes rotas de processamento ou de catalisadores é capaz de melhorar as cinéticas de absorção e dessorção [5].

Apesar dos desafios para emprego deste material/sistema como armazenador de hidrogênio, o MgH_2 e seu sistema tem a vantagem de ter boa ciclabilidade (reversibilidade) em relação a diversos outros materiais [5].

É sabido que o Mg oxida-se rapidamente em presença de ar e que são formadas camadas de MgO ou de hidróxido que, em princípio, dificultam a reação de dissociação da molécula de hidrogênio e são uma barreira para a difusão dos átomos de hidrogênio para o interior do material, diminuindo a cinética de formação do hidreto e reduzindo a capacidade de absorção de hidrogênio. Entretanto, estudos recentes mostram que processos de ativação de pós expostos ao ar por várias horas podem reverter significativamente os efeitos deletérios dessa exposição, uma vez que são capazes de criar trincas na superfície do material e da camada de óxido que irão permitir a dissociação, a entrada e a difusão do hidrogênio no material [16].

O desenvolvimento de rotas de processamento que consigam conservar cinéticas equivalentes à dos pós finos (partículas nanométricas) mas que sejam resistentes ao ar é de interesse, uma vez que para o desenvolvimento de produção em escala industrial é desejável que se reduza a necessidade de atmosferas controladas (livres ou pobres em O_2 e umidade) durante o processamento e posterior manuseio.

Há décadas as limitações na cinética de dessorção e absorção de hidrogênio tem sido objeto de estudo neste sistema e as principais estratégias empregadas para melhorar o desempenho cinético do MgH_2 são a redução do tamanho de partícula (controle da estrutura) e o uso de catalisadores [17].

Além do processamento por moinho de bolas, técnicas como deformação plástica severa (do inglês, *Severe Plastic Deformation – SPD*) [9], o uso de grosas ou de fresas para obtenção de limalhas [10] e a obtenção de fitas

metálicas (do inglês, *Melt-Spinning Technique – MS*) [12,13,26] também foram investigadas.

De forma geral, há três problemas principais que impedem as reações de absorção/dessorção no sistema Mg/MgH₂. A camada de óxido que se forma na superfície em contato com o ar, as altas energias envolvidas na dissociação da molécula de hidrogênio e as baixíssimas taxas de difusão do hidrogênio no hidreto, de forma que as camadas de hidreto formado tornam-se barreiras para a formação de hidreto nas regiões mais internas das partículas [8].

Desenvolver maneiras de superar estas limitações é um passo fundamental para a aplicação tecnológica desses materiais. Entretanto, a fim de encontrar maneiras efetivas para superar estas limitações, é necessário entender os mecanismos envolvidos nas alterações observadas experimentalmente. Apesar de alguns fenômenos serem bem conhecidos, outros, por sua complexidade ainda deixam dúvidas sobre a sua influência no material e sua interação com outros aspectos do processamento, composição e de propriedades. Abaixo serão abordados algumas das estratégias para desenvolver hidretos de metais para absorção de hidrogênio com melhores propriedades e alguns dos mecanismos envolvidos nos fenômenos observados.

3.5. Efeito de Refino de Microestrutura e Superfície

As propriedades de refino de microestrutura e de superfície são capazes de alterar significativamente a cinética de reação de absorção e dessorção do sistema Mg/MgH₂ [17]. Como pode ser visto na Figura 3.2, à 350 °C em condições de dessorção isotérmica, ao compararmos as curvas do MgH₂ como-recebido (a)) e do MgH₂ após cominuição em moinho de bolas (b)), é possível visualizar que o efeito da redução do tamanho de partícula é benéfico para a capacidade de absorção e para a cinética de dessorção do sistema [17].

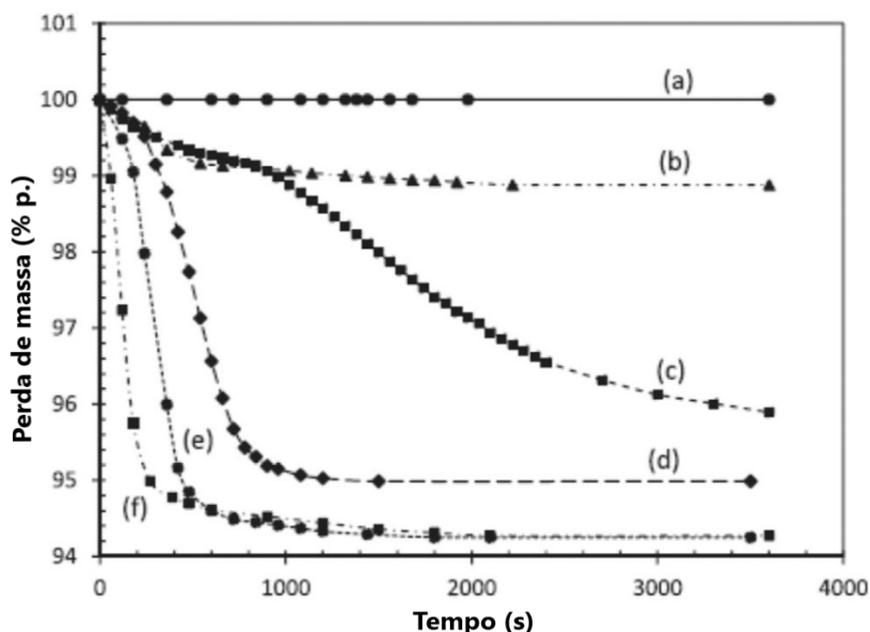


Figura 3.2 - Cinética das curvas de dessorção isotérmica (perda de massa em função do tempo, em segundos) do hidrogênio para o MgH_2 : a) volumoso, como recebido, sem catalisador; b) moído, sem catalisador, e) moído com Fe à 350 °C. Em c), d) e f) curvas para o MgH_2 com catalisador nas temperaturas de 250, 300 e 380 °C respectivamente (tirado de ref. [17]).

O aumento da área específica exposta do metal é fundamental uma vez que é a superfície a responsável por “ativar” a dissociação da molécula de hidrogênio e permite a difusão para dentro do material [5]. Na formação inicial do hidreto de magnésio a difusão não é o fator limitante, uma vez que não há grande volume de material já reagido e há suficientes sítios de nucleação disponíveis; a dissociação molecular (na fase de chemisorção) é o fator limitante neste ponto da reação. Com o progresso da reação, há a formação de camadas cada vez mais espessas de hidreto produzindo uma barreira para a difusão do hidrogênio (devido ao baixo coeficiente de difusão do átomo de hidrogênio no hidreto de magnésio). Neste ponto, a difusão do átomo de hidrogênio se torna o fator limitante [5].

Uma vez que as condições da superfície são tão importantes, há também de se considerar o problema da exposição de amostras do sistema Mg/ MgH_2 ao ar. Com a exposição, há rápida formação de camadas de óxido de magnésio [5,16]. Essa camada de óxido é responsável por diminuir

sensivelmente as taxas de absorção pelo hidrogênio ter baixa taxa de difusão em sua estrutura [5]. Entretanto, apesar de a formação de filmes de MgO ser um grande fator de retardo na difusão de hidrogênio e na formação do hidreto, processos adequados de ativação são capazes de superar os efeitos deletérios da exposição ao ar, uma vez que criam trincas adicionais no material e na camada de MgO, criando novas superfícies que expõe o metal às moléculas de hidrogênio [16].

Os estudos de hidretos de metais e, em particular, do sistema Mg/MgH₂ mostram a importância da introdução de defeitos para facilitar ou acelerar as reações de formação ou decomposição do hidreto. O processo de moagem (HEBM) exemplifica isso ao adicionar defeitos criando mais área superficial, formando micro/nanoestruturas e criando defeitos na superfície e/ou no interior do material. Os defeitos na rede cristalina podem ser responsáveis por facilitar a difusão ao fornecerem sítios com baixa energia de ativação para a difusão. Além disso, as microdeformações criadas são capazes de ajudar na redução da histerese de absorção e dessorção de hidrogênio. O aumento da área de contato superficial com possíveis catalisadores durante a moagem facilita sua ação para alterar as cinéticas de dessorção/absorção [5].

Estudos mostraram que após moagem em moinho de bolas, foi possível aumentar a área superficial específica em 10 vezes no material moído em relação ao material como-recebido. Esse aumento foi acompanhado por taxas de dessorção maiores, além de redução na energia de ativação para as reações e redução da temperatura de dessorção por volta de 100 °C [5].

Outros métodos de processamento mecânico também são potencialmente úteis para melhorar a cinética do sistema Mg/MgH₂, uma vez que atuam pelo mesmo princípio de aumentar área superficial específica e criar mais defeitos no material. Leiva et. al. mostraram em um de seus estudos que amostras de MgH₂ processadas por forjamento e laminação a frio alcançam refinamento de tamanho de grão nanométrico em apenas alguns passes [27].

Asseli et. al. estudaram mais em detalhes a relação entre a energia de processamento (altura da carga) no forjamento a frio e as propriedades de

absorção e dessorção de hidrogênio. Os estudos mostram que amostras de MgH_2 (com exposição ao ar) durante o forjamento mostram refino significativo na microestrutura, o que melhora as propriedades de cinética do material. Entretanto, com maior número de passes, novas superfícies do metal são expostas ao ar, oxidando o material e reduzindo sua capacidade de absorção e afetando negativamente a cinética de absorção e dessorção [11].

3.6. Efeito da Adição de Catalisadores

Além do processamento termo-mecânico, a adição de catalisadores é conhecida como uma das principais alternativas para redução das temperaturas de reação com o hidrogênio e para a melhoria da cinética de absorção e dessorção [28].

Autores apontam que a adição de catalisadores e do uso de processamento termo-mecânico para obtenção de materiais são estratégias que possuem efeito sinérgico e aditivo, uma vez que ambos facilitam a incorporação do hidrogênio no material [14].

Diversos aditivos foram testados e desenvolvidos para melhoria das propriedades do sistema Mg/MgH_2 . Entre os aditivos mais estudados e mais empregados para o sistema temos os metais de transição e seus óxidos [28].

Pozzo et. al. estudaram o efeito da adição de metais de transição na reação de dessorção do MgH_2 empregando simulação computacional da teoria de densidade funcional (do inglês, *Functional Density Theory – DFT*). Segundo o autor, o melhor catalisador é aquele que reduz a maior barreira energética entre a difusional e a dissociativa. Seguindo esse critério, os resultados mostram que os metais de transição à esquerda da tabela periódica reduzem drasticamente a barreira para dissociação da molécula de hidrogênio, mas são responsáveis por altas energias para difusão do átomo após sua dissociação. Por outro lado, os metais de transição da direita não são capazes de reduzir a barreira para dissociação da molécula de H_2 . Os resultados da simulação apontam que Fe, Ni, Rh (além de outros menos promissores como Co e Pd)

são os melhores candidatos para obter um bom compromisso entre as energias associadas para dissociação e difusão [14].

Estudos de simulação focados no efeito do Fe mostraram uma tendência de átomos de H e de Mg se aproximarem do Fe. Segundo S. Giusepponi et al., esse deslocamento local seria responsável por facilitar a difusão dos átomos de H. Além disso, os resultados da simulação computacional sugerem que a formação de Mg a partir do MgH_2 ocorreria sempre localizado em uma das partículas de Fe, acelerando a nucleação da nova fase [15].

Apesar dos ganhos da adição de catalisadores no sistema Mg/MgH₂, autores apontam que nenhum deles foi capaz de mudar as propriedades termodinâmicas do sistema (alteração de ΔH ou ΔS), alterando apenas a cinética de reação e diminuindo barreiras energéticas (energia de ativação) [17].

Experimentos com pós de Mg com adição de Fe e que foram expostos ao ar mostraram que houve benefício em sua resistência ao ar devido à presença do aditivo. Apesar da exposição ao ar propiciar a formação de filmes de MgO, que impedem a difusão do hidrogênio, piorando as propriedades de absorção e dessorção, a adição de Fe reduziu os efeitos deletérios da exposição [16]. Além disso, os experimentos corroboraram diversos resultados da literatura que apontam que a adição de Fe (e outros catalisadores já estudados) não alteram a termodinâmica do sistema. Os resultados mostraram, entretanto, que a adição desse catalisador reduziu significativamente a histerese das curvas PCT (pressão-composição-temperatura) [16].

3.7. O sistema Mg-Fe

O sistema Mg-Fe, do ponto de vista dos diagrama de estabilidade (diagrama de fases) é do tipo monotético.

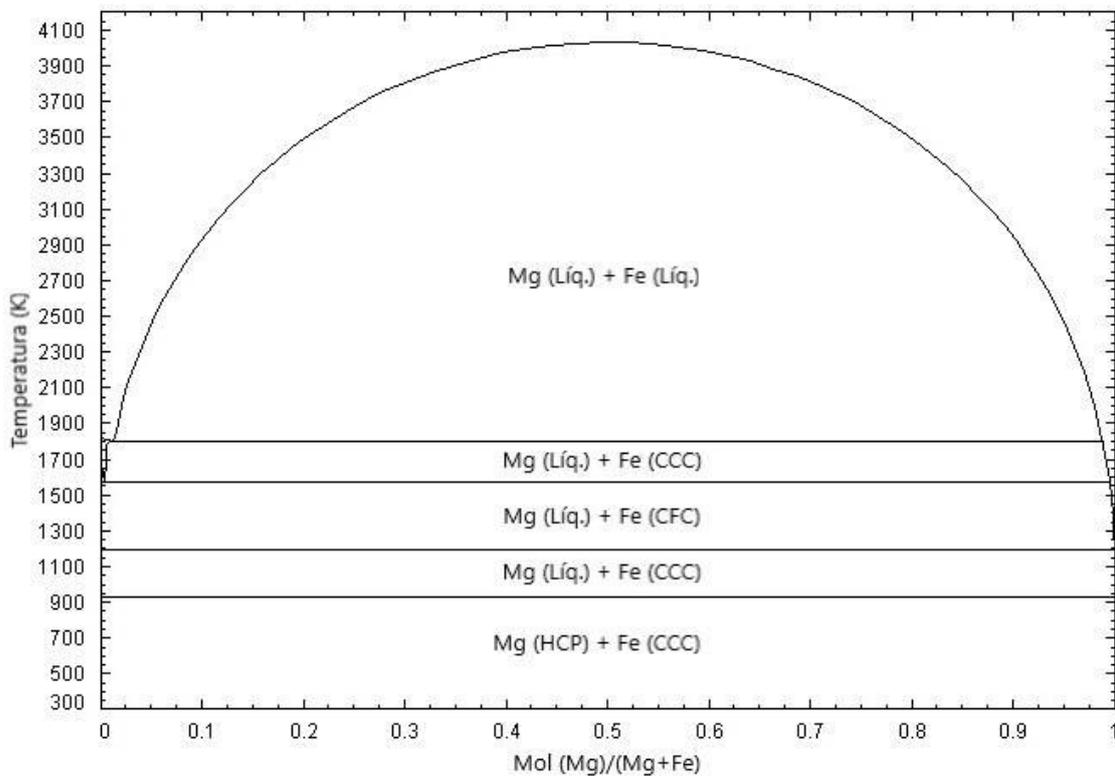


Figura 3.3 - Diagrama de fases para o sistema Mg-Fe em fração molar x Temperatura (K) (adaptado de [29]).

Como mostrado na Figura 3.3, não há solubilidade mútua entre Mg e Fe. Isto significa que rotas de processamento tradicionais que envolvam fusão dos elementos irão ter problemas no processamento como o de decantação durante a fusão (por efeito da diferença de densidade). As rotas de processamento escolhidas neste trabalho, i.e., HEBM seguida de *MS* e *HPT* evitam este problema, uma vez que no caso do *melt-spinning* apenas o Mg é fundido e no HPT o processamento não envolve fusão.

3.8. O Processo de Melt-Spinning

O processo conhecido como *melt-spinning* envolve um conjunto de técnicas com pequenas alterações entre si para produção de fitas metálicas. É possivelmente a técnica mais empregada dentre os processos de solidificação rápida [30]. Neste processo, um jato de metal líquido (fundido por indução eletromagnética) dentro de um cadinho (normalmente de sílica) é ejetado

contra um substrato em movimento (neste caso, uma roda de cobre em rotação), solidificando o metal continuamente. Um grande conjunto de variáveis influencia na taxa de resfriamento do metal líquido assim como a espessura e largura das fitas sendo as principais variáveis de processo a velocidade da roda, a diferença de pressão entre a câmara de ejeção e da câmara inferior e a distância de voo [30]. O processo de *melt-spinning* pode ser feito em câmara preenchida com gás inerte (como argônio ou outros), impedindo assim, que o metal se oxide durante o processo de fusão. A pressão de ejeção é resultado da diferença de pressão de argônio na câmara superior e da pressão de argônio na câmara inferior (previamente evacuadas com auxílio de bombas mecânicas e turbo-molecular).

Na Figura 3.4 há uma representação esquemática do processo de *melt-spinning* com um cadinho de bico achatado. O mesmo tipo de arranjo é utilizado neste trabalho a menos de que o cadinho utilizado é de bico circular.

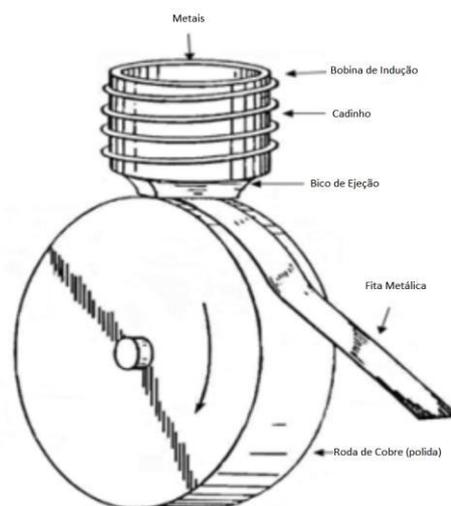


Figura 3.4 - Representação esquemática do processo de *melt-spinning* (adaptado de ref. [31]).

O processo de *melt-spinning* fornece taxas de resfriamento da ordem de 10^4 a 10^6 K/s, sendo portanto considerado um processo de solidificação rápida [31]. Esta elevada taxa de resfriamento faz com que seja possível obter estruturas amorfas (por meio da supressão do ordenamento cristalino) e metaestáveis. Contudo, não espera-se obter uma estrutura de Mg amorfo, pois

há necessidade de se aumentar os tempos de solidificação por adição de elementos de liga adequados para que se obtenha essas estruturas.

A reatividade do Mg com a sílica exige o uso de um outro cadinho dentro do cadinho de sílica, então, neste trabalho é usado um segundo cadinho feito de grafite e usinado para tal finalidade. Além disso, há a particularidade que a temperatura de fusão do Fe (1538 °C) é muito superior à do Mg (650 °C). O uso da temperatura de ejeção suficiente para a fusão do Fe causaria evaporação excessiva de Mg e aumentaria a separação de fases líquidas, causando ainda mais falta de homogeneidade nas fitas metálicas. Para mitigar este problema as partículas de Fe podem ser ejetadas em estado sólido, arrastadas pelo fluxo líquido de Mg.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação de Amostras e Rotas de Processamento

4.1.1. Matérias Primas

Para preparação das amostras em fita por *melt-spinning* (MS), foram feitas misturas com a composição Mg (92% em peso) e Fe (8% em peso) em moinho de bolas. Pós de Mg (Alfa Aesar, 150 a 850 μm , 99,8% de pureza) e Fe (JB Química Ind. e Comércio, 3 μm , 99,6% de pureza) de alta pureza foram pesados e misturados manualmente com exposição ao ar.

Para a preparação das amostras processadas por *high pressure torsion* (HPT), pós de alta pureza armazenados em *glove box* foram utilizados.

4.1.2. Produção das Misturas Mecânicas

Para as misturas de pós para produção de fitas de Mg puro (Mg MS) e Mg com adição de 8% em massa de Fe (Mg8Fe MS) os pós acima descritos foram acondicionadas em cuba de aço inox e submetidas à moagem sob atmosfera de argônio após três ciclos de purga da atmosfera do vasilhame. Os parâmetros de moagem foram selecionados para garantir a dispersão das partículas de Fe no Mg.

O total de 3,75 g de pó foram submetidos à moagem por 4 horas sob rotação de 400 RPM, com relação massa bolas/massa amostra de 20:1 e 3 bar de argônio puro em moinho tipo planetário (Fritsch Pulverisette 6). As bolas utilizadas são feitas de aço inoxidável e tinham tamanhos de 8 e 10 mm. Os pós obtidos foram manipulados ao ar para acondicionamento para prensagem e produção de fitas metálicas.

Para a produção do material para processamento por HPT a moagem foi feita em duas etapas a fim de produzir uma distribuição homogênea de Fe na matriz de Mg. Primeiramente, uma mistura molar de duas partes de Mg para uma parte de Fe foi produzida por moagem reativa, com relação de massa de bolas/massa amostra de 40:1, durante 24 horas, sob 600 RPM de rotação sob

3 bar de pressão de H₂. Então, o produto dessa moagem foi adicionado a pó de Mg para alcançar a composição 92Mg8Fe (% em peso) e nova moagem foi feita sob 5 bar de pressão de argônio, com relação massa amostra/massa bolas de 20:1, com 4 ciclos de moagem por 20 minutos cada e rotação de 200 RPM.

4.1.3. Produção de Fitas Metálicas

Os pós obtidos por moagem de alta energia foram prensados em cilindros com cerca de 1 g e 10 mm de diâmetro em matriz metálica. Para cada processamento para obtenção de fitas um cilindro foi colocado em cadinho de grafite de 10 mm de diâmetro interno com um furo de cerca de 1,5 a 2 mm no fundo. Esse conjunto foi colocado dentro de cadinhos de sílica para processamento por *melt-spinning* em um equipamento produzido pela empresa Edmund Bühler GmbH.

Para a fusão por indução eletromagnética, três ciclos de purga foram realizados usando argônio, com auxílio de bomba mecânica e turbo-molecular. A ejeção do metal líquido se deu em uma diferença de pressão de duas vezes para a pressão da câmara superior para a inferior em uma rotação do disco de cobre de 65 rpm (cerca de 40 m/s de velocidade). A fusão durou cerca de 35 segundos e o indicador do espectropirômetro marcava cerca de 800 °C no momento da abertura da válvula para a ejeção.

4.1.4. Processamento mecânico

4.1.4.1. Laminação a Frio

A fim de avaliar o efeito do processamento mecânico em sinergia com os efeitos do aditivo Fe a amostra Mg-Fe MS foi submetida a laminação a frio utilizando um equipamento da marca Fenn, modelo 051/1976 com 51 RPM (rotações por minuto). A laminação foi feita com o uso de duas chapas de inox, com a amostra posicionada entre elas. Os dois primeiros passes de laminação foram seguidos por dobramento da amostra em fita para acomodá-la sobre si

mesma (acomodar as fitas sobre as próprias fitas e fazer uma lâmina). Os 8 passes subsequentes foram feitos continuamente, com pausas apenas para resfriar a chapa com ajuda de álcool e reposicionar a amostra no centro.

4.1.4.2. Processamento por HPT

O processamento por *high pressure torsion* (HPT) foi realizado em uma prensa mecânica da marca EMIC com adaptação para HPT, de construção própria. O pó utilizado foi processado sob pressão de 4,5 GPa e 1,5 voltas.

4.2. Armazenamento das amostras

As amostras após processamento foram armazenadas em um equipamento chamado *glove box* do modelo LABmaster Pro Workstation, produzido pela empresa MBraun. O equipamento é, de forma simplificada, uma caixa com luvas com controle de purificação de argônio em circuito fechado, mantendo uma pressão positiva de gás argônio além de possuir uma câmara intermediária para colocar e retirar itens de seu interior. O equipamento é capaz de manter os níveis médios de concentração de O₂ e H₂O abaixo de 10 ppm e 0,1 ppm respectivamente. Assim, é possível evitar que as propriedades do material mudem drasticamente com o tempo pela exposição a oxigênio e umidade.



Figura 4.1 - Glove box utilizada para armazenamento das amostras.

4.3. Caracterização Microestrutural

Os estudos para a caracterização estrutural têm o intuito de obter dados que serão posteriormente relacionados com as propriedades de absorção a fim de traçar relações entre estrutura e propriedades em função do processamento e composição química.

4.3.1. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada a fim de obter informações sobre as fases presentes nos materiais em cada uma das condições de processamento. Além disso, foram identificados possíveis indícios de desenvolvimento de textura (orientação preferencial) no material.

Os experimentos foram realizados no difratômetro Bruker D8 Advance Eco utilizando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ monocromática, com corretor de fluorescência, de 5 a 90 graus. No caso das amostras em forma de fita, todas foram analisadas em uma mesma posição em relação à fenda através da qual a radiação alcança a amostra.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os estudos com microscopia eletrônica de transmissão (MET) são empregados no presente trabalho para identificar a dispersão do aditivo na matriz de Mg e tentar avaliar sua influência na formação e na decomposição da fase hidreto. O uso dessa técnica é capaz de identificar possíveis inhomogeneidades composicionais, além de diversos aspectos microestruturais.

O principal equipamento usado neste trabalho foi o microscópio FEI TECNAI G2-F20. Os principais modos de operação usados foram o modo de difração de elétrons, imagem em campo escuro, imagem em campo claro e microanálise no modo STEM.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada neste trabalho para observar aspectos microestruturais da amostra bem como investigar tamanho de grão e composição das amostras e das matérias-primas iniciais. O equipamento utilizado neste trabalho foi o FEI Magellan 400 L.

4.4. Caracterização Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio

A caracterização das propriedades relacionadas com a absorção e dessorção de hidrogênio é importante a fim de relacioná-las com o emprego de aditivos e o histórico de processamento mecânico da amostra.

4.4.1. Aparato Tipo Sieverts

O aparato tipo Sieverts é um dispositivo de medição volumétrico que funciona com diversas válvulas e medidores de pressão ligados a um sistema de alimentação de hidrogênio e um forno no qual o porta-amostras fica contido.

O equipamento de construção própria utilizado neste trabalho (como mostrado na Figura 4.2) funciona com o controle automático de válvulas pela interface com computador. A aquisição de dados da variação da pressão é feita pelos detectores e armazenada no computador. A temperatura é medida com o

uso de termopares, um na região inferior do forno (ligado ao controlador de potência) controlando o aquecimento do porta-amostra e um segundo termopar posicionado no porta-amostra para medir a temperatura na região próxima do material dentro do reator. Neste equipamento, os volumes das seções entre as diversas válvulas são conhecidos, sendo assim, possível a determinação da variação da quantidade de H_2 devido à variação de pressão em função do tempo na absorção ou dessorção.

Além disso, o equipamento possui sistema de evacuação com bomba mecânica, o que reduz significativamente a quantidade de ar presente no sistema como um todo.



Figura 4.2 - Equipamento de construção própria utilizado para obtenção das curvas de cinética para as amostras estudadas neste trabalho. a) unidade stand-alone mostrando a vista frontal do equipamento; b) região do porta-amostra, logo acima do forno.

Todas as curvas de cinética de absorção foram feitas à temperatura de 350 °C com pressão inicial de 21,6 bar. Todas as dessorções foram feitas na mesma temperatura com pressão inicial de cerca de 1,2 bar. Em ambos os casos, foi utilizada uma massa de 70 a 100 mg de material.

4.5. Caracterização Térmica das Amostras Hidrogenadas

4.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

As amostras após hidrogenação/ciclagem serão submetidas à análise de calorimetria diferencial de varredura (do inglês, *differential scanning calorimetry* – *DSC*) a fim de identificar diferenças no comportamento das diferentes amostras estudadas após 6 ciclos de absorção de hidrogênio.

O equipamento de DSC utilizado foi o Netzsch STA 449 Jupiter (Figura 4.3) com termogravimetria (TG) e análise química acoplada (QMS, do inglês, *Quadrupole Mass Spectroscopy*). O conjunto de dados coletados pelo equipamento possibilita relacionar os sinais referentes ao fluxo de calor à variação de massa na amostra e identificação química de gases que podem estar sendo liberados pela decomposição térmica de fases, como no caso dos hidretos de metais à base de Mg.



Figura 4.3 - Equipamento Netzsch STA 449 Jupiter utilizado neste trabalho para medidas de DSC com TG e QMS acoplados.

As curvas para as amostras após o a sexta absorção de hidrogênio foram todas coletadas à taxa de 10 K/min, utilizando massa de aproximadamente 7 a 8 mg, em cadinho de alumina. As curvas foram programadas com dois aquecimentos. No primeiro, a varredura foi da temperatura ambiente até 550 °C com um patamar isotérmico de 30 minutos à temperatura de 500 °C para identificar possível remanescência de fases ainda em decomposição. A mesma rotina de aquecimento foi utilizada na segunda curva de aquecimento.

4.6. Sumário de Amostras

Na Tabela 4.1 estão descritas as principais amostras a serem apresentadas durante o desenvolvimento do projeto segundo o planejamento proposto. Durante a apresentação dos resultados, os códigos de representação das amostras irão se referir à tabela acima para facilitar o entendimento ao leitor.

Tabela 4.1 - Código de identificação, composição e descrição das principais amostras estudadas.

Categoria	Código de identificação	Composição (em peso)	Descrição
Amostras	Mg MS	Mg (100%)	Fita de Mg Puro
	Mg8Fe MS	92Mg ₈ Fe	Fita de Mg com adição de Fe
	Mg8Fe MS 10CR	92Mg ₈ Fe	Fita de Mg com adição de Fe laminada 10 vezes
	Mg8Fe HPT	92Mg ₈ Fe	Mg com adição de Fe em disco processado por HPT

As variantes de amostras que passaram por ciclagem para medição de suas propriedades cinéticas de hidrogênio e passaram por um determinado número de absorções (n-vezes) serão referenciadas como [Nomenclatura]nABS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão estruturados de forma a apresentar inicialmente a caracterização das matérias-primas. A seguir, serão apresentados os efeitos da adição de Fe, comparando as amostras Mg MS e Mg8Fe MS. Subsequentemente, serão apresentados os resultados referentes às mudanças provocadas pelo processamento das amostras (i.e., comparando as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT).

5.1. Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas foram caracterizadas sob o aspecto da presença de fases e de sua morfologia inicial, apesar de ser esperado de que isso contribua apenas marginalmente para alterações nas propriedades das amostras após o processamento.

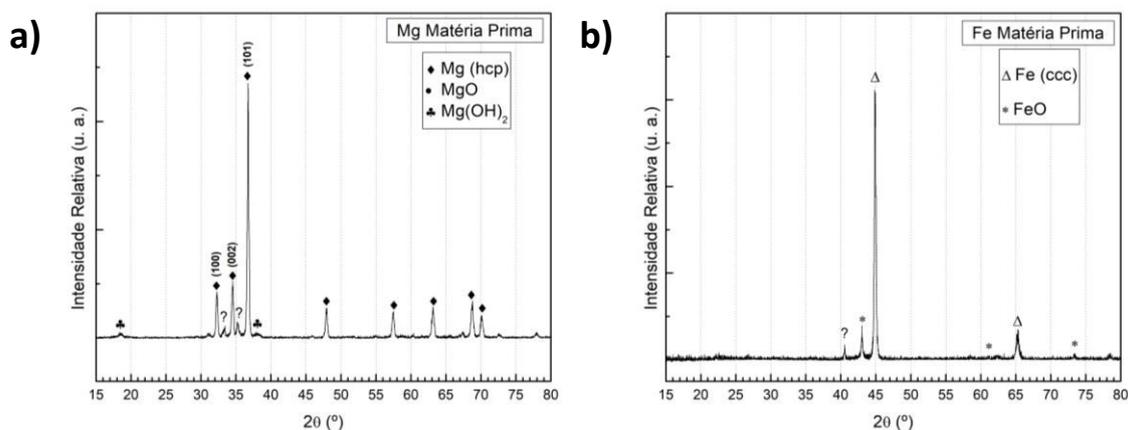


Figura 5.1 - Resultados de difração de raios X para os pós usados como matéria-prima na produção das amostras em fita: a) Mg e b) Fe.

Os resultados de DRX mostrados na Figura 5.1a) e 5.1b) mostram que ambos os pós apresentaram picos para os quais não foi possível relacionar com nenhuma das fases prováveis, segundo nossos parâmetros de pesquisa. Esses picos indicam que há fases não-identificadas em pequena quantidade. Apesar desses picos referentes a fases não-identificadas, nenhum deles aparece nos resultados de DRX para as amostras após MS ou HPT, indicando

que, ainda que presentes, eles estariam em uma quantidade consideravelmente pequena. O fato de que ambos os pós foram expostos ao ar durante armazenamento e análise pode explicar por que haveria contaminação por fases que não se espera que estejam presentes.

Conforme pode ser visto nas micrografias mostradas na Figura 5.2, as partículas iniciais do pó de Mg estão na ordem de centenas de microns e apresentam aspecto mais globular, enquanto as de Fe estão na ordem de dezenas de microns e apresentam morfologia irregular.

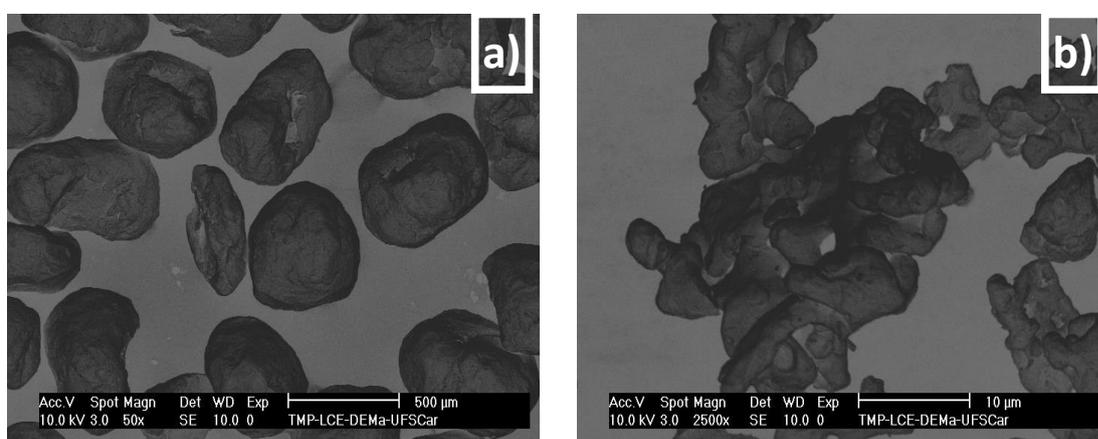


Figura 5.2 - Imagens de MEV no modo SE para os pós de a) Mg e b) Fe.

Na Figura 5.3 são mostrados os resultados da caracterização dos pós obtidos após moagem de alta energia. A micrografia na Figura 5.3a) foi obtida no MEV em modo de elétrons retroespalhados (modo *BSE*) e nela pode ser visto que há prevalência de partículas esféricas e alguns discos irregulares de forma achatada (também conhecidos como “*splats*”). A Figura 5.3b) mostra que há uma distribuição pouco homogênea do Fe nas partículas do produto de moagem. Nestas micrografias, os tons mais claros são regiões mais ricas em Fe e as regiões menos claras, são relacionadas ao Mg. Essa interpretação é corroborada pela análise de EDX apresentada nas Figura 5.3c) e d).

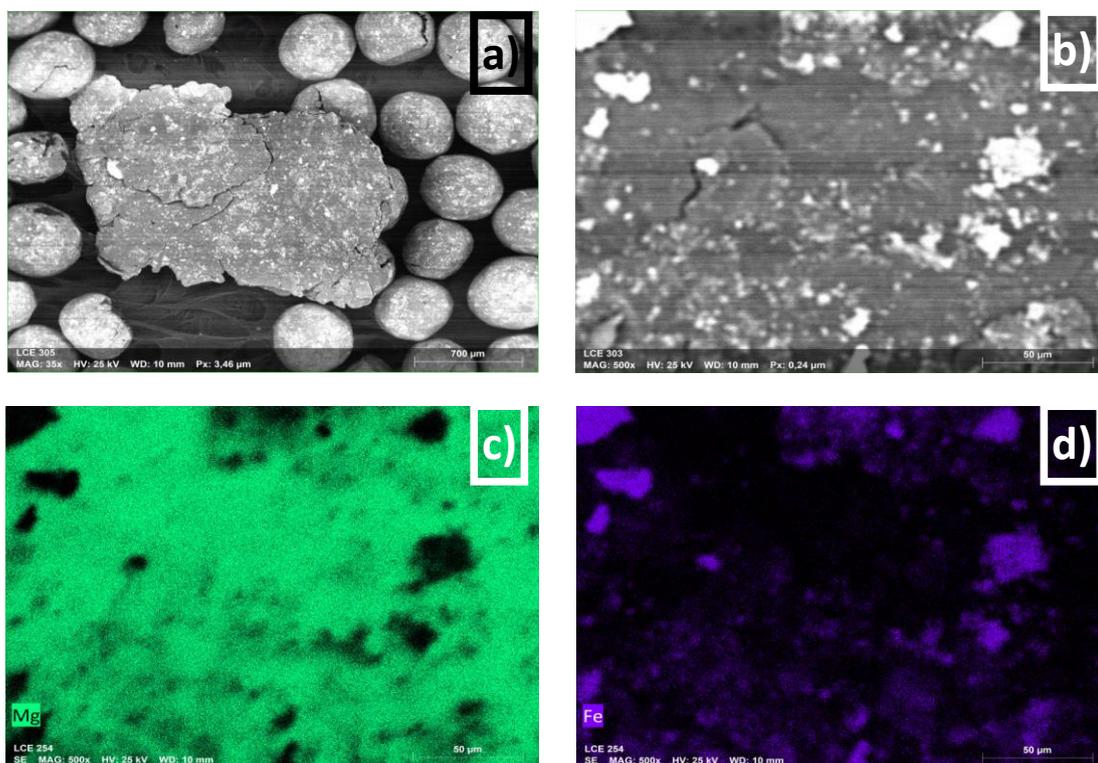
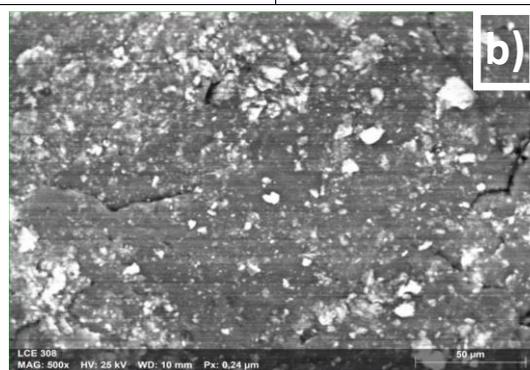
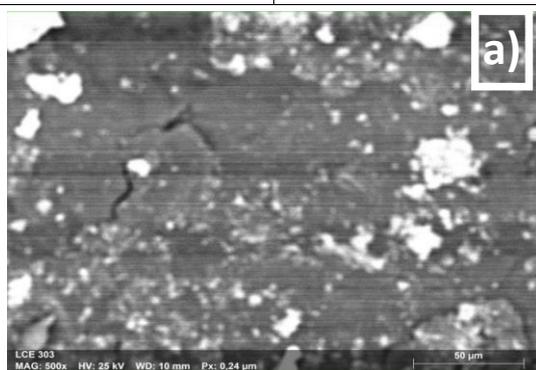


Figura 5.3 - Imagens de MEV para o produto de moagem por alta energia da mistura de Mg com adição de 8% em peso de Fe a) e b) no modo BSE; e mapeamento de DRX para c) distribuição de Mg e d) distribuição de Fe.

Os resultados de análise química mostram que, ao menos para os produtos da moagem de alta energia, há variações pequenas da composição química nos pós obtidos. A Tabela 5.1 mostra os valores de composição em % em peso para os elementos Mg e Fe e abaixo dos valores na tabela estão as regiões das quais a composição química foi medida.

Tabela 5.1 - Análise de composição dos elementos Mg e Fe para duas regiões distintas da amostra Mg8Fe HPT obtidas por MEV. Imagens em modo de elétrons retroespalhados.

Região 1		Região 2	
Mg (% peso)	Fe (% peso)	Mg (% peso)	Fe (% peso)
93,0	7,0	92,1	7,9



5.2. Efeito da adição de Fe: Comparação das Amostras em Fita

Nesta seção, serão apresentados os resultados de difração de raios X, as imagens e análises de MEV e MET empregadas, o desempenho cinético das amostras para absorção e dessorção de hidrogênio e as análises de DSC após a 6ª absorção de hidrogênio.

5.2.1. Análise das Amostras Processadas

5.2.1.1. Identificação de Fases e Análise Microestrutural

Para as amostras com adição de Fe foi encontrada uma variação grande em relação à composição nominal de 8% em peso. Diferentemente da composição do pó após moagem de alta energia (que variou por volta de 7 e 8% em peso de Fe), a composição das fitas variou de cerca de 2% a 20%. Isso se deve, na verdade, ao fato de que o Fe, sendo mais denso e imiscível no Mg irá se concentrar no fundo do cadinho durante o processo de fusão. Isso causa

que a concentração de Fe na fita metálica produzida varie com o tempo, sendo as primeiras fitas mais ricas em Fe, e as seguintes menos ricas.

Apesar disso, para a análise das propriedades de hidrogenação do sistema, esse problema não foi tão crítico, pois pela (relativamente) grande quantidade de amostra utilizada, apesar da composição na prática não poder ser considerada como 8%, as fitas com composições variáveis de Fe, quando consideradas como um conjunto, se aproximam da composição nominal.

Nas situações onde este problema não pôde ser evitado (DRX, MET, MEV e DSC), cuidado especial foi tomado para repetir e averiguar a reprodutibilidade dos experimentos para reduzir a chance de interpretações parciais induzidas pela amostragem limitada que a rota de processamento impôs. Como um comentário geral, é possível dizer que foram repetidos experimentos de DRX, várias amostragens de MET e DSC, mostrando todas a mesma tendência de comportamento das amostras como um todo. Houve sim, maior evidência de variação nas propriedades apresentadas para a análise química em MEV. As imagens selecionadas são, então, entendidas como representativas, e não de uma composição específica, considerando, porém, que foi tomado o cuidado de repetir experimentos dentro do possível.

Como mostrado na Figura 5.4a), a amostra Mg MS apresenta apenas picos relativos à fase Mg-hcp. Em relação ao banco de dados que contém a difração de pós de Mg, a relação da intensidade entre os três picos principais é relativamente similar, i.e., não há textura pronunciada na amostra sem adição de Fe.

A amostra Mg₈Fe MS, por outro lado, além de apresentar a fase Fe-ccc, possui textura, sendo que a intensidade relativa do primeiro pico (referentes ao plano (100) do Mg) cresce para aproximadamente o dobro e a intensidade do segundo pico (referente ao plano (002) do Mg) diminui cerca de 3 vezes.

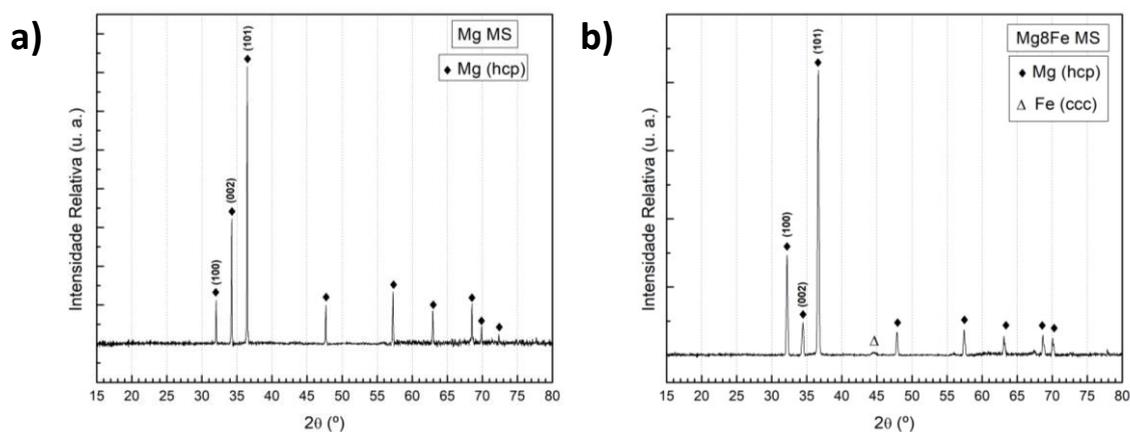


Figura 5.4 - Resultados de difração de raios X para as amostras a) Mg MS e b) Mg8Fe MS.

Considerando que todos os parâmetros de processamento foram fixados, o único possível causador desta mudança seria a adição do Fe, que pode estar influenciando na cristalização durante a solidificação rápida no aparato de *melt-spinning*.

Além disso, em ambos os casos, pela exposição ao ar das matérias-primas e das amostras, seria esperado encontrar as fases MgO e Mg(OH)₂. Entretanto, apenas pelas análises de DRX não foi possível identificar a presença destas duas fases pois sua fração volumétrica tende a ser relativamente pequena em amostras em fita e amostras volumosas.

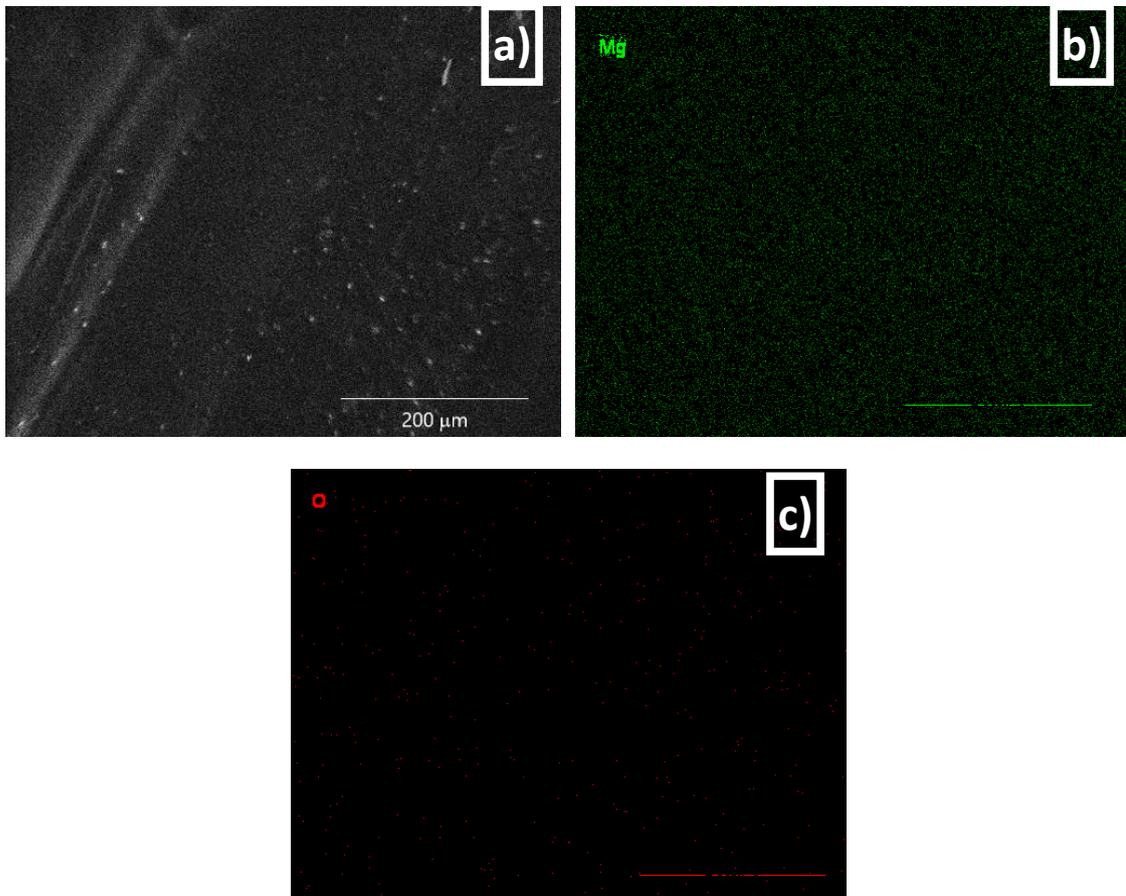


Figura 5.5 - Imagens de MEV para a amostra Mg MS em a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg e c) O. As imagens observadas são referentes ao lado das fitas que tocou a roda de Cu durante o processamento.

A micrografia mostrada na Figura 5.5 mostra a superfície da fita metálica de Mg que entrou em contato direto com a roda durante o processo de *melt-spinning*. O aspecto da fita é relativamente liso, mas possui alguns pontos mais claros que provavelmente são irregularidades na superfície, e não fases diferentes de Mg-hcp. Essas irregularidades são provavelmente causadas pelo polimento pobre da roda de cobre usada no *melt-spinning* que com o tempo, tende a apresentar irregularidades em sua superfície. Devido ao modo como o elétrons (sinal) é captado no modo de elétrons secundários (SE), é esperado que este tipo de fenômeno devido à irregularidade da superfície aconteça. Além disso, possivelmente, com a ejeção irregular de metal líquido durante o processamento, pequenas partículas de líquido solidificadas descontinuamente podem se aderir mecanicamente à roda de cobre, e posteriormente às fitas.

Apesar de não ter sido possível identificar a presença de óxidos ou hidróxidos utilizando a técnica de DRX (ver Figura 5.4), o mapeamento realizado no MEV mostra que há uma distribuição relativamente homogênea de O pela amostra.

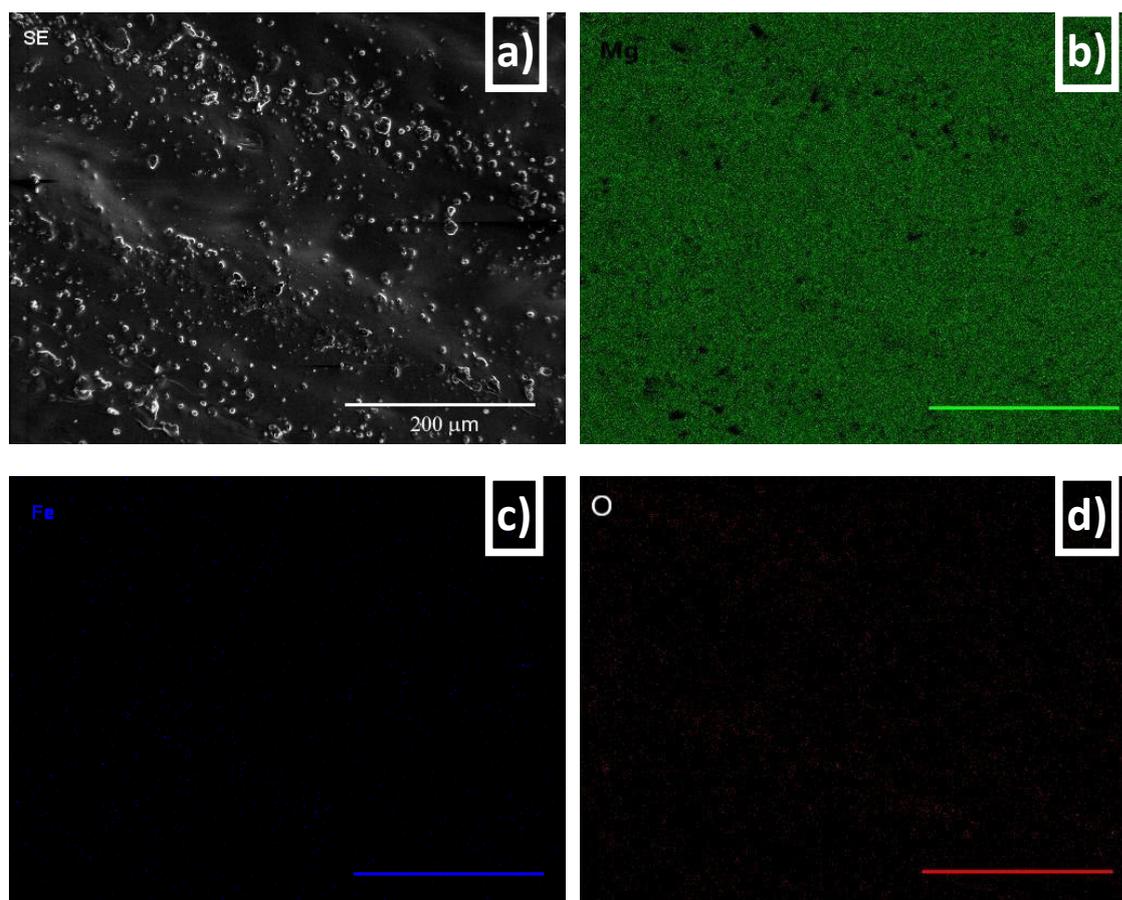


Figura 5.6 - Imagens de MEV para a amostra Mg8Fe MS em a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg, c) Fe e d) O. As imagens observadas são referentes ao lado das fitas que tocou a roda de Cu durante o processamento.

Na amostra Mg8Fe aspectos similares foram observados em relação à amostra sem adição de Fe. Como mostrado na Figura 5.6a), a superfície da região da fita que tocou diretamente a roda de cobre durante o processamento também apresenta algumas protuberâncias, porém desta vez, muito mais numerosas e volumosas. Novamente, uma possível explicação é de que a

ejeção descontínua de metal líquido pode fazer com que pequenas partículas fiquem aderidas à roda e posteriormente irão se aderir às fitas metálicas.

De forma similar também, há presença de O em toda região mapeada. O mapeamento mostrado na Figura 5.6c) sugere que há uma distribuição razoavelmente homogênea do Fe na amostra.

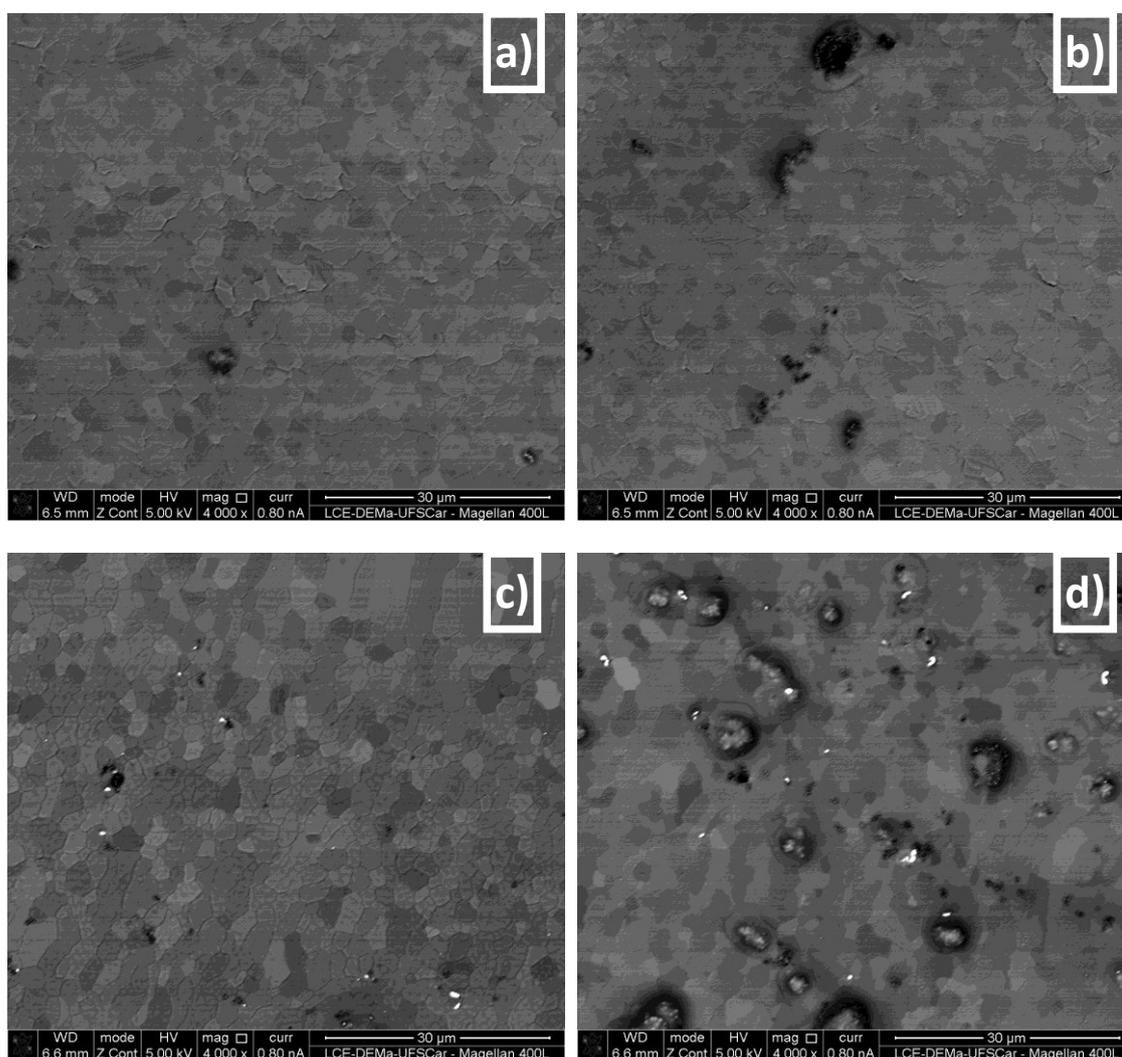


Figura 5.7 - Imagens em modo de elétrons retro-espalhados (BSE) para as amostras a) e b) Mg MS e c) e d) Mg8Fe MS. As imagens observadas são referentes ao lado das fitas que não tocou a roda de Cu durante o processamento.

As imagens contidas na Figura 5.7 são da região da fita que não tocou diretamente a roda. É esperado que esta região apresente uma taxa de resfriamento inferior em relação à região que toca diretamente a roda de cobre.

Essa diferença pode implicar nesta região (que não tocou a roda) apresentar maior tamanho de grão em comparação à região da amostra que tocou diretamente a roda durante o resfriamento.

É possível ver que sem nenhum ataque químico ou preparação metalográfica foi possível obter contraste suficiente para visualizar os grãos e seus contornos em ambas as amostras. A principal diferença apresentada entre as amostras Mg MS e Mg8Fe MS é o aspecto da superfície. As protuberâncias observadas nas Figura 5.7 b) e d) podem ser originadas da ejeção irregular de metal líquido durante o processamento por *melt-spinning*. Outra hipótese é de que essas regiões observadas sejam relacionadas às fases MgO e/ou Mg(OH)₂. Nesse caso, a presença do Fe altera o comportamento de corrosão da amostra, formando regiões onde a superfície da amostra Mg8Fe MS apresenta protuberâncias maiores e mais numerosas. Na Figura 5.7 d) também é possível ver pontos mais claros, que provavelmente correspondem a partículas de Fe na superfície da amostra e que são grandes o suficiente para serem visualizadas neste modo de operação (elétrons retroespalhados).

O resultado mais relevante destas imagens para o estudo presente é de que, apesar de a adição de Fe ter alterado o aspecto da superfície da amostra e alterado a textura da amostra para (101) (ver Figura 5.4), o tamanho de grão (ao menos na região que não toca a roda durante processamento) é, por inspeção visual (das imagens de MEV), bastante similar (mesma ordem de grandeza), variando de cerca de 2 a 4 μm .

Nas imagens feitas para visualizar a região que toca a roda não foi possível obter contraste para observar estrutura de grãos, que assim como nos demais casos observados até aqui é equiaxial.

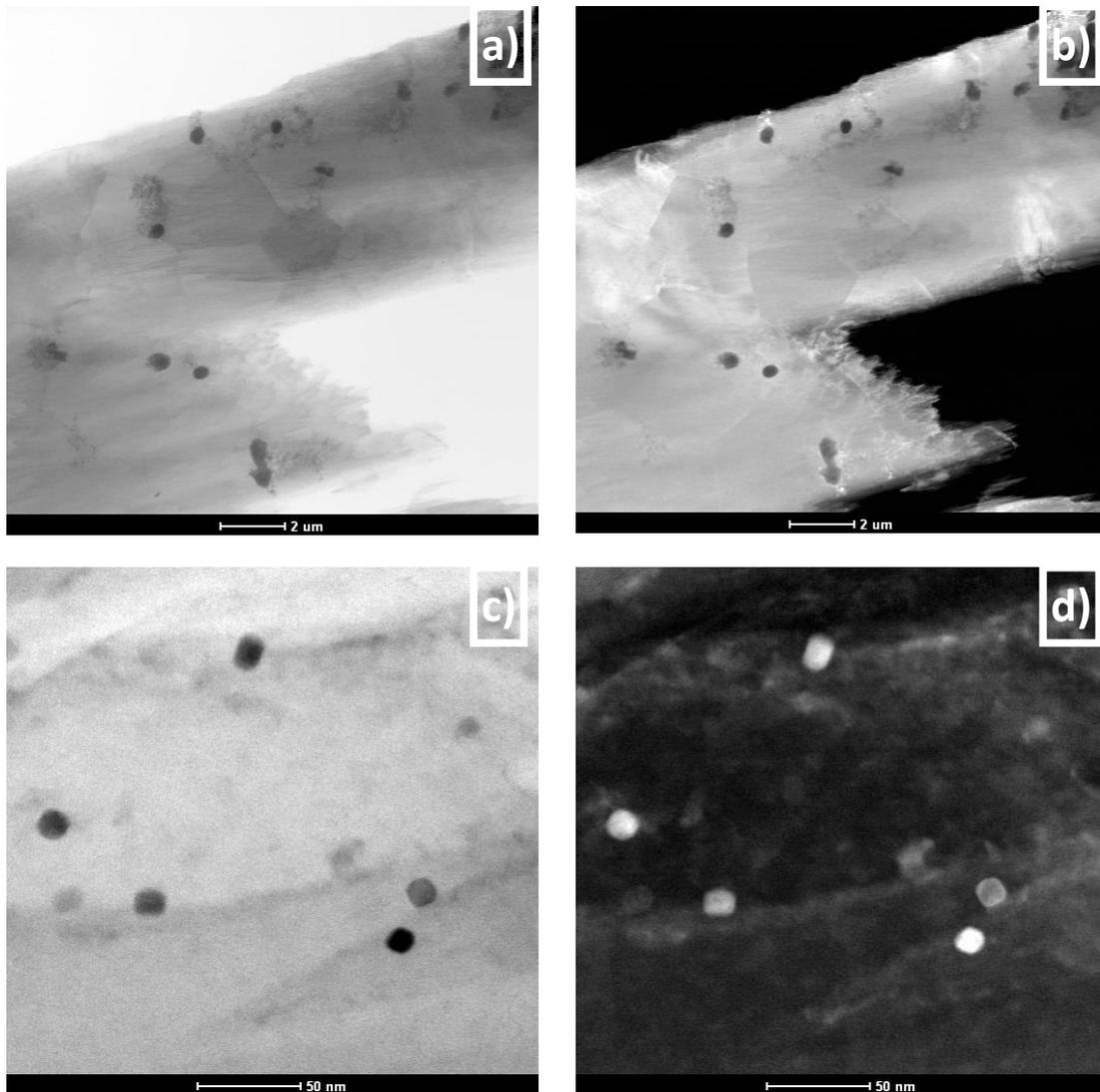


Figura 5.8 - Imagens em modo TEM convencional para a amostra Mg_8Fe : a) e c) campo claro (BF), b) e d) campo escuro (DF).

Na Figura 5.8a) e b) é mostrado uma imagem de campo claro (BF) e uma de campo escuro (DF) para a amostra Mg_8Fe MS. Nas imagens é possível ver diversos contornos de grão, que apresentam aspecto facetado. Nestas imagens, as partículas de Fe da ordem de 500 a 1000 nm podem ser identificadas nas regiões de menor intensidade de sinal na amostra.

Em maior magnificação, é possível ver tanto pela imagem de BF, quanto pela de DF, que além das partículas de Fe vistas em menor magnificação, há presença de partículas da ordem de dezenas de nanômetros nas imagens na

Figura 5.8c) e d). Sendo assim, podemos considerar que há uma distribuição bi-modal do tamanho das partículas de Fe.

As partículas de Fe vistas na Figura 5.8a) e b) da ordem de centenas de nanômetros estão distribuídas de forma pouco homogênea pela amostra. Estas partículas podem ter sido formadas pela aglomeração de partículas sólidas de Fe durante a fusão em *melt-spinning*, uma vez que na temperatura de ejeção (800 a 850 °C), o Fe é sólido. Apesar desta hipótese para explicar o tamanho destas partículas em face às menores, pouca investigação foi feita referente ao produto de moagem usado nas fusões e mais estudos seriam necessários.

Na Figura 5.8c) e d) é possível ver imagens de BF e DF para a amostra Mg8Fe MS. Essas imagens são referentes à mesma amostra na Figura 5.8a) e b) e evidenciam a presença de partículas de Fe na ordem de dezenas de nanômetros.

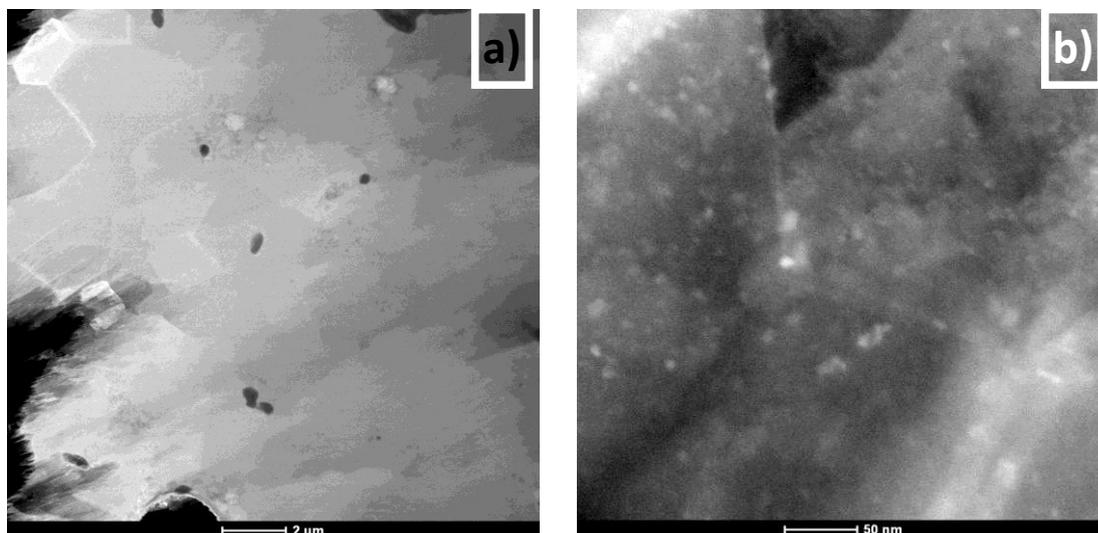


Figura 5.9 - Imagens de METV para a amostra Mg8Fe MS. a) Campo escuro (DF), b) HAADF, com constante de câmera 222 mm.

Na Figura 5.9 são mostradas imagens referentes a uma segunda amostra de mesma preparação e processamento. A amostra possui os mesmos aspectos apresentados anteriormente: grãos na ordem de 2 a 4 μm, partículas de Fe com cerca de centenas de nanômetros, pouco regulares e distribuídas

não-uniformemente e partículas de Fe de poucas dezenas de nanômetros, globulares e homoganeamente distribuídas pela amostra.

A Figura 5.9b) mostra que pode haver presença de partículas de Fe nos contornos de grão, mas até onde foi possível verificar, não há uma grande diferença na distribuição dessas partículas na região dos contornos de grão ou no interior do grão.

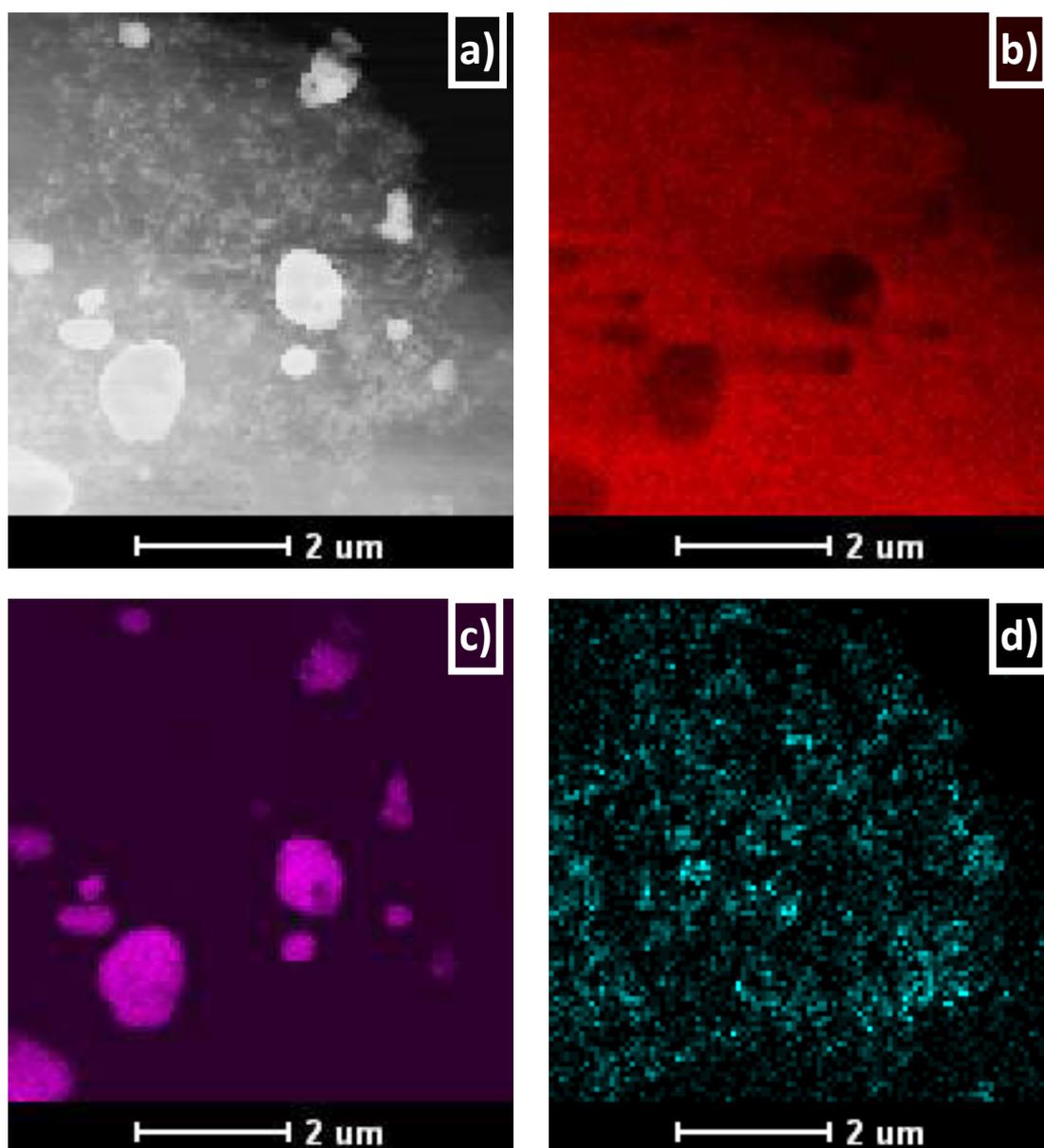


Figura 5.10 - Imagem no modo METV para amostra Mg_8Fe MS em a) modo HAADF e para mapeamento por raios X dos elementos b) Mg, c) Fe e d) O.

A Figura 5.10 mostra a imagem obtida pelo detector *HAADF* para a amostra Mg₈Fe MS. Este detector é capaz de diferenciar espécies de diferentes números atômicos devido a seu posicionamento no microscópio. Espécies de números atômicos maiores geram maior espalhamento inelástico de elétrons em altos ângulos.

A fim de verificar que as partículas observadas com contraste nas imagens por campo claro e campo escuro são referentes aos elementos Mg e Fe, foi conduzida análise química das espécies por mapeamento de raios X no modo METV. A Figura 5.10b) e c) confirma que a fase matriz é composta de Mg e a fase com distribuição bi-modal é composta do elemento Fe. Além disso, mostra que provavelmente não há formação de solução sólida entre Fe e Mg (ou vice-versa).

5.2.1.2. Desempenho Cinético das Amostras

Nesta seção, são discutidos os resultados referentes às absorções e dessorções de hidrogênio. Para efeitos de nomenclatura, as curvas serão denominadas segundo o número de vezes que passaram pelo processo de absorção (e subsequente dessorção), não levando-se em conta que a primeira absorção pode (ou não) ser equivalente ao processo de ativação.

O processo de ativação será aqui entendido como o efeito das mudanças microestruturais da amostra que culminam em um comportamento mais próximo da estabilidade para os ciclos subsequentes de absorção e dessorção. Independente da coincidência (ou não) do primeiro ciclo de absorção e do processo de ativação, as curvas serão consideradas apenas pelo número de ciclos a que as amostras foram submetidas.

Para o comportamento cinético das amostras, além dos aspectos microestruturais, é importante também considerar a espessura das amostras, que influencia principalmente o comportamento após a fase de incubação. Na Tabela 5.2 são mostradas as espessuras média, mínima e máxima para as amostras apresentadas nesta seção. Esta tabela será referenciada para as discussões a seguir.

Tabela 5.2 - Espessuras mínima, máxima e média para as amostras em formato de fita metálica com, e sem adição de Fe.

Amostra	Mg MS	Mg8Fe MS
Espessura mínima (μm)	60	60
Espessura máxima (μm)	100	100
Espessura média (μm)	~75	~65

A capacidade gravimétrica teórica da fase MgH_2 é 7,6% e da fase Mg_2FeH_6 é de 5,4% [32]. Para efeito de comparação, será considerado que a capacidade máxima teórica das amostras com adição de 8% em peso de Fe é de 7,0% (92% da capacidade teórica da amostra de Mg puro). Apesar da possibilidade da existência de formação da fase hidreto complexo, como será visto nos resultados que seguem, mesmo que haja presença da fase, ela é minoritária e contribuirá pouco para a capacidade máxima de armazenagem da amostra dentro dos experimentos realizados.

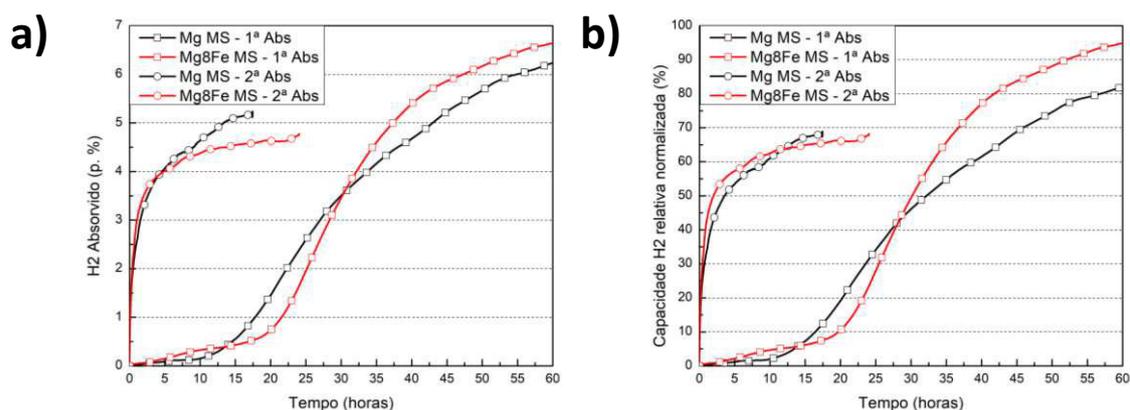


Figura 5.11 - Curvas de absorção dos 1^o e 2^o Ciclo a) absoluta em (p. %) e b) normalizada pela capacidade máxima de cada amostra.

A Figura 5.11 mostra as curvas de absorção para as amostras Mg MS e Mg8Fe para o 1^o e 2^o ciclo. Considerando apenas a primeira curva de absorção para as duas amostras é interessante notar que o formato da curva é sigmoideal

(“curva em formato de S”), o que é comum de ser observado em amostras volumosas (em oposição a amostras em pó).

De fato, este é o esperado, uma vez que as camadas de óxido e hidróxido diminuem a velocidade da reação de dissociação molecular do hidrogênio, além da difusão dos átomos de hidrogênio por estas camadas ser lenta. Para esta região de comportamento normalmente próximo ao linear e com baixa taxa de hidrogenação, dá-se o nome normalmente de incubação.

Em ambas as curvas há um tempo relativamente longo de incubação de aproximadamente 10 horas para a amostra Mg MS e de cerca de 20 horas para a amostra Mg8Fe MS. Após este período para as amostras, a taxa de reação cresce rapidamente e cairá lentamente até o final do experimento.

Este aumento na taxa de reação muito provavelmente está relacionado com a formação de trincas geradas pela expansão volumétrica gerada pelas primeiras camadas de hidreto formadas próximas à superfície que tensiona mecanicamente a estrutura a ponto de gerar trincas e até fraturá-la. Essas fraturas são superfícies livre de óxido e o hidrogênio pode acessar a região metálica da amostra muito mais facilmente, além de macroscopicamente facilitar o acesso do hidrogênio às porções mais internas da amostra.

Apesar das diferenças observadas nas duas curvas para a primeira absorção, a hipótese que apresento é de que essas diferenças não se devem, necessariamente à presença do Fe, uma vez que são muito pequenas para serem atribuídas a ele como aditivo/catalisador. É provável que estas diferenças pequenas nos tempos de incubação e na taxa média de absorção de hidrogênio durante a “segunda fase” de absorção sejam resultado de diferenças na produção das fitas metálicas como espessura, trincamentos, temperatura da sala durante a medida e outros fatores. Os resultados na seção que discute os efeitos do processamento mecânico irão mostrar diferenças muito mais significativas para o processo de absorção para qualquer número de ciclos.

Correlacionando estes resultados com os aspectos de textura, não foram reproduzidos os comportamentos encontrados por Jorge et. al [33]. Segundo os

autores, há correlação entre a taxa de absorção na região descrita acima como “incubação” e a “quantidade de textura” (002). Como apresentado na Figura 5.4, a amostra Mg MS apresentou mais textura (002) entre as apresentadas nesta seção. Neste caso, seria esperado que esta amostra apresentasse maior taxa de reação durante o primeiro estágio, quando o observado para estas amostras foi o oposto. Apesar da taxa de desorção menor no primeiro estágio, o tempo de incubação foi menor para a amostra com maior textura (002).

Apesar disso, como já mencionado, as diferenças nas curvas são proporcionalmente pequenas, tanto na curva absoluta, quanto na curva normalizada pela capacidade máxima e as diferenças visíveis podem ser atribuídas a um conjunto de possíveis fatores.

As curvas da segunda absorção apresentam diferenças marginais e são melhores explicadas pelas curvas após normalização, como mostrado na Figura 5.11b). Há pouca ou quase nenhuma diferença observável nas curvas, especialmente após a normalização, sendo que as curvas praticamente se sobrepõe, indicando que o Fe provavelmente não altera o comportamento cinético da amostra no segundo ciclo em relação à amostra sem Fe.

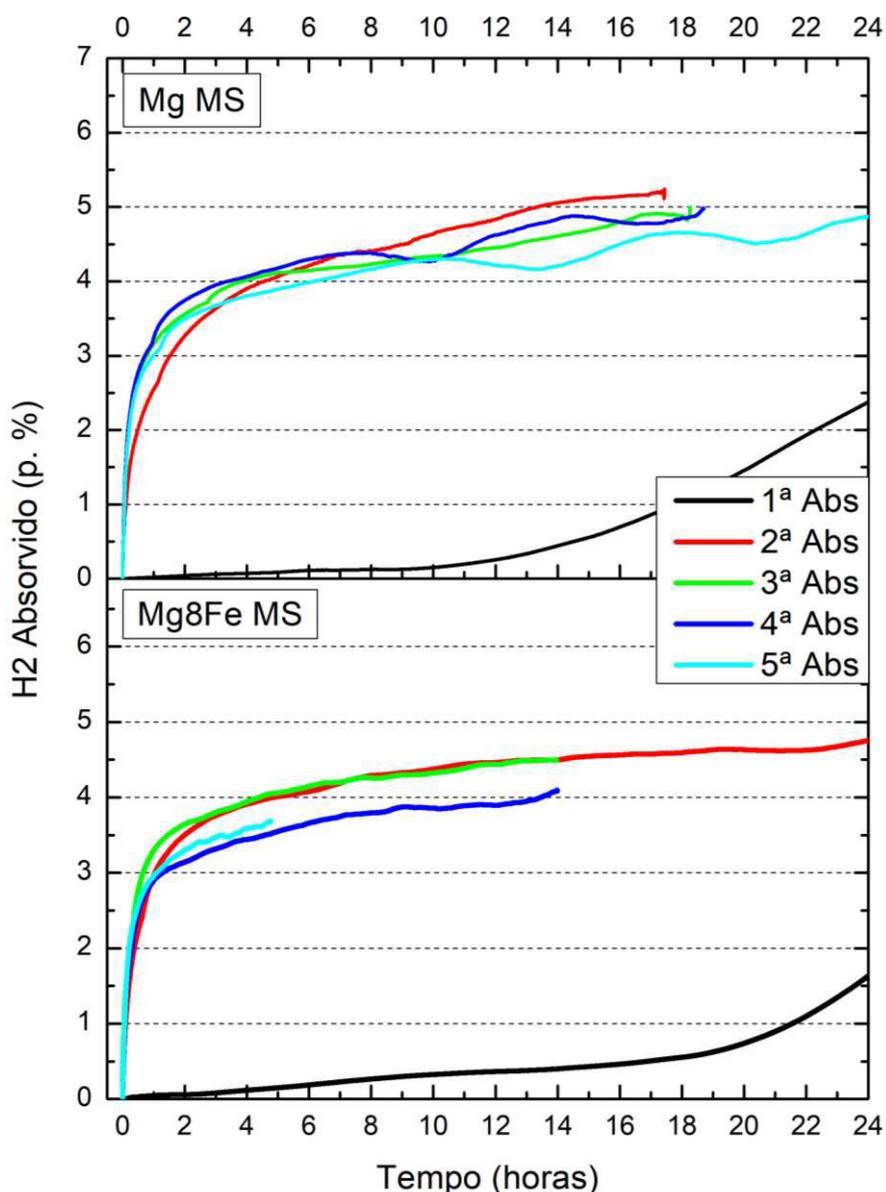


Figura 5.12 - Absorção das amostras Mg MS e Mg8Fe MS até o quinto ciclo à pressão inicial de H_2 de 21,6 bar e temperatura de 350 °C.

Na Figura 5.12 é possível ver o conjunto de curvas de absorção até o 5º ciclo para as amostras Mg MS e Mg8Fe MS. A partir da visualização destes resultados é possível concluir que após o segundo ciclo de absorção, não há grandes alterações no comportamento cinético das curvas para ambas as amostras. Diferenças na capacidade atingida e oscilações nas curvas muito provavelmente são originadas pela variação cíclica de temperatura na sala de

experimentos, uma vez que pela cinética lenta das amostras, as curvas podem levar dias para serem concluídas.

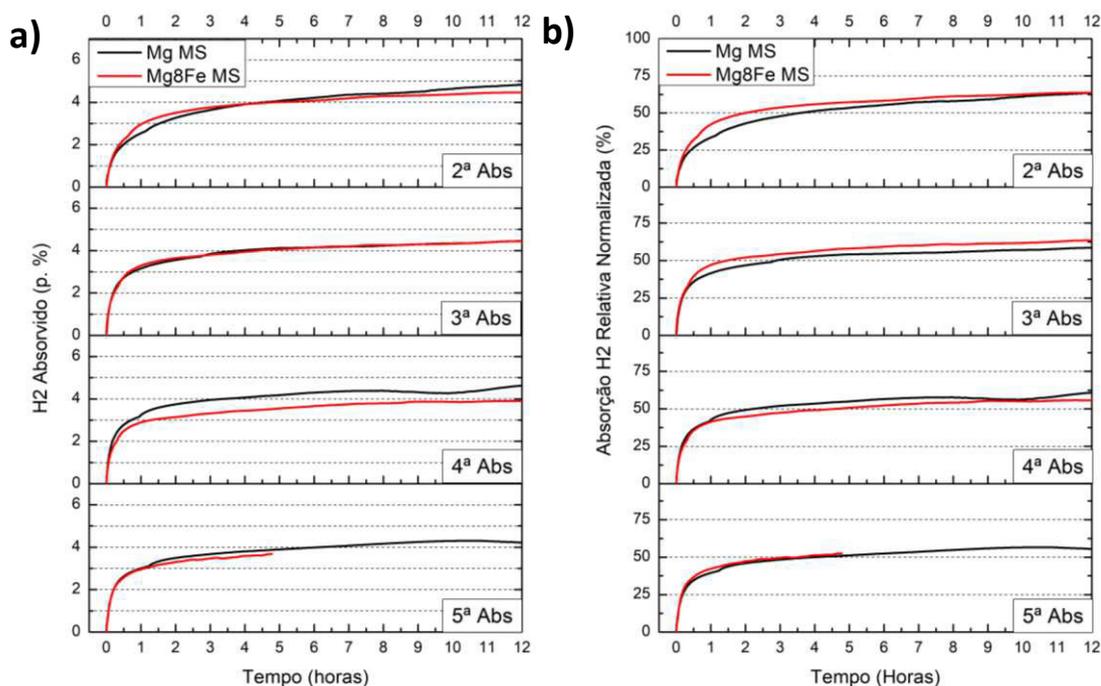


Figura 5.13 - Curvas de absorção sob pressão inicial H_2 de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as primeiras 12 horas das amostras Mg MS e Mg8Fe MS organizada por número de ciclo a) em % em peso absoluto e b) em capacidade relativa normalizada para cada amostra.

As curvas mostradas na Figura 5.13a) e b) mostram a comparação da cinética de absorção por número de vezes (n-vezes ciclada) para as amostras Mg MS e Mg8Fe MS. Os resultados obtidos tanto em valores absolutos quanto com normalização sugerem que o Fe não exerce efeito significativo ou detectável na cinética de absorção das amostras em formato de fita, apesar da distribuição de Fe ser bastante fina (partículas com poucas dezenas de nanômetros e bem distribuídas) e estarem presentes tanto no contorno de grão e nas regiões internas dos grãos. Novamente, as diferenças aqui observadas são proporcionalmente pequenas e são intrínsecas dos dispositivos de medida disponíveis para realização dos experimentos.

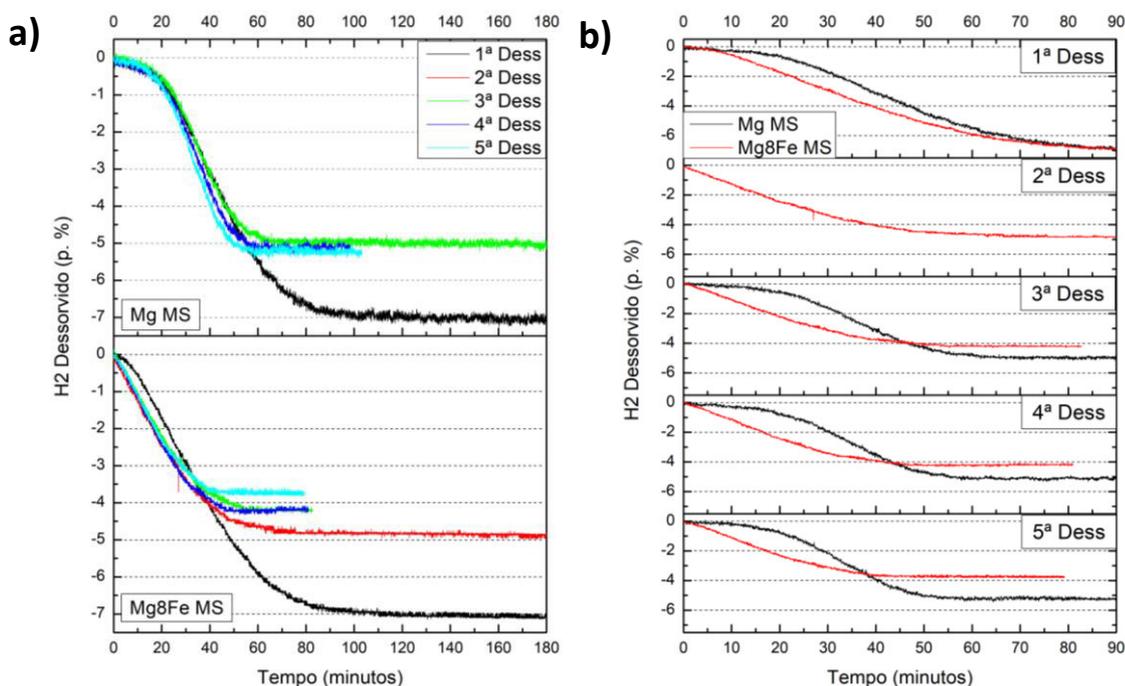


Figura 5.14 - Curvas de dessorção sob pressão inicial H_2 de 1,2 bar e temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras Mg MS e Mg8Fe MS organizadas por a) amostra e b) por número de ciclo.

Na Figura 5.14a) são exibidos os resultados para a dessorção das amostras apresentadas nesta seção. Observando as curvas para a amostra Mg MS é visível que a taxa de dessorção (inclinação da curva) após o período de incubação (dos 30 a 50 minutos aproximadamente) é muito similar para a amostra para qualquer número de ciclos, indicando que este aspecto do comportamento cinético é estável com a ciclagem para o número de ciclos aqui apresentado.

Em relação à taxa de dessorção na amostra Mg8Fe MS há uma pequena diferença para a primeira dessorção e os ciclos subsequentes praticamente sobrepõe os dados, indicando comportamento muito similar a partir do segundo ciclo.

É importante notar que a capacidade dessorvida nos dados apresentados depende, necessariamente, do tempo em que o ciclo de absorção (que é muitas vezes mais lento) foi realizado. Os ciclos de absorção não foram realizados até o final (carga total de H_2) meramente por razões práticas, pela

demanda de uso do equipamento. Apesar disso, como os resultados sugerem, não há alteração do comportamento cinético das amostras em função da quantidade de hidrogênio presente no início do processo de dessorção, uma vez que a maior parte delas apenas difere no patamar final (pressão estável) que indica o fim da dessorção do material.

Na Figura 5.14b) são mostrados os resultados referentes às amostras Mg MS e Mg8Fe MS comparadas em função do número de ciclo até a quinta dessorção. Não há uma tendência facilmente explicável para a primeira curva de dessorção e ambas as amostras não apresentam comportamentos muito distintos. Entretanto, para as dessorções do 3º ao 5º ciclo, há uma tendência facilmente identificável de que o formato da curva para a amostra Mg MS é mais próxima a um sigmoide e a curva para a amostra Mg8Fe MS se aproxima de uma curva de decaimento exponencial, i.e., não apresenta tempo de incubação detectável. (A segunda curva de dessorção da amostra Mg MS não foi apresentada por problemas técnicos durante a coleta de dados.)

Isso pode significar que na amostra Mg8Fe MS o Fe está sendo responsável por aumentar a velocidade de reação ao facilitar a nucleação da fase Mg-hcp durante a dessorção, ao passo que em sua ausência, como no caso da amostra Mg MS, existe um tempo mensurável que se leva até que a amostra consiga iniciar a formação dos núcleos durante a dessorção.

5.2.2. Análise das Amostras Após Ciclagem

5.2.2.1. Termogravimetria e Análise Química Acoplada

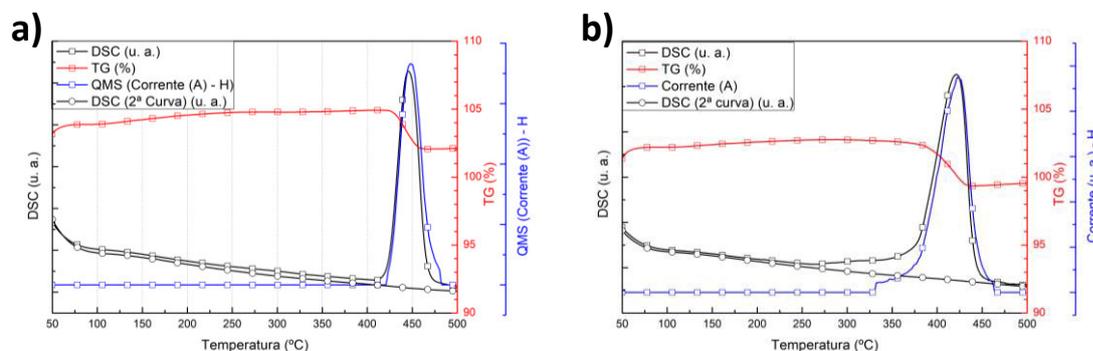


Figura 5.15 - Análise de termogravimetria com análise química acoplada para as amostras a) Mg MS e b) Mg₈Fe MS após 6 ciclos de absorção de hidrogênio, à taxa de aquecimento de 10 K/min.

As curvas mostradas na Figura 5.15a) e b) mostram os resultados de DSC (1º e 2º aquecimento), termogravimetria (TG) e corrente iônica (QMS) referente ao H à taxa de aquecimento de 10 K/min. Para a amostra Mg MS hidrogenada um pico no sinal de DSC inicia-se em por volta de 415 °C (com final em cerca de 465 °C) para a taxa de aquecimento utilizada. O sinal de TG mostra que com a decomposição da fase relativa a essa transformação há perda de massa e o sinal de QMS (corrente iônica para o H) coincide em perfil com o sinal de DSC, indicando que esta é, de fato, uma fase que possui H em sua composição e esse elemento evolui em forma gasosa de sua decomposição. Combinando estas informações, a hipótese mais provável é de que o pico observado é referente à fase MgH₂, apesar de que essa informação precisa ser ainda confirmada.

Para a amostra Mg₈Fe MS ensaiada nas mesmas condições há presença de dois picos endotérmicos. O primeiro pico inicia-se em cerca de 275 °C e seu final (350 a 375 °C) encontra-se próximo ao início do próximo pico que se inicia por volta de 360 °C e tem seu fim próximo a 450 °C. A presença do primeiro pico é confirmada por uma alteração na taxa de variação da TG apesar do sinal de QMS não ter variado por estar abaixo do nível mínimo de detecção. Sendo assim, ambos os picos são relacionados a variações na TG, o que indica que

há perda de massa pela decomposição térmica ou transformação referente aos dois picos apresentados pelo sinal de DSC.

Pela presença de Fe na amostra, é provável que o primeiro pico seja referente à fase Mg_2FeH_6 e o segundo pico à fase MgH_2 . Na verdade, comparando os dados da literatura com os picos encontrados em todas as amostras de composição Mg_8Fe neste trabalho, é possível que de fato, haja presença do hidreto complexo. De Lima et. al [34] mostraram que para pós produzidos por moagem reativa e posteriormente submetidos a HPT, houve pouca variação dos picos referentes à fase Mg_2FeH_6 , sendo que o *on-set* está localizado em valores próximos a 250 °C e o centro do pico por volta de 320 °C. Estes valores se aproximam dos encontrados na amostra Mg_8Fe MS.

Apesar disso, a presença da fase de hidreto complexo não foi identificada com nenhuma outra técnica de caracterização utilizada, entretanto, a dificuldade de sua detecção pode ser atribuída à sua pequena fração volumétrica, o que é condizente com a pequena quantidade de calor evoluída durante a análise de DSC.

Comparando as duas curvas apresentadas é notável que o início do pico no sinal de DSC referente à fase MgH_2 nas duas amostras apresente temperaturas diferentes, o que poderia alterar o comportamento cinético, especialmente nas fases iniciais de hidrogenação.

5.2.2.2. Análise de Fases por Difração de Raios X

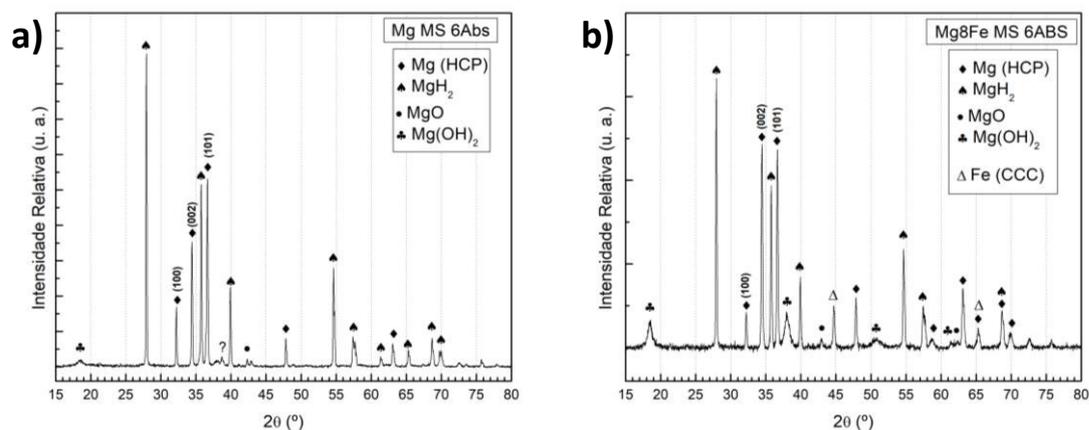


Figura 5.16 - Resultados de difração de raios X para as amostras após 6 ciclos de absorção. a) Mg MS e b) Mg8Fe MS.

Em ambas amostras, como apresentado na Figura 5.16a) e b), há presença das mesmas fases, i.e., Mg-hcp, MgH₂, MgO e Mg(OH)₂. Com o aumento da área superficial gerado pela ciclagem dentro do reator, ao ser exposto ao ar, a amostra irá (proporcionalmente mais em quantidade que a amostra não-ciclada) formar óxidos e hidróxidos. Outra explicação (que não exclui a hipótese anterior) é de que com o aumento da área superficial gerado pela decipitação das amostras durante ciclagem na cinética faz com que fiquem muito mais suscetíveis à formação de óxidos e/ou hidróxidos em sua superfície.

A principal diferença apresentada nos resultados de DRX é de que as amostras apresentaram diferentes texturas para o Mg-hcp após os ciclos de absorção/dessorção. A amostra Mg MS apresentou uma proporção de intensidade relativa dos picos para o Mg-hcp similar ao Mg em pó e à amostra Mg MS. Por outro lado, a amostra Mg8Fe MS apresentou proporcionalmente um favorecimento da textura do tipo (002) que não estava presente na amostra após o processamento por *melt-spinning*. Isso pode significar que a presença do Fe faz com que haja uma preferência na orientação de crescimento durante

a dessorção (nucleação da fase Mg-hcp). Mais estudos seriam necessários para confirmar essa hipótese.

5.2.2.3. Análise Microestrutural



Figura 5.17 - Imagens de MET convencional em campo claro para a amostra Mg₈Fe MS após 3 absorções: a) após poucos segundos de exposição e b) após maior tempo de exposição ao feixe, mostrando a provável decomposição da fase hidreto e formação de trincas pela retração volumétrica.

A Figura 5.17 mostra imagens de MET convencional com o detector de campo claro (BF). A primeira imagem foi capturada poucos segundos de exposição da área em questão, como visto na Figura 5.17a). Pelo modo como foi preparada a amostra é esperado que tenha havido decomposição da(s) fase(s) hidreto durante o polimento iônico. Entretanto, após poucos minutos de exposição ao feixe de elétrons a amostra sofre transformações que provavelmente estão relacionadas com a decomposição localizada da(s) fase(s) hidreto.

Apesar de terem sido capturadas estritamente na mesma região, pode ser visto na Figura 5.17b) que várias trincas se abrem no material a partir de regiões mais finas da amostra. A região mais clara no centro da amostra é referente à maior dessas trincas observadas, uma vez que o sinal referente a

essa região é intensificado pois o feixe direto atravessa a amostra nesta região sem espalhamento algum.

Como vai ser discutido à frente, o que vê-se nesta imagem é, provavelmente, ilhas de hidreto circundadas por fase Mg-hcp, terminando em trincas geradas pela decomposição da fase hidreto.

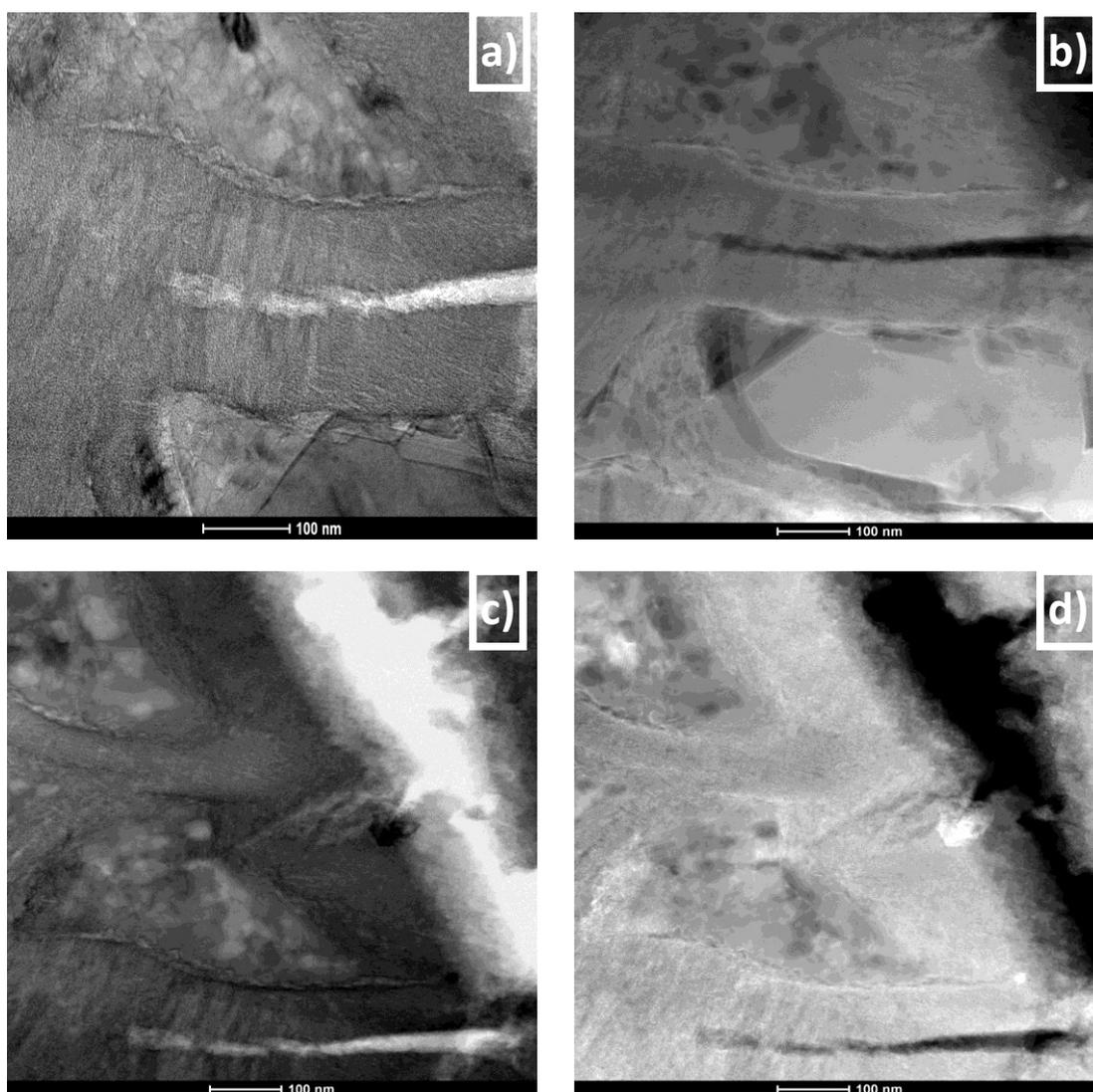


Figura 5.18 - Imagens de METV para a amostra Mg_8Fe após 3 absorções. a) Campo claro (BF), b) HAADF com constante de câmera 87 mm, c) campo claro (BF) e d) campo escuro (DF).

A Figura 5.18 mostra a mesma região mostrada na Figura 5.17 sobre maior magnificação e com uso de diferentes detectores. Pode-se ver nas imagens da Figura 5.18 que há regiões com diferentes contrastes para os

diferentes tipos de sinal utilizados na captura de imagens e que pela comparação das imagens de campo escuro e campo claro, pode-se localizar as regiões referentes à passagem direta do feixe de elétrons (trincas).

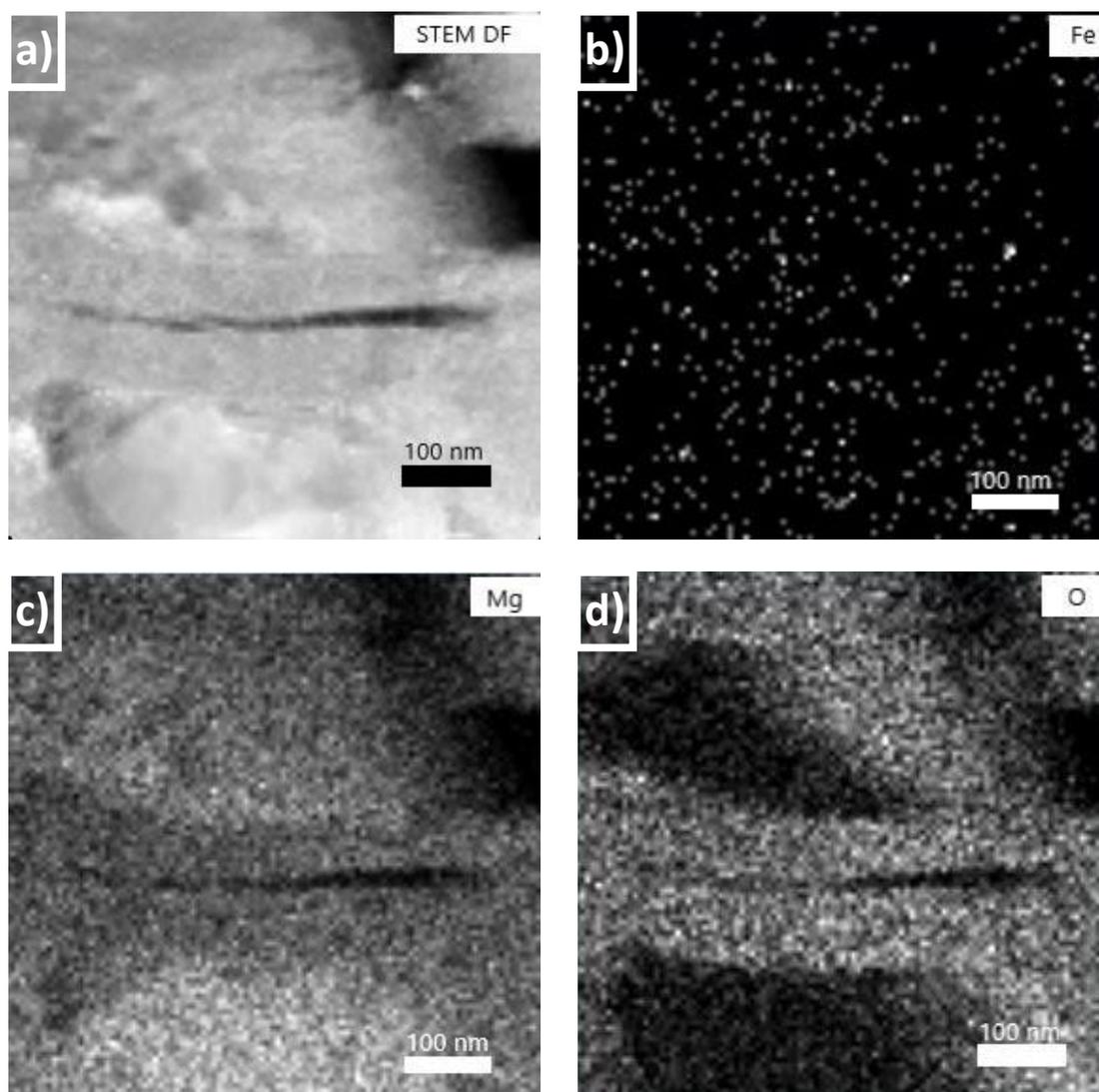


Figura 5.19 - Imagem no modo METV para a amostra Mg₈Fe após 3 ciclos de absorção. a) modo METV em campo escuro e análise de mapeamento por raios X dos elementos b) Fe, c) Mg e d) O.

A fim de identificar a distribuição de espécies e se fazer inferências sobre as fases e sua localização foi realizado mapeamento por raios X no modo METV como mostrado na Figura 5.19. A Figura 5.19a) mostra a região

escaneada e as imagens na Figura 5.19b), c) e d) mostram o sinal referente às espécies Fe, Mg e O, respectivamente.

O elemento Fe está homoganeamente distribuído na amostra na região observada, apesar de não ser facilmente identificável utilizando os outros modos de detecção. O elemento Mg está presente em todas as regiões (a menos das trincas, naturalmente) e o O está presente em toda amostra, mas em concentrações sensivelmente diferentes.

Essa visível diferença na concentração de O coincide exatamente com regiões da amostra onde há provável contraste de fase pela observação dos demais modos de captação de imagem e uso de detectores. A partir dessa diferença nos teores de O e pela aparente homogeneidade dos elementos Mg e Fe é possível fazer algumas inferências sobre a microestrutura observada.

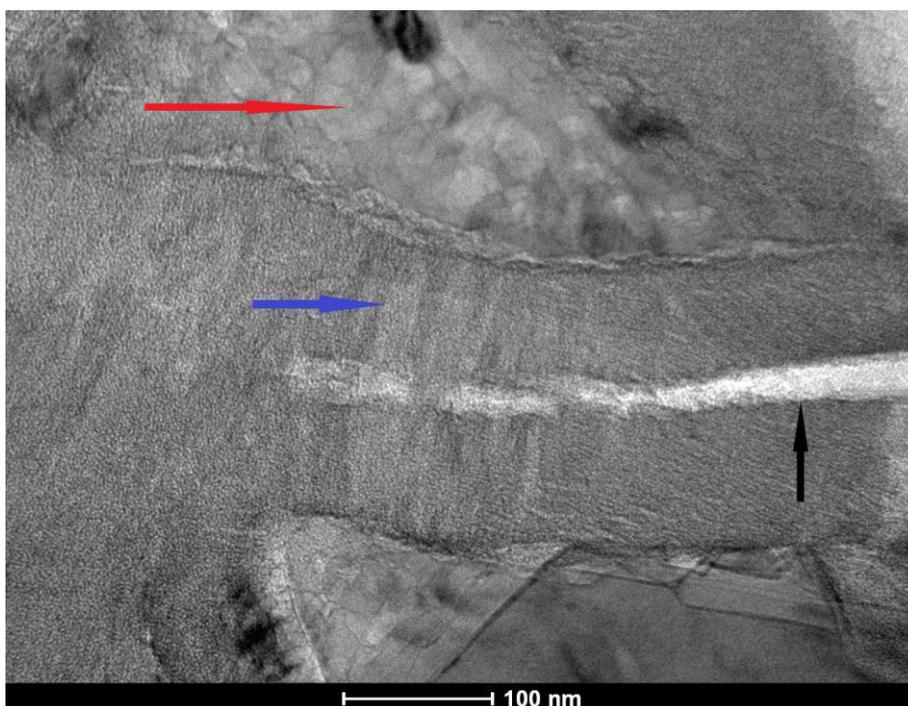


Figura 5.20 - Imagem de METV em campo claro para a amostra Mg₈Fe MS após 3 ciclos de absorção. As setas indicam aspectos importantes da imagem. Em preto, é indicada uma trinca, em azul, grãos de magnésio que cresceram a partir da trinca pela desorção de hidrogênio e em vermelho, indicação de região onde há, ou havia hidreto.

Como anteriormente mencionado, há presença de trincas na região da amostra analisada. Essas trincas são causadas pela retração volumétrica causada pela decomposição de fases com presença de hidrogênio, e.g., MgH_2 . Na Figura 5.20 é possível ver uma indicação em uma seta preta que mostra a localização de uma dessas trincas observadas na investigação. A partir dos resultados obtidos pela análise de mapeamento por raios X, assumindo que hidretos são mais resistentes à oxidação, pode-se inferir que a região indicada com uma seta vermelha na imagem é referente a um hidreto ou então, referente a uma região onde havia hidreto antes da introdução da amostra no microscópio e subsequente exposição ao feixe de elétrons (o que causou sua decomposição e formação de Mg-hcp). Não foi possível obter padrões de difração de elétrons próximos a eixos de zona para esta amostra a fim de identificar objetivamente a fase localizada na região indicada.

Por fim, na região azul, especula-se que a fase seja Mg-hcp. Propõe-se que, a partir da trinca o Mg comece a nuclear e cresça como uma frente, consumindo a fase hidreto (limite entre as fases indicadas pela seta vermelha e seta azul). Além disso, pela imagem pode-se ver que os grãos de Mg são alongados na direção perpendicular à trinca.

5.3. Efeito do Processamento Mecânico nas Amostras com Fe

5.3.1. Análise das Amostras Processadas

Nesta seção serão apresentadas as amostras de composição 92Mg8Fe (% em massa) processadas três rotas de processamento diferentes: moagem de alta energia, seguida por *melt-spinning* (Mg8Fe MS); moagem de alta energia, seguida por *melt-spinning*, seguido por 10 passes de laminação a frio (Mg8Fe MS 10CR); e moagem de alta energia em duas fases, com subsequente processamento por *high pressure torsion*. Para mais detalhes, consulte a seção 4 (Materiais e Métodos).

5.3.1.1. Identificação de Fases e Análise Microestrutura

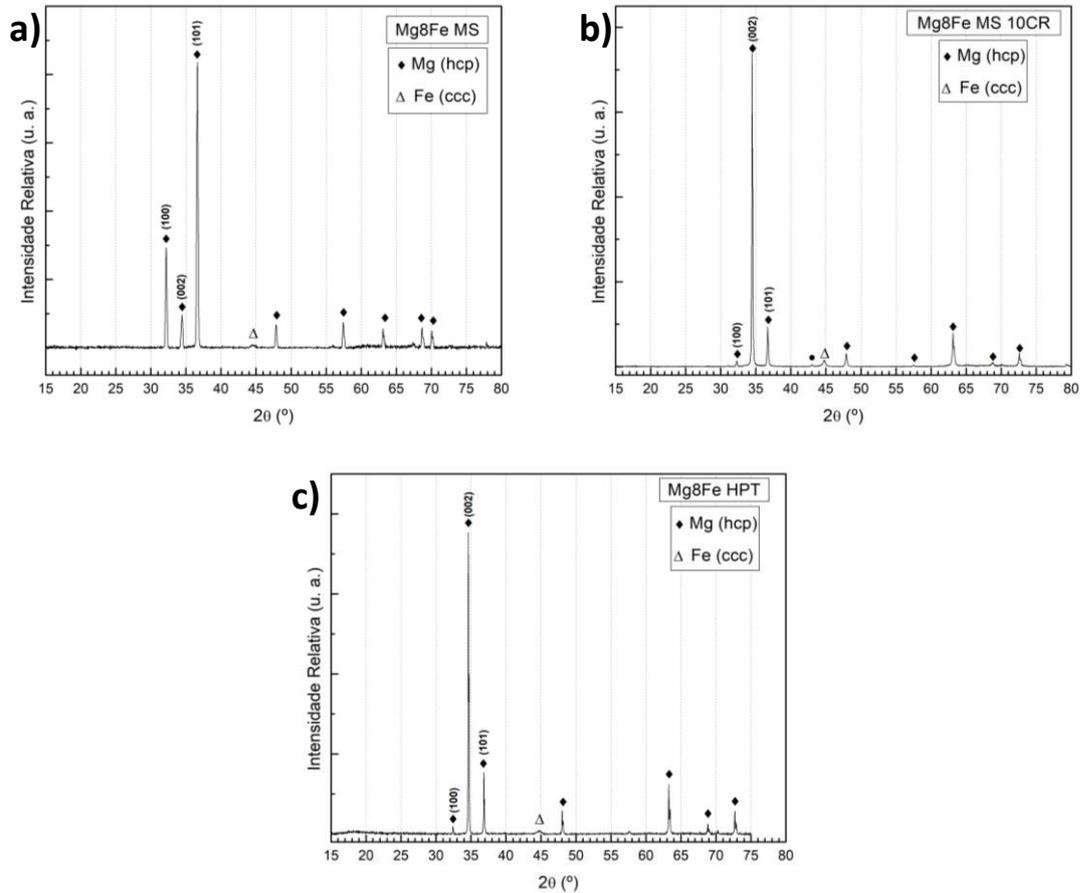


Figura 5.21 - Resultados de raios X para as amostras a) Mg8Fe MS, b) Mg8Fe MS 10CR e c) Mg8Fe HPT.

Na Figura 5.21 são apresentados os resultados de raios X para as amostras de composição Mg8Fe com as três diferentes rotas de processamento investigadas neste trabalho. Para as três amostras há presença apenas de duas fases, i.e., Mg-hcp e Fe-ccc. Apesar disso, pela exposição ao ar durante o processamento e armazenagem as amostras muito provavelmente apresentam finas camadas de óxidos e hidróxido de magnésio.

Como esperado, as amostras apresentaram mínimas diferenças em relação às fases presentes. Entretanto, a textura apresentada por cada uma das amostras apresentou notáveis diferenças. As três amostras apresentaram intensidades relativas para os três picos principais (referentes aos planos (100),

(002) e (101)) do Mg-hcp diferentes em relação à referência no banco de dados utilizado e também à amostra em fita sem adição de Mg, i.e., Mg MS.

A amostra Mg₈Fe MS (como já discutido anteriormente neste texto) apresentou maior intensidade para a reflexão referente ao plano (101). Além disso, tomando a intensidade da reflexão referente ao plano (100) a reflexão para (002) tem uma baixa intensidade. Em outras palavras, há uma textura do tipo (101) para a amostra Mg₈Fe MS com baixa intensidade para (002).

Com a laminação, como mostrado na Figura 5.21b), a fita de Mg com adição de Fe (Mg₈Fe MS 10CR) a amostra passou a apresentar uma textura forte do tipo (002) que é referente ao plano basal da estrutura hexagonal compacta do Mg [33]. Na verdade, é conhecido da literatura que a laminação a frio gera orientação do tipo (002) em Mg.

Para a amostra produzida por *HPT* houve desenvolvimento de uma textura bastante similar (textura do tipo (002)) à da apresentada pela amostra laminada a frio, como mostrado na Figura 5.21c).

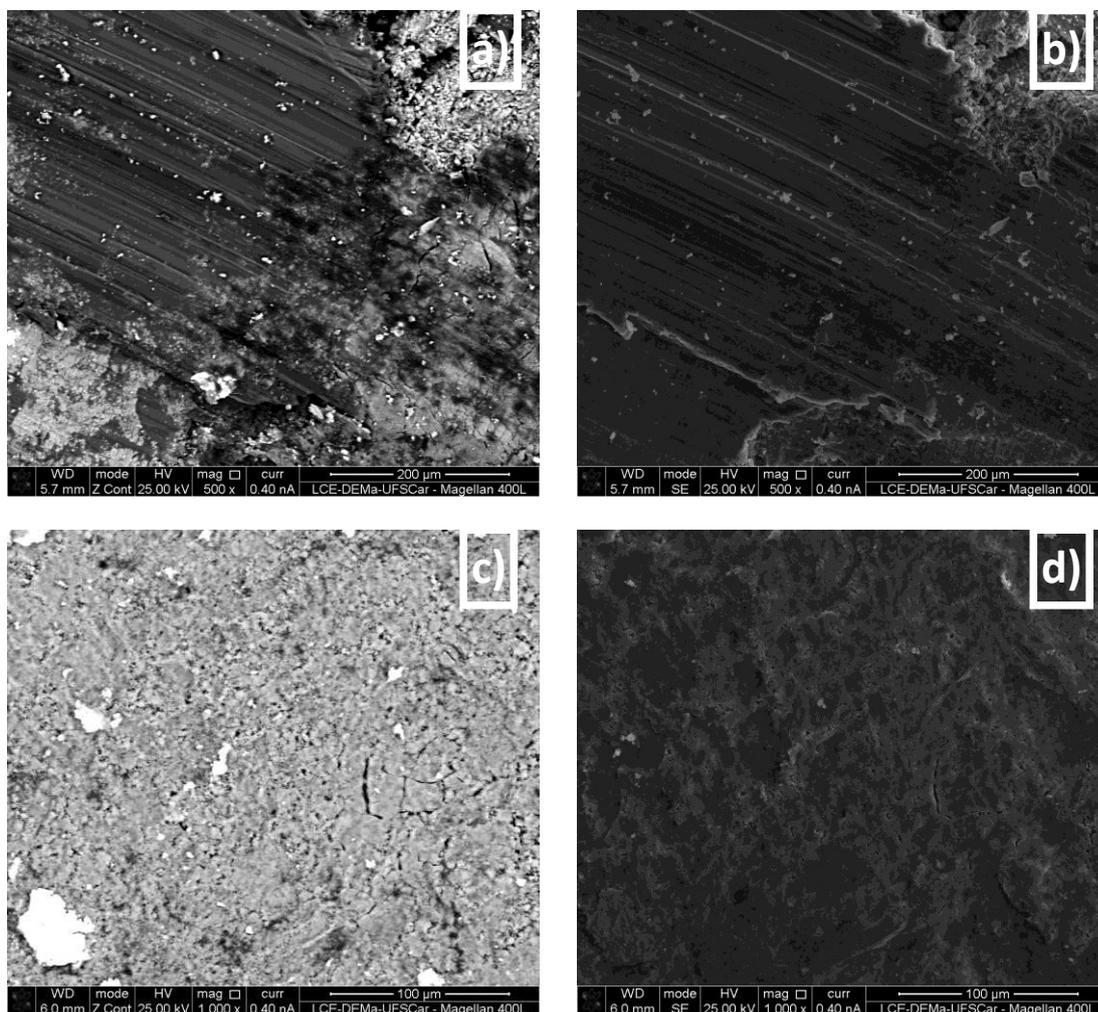


Figura 5.22 - Micrografias obtidas em MEV para a amostra Mg8Fe HPT da região periférica do disco para a) elétrons retro-espalhados (BSE) e b) elétrons secundários (SE) e da a região central do disco para c) elétrons retro-espalhados (BSE) e d) elétrons secundários (SE).

As micrografias mostradas na Figura 5.22a) e b) são referentes à região periférica do disco processado por HPT estudado neste trabalho. As marcas que podem ser vistas nestas imagens são originadas durante o processo de torção durante o processamento. Há presença de trincas que podem ser localizadas em diversos pontos da amostra. Em relação à micrografia mostrada na Figura 5.22a) obtida com detector de elétrons retro-espalhados, temos algumas partículas de diferentes tamanhos (sinal de maior intensidade na imagem) que representam partículas de Ti, como será investigado à frente.

No centro do disco encontramos também aspectos similares em relação à sua periferia. Como pode ser visto na Figura 5.22c) e d) há algumas trincas presentes em diversos pontos da amostra. Além disso, na imagem capturada usando o detector de *BSE* as regiões de maior intensidade de sinal são referentes, novamente, à Ti metálico.

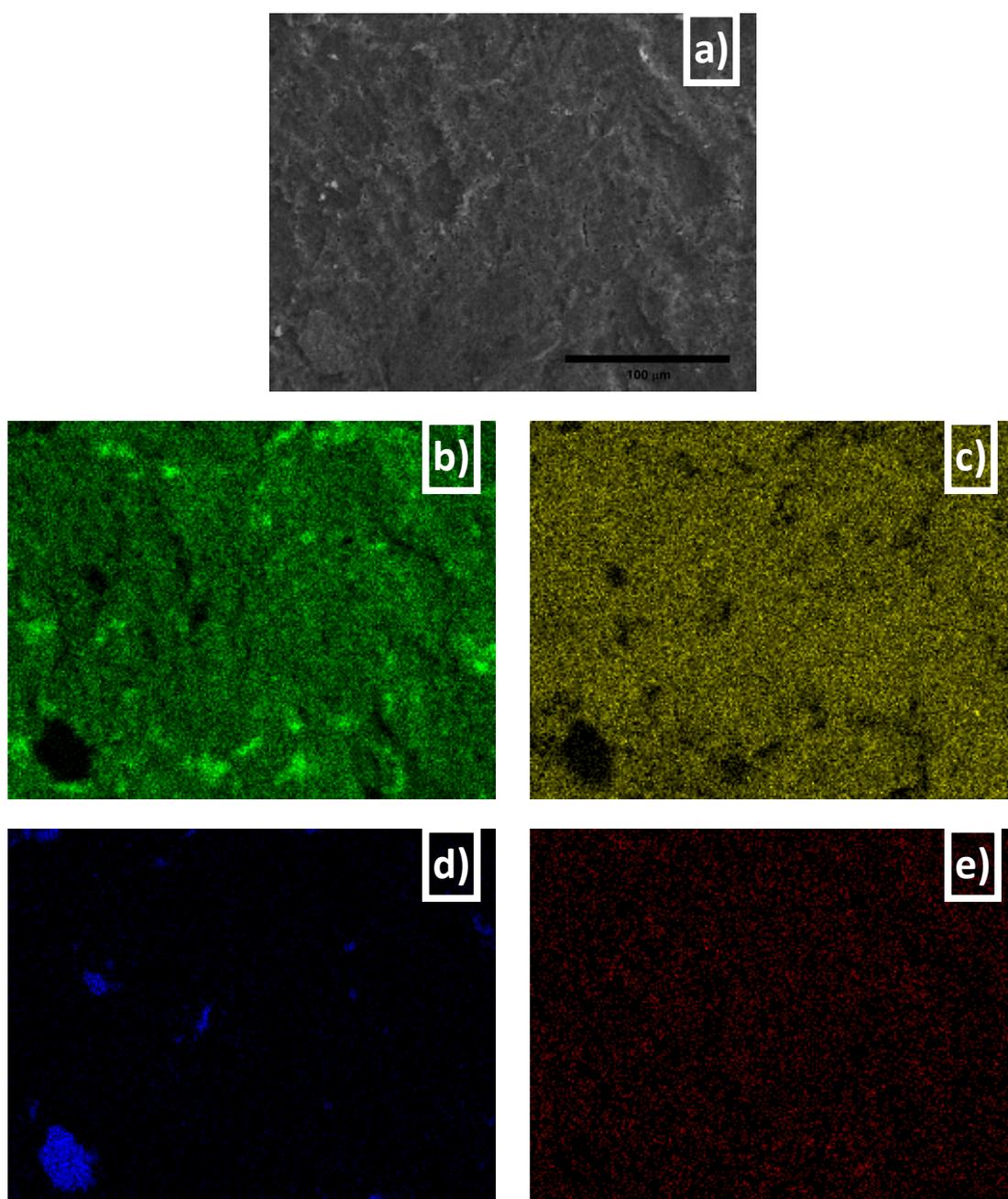


Figura 5.23 - Imagens de MEV da amostra Mg_8Fe HPT em modo de a) elétrons secundários (SE) e mapeamento de raios X para os elementos b) Mg, c) Fe, d) Ti e e) O. Todas as imagens estão com a mesma magnificação.

Na imagem Figura 5.23 são mostradas as imagens para a amostra processada por HPT com o detector de *BSE* e mapeamento por raios X. Como pode ser visto na Figura 5.23b) e c) há uma distribuição homogênea dos elementos Mg e Fe pela amostra.

Entretanto, a análise de raios X identificou contaminação por Ti por toda a superfície da amostra. A contaminação foi provavelmente causada pelo processamento de amostras à base de Ti anteriormente, fato que foi confirmado por investigação interna. Essa contaminação foi detectada durante as fases finais deste trabalho e não foi possível produzir novas amostras.

Em relação à presença de oxigênio na amostra, o mapeamento por raios X sugere que há uma distribuição homogênea do sinal referente ao elemento O. Esse O é provavelmente concentrado nas camadas mais externas da amostra e forma óxidos e hidróxidos de magnésio na superfície.

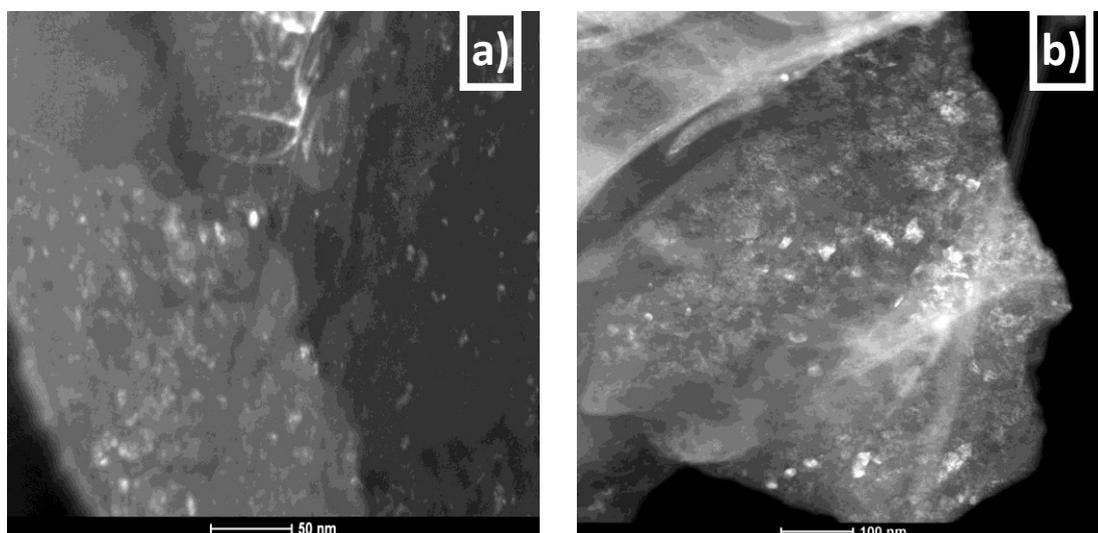


Figura 5.24 - Imagens de METV em campo escuro de diferentes regiões da amostra Mg_8Fe HPT.

Apesar da contaminação na superfície da amostra (evidenciada por imagens de MEV, como mostrado na Figura 5.22), pelo método utilizado na preparação da amostra para MET não houve evidência de partículas relacionadas ao Ti na análise.

Na Figura 5.24 são mostradas imagens de campo escuro no modo METV para a amostra Mg8Fe *HPT*. Similar ao visto na amostra Mg8Fe MS, há presença de partículas de Fe de dimensões da ordem de dezenas de nanômetros.

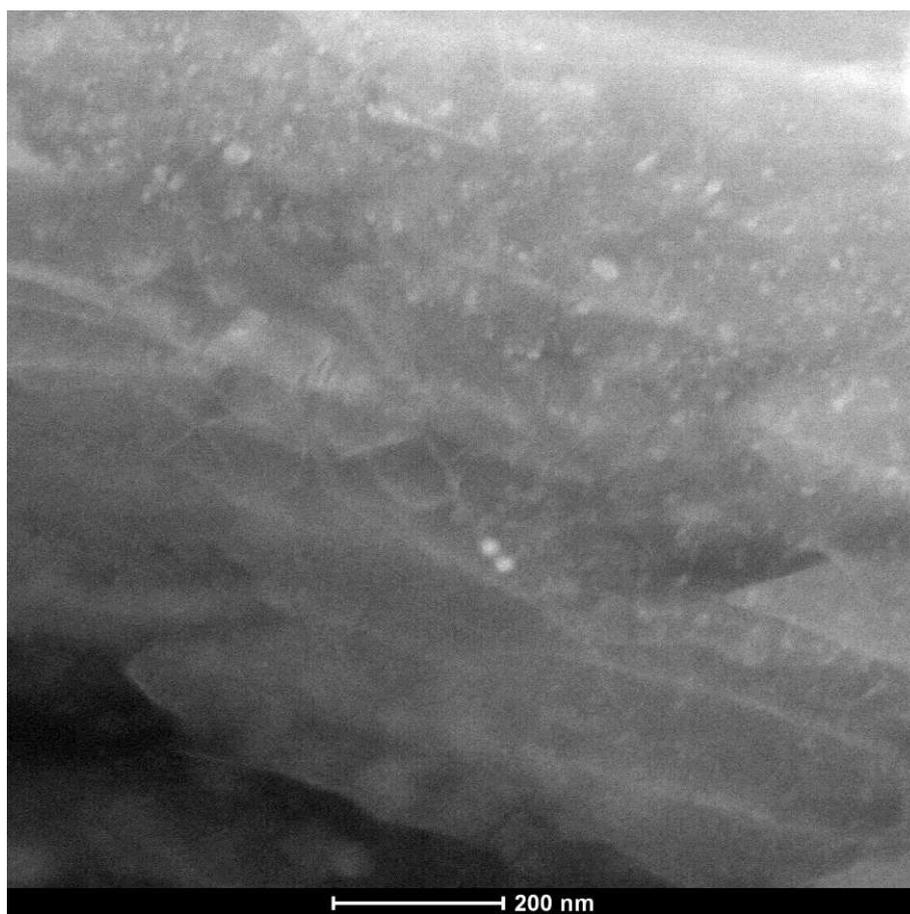


Figura 5.25 - Imagem de MET da amostra Mg8Fe HPT com o detector HAADF mostrando a distribuição de partículas de Fe.

A micrografia na Figura 5.25 foi capturada utilizando detector do tipo *HAADF*. Como já mencionado no texto (verificar página 48), este tipo de detector é capaz de gerar considerável contraste entre espécies químicas diferentes (contraste por número atômico). Na imagem, é possível ver pequenos pontos de intensidade de sinal maior, que neste caso, estão relacionados com a localização das partículas de Fe na amostra.

5.3.1.2. Desempenho Cinético das Amostras

Uma vez que as espessuras das amostras são de fundamental importância para explicar o comportamento cinético, especialmente nas fases finais da absorção, são apresentadas na Tabela 5.3 as espessuras média, mínima e máxima das amostras apresentadas nesta seção.

Tabela 5.3 - Espessuras mínima, máxima e média (em μm) medidas para as amostras de composição Mg_8Fe

Amostra	$\text{Mg}_8\text{Fe MS}$	$\text{Mg}_8\text{Fe MS 10CR}$	$\text{Mg}_8\text{Fe HPT}$
Espessura mínima (μm)	60	110	-
Espessura máxima (μm)	100	130	-
Espessura média (μm)	~65	~115	730

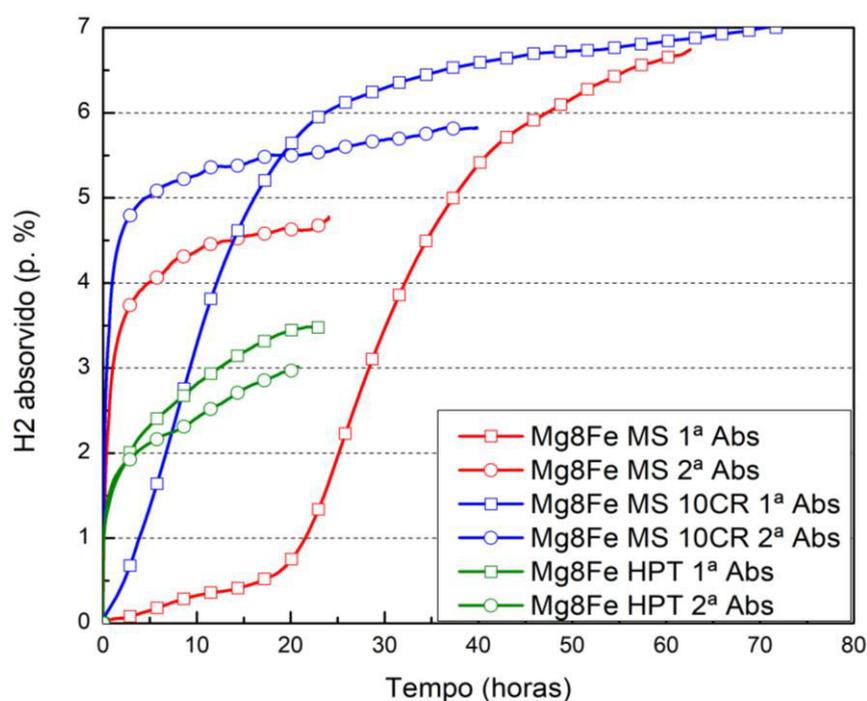


Figura 5.26 - Curvas de cinética de absorção sob pressão inicial de H_2 de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para o primeiro e segundo ciclo para as amostras $\text{Mg}_8\text{Fe MS}$, $\text{Mg}_8\text{Fe MS 10CR}$ e $\text{Mg}_8\text{Fe HPT}$.

A Figura 5.26 mostra as curvas de absorção de hidrogênio no 1º e 2º ciclo para as três amostras com adição de Fe por diferentes rotas de processamento. Note que a capacidade gravimétrica teórica de absorção de hidrogênio para estas amostras considerando a formação apenas da fase MgH_2 é de 7,0% (em relação aos 7,6% para o Mg puro).

Comparando as três curvas de absorção para o 1º ciclo há diversos aspectos a serem observados. Primeiramente, comparando a amostra Mg8Fe MS com a amostra laminada 10 vezes (como descrito em “Materiais e Métodos”), i.e., Mg8Fe 10CR podemos ver que a região que é comumente definida como “incubação” para as curvas de absorção não é detectável na amostra laminada, ao passo que para a amostra em fita sem laminação, leva cerca de 20 horas para que haja um aumento significativo na taxa de absorção da amostra. Apesar dessa diferença no início da curva, as taxas de absorção para ambas amostras parecem bastante similares de forma que seria possível praticamente sobrepor as curvas a partir de 1% de hidrogênio absorvido em peso. Em outras palavras, é possível dizer que a laminação está fazendo com que não haja fase de incubação significativa, mas não altera sensivelmente o comportamento cinético em relação à amostra não laminada, muito provavelmente, pois a taxa de reação depende da difusão do átomo de hidrogênio para o interior do material, atravessando camadas cada vez mais espessas de MgH_2 para chegar ao metal ainda não reagido.

A amostra em *HPT* no primeiro ciclo apresentou um comportamento bastante diferente das amostras em fita. Durante as 7 primeiras horas de experimento esta amostra apresenta a maior quantidade de hidrogênio absorvida. Entretanto, apesar de apresentar a maior taxa de reação para os primeiros minutos de experimento, reduz sensivelmente sua taxa de reação após algumas horas. Além disso, após 20 horas de experimento havia absorvido cerca de 3% em peso apenas. Apesar de até a capacidade medida, apresentou melhor desempenho em relação à fita não laminada, a amostra

Mg8Fe MS após incubação passa a apresentar uma taxa de absorção que supera significativamente a apresentada pela amostra Mg8Fe HPT.

Para os segundos ciclos de absorção das amostras apresentadas, comportamentos similares entre si foram observados. Nas três amostras há alta taxa de absorção nos primeiros instantes do processo de hidrogenação e rapidamente essa taxa de absorção cai. A principal diferença neste caso é que as curvas reduzem suas taxas de absorção, tendendo a uma taxa constante de absorção, em diferentes quantidades de hidrogênio absorvido, e.g., cerca de 2% para Mg8Fe HPT, 4% para Mg8Fe MS e 5% para Mg8Fe MS 10CR.

Os experimentos de absorção e/ou dessorção não são estendidos até estabilização completa por razões práticas e pela demanda de uso desses aparatos em nossas instalações. O critério de parada para a maior parte dos experimentos é relacionado ao comportamento estável e previsível das amostras em função do tempo.

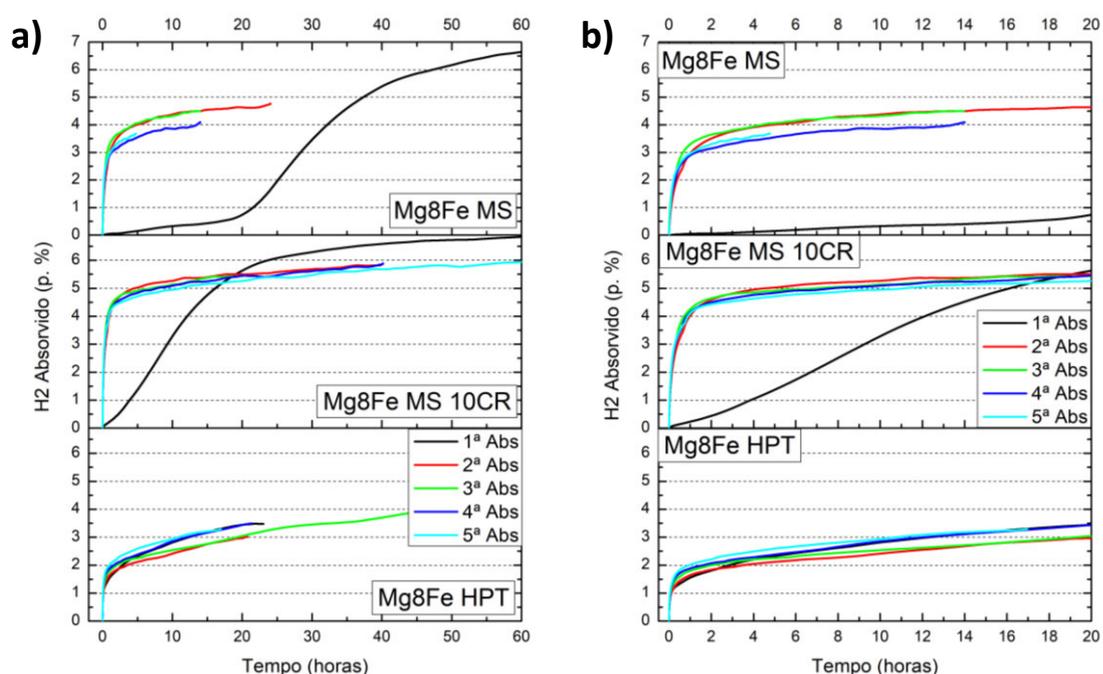


Figura 5.27 - Curvas de absorção até o 5^o ciclo sob pressão inicial de H₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT para a) as primeiras 60 de absorção e b) apenas para as 20 primeiras horas.

Na Figura 5.27 são mostradas as curvas de cinética de absorção até do 1º ao 5º ciclo, agrupadas por amostra, em diferentes escalas para destacar diferentes resultados observados.

Comparando as curvas pelo número de ciclo de cada uma delas facilita a visualização discutida anteriormente na Figura 5.26 de que há comportamentos bastante distintos para a primeira curva de absorção nas três amostras (curva preta na Figura 5.27a)).

É possível dizer, olhando para as curvas apresentadas, que dentro do número de ciclos realizados o comportamento durante a ciclagem após a primeira absorção é estável para todas as amostras apresentadas. Na verdade, a ressalva aqui é de que a amostra Mg8Fe HPT apresentou comportamento para a primeira curva de absorção muito similar para os ciclos subsequentes (o que não aconteceu para as outras amostras). A amostra processada por *HPT* apresentou um comportamento de ativação rápida (curto período de incubação) pois, diferente das outras amostras, possuía grãos altamente deformados advindos do processamento. Esses grãos deformados são mais instáveis e mais facilmente irão formar a fase hidreto em comparação com as amostras em forma de fita.

Para todas as amostras, o que explica o comportamento de rápida absorção nos primeiros minutos de absorção é de que durante o primeiro ciclo de absorção e dessorção há a formação de trincas com o processo de formação e decomposição da fase hidreto (formação de núcleos de Mg-hcp). As trincas formadas favorecem a cinética nos ciclos subsequentes pois reduzem a distância máxima que os átomos de H devem atravessar até ocupar todo o volume da amostra, evitando, nos primeiros minutos de absorção, o efeito que limita a taxa de absorção devido à criação de camadas da fase MgH₂, para a qual a difusão de H é lenta.

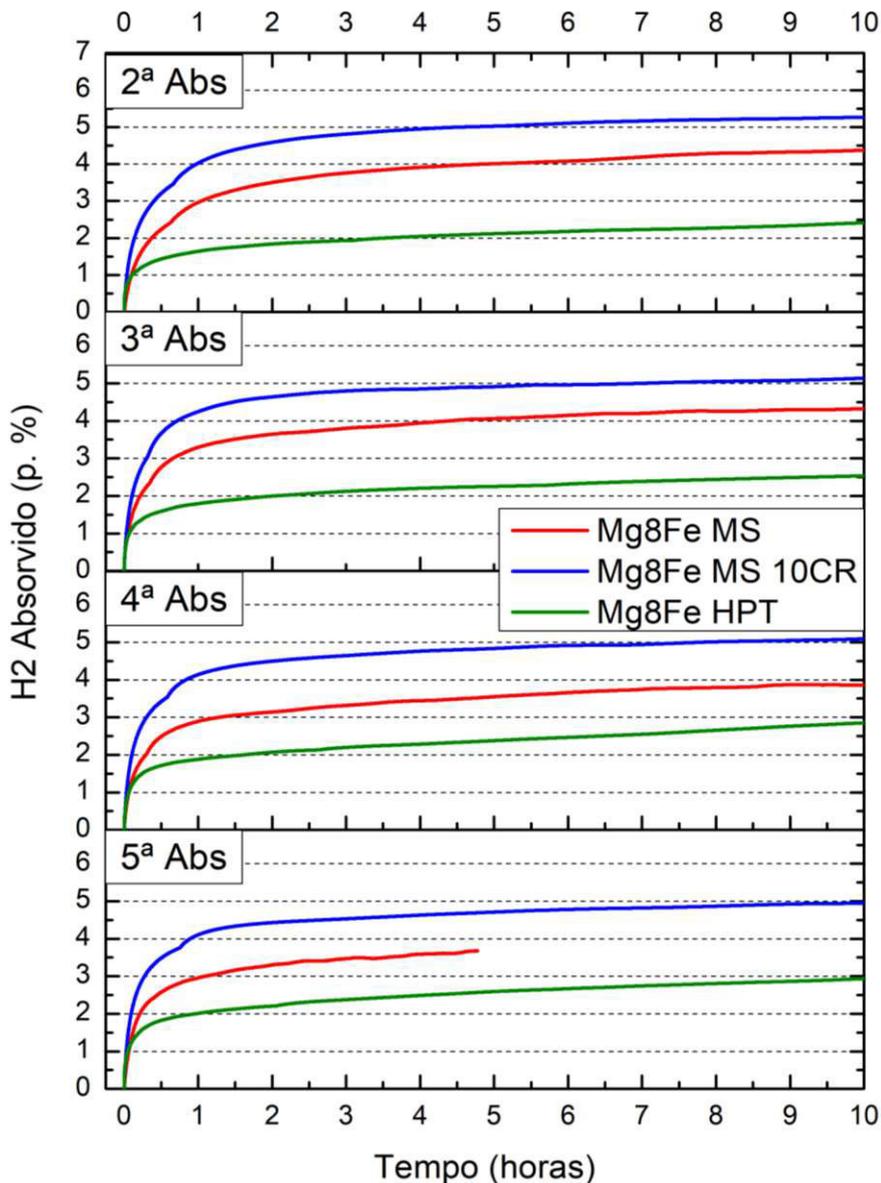


Figura 5.28 - Curvas de cinética de absorção do 2º ao 5º ciclo sob pressão inicial de H₂ de 21,6 bar e temperatura de 350 °C para as amostras Mg₈Fe MS, Mg₈Fe MS 10CR e Mg₈Fe HPT comparadas em cada ciclo de absorção.

Na Figura 5.28 são apresentadas as curvas de cinética de absorção organizadas em função do número de ciclos, do 2º ao 5º ciclo, comparando as três amostras processadas. A única diferença visível nas curvas apresentadas está relacionada com a quantidade de hidrogênio absorvido até que cada amostra entre no regime onde a taxa de absorção se torna aproximadamente constante e reduz significativamente em relação aos primeiros minutos. Após

cerca de 2 horas todas as amostras em qualquer um dos conjuntos de resultados apresentados neste gráfico assume este regime.

O comportamento observado nas curvas pode ser explicado pela presença de trincas e efeitos macroscópicos de cada uma das amostras. A amostra Mg8Fe MS 10CR, apesar de ter uma espessura média ($110\ \mu\text{m}$) maior que a amostra Mg8Fe MS (cerca de $65\ \mu\text{m}$), provavelmente sofre delaminação entre as fitas (que individualmente estarão significativamente menos espessas) durante a ciclagem. Dessa forma, o hidrogênio terá mais facilidade e mais rapidez para alcançar as primeiras camadas de Mg para iniciar a hidrogenação. A amostra Mg8Fe HPT é em formato de disco e apresenta uma espessura consideravelmente maior, o que explica o por quê entra no regime linear que depende da difusão lenta dos átomos de hidrogênio pelas camadas já formadas de hidreto.

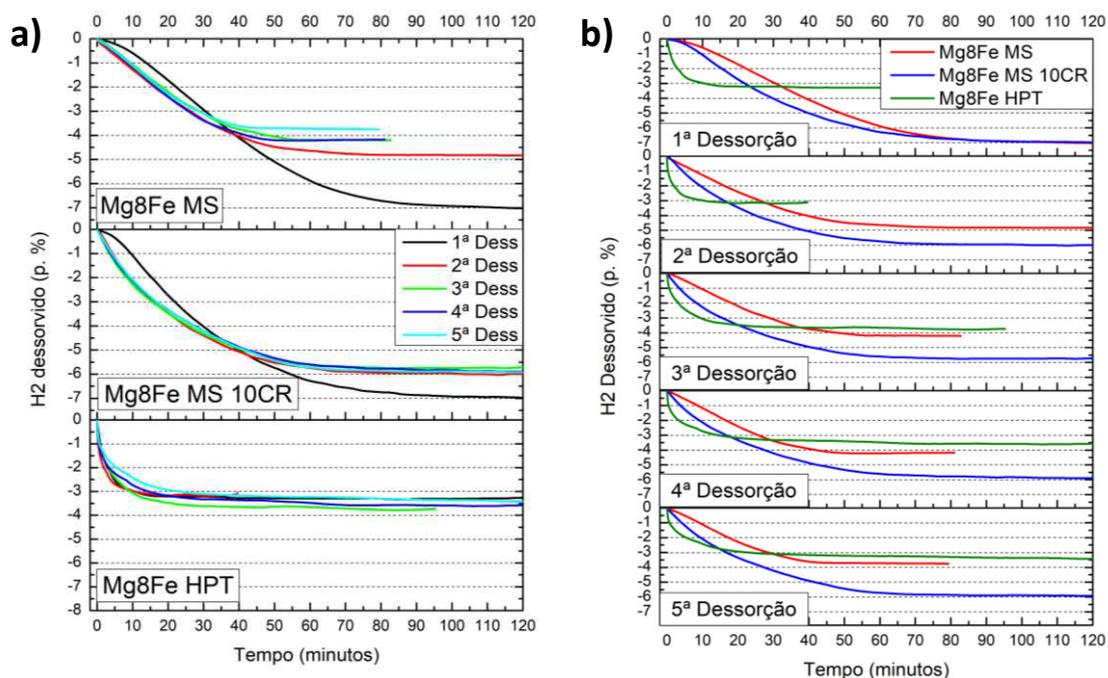


Figura 5.29 - Curvas cinéticas de desorção de hidrogênio sob pressão inicial de H_2 de 1,2 bar e temperatura de $350\ ^\circ\text{C}$ para as amostras Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e Mg8Fe HPT. a) desempenho cinético na desorção para as amostras individualmente e b) comparativo do desempenho em cada ciclo para as três amostras.

Os resultados mostrados na Figura 5.29a) indicam que o comportamento cinético das amostras na dessorção para os ciclos do 2º ao 5º são bastante similares para as amostras.

Por outro lado, comparando as amostras analisadas em função do número de ciclos, como mostrado na Figura 5.29b), a amostra Mg8Fe HPT apresenta uma taxa de dessorção muito maior nos primeiros instantes da reação. Esse comportamento é provavelmente justificado pelo tamanho de grão menor nas amostras processadas por *HPT*. As imagens obtidas por MEV e MET não fornecem informação suficiente para estimar a dimensão precisa do tamanho de grão desta amostra, mas há alguma evidência que os tamanhos estão na ordem de 500 a 1000 nm para o Mg-hcp.

Comparando as amostras Mg8Fe MS e Mg8Fe MS 10CR é possível verificar que a amostra laminada apresenta uma taxa de dessorção maior, que pode estar associada à delaminação das fitas e da presença de trincas na amostra. Apesar disso, o perfil da curva é similar e não apresenta formato sigmoidal (formato de “curva em S”), o que pode ser atribuído à presença do Fe, que facilita a formação dos núcleos de Mg-hcp.

5.3.2. Análise das Amostras Após Ciclagem

5.3.2.1. Análise de Fases por Difração de Raios X

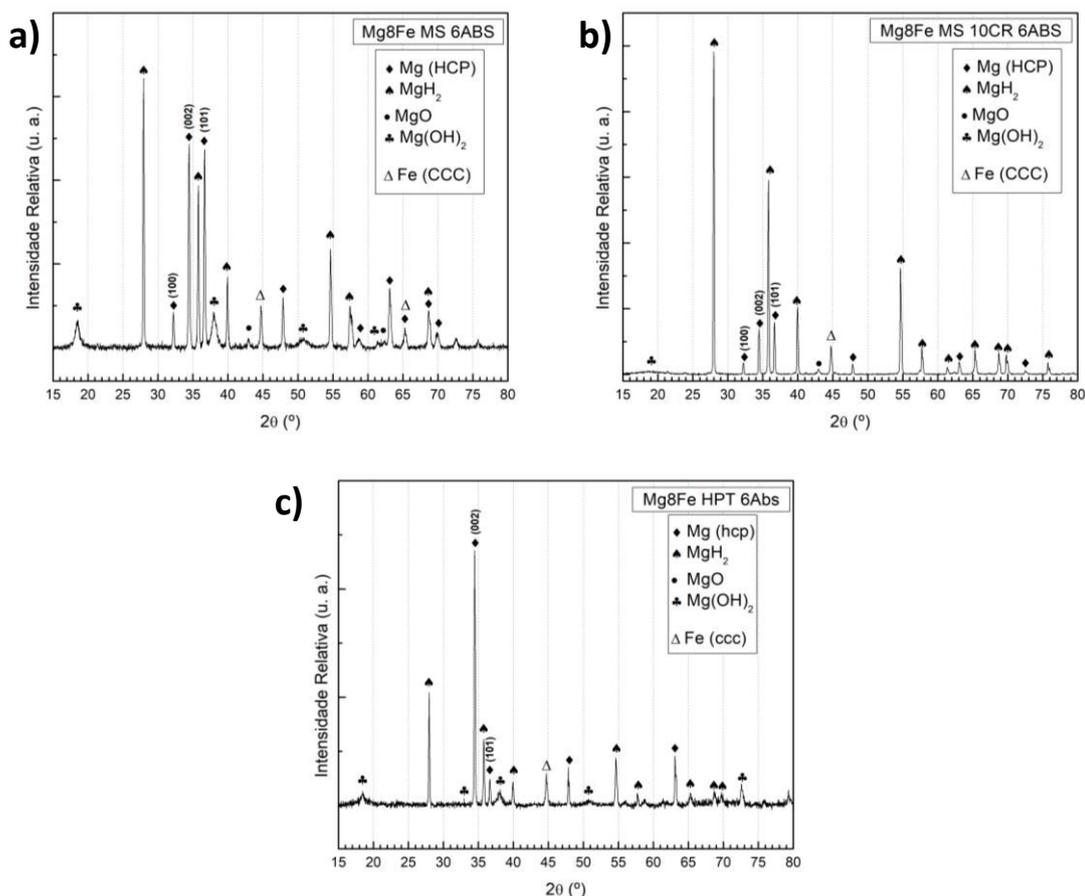


Figura 5.30 - Resultados de DRX para as amostras a) Mg8Fe MS, b) Mg8Fe MS 10CR e c) Mg8Fe HPT após 6 ciclos de absorção de hidrogênio.

A Figura 5.30 mostra os resultados de DRX para as amostras após o 6º ciclo de absorção. A variação das intensidades referentes às fases Mg-hcp e MgH₂ podem ser explicadas pelo fato de que a reação de absorção não seguiu até seu fim.

A textura apresentada pelas três amostras após os ciclos é consideravelmente diferente. A amostra Mg8Fe MS apresenta, em relação ao padrão observado nas amostras em pó, uma textura do tipo (002) para o Mg não-reagido, enquanto a amostra laminada possui um perfil de intensidades relativas para os três picos principais muito similar às amostras em pó. Há,

entretanto, uma diferença grande na amostra Mg8Fe HPT, que apresenta uma forte textura do tipo (002). Essa textura pode provavelmente ter se mantido pois as hidrogenações nesta amostra não foram completas em nenhum dos ciclos. Isso significa que grãos de Mg mais no interior da amostra não chegaram a se tornar a fase hidreto e, portanto, mantiveram sua orientação desde o processamento por HPT. Essa porção de material que não reagiu com o hidrogênio provavelmente não é presente nas duas amostras anteriormente discutidas (Mg8Fe MS e Mg8Fe MS 10CR), pois ao menos a primeira hidrogenação foi realizada até valores muito próximos da capacidade teórica.

Como mostrado para a comparação entre as amostras Mg MS e Mg8Fe (ver Figura 5.16), a presença de Fe altera a orientação preferencial de crescimento dos grãos, gerando textura na amostra que se mantém ao longo dos ciclos pois é originada durante a dessorção em cada uma das dessorções. É razoável então, assumir que as diferenças observadas para a amostra Mg8Fe MS e Mg8Fe MS 10CR são resultado de diferenças na microestrutura e histórico de processamento.

5.3.2.2. Termogravimetria com Análise Química Acoplada

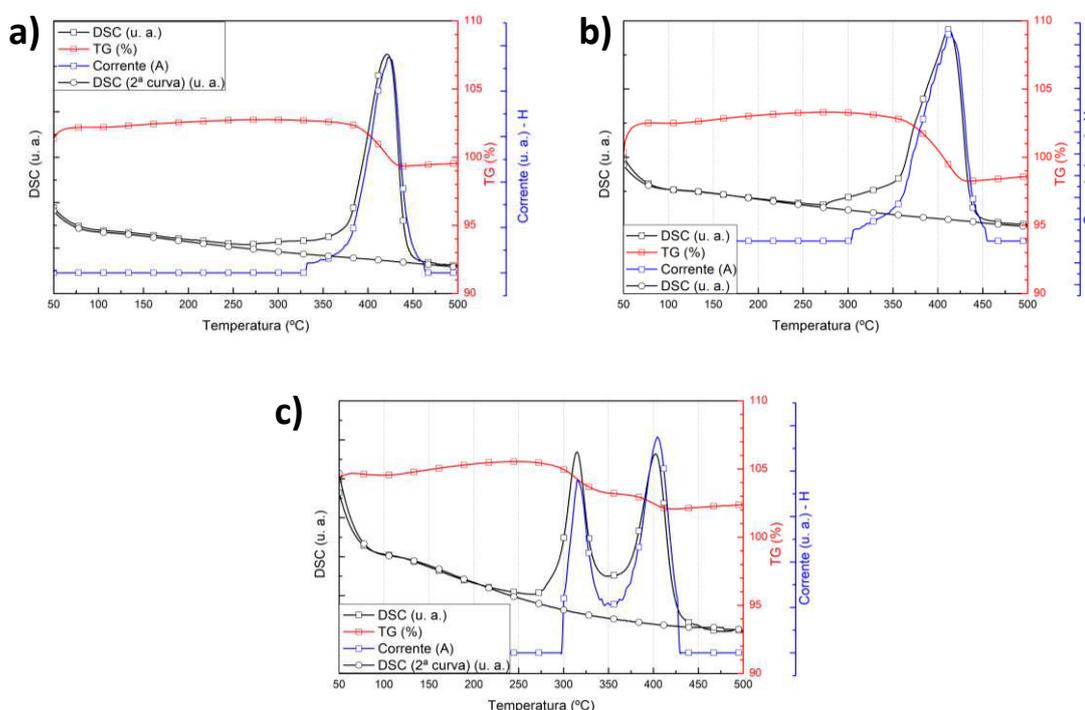


Figura 5.31 - Curvas de termogravimetria e análise química acoplados sob a taxa de aquecimento de 10 K/min para as amostras a) Mg₈Fe MS, b) Mg₈Fe MS 10CR e c) Mg₈Fe HPT.

As curvas de DSC com termogravimetria (TG) e análise química (QMS) acoplados para as amostras apresentadas nessa seção são mostradas na Figura 5.31. As três amostras analisadas apresentam diferenças no sinal de DSC e demais sinais coletados. As amostras Mg₈Fe MS e Mg₈Fe MS 10CR diferem pouco nos perfis de suas curvas. Pela análise da variação da TG é razoável assumir que há provável presença de picos nestas amostras.

Os resultados de De Lima et. al [34] identificaram pico de DSC referente à fase Mg₂FeH₆ iniciando em por volta de 250 °C, com centro em cerca de 320 °C em amostras produzidas por moagem reativa com H₂ e subsequente processamento por HPT. Comparando os sinais de DSC para as amostras estudadas neste trabalho e os resultados da literatura, há probabilidade de que a amostra Mg₈Fe HPT possui hidreto complexo (Mg₂FeH₆) e que as demais

amostras com adição de Fe, i.e., Mg8Fe MS e Mg8Fe MS 10CR possuem também o hidreto complexo, mas em menor quantidade.

Uma vez que a presença do hidreto complexo não foi identificado em nenhuma das análises empregadas, é proposto que isso se deva à sua pequena proporção volumétrica (o que explica também, a baixa intensidade do pico de DSC nestas amostras). A variação na TG para as duas amostras analisadas foi sensivelmente afetada pela quantidade de hidrogênio absorvido no sexto ciclo e, portanto, as diferenças observadas não contradizem a interpretação dos resultados até o momento. A variação da corrente iônica para hidrogênio também contribui para reforçar a hipótese de há, de fato, dois hidretos, pois este sinal varia antes mesmo do início especulado para o segundo pico, referente à fase (MgH_2).

Para a amostra Mg8Fe HPT há óbvia presença de dois picos bem distintos. A variação da TG e da corrente iônica em função da temperatura mostram que ambos os picos são referentes a fases com presença de hidrogênio. A única hipótese diferente da apresentada (presença de hidreto complexo) seria a de que há uma distribuição bimodal dos hidretos de Mg formados. Há pouca evidência de que isso seria possível, mas investigações utilizando MET continuarão os esforços para identificar as fases e testar ambas as hipóteses.

6. SUMÁRIO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

Ao longo do trabalho, foi possível produzir fitas metálicas do sistema Mg-Fe mesmo sendo estes metais mutualmente imiscíveis. Além disso, nas fitas metálicas foi possível obter uma distribuição razoavelmente homogênea de Fe na ordem de dezenas de nanômetros na matriz de Mg.

A rota de processamento proposta teve sucesso em produzir amostras que possuem diferenças que podem ser, isoladamente, atribuídas à presença do Fe, evitando o problema que há na interpretação dos resultados para amostras em pó. As diferenças observadas entre as amostras de Mg em fita com, e sem adição de Fe, são atribuíveis ao aditivo, assim como as diferenças observadas nas propriedades de hidrogenação.

Apesar da extensa literatura considerando o Fe como catalisador, os limites de atuação desse aditivo devem ser melhor estudados. Os resultados encontrados no presente trabalho identificaram diferenças mínimas (provavelmente dentro da faixa de erro experimental) entre os resultados de comportamento cinético na absorção para as amostras com Fe e sem adição de Fe. A hipótese, é de que se o Fe, de fato, tem algum efeito catalítico na taxa de dissociação molecular do H_2 , este efeito não ocorre significativamente em amostras estudadas neste trabalho: formato de fita e com 8% em peso de aditivo. Isso não exclui a possibilidade de efeito catalítico na absorção para amostras em pó, mas aponta para a hipótese de que, mesmo com uma distribuição fina como foi a obtida para este trabalho, a fração volumétrica do Fe teria de ser muito maior para causar mudanças significativas no comportamento de absorção. Em outras palavras, é provável que uma alta área superficial específica seja necessária para o efeito significativo do Fe como aditivo na absorção. Se a hipótese estiver correta, isto pode significar que não há ganhos mensuráveis no desempenho da cinética de absorção em colocar-se Fe (agindo como catalisador) na quantidade utilizada neste trabalho para materiais com a menor de suas dimensões maior que cerca de 60 μm .

Por outro lado, a adição de Fe, como esperado, melhorou as propriedades de dessorção ao compararmos as amostras de Mg em forma de

fita com, e sem o aditivo. Nossa interpretação é de que o Fe de fato, ajuda na nucleação da fase Mg-hcp durante o processo de dessorção, reduzindo significativamente o tempo de incubação e mudando o perfil da curva.

As amostras em forma de fita apresentaram ativações (neste caso, primeiro ciclo) bastante lentas à 350 °C e 21,6 bar de H₂. Foi necessário mais de 60 horas para alcançar 90% da capacidade teórica das amostras Mg MS e Mg8Fe MS.

Em relação à textura apresentada pelas amostras em fita há visível diferença apresentada. Apesar da amostra Mg MS ter apresentado prevalência da textura do tipo (002), esse aspecto presente na amostra não implicou em uma maior taxa de absorção durante a incubação no primeiro ciclo de absorção em relação à amostra com adição de Fe. Apesar disso, a amostra com textura do tipo (002) apresentou menor tempo de incubação. Informações da literatura [33] apontam que há uma correlação entre textura do tipo (002) e tempos de incubação e taxa de absorção na primeira fase. Esse efeito não foi observado nas amostras estudadas neste trabalho.

Um aspecto ainda não bem estudado é o de que foi identificado que a adição de Fe, apesar de não mudar a estrutura de grãos nas amostras estudadas, altera a orientação dos grãos durante o processamento das fitas metálicas, gerando textura (como pode ser visto comparando-se os resultados de DRX para a amostra Mg MS e Mg8Fe MS). Apesar disso, não houve diferença encontrada nas propriedades das amostras que pudesse ser atribuída a essa mudança estrutural.

As amostras hidrogenadas que foram preparadas e analisadas por MET mostraram que há alteração estrutural das amostras frente ao feixe de elétrons, sendo que podem ser geradas trincas e transformações de fase.

Os resultados para as amostras em fita com, e sem adição de Fe sugerem que, em amostras da dimensão da fita estudada, existe a necessidade de se aumentar a área superficial e a fração volumétrica do Fe para eventualmente observar-se algum efeito do aditivo em relação ao aumento da taxa de dissociação molecular do hidrogênio na superfície da

amostra durante a hidrogenação. É razoável assumir que a adição de Fe teve efeito indetectável ou mesmo nenhum efeito sobre as taxas de dissociação molecular nas amostras estudadas neste trabalho.

No presente estudo, além da comparação feita para avaliar o efeito da adição de Fe a fitas de Mg, foram produzidas e caracterizadas três amostras de mesma composição (adição de 8% em peso de Fe), mas rotas de processamento diferentes, i.e., em fita (Mg8Fe MS), fita laminada 10 vezes (Mg8Fe MS 10CR) e processada por HPT (Mg8Fe HPT). As três amostras apresentaram significativas diferenças entre si em relação às propriedades de hidrogenação, principalmente para a primeira absorção após o processamento. Em relação aos tempos de incubação, do maior tempo para o menor tempo, teremos Mg8Fe MS, Mg8Fe MS 10CR e então Mg8Fe HPT. As diferenças observadas na primeira absorção são atribuídas provavelmente às diferentes rotas de processamento empregadas e às mudanças de microestrutura por elas provocadas. Neste caso, houve correspondência entre tempos de incubação e textura do tipo (002). Apesar desta correspondência, uma vez que ela não se verificou para a adição de Fe nas amostras em fita, é razoável assumir que a textura é causa do processamento mecânico e que é apenas um dos diversos fatores que influenciam e incorrem nas diferenças de propriedades observadas. Está sendo assumido então, que a textura em cada uma das amostras tem importância menos significativa em relação a outros fatores como trincas, estruturas de grãos e dimensão (formato) das amostras.

Em relação às dimensões das amostras, não houve correlação direta entre espessura inicial das amostras e desempenho cinético para a hidrogenação. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que as fitas laminadas estavam fracamente ligadas mecanicamente, e com o processo de aquecimento e transformação, se fragmentaram em pedaços de fita com espessuras significativamente menores que as fitas não-laminadas. Há, então, correlação direta entre alguns aspectos das propriedades de hidrogenação e a espessura das amostras, mas como há possibilidade de que a amostra passe por transformações físicas durante a ciclagem, nem sempre é correto inferir

comportamentos cinéticos a partir de espessuras iniciais sem verificar as mudanças que essa amostra sofre durante as reações no reator.

Os resultados de DSC com termogravimetria e análise química acoplados, mostram que nas amostras com adição de Fe há presença de dois picos e que ambos estão relacionados com fases hidrogenadas. Apesar de não ter sido encontrada a presença da fase Mg_2FeH_6 , a correspondência de um dos picos (presente em todas as amostras com adição de Fe) coincide significativamente com dados da literatura [34] que caracterizaram o comportamento térmico da decomposição da fase Mg_2FeH_6 . Entretanto, como esta fase não foi encontrada no DRX em nenhuma das amostras, não é possível afirmar inequivocamente que a fase está presente.

As conclusões deste trabalho são enumeradas a seguir:

- A rota de processamento empregada, i.e., moagem de alta energia com posterior produção de fitas metálicas por *melt-spinning*, é capaz de gerar distribuição do aditivo selecionado na ordem de dezenas de nanômetros e grãos de Mg-hcp com cerca de 2 a 3 μm . As fitas obtidas possuem cerca de 65 μm de espessura;
- A adição de Fe nas amostras de Mg em fita estudadas alterou pouco significativamente o comportamento de absorção do 1º ao 5º ciclo. Entretanto, a presença de Fe na amostra facilitou o processo de nucleação da fase Mg-hcp na dessorção, reduzindo drasticamente o período de incubação em todas as dessorções, mas sem alterar os demais aspectos da curva e do comportamento do material;
- Para as amostras de composição Mg com adição de Fe (8% em peso), o uso de diferentes rotas de processamento mecânico altera drasticamente o comportamento das amostras no primeiro ciclo de absorção. Para os ciclos subsequentes na absorção, há dependência maior das dimensões das amostras ensaiadas, considerando presença de trincas e formato das amostras. As diferenças apresentadas nestes ciclos se resumem à quantidade de hidrogênio absorvida nos primeiros

instantes da hidrogenação, período após o qual as amostras apresentam taxas de absorção muito similares;

- Em relação às amostras estudadas, as fitas de Mg com adição de Fe com subsequente laminação oferecem um compromisso melhor de capacidade e taxa de absorção/dessorção após o primeiro ciclo de absorção/dessorção, devido, principalmente, às dimensões pequenas das fitas laminadas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos esforços empregados ao longo deste trabalho, ainda há uma série de questões que ainda não estão atualmente bem elucidadas pela literatura em relação à influência de aditivos (não apenas o Fe) em diferentes amostras de Mg. Trabalhos de nosso grupo de pesquisa indicaram que a adição de Nb no lugar do Fe apresenta propriedades radicalmente diferentes, o que mostra que mesmo com o mesmo processamento e proporção atômica, amostras em fita processadas por *melt-spinning* tiveram radical mudança de comportamento.

Um segundo aspecto interessante é a questão relacionada ao hidreto complexo Mg_2FeH_6 . Há autores que apontam que a distribuição de Fe pela amostra pode ser um dos principais fatores que influenciam a formação desta fase. A investigação de amostras parcialmente hidrogenadas utilizando técnicas de radiação síncrotron (XANES e EXAFS) e microscopia eletrônica de transmissão podem fornecer mais informações sobre a morfologia e formação desta fase (bem como aspectos relacionados à fase MgH_2).

Finalmente, existe a possibilidade de que diferentes composições e parâmetros de processamento sejam capazes de alterar a proporção de MgH_2 e Mg_2FeH_6 formado de forma a ajudar a compreender, com um conjunto maior de amostras, qual(is) é(são) o(s) fator(es) predominante(s) na formação de cada uma das fases. Além disso, o uso dos dados presentes neste trabalho por outros pesquisadores para avaliar possíveis mudanças de propriedades termodinâmicas relacionadas à energia de ativação e entalpia entre as amostras, ajudando a definir o mecanismo do aditivo (e do processamento) para a mudança das propriedades de hidrogenação da amostra.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Zacharia, S. ullah Rather, Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1–18. doi:10.1155/2015/914845.
- [2] D. van Vuuren, N. Nakicenovic, K. Riahi, A. Brew-Hammond, D. Kammen, V. Modi, M. Nilsson, K. Smith, An energy vision: the transformation towards sustainability—interconnected challenges and solutions, *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 4 (2012) 18–34. doi:10.1016/j.cosust.2012.01.004.
- [3] K. Alanne, S. Cao, Zero-energy hydrogen economy (ZEH 2 E) for buildings and communities including personal mobility, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 697–711. doi:10.1016/j.rser.2016.12.098.
- [4] M. Ball, M. Wietschel, The future of hydrogen – opportunities and challenges☆, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 615–627. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.014.
- [5] B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 1121–1140. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [6] D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 14595–14617. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.058.
- [7] R.P. Prabhukhot, M.M. Wagh, C.A. Gangal, A Review on Solid State Hydrogen Storage Material, *Adv. Energy Power.* 4 (2016) 11–22. doi:10.13189/aep.2016.040202.
- [8] T. Liu, C. Wang, Y. Wu, Mg-based nanocomposites with improved hydrogen storage performances, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 14262–14274. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.125.
- [9] W.J. Botta, A.M. Jorge, M. Veron, E.F. Rauch, E. Ferrie, A.R. Yavari, J. Huot, D.R. Leiva, H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) S187–S191. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.013.

- [10] A.A.C. Asselli, S.F. Santos, J. Huot, Hydrogen storage in filed magnesium, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 586–594. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.109.
- [11] A.A.C. Asselli, D.R. Leiva, G.H. Cozentino, R. Floriano, J. Huot, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S719–S724. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.065.
- [12] T. Spassov, L. Lyubenova, U. Köster, M.D. Baró, Mg–Ni–RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage, *Mater. Sci. Eng. A.* 375–377 (2004) 794–799. doi:10.1016/j.msea.2003.10.188.
- [13] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, B. Kieback, Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 7749–7755. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.053.
- [14] M. Pozzo, D. Alfè, Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 1922–1930. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.109.
- [15] S. Giusepponi, M. Celino, DFT model of hydrogen desorption from MgH₂: The role of iron catalyst, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 15254–15263. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.132.
- [16] K. Suárez-Alcántara, A.F. Palacios-Lazcano, T. Funatsu, J.G. Cabañas-Moreno, Hydriding and dehydriding in air-exposed MgFe powder mixtures, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 23380–23387. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.242.
- [17] T. Sadhasivam, H.-T. Kim, S. Jung, S.-H. Roh, J.-H. Park, H.-Y. Jung, Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 523–534. doi:10.1016/j.rser.2017.01.107.
- [18] L. Baum, M. Meyer, L. Mendoza-Zélis, Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system, *Phys. B Condens. Matter.* 389 (2007) 189–192. doi:10.1016/j.physb.2006.07.054.

- [19] P. Larsson, C.M. Araujo, J.A. Larsson, P. Jena, R. Ahuja, Role of catalysts in dehydrogenation of MgH₂ nanoclusters, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 8227–8231. doi:10.1073/pnas.0711743105.
- [20] FAQ 1.3 - AR4 WGI Chapter 1: Historical Overview of Climate Change Science, (2017). https://web.archive.org/web/20170320192255/https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/faq-1-3.html (accessed December 14, 2018).
- [21] R.K. Pachauri, L. Mayer, Intergovernmental Panel on Climate Change, eds., *Climate change 2014: synthesis report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2015.
- [22] *World Energy Outlook 2016*, IEA Webstore. (n.d.). <https://webstore.iea.org/world-energy-outlook-2016> (accessed December 16, 2018).
- [23] Organisation for Economic Co-operation and Development, ed., *Environmental indicators for agriculture*, Organisation for Economic Co-operation and Development; OECD Washington Center [distributor], Paris, France: Washington, DC, 1997.
- [24] D.G. Ivey, D.O. Northwood, Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 321–347. doi:10.1007/BF00560621.
- [25] I.P. Jain, C. Lal, A. Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 5133–5144. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.088.
- [26] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, T. Riedl, T. Gemming, T. Weißgärber, B. Kieback, Microstructure and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Cu–Ni–Y alloys, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 1592–1600. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.099.
- [27] D.R. Leiva, R. Floriano, J. Huot, A.M. Jorge, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) S444–S448. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.097.

- [28] T. Sadhasivam, M. Sterlin Leo Hudson, S.K. Pandey, A. Bhatnagar, M.K. Singh, K. Gurunathan, O.N. Srivastava, Effects of nano size mischmetal and its oxide on improving the hydrogen sorption behaviour of MgH₂, *Int. J. Hydrog. Energy*. 38 (2013) 7353–7362. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.040.
- [29] Collection of Phase Diagrams, (n.d.). http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Fe-Mg.jpg&dir=TDnucl (accessed December 14, 2018).
- [30] V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, S.N. Denisenko, S.G. Rassolov, The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling, *Mater. Sci. Eng. A*. 323 (2002) 91–96. doi:10.1016/S0921-5093(01)01346-6.
- [31] M. Sowjanya, T.K.K. Reddy, Flow Dynamics in the Melt Puddle during Planar Flow Melt Spinning Process, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 3728–3735. doi:10.1016/j.matpr.2017.02.268.
- [32] J.J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A.F. Williams, Dimagnesium Iron(II) Hydride, Mg₂FeH₆, Containing Octahedral FeH₂- Anions, *Inorg Chem*. 23 (1984) 5.
- [33] A.M. Jorge, G. Ferreira de Lima, M.R. Martins Triques, W.J. Botta, C.S. Kiminami, R.P. Nogueira, A.R. Yavari, T.G. Langdon, Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 3810–3821. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.154.
- [34] G.F. De Lima, D.R. Leiva, T.T. Ishikawa, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta Filho, A.M. Jorge, Hydrogen Sorption Properties of the Complex Hydride Mg₂FeH₆ Consolidated by HPT, *Mater. Sci. Forum*. 667–669 (2010) 1053–1058. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.1053.

APÊNDICE A: CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A fim de garantir a confiabilidade da interpretação dada para as curvas de DSC neste trabalho, na Figura A.1 são apresentadas curvas de referência.

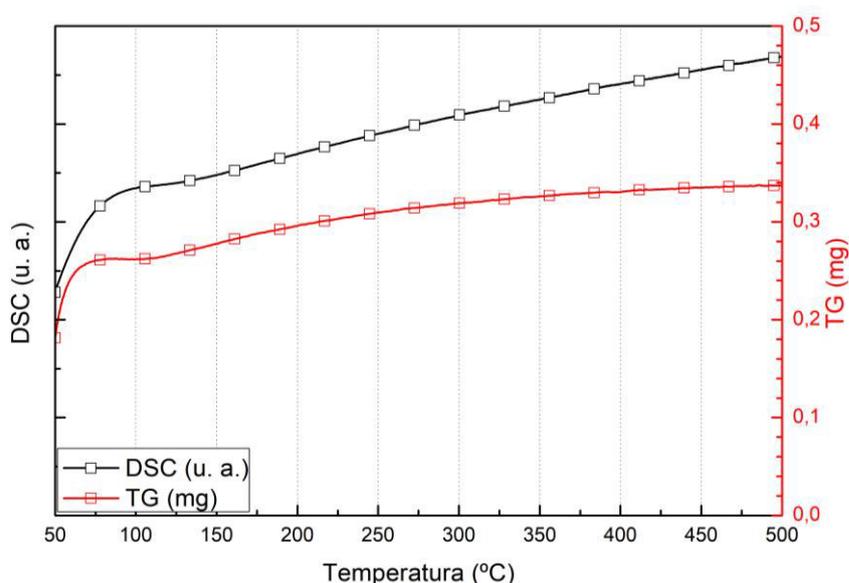


Figura A.1 - Resultados de DSC e termogravimetria acoplada sob taxa de aquecimento de 10 K/min para “curva em branco”.

A fim de testar a hipótese de que o aumento de massa (variação positiva da TG com aumento da temperatura) nas amostras estudadas neste trabalho seria provindo significativamente de oxidação foram produzidos resultados com o cadinho vazio nas mesmas condições experimentais que foram usadas nas demais amostras.

Os resultados mostrados com o cadinho vazio (“curva em branco”) indicam que a curva de TG tem pequenas variações na massa (décimos de miligramas) mesmo sem amostra. Isso indica que a variação da TG nos resultados apresentados neste trabalho devem levar em conta essa informação ao dar interpretações aos resultados. Além disso, logo no início do aquecimento

há, em todos os resultados apresentados, uma rápida variação no sinal de TG que está presente mesmo com o cadinho vazio.

É possível concluir por experimentos realizados (não mostrados aqui) e pela curva “em branco” que o aumento de TG com a temperatura se deve a um efeito do aparato utilizado e não, necessariamente, a transformações físicas ou químicas da amostra.