

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

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE Mg EM
FORMAS MACIÇAS PARA ARMAZENAGEM DE
HIDROGÊNIO**

Gisele Ferreira de Lima

São Carlos
2010

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

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE Mg EM
FORMAS MACIÇAS PARA ARMAZENAGEM DE
HIDROGÊNIO**

Gisele Ferreira de Lima

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

Orientador: Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Co-orientador: Dr. Alberto Moreira Jorge Jr.

Agências Financiadoras: CAPES e FAPESP

São Carlos

2010

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

L732dl

Lima, Gisele Ferreira de.

Desenvolvimento de ligas de Mg em formas maciças para
armazenagem de hidrogênio / Gisele Ferreira de Lima. --
São Carlos : UFSCar, 2010.

121 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2010.

1. Metalurgia. 2. Armazenagem de hidrogênio. 3. Hidretos
de magnésio. 4. Deformação plástica severa. 5. Processo de
extrusão. I. Título.

CDD: 669 (20ª)

DEDICATÓRIA

A Deus e aos meus pais Maria Aparecida Ferreira de Lima e Antônio Batista de Lima.

VITAE DO CANDIDATO

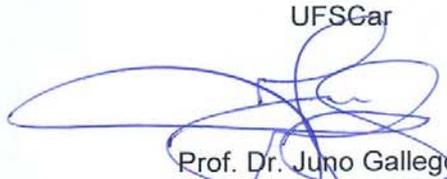
Mestre em Engenharia de Materiais pela USP (2006), bacharel em Engenharia Química pela FAENQUIL (2003).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
GISELE FERREIRA DE LIMA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 29 DE JUNHO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



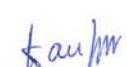
Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
Orientador
UFSCar



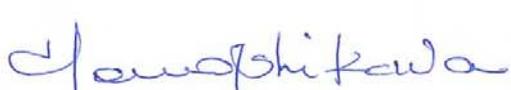
Prof. Dr. Juno Gallego
UNESP



Prof. Dr. Carlos Triveño Rios
UFMT



Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado fé, força, perseverança, por ter me confiado oportunidades, e por tudo.

Ao PPG-CEM, ao DEMa e à UFSCar pela minha formação, apoio e suporte de laboratórios oferecidos.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami e Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr., pela oportunidade e confiança que depositaram em mim, pelas orientações e ensinamentos no âmbito acadêmico, profissional e pessoal, que me ajudaram a transpor obstáculos, e por suas amizades.

Aos meus orientadores no exterior, Profa. Dra. Maria Dolors Baró e Prof. Dr. Santiago Surinyach, da Universidad Autònoma de Barcelona (UAB) onde realizei estágio doutorado-sanduíche, pelas orientações, colaborações em discussões e suporte de laboratórios na UAB. Aos amigos MSc. Sebastiano Garroni e técnico Pau Solsona da UAB, pela colaboração em treinamentos e discussões.

Aos amigos Dr. Daniel Leiva, MSc. Alexandre Asseli e Dr. Maurício Mhirdai Peres, pelas colaborações em experimentos e discussões.

A todos os técnicos dos laboratórios do DEMa que colaboraram na realização da parte experimental deste trabalho, em especial à Amanda Lopes, ao Willian Neves (em memória), ao Samuel Tonucci, à Flávia Silva, à Helena pela operação do MET, ao Sr Cândido, ao Sr Roberto, enfim, a todos.

Aos meus familiares, por todo apoio, incentivo, carinho e compreensão: aos meus pais, à minha avó e ao meu avô (em memória), ao meu namorado Bruno Nogueira Andreani, e também aos meus amigos.

Às agências de fomento que financiaram este trabalho de doutorado: FAPESP pela bolsa de doutorado, e à CAPES, pela bolsa de doutorado concedida nos primeiros meses do curso e pela bolsa de doutorado-sanduíche realizado na UAB em Barcelona-ES.

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos hidretos à base de Mg (MgH_2 e Mg_2FeH_6) em formas maciças. Mg com pureza comercial e misturas 2Mg-Fe foram processados por deformação plástica severa (SPD) pelo método torção sob alta pressão (HPT) e, também, por extrusão a quente. Foram realizados estudos quanto à possibilidade de obtenção de hidreto em forma maciça a partir desses materiais, e avaliadas as influências da microestrutura obtida em diferentes condições de processamento e, também, a influência do ferro nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio. Os ciclos de hidrogenação não causaram desintegração de nenhuma das amostras maciças e, nas amostras da mistura 2Mg-Fe foi verificada a formação do hidreto complexo Mg_2FeH_6 , conhecido pela dificuldade de ser sintetizado. Excelentes resultados foram conseguidos com respeito à melhora das propriedades de hidrogenação e na capacidade de resistir à oxidação. Mas ainda existe uma grande limitação para a utilização desses resultados em aplicações automotivas. Produziu-se hidretos em formas maciças nas condições deste trabalho, entretanto ainda com cinéticas razoavelmente lentas e temperaturas operacionais ainda altas. Esse fato leva à consideração da verificação de outras possibilidades de aplicações. No estado atual deste trabalho, a aplicação somente em sistemas estáticos de armazenamento de hidrogênio se torna viável, onde tais problemas não são tão significativos.

DEVELOPMENT OF Mg ALLOYS IN BULK FORMS FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

In the present work, bulk magnesium metallic hydrides (MgH_2 and Mg_2FeH_6) were produced. Commercially pure Mg and mixtures of 2Mg-Fe were processed by severe plastic deformation (SPD) by using High Pressure Torsion (HPT) method, and also by hot extrusion. Studies were accomplished with relationship to the possibility of bulk hydrides production from those materials. Also, it was evaluated the influence of the obtained microstructure from different processing conditions and also the influence of the iron in the hydrogen sorption properties. It was verified that cycles of hydrogenation do not cause bulk disintegration in any samples. The formation of Mg_2FeH_6 was verified in all samples of the 2Mg-Fe mixtures. This hydride is known by the difficulty of synthesizing. In spite of the excellent results regarding the hydrogenation properties improvement and, in the ability to resist superficial oxidation, a large limitation still exists regarding the use of these results in automotive applications. Bulk hydrides were produced following the conditions studied in this work, however the kinetics is still reasonably slow and the operational temperatures are still high. This fact takes to the consideration of the verification of others possibilities of application types. In the current state of this work, the most probable application is in the static storage of hydrogen, where such problems are not so significant.

PUBLICAÇÕES

1. **LIMA, G. F.; PERES, M. M.; GARRONI, S.; BARÓ, M. D.; SURINYACH, S.; KIMINAMI, C. S.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA, W. J.; JORGE JR., A. M.** Microstructural characterization and hydrogenation study of extruded MgFe alloy. In: 16th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (ISMANAM). Beijing, China: julho, 2009. *Journal of Alloys and Compounds* 504S (2010) S299–S301. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.101

2. **LIMA, G. F.; JORGE JR, A.M.; LEIVA, D.R.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.** Severe plastic deformation of Mg-Fe powders to produce Bulk Mg hydrides. In: THE 13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED & METASTABLE MATERIALS (RQ13). Dresden, Alemanha: agosto, 2008. *Journal of Physics: Conference Series* 144 (2009). doi: 10.1088/1742-6596/144/1/012015

3. **LIMA, G. F.; PERES, M. M.; GARRONI, S.; BARÓ, M. D.; SURINYACH, S.; KIMINAMI, C. S.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA, W. J.; JORGE JR., A. M.** 2Mg-Fe alloy processed by hot-extrusion: influence of particle size and extrusion reduction ratio in the hydrogenation properties. In: IV WORKSHOP ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANOMAT). Cidade do México, México: agosto, 2009. *Materials Science Forum* (trabalho completo submetido em outubro de 2009)

Trabalhos apresentados em Eventos Internacionais

1. **OLIVEIRA, F. L. R.; DE LIMA, G. F.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI C.; BOTTA, W. J.; JORGE JUNIOR, A. M.** 2Mg-Fe alloys processed by hot-extrusion: Processing temperature influence in the hydrogenation properties. In: 11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON

ADVANCED MATERIALS AND VIII ENCONTRO SBPMAT (ICAM). **Resumo...**
Rio de Janeiro: setembro, 2009.

2. **DE LIMA, G. F.; GARRONI, S.; BARÓ, M. D.; SURIÑACH, S.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; JORGE JUNIOR, A. M.; PERES, M. M.** Development of Mg-alloy for hydrogen storage and processing by severe plastic deformation. In: 11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND VIII ENCONTRO SBPMAT (ICAM). **Resumo...** Rio de Janeiro: setembro, 2009.

3. **LIMA, G. F.; KIMINAMI, C.S.; JORGE JR, A. M.; LEIVA, D. R.; ISHIKAWA, T. T.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.** Production of nano-structured Mg based hydrides by severe plastic deformation. In: 15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (ISMANAM). **Resumo...** Buenos Aires: julho, 2008.

4. **LIMA, G. F.; KIMINAMI, C.S.; JORGE JR, A. M.; LEIVA, D. R.** Desenvolvimento de ligas de Mg para armazenagem de hidrogênio processadas por deformação plástica severa. In: IV CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFSCar. **Resumo...** São Carlos: outubro, 2007.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Hidretos à base de Mg para o armazenamento de hidrogênio....	3
2.1.1. Termodinâmica relacionada aos hidretos	5
2.1.1.1. Propriedades pressão-composição-temperatura	5
2.1.2. Aspectos cinéticos na hidrogenação e desidrogenação de metais	9
2.2. Estratégias empregadas para melhorar as propriedades de hidrogenação/desidrogenação em ligas à base de Mg	13
2.2.1. Estruturas nanocristalinas	13
2.2.2. Compósitos nanoestruturados à base de Mg para armazenamento de hidrogênio obtidos por MAE	15
2.2.3. Processos de deformação plástica severa (SPD) aplicados às ligas para armazenagem de hidrogênio	23
2.2.3.1. Laminação repetitiva (Accumulative roll-bonding (ARB))	24
2.2.3.2. Extrusão em Canal Angular (ECAP)	27
2.2.3.3. Torção sob alta pressão (HPT)	28
2.2.3.4. Extrusão	29
2.2.4. Processos termomecânicos	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33

3.1. Materiais	33
3.2. Métodos	33
3.2.1. Moagem de Alta Energia (MAE)	35
3.2.2. Deformação Plástica Severa pela técnica “Torção sob alta pressão” (SPD)	35
3.2.3. Extrusão	36
3.2.3.1. Compactação a frio dos pós para produção das pré-formas .	37
3.2.3.2. Extrusão a quente	39
3.3. Caracterização da estrutura, microestrutura e determinação das propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio	40
3.3.1. Hidrogenação e desidrogenação	40
3.3.2. Difratomia de raios-X (DRX)	41
3.3.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	41
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Processamento por deformação plástica severa pela técnica torção sob alta pressão (SPD)	45
4.1.1. SPD da mistura 2Mg-Fe_.....	45
4.1.2. SPD do hidreto Mg_2FeH_6	51
4.2. Extrusão a quente	56
4.2.1. Compactação a frio para a produção das pré-formas	56
4.2.2. Extrusão a quente – experimentos preliminares	57
4.2.2.1. Extrusão a quente do magnésio puro comercial	57
4.2.2.2. Investigação da influência do Fe nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio e no processo de ativação	67
4.2.2.3. Influência da temperatura de extrusão (T)	72
4.2.2.4. Influência da porosidade (relacionada a tamanho de partícula e a razão de extrusão (R))	83
4.2.3. Extrusão a quente da mistura 2Mg-Fe em diferentes razões de extrusão (R)	90
4.3. Sumário dos resultados	108

5. CONCLUSÕES	111
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1–Valores de n para vários processos de nucleação e crescimento [baseado nas referências 20 e 21].....	12
Tabela 3.1–Elementos e compostos utilizados, com suas purezas, dimensões e fornecedores.....	33
Tabela 4.1–Tamanhos médios de cristalitos (tc) do Mg ₂ FeH ₆ , estimados no refinamento pelos métodos Rietveld e Scherrer.....	52
Tabela 4.2–Densidades relativas das pré-formas.....	56
Tabela 4.3–Fases detectadas nas análises por DRX e suas proporções (% em massa) estimadas pela análise por Rietveld utilizando o software MAUD.....	75
Tabela 4.4–Fases detectadas nas análises por DRX e suas proporções (% em massa) estimadas pela análise por Rietveld utilizando o software MAUD.....	85
Tabela 4.5–Tamanhos de cristalitos calculados no refinamento pelo método de Rietveld para as amostras 2MgFe-V1T300 submetidas às razões de extrusão R3, R5 e R7.....	92
Tabela 4.6–Energias de ativação aparente para a dessorção de hidrogênio das amostras do presente trabalho em comparação a algumas reportadas na literatura.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1-Densidade volumétrica e gravimétrica dos hidretos [6].....	5
Figura 2.2–(a) Isotermas pressão-composição típicas de sistema metal-hidrogênio; (b) relação de Van't Hoff (adaptado da referência [12]).....	7
Figura 2.3-Esquema de uma IPC [2].....	7
Figura 2.4 -Gráficos de Van't Hoff para alguns hidretos [14].....	8
Figura 2.5-Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtido por moagem [26].....	14
Figura 2.6-Absorção de hidrogênio pelo Mg ₂ Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200 °C e a pressão de 15 bar de H ₂ [24].....	17
Figura 2.7-Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH ₂ contendo Nb ₂ O ₅ e FeF ₃ , à temperatura constante de 300 °C [36].....	19
Figura 2.8-Estrutura do Mg ₂ FeH ₆ , do tipo K ₂ PtCl ₆ [15].....	20
Figura 2.9-Diagrama de pressão de dissociação. Adaptado da referência [16].....	21
Figura 2.10-Capacidade de armazenagem de hidrogênio do Mg ₂ FeH ₆ sob condições de ciclagem severas. Adaptado da referência [37].....	21
Figura 2.11-Curvas PCT para o compósito laminado Mg/Ni=2, comparado com o Mg ₂ Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional [47].....	25
Figura 2.12-Curvas de ativação (350°C, 13 bar de H ₂) [48].....	26
Figura 3.1-Fluxograma da metodologia empregada.....	34
Figura 3.2-(a) Máquina de ensaios universais EMIC com aparato de torção adaptado; (b) punção superior móvel e inferior fixo; e (c) disco obtido SPD.....	38
Figura 3.3-(a) Máquina de ensaios universais EMIC com aparato de extrusão adaptado; (b) esquema mostrando os componentes do aparato de extrusão (c) matriz de redução.....	38

Figura 4.1–(a) Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE e em discos obtidos pelo processamento do pó por SPD, onde os planos (100), (002) e (101) são, respectivamente, os planos (1010) prismático, (0002) e (1011) piramidal na estrutura HC do α -Mg; (b) Micrografia do disco submetido a 0 volta.....	45
Figura 4.2-Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe: pó (após moagem), disco obtido por SPD (10 voltas), e disco hidrogenado (a 350°C, sob 30 bar de H ₂ (g) por 24 h), onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (1010) prismático, (0002) e (1011) piramidal na estrutura HC do α -Mg.....	48
Figura 4.3-(a) Curvas de DSC do disco hidrogenado da mistura 2Mg-Fe e do MgH ₂ comercial; (b) Curvas sigmóides obtidas da Figura 4.3(a), mostrando tempo de incubação e cinéticas de dessorção de hidrogênio.	50
Figura 4.4-Padrões de DRX do hidreto complexo Mg ₂ FeH ₆ em pó produzido por moagem reativa e dos discos obtidos no processamento por SPD do pó aplicando-se 0, 5 e 10 voltas.....	51
Figura 4.5-Imagens de grande aumento obtidas por MET, à esquerda campo claro e à direita campo escuro; (a) e (b) pó; (c) e (d) disco 0 volta; (e) e (f) disco 5 voltas; (g) e (h) disco 10 voltas.....	53
Figura 4.6-Micrografias obtidas no MEV(BSE) do Mg ₂ FeH ₆ processado por SPD-HPT: (a) 0 volta; (b) 5 voltas; (c) 10 voltas; e (d) 5 voltas em grande aumento (MEV-FEG(BSE)).....	54
Figura 4.7-Resultados das análises do hidreto complexo Mg ₂ FeH ₆ em pó produzido por moagem reativa e dos discos obtidos no processamento por SPD-HPT do pó aplicando-se 0, 5 e 10 voltas realizadas no STA: (a) calorimetria diferencial de varredura e (b) termogravimetria.....	55
Figura 4.8-Fotos de pré-formas: (a) Mg puro comercial; (b) mistura 2Mg-Fe em pó preparada por MAE, e (c) mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados) preparada por MAE em container de 300 ml.....	56

Figura 4.9-Foto da amostra Mg-puro-V1T300R3 maciça.....	58
Figura 4.10-Padrões de DRX do Mg puro comercial: (a) pó; (b), (c) e (d) amostras maciças de Mg-V1T300R3 nas regiões c, m e p, respectivamente. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos $(10\bar{1}0)$ prismático, (0002) e $(10\bar{1}1)$ piramidal na estrutura HC do α -Mg.....	59
Figura 4.11-Micrografias obtidas por MEV (modo BSE, 200X) do Mg-puro-V1T300R3 maciço: (a) e (c) seções transversais das regiões C e P; e (b) e (d) seção transversal e longitudinal da região m.....	60
Figura 4.12-Curvas de absorção de hidrogênio em função do tempo para Mg-V1T300R3 maciço (microbalança: 400°C e 30 bar de H ₂).....	61
Figura 4.13-Padrões de DRX da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça, na superfície e “abaixo da superfície”(depois que a superfície foi lixada e polida).....	64
Figura 4.14-Micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça após o ciclo-2: (a) na superfície e; (b) abaixo da superfície (após lixamento e polimento da superfície)....	65
Figura 4.15-Micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça após o ciclo-2, seção longitudinal: (a) 50X; (b) 1000X.....	65
Figura 4.16-Curvas obtidas da análise por DSC do Mg-V1T300R3-MB maciço e do MgH ₂ comercial (Degussa–Goldschmidt).....	66
Figura 4.17-Ciclos de absorção de hidrogênio em microbalança: (a) Mg-V1T300R3; (b) 2Mg-Fe-V1T300R3.....	68
Figura 4.18–Tamanho de cristalito em função do tempo, aparato tipo Sieverts(PCT) e microbalança ambos a 400°C. (o tamanho de cristalito para o material extrudado não foi considerado no melhor ajuste da curva).....	69
Figura 4.19–Micrografias obtidas por MEV(BSE)da amostra 2MgFe-V1T300R3: (a) seção transversal, (b) seção longitudinal e (c) seção transversal, descarregada após sofrer os 5 ciclos de carga e descarga na microbalança.....	71

Figura 4.20–Micrografias obtidas por FEG-MEV (BSE), da seção transversal da amostra 2MgFe-V1T300R3-PCT.....	71
Figura 4.21-Fotos das amostras processadas por extrusão a quente em diferentes temperaturas: (a) 2MgFe-V1T200R3 vista de cima (partida em duas); (b) 2MgFe-V1T300R3 vista de lado (inteira).....	72
Figura 4.22-Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe: (a) em pó obtido por MAE; (b) extrudada 2MgFe-V1T200R3; (c) extrudada 2MgFe-V1T300R3. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (1010) prismático, (0002) e (1011) piramidal na estrutura HC do α -Mg.....	73
Figura 4.23-Imagens obtidas por MEV (modo BSE) da mistura 2Mg-Fe: (a) em pó obtido por MAE; (b) mistura extrudada 2MgFe-V1T200R3; (c) mistura extrudada 2MgFe-V1T300R3.....	74
Figura 4.24-Padrões de DRX das amostras 2MgFe-V1T200R3-PCT (400°C, 24 bar H ₂ , 24h); e 2MgFe-V1T300R3-PCT (400°C, 15 bar H ₂ , 24h).....	76
Figura 4.25-Parâmetros cristalográficos estimados pelo refinamento de Rietveld (software MAUD) para os padrões de DRX das Figuras 4.22 e 4.24: (a) e (b) parâmetros de rede do Mg e do Fe; (c) microdeformação; e (d) tamanhos médios de cristalitos. Onde I – mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE, II - mistura 2MgFe-V1T200R3, III –mistura extrudada 2MgFe-V1T300R3, IV – mistura 2MgFe-V1T200R3-PCT, e V - mistura 2MgFe-V1T300R3-PCT.....	77
Figura 4.26-(a) e (b) Imagens obtidas por MEV(BSE) das amostras 2MgFe-V1T200R3-PCT e 2MgFe-V1T300R3-PCT, respectivamente; (c) e (d) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T200R3-PCT; (e) e (f) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R3-PCT.....	80
Figura 4.27-Resultados da análise por STA: (a) DSC; (b) Curvas Sigmoidais obtidas da Figura 4.27(a); (c) TG.....	81

Figura 4.28- Padrões de DRX: (a) mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados), (b) mistura extrudada 2MgFe-placas-V1T300R5 maciça, e (c) da mistura extrudada hidrogenada 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT maciça.....	84
Figura 4.29- Micrografias obtidas por MEV (modo BSE), a 50X e 1000X: (a) e (b) 2Mg-Fe placas; (c) e (d) 2MgFe-placas-V1T300R5; e (e) 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT, seções transversais.....	87
Figura 4.30- Resultados da análise por STA: (a) DSC; (b) Curva Sigmoidal obtida da Figura 4.25(a); (c) TG, para a amostra 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT.....	88
Figura 4.31- Curvas das extrusões a quente, variando-se a razão de extrusão.....	91
Figura 4.32- Foto das misturas extrudadas, da esquerda para direita: R3, R5 e R7.....	91
Figura 4.33- Padrões de DRX: (a) 2Mg-Fe em pó obtido por MAE; (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; e (d) 2MgFe-V1T300R7. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (1010) prismático, (0002) e (1011) piramidal na estrutura HC do α -Mg....	92
Figura 4.34- Micrografias obtidas por MEV(BSE): (a) e (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) e (d) 2MgFe-V1T300R5; e (e) e (f) 2MgFe-V1T300R7.....	93
Figura 4.35-(a) Imagem obtidas por MET (TECNAI), campo claro, da mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE; (b) e (c) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R3; (d) e (e) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R5.....	94
Figura 4.36- Curvas de absorção de hidrogênio obtidas de microbalança à 400°C, 15 bar de H ₂ : (a) Ciclo-1; (b) Ciclo-2.....	96
Figura 4.37- Padrões de DRX das amostras hidrogenadas em microbalança (400°C, 15 bar H ₂ ,) depois do ciclo-2: (a) 2Mg-Fe pó obtido por MAE; (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; (d) 2MgFe-V1T300R7.....	100

Figura 4.38-Micrografias obtidas por MEV-FEG (BSE) das seções transversais das amostras extrudadas hidrogenadas em MB: (a) e (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) e (d) 2MgFe-V1T300R5; (e) e (f) 2MgFe-V1T300R7.....	102
Figura 4.39-Imagens obtidas no MET (TECNAI), campo claro: (a) 2Mg-Fe em pó (MB); (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; (d) 2MgFe-V1T300R7.....	103
Figura 4.40-Imagens obtidas no MET(campo claro) da amostra 2MgFe-V1T300R5. O tempo de captura da imagem cresce da esquerda para a direita, e a diminuição da região negra representa a decomposição <i>in situ</i> do hidreto pelo feixe de elétrons durante a realização das imagens (barra de escala de 20 nm).....	104
Figura 4.41-Análises no STA das amostras da mistura 2Mg-Fe em pó obtido por MAE, e amostras maciças 2MgFe-V1T300R3, 2MgFe-V1T300R5, e 2MgFe-V1T300R7: (a) DSC; (b) TG isotérmica.....	105
Figura 4.42-Cálculo da energia de ativação (E_a) pelo método de Kissinger: (a) 2Mg-Fe em pó (MAE), e amostras maciças (b) 2MgFe-V1T300R3, (c) 2MgFe-V1T300R5, e (d) 2MgFe-V1T300R7.....	107

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_0	Área inicial
A_f	Área final
ARB	Laminação Repetitiva (<i>Accumulative Roll-Bonding</i>)
AZ31	Liga a base de Mg de composição: Mg-3Al-1Zn (%p.)
BF	Imagens obtidas por MET obtidas em campo claro (Bright Field)
BSE	Detector de elétrons retroespalhados
c	É a região da “cabeça” da amostra extrudada, o refugo, o restante não extrudado (seção 4.2.2.1)
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cúbica de Face Centrada
da/dt	Velocidade da reação, fração de metal transformada em hidreto em função do tempo
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DF	Imagens obtidas por MET obtidas em campo escuro (Dark Field)
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis)
E_a	Energia de Ativação Aparente
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia dos raios-X
ECAP	Extrusão em Canal Angular (<i>Equal-Channel Angular Pressing</i>)
EVA	<i>Software</i> de identificação de fases por comparação com padrões de DRX
Ext.	Extrusão
FEG	Emissão de campo (<i>Field Emission Gun</i>)
H	Átomo de hidrogênio
H	Hidrogenação
H_2	Hidrogênio molecular (gás)
H-AS	Hidrogenação em Aparato Sieverts (de medidas PCT)
H-MB	Hidrogenação em MicroBalança

H/M	Concentração de hidrogênio (H) no metal (M) expressa em razão atômica
HC	Estrutura tipo Hexagonal Compacta
HEBM	“ <i>High Energy Ball Milling</i> ” é o termo em inglês para MAE
HPT	torção sob alta pressão (<i>High Pressure Torsion</i>)
IPC	Isoterma-Pressão-Composição
JMA	Johnson-Mehl-Avrami
k	Constante de velocidade (s^{-1})
k_0	Fator frequência, constante de velocidade à temperatura infinita
K_s	Constante parâmetro de Sieverts
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar
m	É a região do “meio” da amostra extrudada, região com mais deformação microestrutural uniforme (seção 4.2.2.1)
MAE	Moagem de Alta Energia
MAUD	“ <i>Materials Analysis Using Diffraction</i> ” é um software de análise e identificação de fases nos padrões de DRX baseado no método de Rietveld
MB	Equipamento MicroBalança, estado hidrogenado em microbalança
MB	Quando no nome da amostra significa: amostra hidrogenada (carregada com hidrogênio) no equipamento microbalança
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MR	Moagem Reativa
MT	Metal de transição
n	Ordem da reação e determina o mecanismo da reação, ou seja, a etapa controladora da velocidade de reação de formação/decomposição dos hidretos.
p	É a região da “ponta” da amostra extrudada, a primeira a passar pelo bocal estrangulador da extrusora (seção 4.2.2.1)
P	Pressão
Pa	Pressão de Absorção de hidrogênio
PCT	Pressão-Composição-Temperatura (seção 2.1.1)

PCT	Quando no nome da amostra significa: amostra hidrogenada (carregada com hidrogênio) no aparato tipo Sieverts PCT (seção 4)
PCT	Nome do aparato do tipo Sieverts utilizado neste trabalho (seção 4)
Pd	Pressão de Dessorção de hidrogênio
P _e	Pressão de equilíbrio
PIPS	Polidor iônico (<i>Precision Ion Polishing System</i>)
R	Constante universal dos gases ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (seção 2.1.1)
R	Razão de extrusão
R _e	Estimativa do valor mínimo para R _{wp}
R _{wp}	indicativo de qualidade (diferença entre as intensidades calculada e observada nos difratogramas)
S	Indicativo de ajuste satisfatório entre os difratogramas calculado e observado ($S=(R_{we}/R_e) \leq 1,3$) (seção 3.3.2.)
SE	Detector de elétrons secundários
STA	Análise Térmica Simultânea (<i>Simultaneous Thermal Analysis</i>)
SPD	Deformação Plástica Severa (<i>Severe Plastic Deformation</i>), neste trabalho o método de SPD utilizado foi o HPT
T	Temperatura
t	tempo
\dot{T}	Taxa de aquecimento no DSC
T _c	Temperatura Crítica
t _c	Tamanho médio dos cristalitos
TG	Termogravimetria ou análise termogravimétrica
T _p	Temperatura de Pico de dessorção de hidrogênio
UAB	Universidade Autônoma de Barcelona - Espanha
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	Velocidade (do êmbolo) de Extrusão
ZK60	Liga a base de Mg de composição: Mg-4,95Zn-0,71Zr (%p.)
α	Fase solução sólida de hidrogênio na matriz metálica
β	Fase hidreto
ΔH	Variação de entalpia

ΔH_f	Varição de entalpia de formação
ΔS	Varição de entropia
λ	Comprimento de onda do raio X ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$)
ρ_r	Densidade Relativa
$\rho_{\text{pre-forma}}$	Densidade da pré-forma da amostra
ρ_t	Densidade Teórica

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, grande esforço tem sido feito por pesquisadores para desenvolver tecnologias limpas, para reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Sabe-se que os combustíveis fósseis estão associados a esses problemas ambientais. O hidrogênio como combustível alternativo é bastante interessante; sua combustão ou conversão eletroquímica em células combustíveis gera como subproduto água (energia limpa), e sua energia química por massa é pelo menos três vezes maior que a de qualquer outro combustível químico.

O armazenamento do hidrogênio é um dos principais desafios para o desenvolvimento de uma economia baseada no hidrogênio como combustível. O armazenamento no estado sólido (na forma de hidreto) é mais eficiente que os métodos de armazenamento nos estados gasoso ou líquido; além disso, o hidrogênio liberado é altamente puro podendo ser prontamente utilizado. Os hidretos à base de Mg, devido à baixa densidade do Mg, possuem capacidades de armazenamento em massa altas (para MgH_2 é de 7,6%, a maior dentre os hidretos reversíveis) e o hidreto complexo Mg_2FeH_6 possui a maior capacidade volumétrica conhecida, de 150 kg de H_2/m^3 . Entretanto, para a aplicação desses hidretos no armazenamento de hidrogênio, é preciso vencer barreiras operacionais: as temperaturas de absorção/dessorção de hidrogênio são relativamente altas, e as cinéticas dessas transformações são relativamente lentas.

Na década de 90, progressos significantes foram alcançados para as cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio, com o desenvolvimento de materiais com nanoestruturas por Moagem de Alta Energia (MAE). Estas melhorias foram atribuídas às diminuições nos tamanhos de partícula e de grão (cristalitos), que favoreceram a difusão de hidrogênio, aumentando também a capacidade absorvida. Pesquisas em nanocompósitos à base de Mg, ou seja, com adição de catalisadores, mostraram excelentes resultados para as cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio. Recentemente, alguns autores reportaram o desenvolvimento de materiais armazenadores de hidrogênio por

processos de deformação plástica severa (SPD, *Severe Plastic Deformation*). Esses materiais, além das esperadas boas propriedades cinéticas, mostraram também melhor resistência ao ar, devido à mais fácil ativação observada, isso porque há neles menor razão superfície/volume. E o material maciço também é mais manuseável e seguro em relação ao pó. Entretanto, existem poucos trabalhos sobre aplicação de SPD em materiais para armazenamento de hidrogênio, e até então nada tinha sido publicado para os hidretos à base de Mg-Fe processados por SPD ou, ainda, a produção de amostras maciças a partir da extrusão de pós para este tipo de aplicação.

Desde 1986, o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) tem desenvolvido a linha de pesquisa “Metais Amorfos e Nanoestruturados”. Para o desenvolvimento de materiais armazenadores de hidrogênio têm sido estudados os nanocompósitos produzidos por MAE em função da presença de diferentes catalisadores. As propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio são investigadas visando contribuir para o entendimento dos mecanismos fundamentais de catálise. Partindo do sistema Mg-Fe, o hidreto complexo Mg_2FeH_6 , conhecido por ser difícil de se sintetizar, já é facilmente sintetizado por moagem reativa. Em 2009, foi reportado pelo DEMa-UFSCar o primeiro trabalho sobre o processamento de MgH_2 por SPD, com bons resultados de consolidação, refino microestrutural e cinéticas das transformações.

Considerando o contexto acima apresentado, o objetivo do presente trabalho de tese foi a síntese de hidretos à base de Mg (MgH_2 e Mg_2FeH_6) maciços (*bulks*), a partir da hidrogenação dos materiais maciços obtidos com a consolidação dos pós por SPD e por extrusão a quente. Sintetizar hidretos maciços a partir desses processos é uma originalidade no grupo e para a comunidade científica. Desejou-se investigar, para as diferentes rotas e parâmetros de processamento, as estruturas e morfologias, e as influências desses efeitos nas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio (capacidade, cinética e temperaturas das transformações).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidretos à base de Mg para o armazenamento de hidrogênio

Hidreto metálico é um composto formado pela reação química do metal com o hidrogênio. A formação do hidreto por reação gás-sólido (utilizada neste trabalho) geralmente é uma reação exotérmica. O hidrogênio ocupa posições intersticiais na estrutura metálica, mantendo o caráter metálico. A decomposição do hidreto ocorre por um processo endotérmico, e isso faz com que a aplicação de hidretos para o armazenamento de hidrogênio seja o método mais seguro. Desta forma, o processo apresenta comportamento reversível [1-4].

Algumas das potenciais aplicações de hidretos incluem: no armazenamento de energia estacionário e veicular, em sistemas termodinâmicos fechados como motores térmicos, ou no armazenamento de energia térmica (aquecedores solares), sensores de térmicos, fixadores (*getters*) para separação de hidrogênio de outros gases, etc, mas a maior aplicação comercial está em baterias de hidretos metálicos à base de Ni (NiMH) [2].

O hidrogênio é altamente reativo, e forma hidretos com muitos metais e ligas. Os hidretos superam em capacidade volumétrica as formas de armazenamento no estado gasoso ou líquido (Figura 2.1). Mas, como muitos dos metais ou ligas envolvidos são relativamente pesados, o número de potenciais sistemas candidatos para armazenamento de hidrogênio se reduz significativamente em termos de capacidade em massa. Os exemplos são os intermetálicos mais estudados: estruturas do tipo AB_5 ($LaNi_5$: capacidade de $\sim 1,3$ %p de H), estruturas do tipo AB_2 , que são fases de Laves à base de Zr e de Ti ($V-7,4\%Zr-7,4\%Ti-7,4\%Ni$: capacidade de ~ 2 %p de H), estruturas do tipo AB ($TiFe$: capacidade de ~ 1.9 %p de H), e compostos de estrutura CCC à base de Ti (ligas $Ti-V-Cr-Mn$: capacidade de ~ 3 %p de H). As baixas capacidades e os altos custos tornam esses materiais inaplicáveis para o armazenamento de hidrogênio [2-5]. As recentemente estudadas nanoestruturas de carbono

(nanotubos e nanofibras) possuem grande área superficial para adsorção de hidrogênio. Porém, a capacidade de armazenamento em materiais de carbono, que depende da área superficial, está limitada a 2 %p de H, e, portanto também é baixa a capacidade volumétrica [6]. Os materiais mais promissores são o Mg (MgH_2 : capacidade de $\sim 7,65$ %p de H) e suas ligas e, os hidretos complexos (como os alanatos e borohidretos, LiBH_4 : capacidade de ~ 18 %p de H), pois são leves e possuem uma capacidade relativamente alta, e vêm sendo bastante estudados. Os hidretos complexos são compostos que possuem ligações covalente e/ou iônica entre o metal e o hidrogênio na estrutura cristalina; e, por serem não metálicos, são mais estáveis _ o que faz com que as temperaturas de decomposição sejam muito altas ($> 600^\circ\text{C}$) _ e a reversibilidade é pouco esclarecida (reações de formação/decomposição complexas e caras) [2-9]. Assim, os hidretos à base de Mg se tornam os mais promissores para o armazenamento de hidrogênio.

Os hidretos à base de Mg possuem altas capacidades (em massa e em volume), boa reversibilidade, boa ciclabilidade, baixo peso, baixa toxicidade e baixo custo [3]. O hidreto de magnésio (MgH_2) possui a maior capacidade gravimétrica de armazenagem (7,65 %p de H), e com isso a maior densidade de energia (9 MJ/kg de Mg) dentre os hidretos metálicos reversíveis [3]. Hidretos complexos à base de Mg também possuem altas capacidades de armazenagem, como: Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 armazenam 5,5 e 4,5 %p de H, respectivamente (veja na Figura 2.1).

As características que impedem a aplicação dos hidretos à base de Mg no armazenamento de hidrogênio são: as temperaturas operacionais relativamente altas ($>300^\circ\text{C}$), as lentas cinéticas das reações com hidrogênio e a alta reatividade do Mg com ar, que torna necessários processos de ativação complicados [1, 3]. Entretanto, essas desvantagens podem ser melhoradas uma vez que estão relacionadas à microestrutura, como qualquer propriedade de um material, e a microestrutura pode ser controlada pelo processo de fabricação [7, 10]. As estratégias (processos e misturas) que vêm sendo empregadas para estas melhorias serão descritas na seção 2.2, mas antes é preciso revisar as propriedades de hidrogenação.

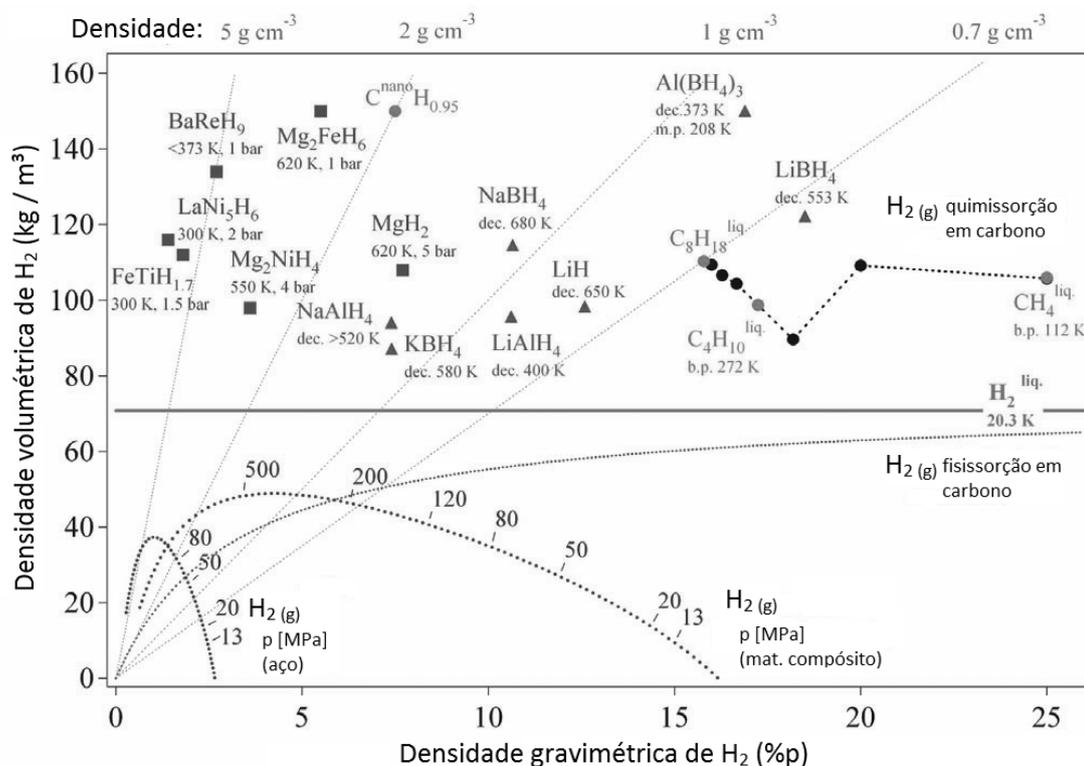


Figura 2.1-Densidade volumétrica e gravimétrica dos hidretos [6].

2.1.1. Termodinâmica relacionada aos hidretos

2.1.1.1. Propriedades pressão-composição-temperatura

As principais propriedades de hidrogenação podem ser apresentadas em um gráfico Pressão-Composição-Temperatura (PCT) (Figura 2.2(a)). Esse gráfico é chamado algumas vezes de Isotermas-Pressão-Composição (IPC), quando a hidrogenação é realizada isotermicamente.

O gráfico PCT mostra que a concentração de hidrogênio no metal (H/M) depende da pressão. Antes da pressão de equilíbrio P_e (platô característico), o hidrogênio fica dissolvido em solução sólida (fase α). Até o ponto A na Figura 2.2(a), a relação é aproximadamente descrita pela Lei de Sieverts (equação 2.1):

$$P = k_s \left[\left(\frac{H}{M} \right)_\alpha \right]^2 \quad (2.1)$$

Onde k_s é uma constante (parâmetro de Sieverts). Atingida a pressão de equilíbrio, inicia-se a formação do hidreto (fase β). Após a completa formação do hidreto (ponto B na Figura 2.2(a)), é necessário um aumento na pressão para elevar a concentração de hidrogênio, novamente em solução sólida, no hidreto.

A largura do platô da curva PCT representa a capacidade de armazenamento de hidrogênio reversível $(H/M)_r$ (razão atômica) ou, às vezes, apresentada em capacidade gravimétrica (%p de H) ou em capacidade volumétrica (números de átomos de H por unidade de volume).

O fenômeno de histerese de pressão acontece quando se tem uma pressão de equilíbrio (platô) inferior na dessorção comparada à pressão de equilíbrio na absorção (Figura 2.3). Isso acontece devido ao abrupto aumento no volume molar na formação do hidreto (β) em relação à matriz (α) com volume molar menor. Em temperaturas mais altas, as pressões de equilíbrio também tendem a ser mais altas e o platô tende a ficar mais inclinado e mais estreito [11].

Os aspectos termodinâmicos são descritos pelas IPCs, mas são mais visíveis através dos gráficos de Van't Hoff (Figura 2.2(b)). A relação entre a pressão de equilíbrio e temperatura é aproximadamente descrita pela equação de Van't Hoff (equação 2.2):

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2)$$

Onde R é a constante universal dos gases, e ΔH e ΔS são as variações de entalpia e de entropia de formação do hidreto, respectivamente, que, para a maioria, são negativos, ou seja, hidrogenação é exotérmica e desidrogenação é endotérmica (2). Um gráfico de Van't Hoff ($\ln(P)$ versus $1/T$) é conveniente

para determinar e comparar a estabilidade térmica dos hidretos (Figura 2.4) [2, 11].

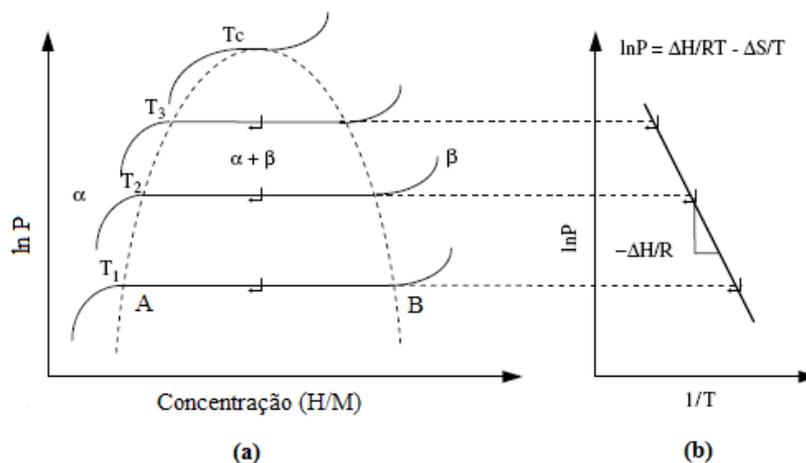


Figura 2.2—(a) Isotermas pressão-composição típicas de sistema metal-hidrogênio; (b) relação de Van't Hoff (adaptado da referência [12]).

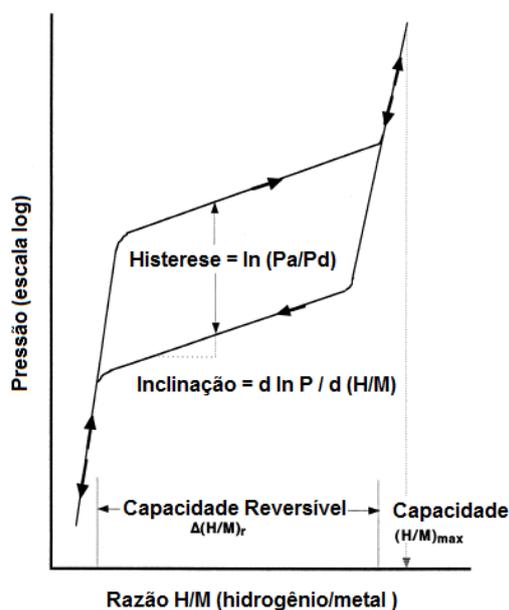


Figura 2.3-Esquema de uma IPC [2].

Conforme mostra a Figura 2.4, o desafio para que os hidretos à base de Mg sejam aplicáveis no armazenamento de hidrogênio é diminuir suas temperaturas de transformação. As temperaturas operacionais são relativamente altas (absorção e dessorção do hidrogênio acima de 200°C e

300°C, respectivamente) [1, 3], devido às altas estabilidades termodinâmicas; por exemplo, o MgH_2 possui $\Delta H_f = -78 \text{ kJ/mol H}_2$ [13].

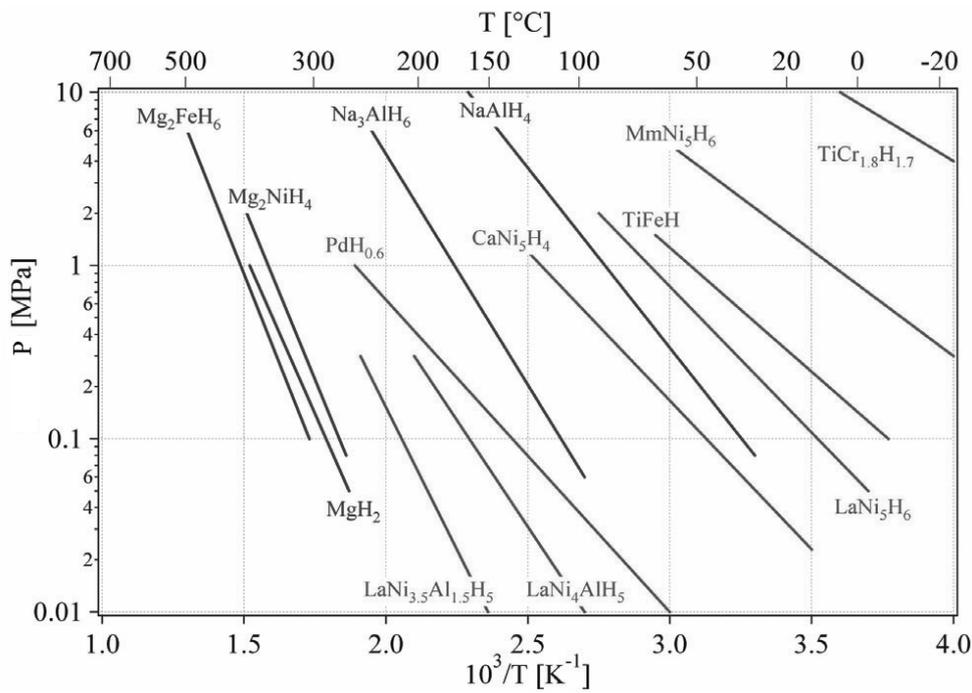


Figura 2.4 -Gráficos de Van't Hoff para alguns hidretos [14].

A estabilidade termodinâmica pode ser diminuída através da formação de hidretos ternários a partir de ligas à base de Mg (Mg_2MTHy , onde MT (metal de transição) = Fe, Co, Ni; $6 \geq y \geq 4$). Por exemplo, as entalpias de formação do Mg_2NiH_4 e do Mg_2Ni são -176 e -42 kJ/mol H_2 , respectivamente. Mas a entalpia de formação do hidreto Mg_2NiH_4 a partir do composto intermetálico Mg_2Ni é -67 kJ/mol H_2 . Apesar de ser 11 kJ/mol H_2 abaixo da entalpia de formação do MgH_2 , ainda é muito estável. E a capacidade de armazenamento no Mg_2NiH_4 é menor (3,4 %p de H) [13]. Além disso, dentre os potenciais hidretos complexos à base de Mg, somente Mg_2NiH_4 pode ser formado a partir do composto intermetálico Mg_2Ni . Os sistemas Mg-Fe e Mg-Co são imiscíveis, não formam ligas (os intermetálicos Mg_2Fe e Mg_2Co não existem) nas condições convencionais de processamento (4:1-20:1; 480-550°C; 80-88bar), e somente se combinam para formar uma fase ternária durante a hidrogenação [15, 16].

Algumas propriedades termodinâmicas também podem ser medidas através de análises térmicas, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA). Na análise de DSC, por exemplo, a decomposição do hidreto ocorre durante o aquecimento com o aparecimento de um pico endotérmico. A energia de ativação aparente (E_a) desta transição pode ser calculada pelo método de **Kissinger** (equação 2.3), medindo-se a temperatura de pico (T_p) de dessorção de hidrogênio em várias taxas de aquecimento (no mínimo 4 taxas de 1 a 40°/min.) [17].

$$-\ln\left(\frac{\dot{T}^*}{T_p^2}\right) = E_a \cdot \frac{1000}{T_p} \quad (2.3)$$

Onde \dot{T}^* é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura de pico de dessorção e E_a é a energia de ativação.

2.1.2. Aspectos cinéticos na hidrogenação e desidrogenação de metais

A reação gás-sólido entre o hidrogênio e metal consiste de várias etapas na superfície e volume do metal.

Na absorção, a reação na **superfície** consiste de:

- adsorção física das moléculas de H_2 (g);
- adsorção química (quimissorção), que é a dissociação dessas moléculas ($H_2 \rightarrow 2H$) e, após;
- permeação dos átomos de hidrogênio (H) na superfície;

A reação no **volume** prossegue com a:

- difusão dos átomos de hidrogênio (H) no volume, nos sítios intersticiais da rede cristalina (exemplo: quando (H) dissolve no Mg, forma a solução sólida fase α -Mg (HC));
- formação de solução sólida saturada e;

- nucleação e crescimento do hidreto (exemplo: β -MgH₂ (tetragonal)).

Um fator crítico para a cinética de formação dos hidretos é a superfície do metal, que deve estar apta a dissociar as moléculas de H₂, e permitir que os átomos (H) penetrem facilmente. Porém, a maioria dos metais formadores de hidreto, por exemplo, o Mg, geralmente apresenta uma camada apassivadora (óxidos, hidróxidos, compostos carbono-oxigênio, água) em sua superfície, que age como uma barreira à penetração e difusão do hidrogênio, afeta a densidade de sítios de dissociação de moléculas de H₂ e aumenta o tempo de incubação para a absorção de hidrogênio. Essa camada formada durante a síntese e manuseio do material é muito difícil de evitar. Uma solução seria manter condições de alto vácuo, o que é bastante caro e limitado. Outra solução bastante empregada é o processo de ativação.

O **processo de ativação** consiste na quebra/decomposição dessa camada apassivadora através de vários ciclos de tratamento térmico em alta temperatura (>350 °C, temperaturas mais elevadas que a de trabalho das isothermas) e pressões mais altas que as de equilíbrio. Com a quebra da camada apassivadora, coloca-se a superfície “limpa” exposta ao H₂, aumentando a taxa de absorção de hidrogênio.

Nos compostos intermetálicos, que são frágeis, a formação da fase hidreto, geralmente menos densa que o composto intermetálico, é acompanhada por campos de tensões que causam fratura no composto intermetálico. Assim, a fase hidreto cresce repetidamente nas superfícies não oxidadas criadas pelas fraturas.

Para os metais puros, que são dúcteis, a nucleação da fase hidreto ocorre em locais preferenciais (de menor energia de ativação), que são: a própria superfície, contornos de grãos e defeitos na rede cristalina. Para o hidreto em volume, a nucleação e o crescimento geralmente iniciam abaixo da camada apassivadora. A taxa com a qual o hidrogênio se acumula nessa região depende do fluxo de hidrogênio que atravessa a camada apassivadora e da difusão de hidrogênio da região da interface para o volume do metal. A taxa

de difusão e a solubilidade de hidrogênio aumentam exponencialmente com a temperatura, portanto, à elevada temperatura, o gradiente de concentração da superfície para o interior do volume diminui. Assim, a saturação na superfície é mais lenta, e a nucleação preferencial não é só na superfície, mas também ao longo de caminhos de alta difusão e/ou regiões de alta energia que irão se transformar em baixas concentrações de saturação (exemplo: contornos de grãos).

Resumindo, a progressão da fase hidreto pode ocorrer por: i) “camada de contração”, que é a cinética de avanço da fase hidreto crescendo abaixo da camada apassivadora, da superfície para o interior do metal; ii) particulação (mais observado em materiais frágeis) ou; iii) ataque preferencial de contornos de grão e de defeitos de linha, que levam à formação de camadas de hidreto nessas regiões e ao avanço dessas para o interior do grão (mais observado em materiais dúcteis). Como cada grão reage como se fosse uma partícula de pó, a velocidade pode ser calculada por técnicas de análise de pó [18].

A capacidade de armazenamento pode ser fortemente comprometida se a cinética de formação do hidreto for lenta. Há hidretos em que essas reações são limitadas, principalmente em baixas temperaturas.

Para investigar os mecanismos das reações de absorção e dessorção de hidrogênio, curvas cinéticas podem ser levantadas a partir de medidas por análises térmicas, termogravimétricas, volumétricas, e de fluxo. Usualmente, mede-se a fração reagida (α) em função do tempo (t). O modelo de Wilhelmy (equação 2.4) é bem conhecido [19].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

Onde da/dt (s^{-1}) é a velocidade da reação, k (s^{-1}) é uma constante de velocidade, e n é a ordem da reação. No início $\alpha=0$, e a velocidade da reação é igual à constante de velocidade.

À temperatura constante, muitas vezes é empregada a equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) (equação 2.5):

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.5)$$

Onde α é a fração desorvida em função do tempo t , e n é a ordem da reação. Dependendo do valor de n , pode-se descrever o mecanismo da reação de formação/decomposição dos hidretos. O principal objetivo do estudo do mecanismo é determinar as etapas controladoras ou determinadoras da velocidade global da reação, que pode estar relacionada às reações na superfície (dissociação e permeação), ou à difusão através do filme de hidreto, ou aos processos de interface metal-hidreto ou hidreto-hidreto, ou seja, aos processos de nucleação e dimensão do crescimento (Tabela 2.1) [21].

Tabela 2.1–Valores de n para vários processos de nucleação e crescimento [baseado nas referências 20 e 21].

	Taxa de nucleação constante		Nucleação instantânea (rápida)	
	Crescimento linear	Crescimento controlado por difusão	Crescimento linear	Crescimento controlado por difusão
Tri-dimensional	4	5/2	3	3/2
Bi-dimensional	3	2	2	1
Uni-dimensional	2	3/2	1	1/2

Por exemplo, segundo a referência [22] em amostras de MgH_2 submetidas a moagem de alta energia, o valor encontrado $n=3$ indicou que a nucleação foi rápida e que o processo de crescimento é tridimensional e controlado pela interface.

Para muitas reações a constante de velocidade k pode ser descrita pela equação de Arrhenius (equação 2.6):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Onde k_0 (s^{-1}) é o fator de frequência ou constante de velocidade à temperatura infinita, E_a ($J.mol^{-1}$) é a energia de ativação, R é a constante dos

gases, e T (K) é a temperatura da reação. Essa equação mostra a relação da temperatura com a taxa de transformação, estima a magnitude da energia de ativação, que é importante na determinação do mecanismo da reação [19].

As cinéticas das reações de formação/decomposição dos hidretos podem ser mais rápidas melhorando-se as reações na superfície e no volume do material. Isso pode ocorrer por ativação, por processos que refinem grãos e aumentem área superficial, como a moagem de alta energia, no processo conhecido como elaboração mecânica de ligas, e os métodos de deformação plástica severa. Adições de elementos de liga catalíticos, ou aditivos adequados podem influenciar no tamanho de grão ou da partícula durante o processamento, ou atuar como centros de nucleação ou dissociação dos hidretos. Estas estratégias foram aplicadas a ligas à base de Mg e são apresentadas nas próximas seções.

2.2. Estratégias empregadas para melhorar as propriedades de hidrogenação/desidrogenação em ligas à base de Mg

2.2.1. Estruturas nanocristalinas

Estruturas nanocristalinas são caracterizadas por possuírem tamanhos de grãos da ordem de nanômetros (até 100 nm).

Ligas do tipo AB_5 , AB_2 , AB e as à base de Mg com nanoestruturas têm sido produzidas convencionalmente por Moagem de Alta Energia (MAE) (HEBM, *High Energy Ball Milling*), no processo conhecido como elaboração mecânica de liga (*Mechanical Alloying*). Durante a MAE, ocorre na liga deformação mecânica cíclica, que produz as estruturas nanocristalinas, e constantemente se criam superfícies limpas pela soldagem a frio e fratura, que levam à maior razão superfície/volume (refino de partículas). Os nanogrãos (cristalitos) representam a região **intragranular**, podem ser monofásicos ou multifásicos, e apresentar diferentes orientações cristalográficas. A região **intergranular** é o componente interfacial, ou seja, são as regiões de contornos de cristalitos e interpartículas. Essas regiões interfaciais possuem, em média,

densidade atômica menor do que a densidade do cristal, e espaçamentos interatômicos variáveis, de maneira que ordenamentos de curto ou longo alcance não são identificados [23, 24].

As ligas potenciais para armazenamento de hidrogênio com estruturas nanocristalinas mostraram cinéticas mais rápidas em comparação com seus correspondentes cristalinos e, como consequência, maiores capacidades de absorção de hidrogênio (vide Figura 2.5) [25-27]. Essas melhorias cinéticas vêm devido à geração de grande quantidade de defeitos e contornos de grãos próximos à superfície e à cooperação entre os cristalitos e a região interfacial. A difusão de hidrogênio é maior na interface entre Mg e hidreto, em contornos de grão, e em defeitos [26], e por isso essas regiões são sítios de nucleação favoráveis para formação e decomposição de hidretos, o que também facilita a absorção e a dessorção de hidrogênio a baixas temperaturas [28], e o processo de soldagem a frio e fratura que ocorre durante a MAE cria maior área superficial, aumentando a taxa da reação de superfície com o hidrogênio, o refino no tamanho de partículas diminui o caminho de difusão do hidrogênio no volume, e as superfícies limpas criadas também levam a processos de ativação mais fáceis [13].

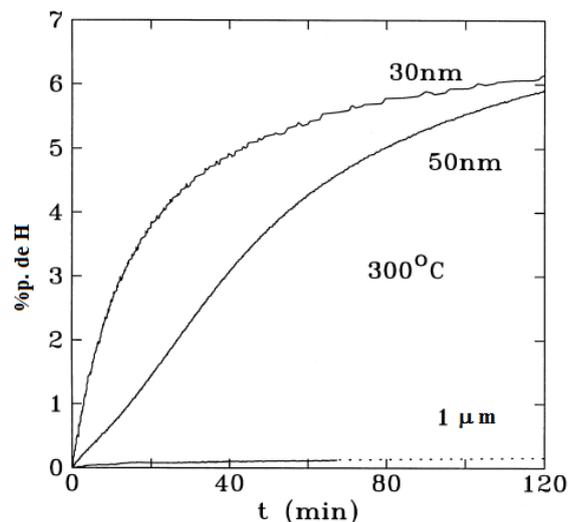


Figura 2.5-Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtido por moagem [26].

As soluções sólidas supersaturadas nanocristalinas (de um dos elementos metálicos da liga formadora de hidreto) apresentam nas IPCs platô horizontal, e não inclinado como é observado em uma mistura bifásica, e, dependendo do elemento em excesso, a IPC pode apresentar um aumento ou diminuição do platô de pressão [24] alterando a estabilidade termodinâmica. Dependendo do tamanho dos cristalitos, a região de contorno pode conter uma fase amorfa capaz de interagir com os cristalitos, resultando numa significativa melhora em capacidade, no aumento da solubilidade do hidrogênio na região amorfa. Primeiro, a região amorfa é hidrogenada e se expande podendo causar uma compressão nos cristalitos e resultar numa diminuição no platô de pressão da IPC. Em amostras apenas nanocristalinas (20-30 nm), que não contêm fase amorfa nos contornos de grão, os contornos são mais definidos, estreitos e bem significativos. A alta densidade de contornos não altera significativamente as IPC, mas é bem visível o efeito nos gráficos de Van't Hoff.

Assim, as estruturas nanocristalinas em ligas ou compósitos podem favorecer as propriedades de hidrogenação, por exemplo, aumentando as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio, e/ou aumentando a solubilidade no estado sólido, diminuindo a pressão de equilíbrio e a estabilidade do hidreto. Ou seja, as propriedades de hidrogenação estão relacionadas à microestrutura, que por sua vez podem ser controladas pelo processo de fabricação [24]. Outra vantagem da MAE é que produz uma melhora cinética sem custos adicionais com catalisadores ou aditivos, e com perda de capacidade de armazenamento de hidrogênio mínima [22]. Também é especialmente interessante para materiais que são difíceis de obter por métodos convencionais, por exemplo, as ligas à base de Mg, porque possuem elevada pressão de vapor a temperaturas abaixo de seu ponto de fusão [7].

2.2.2. Compósitos nanoestruturados à base de Mg para armazenamento de hidrogênio obtidos por MAE

Os nanocompósitos para armazenagem de hidrogênio devem apresentar melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que as dos seus

componentes individuais. A interação sinérgica entre os componentes, combinada com a existência de elevada fração de contornos de grão, produz um material de propriedades ainda mais elevadas para a armazenagem de hidrogênio.

Zaluski e coautores [24] obtiveram ótimos resultados de absorção/dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos adicionando Pd (< 1 %p) como catalisador às ligas nanocristalinas Mg_2Ni , FeTi e $LaNi_5$. A Figura 2.6 mostra curvas de absorção de hidrogênio à temperatura de 200°C e pressão de 15 bar de H_2 , de uma liga Mg_2Ni com estrutura: (a) policristalina, (b) nanocristalina e (c) nanocristalina com adição de um catalisador. Observa-se na Figura 2.6 uma absorção de hidrogênio muito superior na liga nanocristalina em comparação à correspondente policristalina, e uma absorção ainda maior na liga nanocristalina com catalisador de superfície. Essas ligas foram processadas por MAE, com a introdução de Pd nos estágios finais de moagem. Em todos os compósitos, observou-se uma aceleração da cinética de absorção de hidrogênio. No caso do Mg_2NiH_x , a liga nanocristalina com Pd absorveu hidrogênio mesmo à temperatura ambiente e a 12 atm, sem necessidade de utilização de processos de ativação ($x = 2,2$ em 60 min). Nas mesmas condições, a liga Mg_2Ni nanocristalina sem Pd absorveu menos ($x = 1,6$ em 60 min). Em todos os compósitos, as características morfológicas são semelhantes, a catálise pelo Pd se deve ao mecanismo de *spill over*, ou seja, o Pd se distribui na forma de pequenas partículas aderidas à superfície das partículas maiores da liga (Mg_2Ni , FeTi ou $LaNi_5$), não havendo indícios de reação entre o Pd e as ligas.

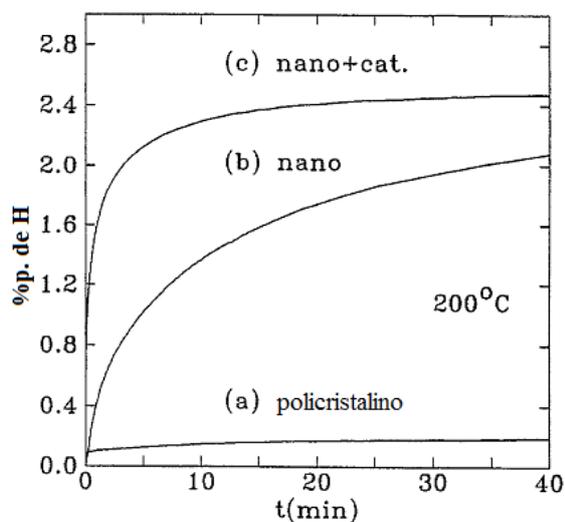


Figura 2.6-Absorção de hidrogênio pelo Mg₂Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200 °C e a pressão de 15 bar de H₂ [24].

Assim como o Pd, clusters ou uma fina camada de metais como Pt e Ni na superfície também podem atuar como sítios de dissociação do hidrogênio molecular melhorando a reação na superfície [18, 13].

Zaluska e coautores [29] estudavam o efeito da MAE na formação dos hidretos MgH₂ e Mg₂NiH₄, e observaram que o compósito 65%MgH₂+35%Mg₂NiH₄ (% em massa) desorveu hidrogênio no intervalo de 220-240°C, ou seja, no intervalo de temperatura de desorção do Mg₂NiH₄. A quantidade de hidrogênio desorvido pela mistura foi maior que 5%p, comprovando que o MgH₂ participou dessa reação, e demonstra o efeito sinérgico da mistura das fases MgH₂ e Mg₂NiH₄. Essas propriedades foram reproduzíveis, e se mantiveram durante os 20 ciclos de absorção/desorção de hidrogênio realizados. As IPCs evidenciaram que não houve modificações nas propriedades termodinâmicas dos hidretos após a moagem.

Huot e coautores [30, 31] prepararam por MAE os nanocompósitos MgH₂ + 5% at. V e MgH₂ + 5% at. Nb. O poder catalítico do V foi evidenciado na análise nas curvas de absorção de H₂, pois foram necessários poucos minutos (tanto na absorção quanto na desorção de H₂) a uma temperatura de 300°C para obter a capacidade máxima de armazenagem de hidrogênio de 6%

em massa. O nanocompósito $\text{MgH}_2 + 5\%$ at. Nb exibiu o mesmo comportamento, mas com uma capacidade de absorção um pouco menor, em torno de 5% em massa. Por meio de uma seqüência de padrões de DRX (obtidos através da radiação síncrotron durante o aquecimento *in-situ* do compósito sob vácuo), foi verificada a presença da fase metaestável de baixa temperatura $\epsilon\text{-NbH}_x$. Segundo os autores, essa fase metaestável auxilia na decomposição da matriz de MgH_2 .

Desde o início dos anos 90, Suda e coautores [32, 33] desenvolveram técnicas de processamento envolvendo reações entre os íons F^- com ligas de hidretos metálicos, através de uma solução aquosa ácida. As camadas de óxidos que se formam na superfície das partículas das ligas são reduzidas e ocorre a formação de uma camada fluoretada na superfície, que protege contra uma posterior oxidação ou hidroxidação. A estrutura fluoretada resulta em benefícios significantes para armazenagem de hidrogênio, aumentando a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

No DEMa-UFSCar, Castro reportou em sua tese defendida em 2003 [34] o estudo sobre o desenvolvimento de nanocompósitos dos sistemas Mg-MT, $\text{MgH}_2\text{-MT}$, $\text{MgH}_2\text{-MgF}_2$ e $\text{MgH}_2\text{-MT-MgF}_2$ (onde MT = metal de transição), todos processados por MAE. Ele concluiu que as nanointerfaces produzidas agiram como caminhos de alta difusão, e que estes são livres de óxidos, assim promovendo a aceleração da cinética de dessorção dos nanocompósitos. Seu melhor resultado foi obter para o nanocompósito $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$ (%p) uma temperatura de dessorção de hidrogênio de 253°C.

Botta e coautores [35, 36] mostraram que a MAE de MgH_2 com uma pequena porcentagem de FeF_3 , leva a uma reação de transferência de flúor do Fe ao Mg. Nesta reação, forma-se o composto MgF_2 , protetor de superfície, entre os grãos do hidreto de magnésio. Formam-se também nanopartículas de ferro sobre o pó nanoestruturado de MgH_2 . Essa transferência de flúor pode ser completada durante a moagem ou no primeiro ciclo de aquecimento. Os nanocompósitos preparados nestas condições apresentaram a mais rápida cinética de absorção de hidrogênio conhecida à temperatura de 300°C em pós à base de MgH_2 , como mostra a Figura 2.7. Além disso, a adição de FeF_3 leva

a um abaixamento de cerca de 50°C na faixa de temperatura de absorção de hidrogênio em pós à base de MgH_2 , comparativamente aos outros catalisadores mais estudados atualmente.

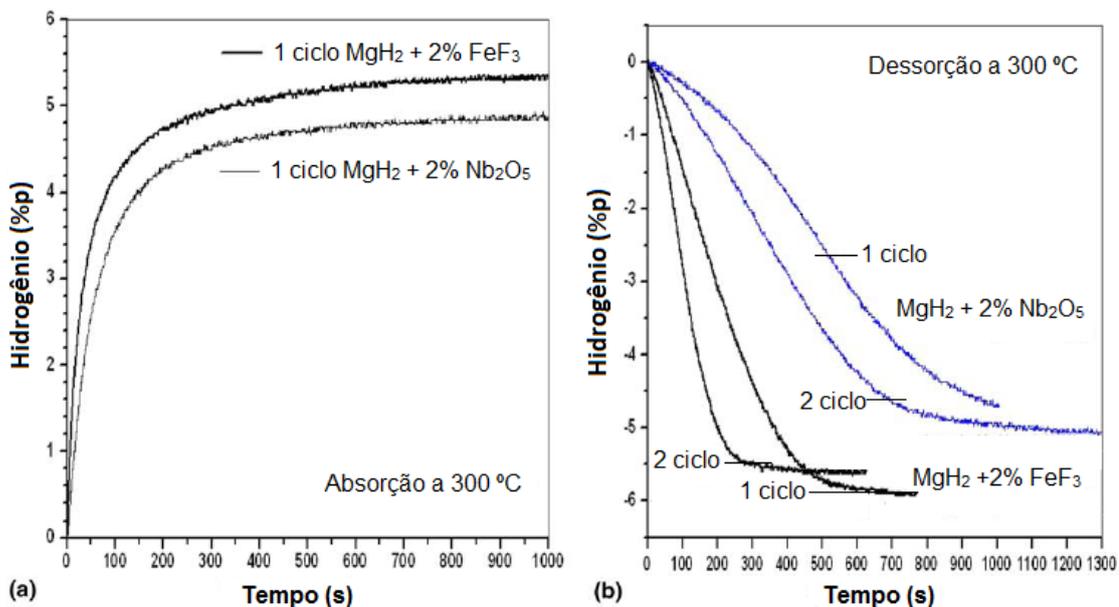


Figura 2.7-Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH_2 contendo Nb_2O_5 e FeF_3 , à temperatura constante de 300 °C [36].

Antes da descoberta do hidreto complexo Mg_2FeH_6 , o Fe era adicionado ao Mg para catalisar a hidrogenação e formação do MgH_2 e também como aditivo para prevenir a aglomeração das partículas de Mg durante a moagem ou sinterização [37]. O MgH_2 sintetizado na presença de Fe exibe menor energia de ativação do que o MgH_2 sem Fe, e o Fe também diminui a barreira energética para decomposição [38, 39]. A temperatura de dessorção para o MgH_2 sem o Fe foi de 444°C, enquanto que a do MgH_2 com Fe foi de 321°C, o que significa uma diminuição de mais de 100°C na temperatura de dessorção.

Sistema Mg-Fe

O hidreto ternário complexo Mg_2FeH_6 foi descoberto e caracterizado estruturalmente por Didisheim e coautores em 1984 [15]. Eles partiram da

mistura de 2Mg+Fe (%at), submeteram à sinterização em alta temperatura (500°C), alta pressão de H_{2(g)} (~60 bar) e obtiveram ~ 50% de conversão a Mg₂FeH₆, e MgH₂, Mg e Fe residuais. O Mg₂FeH₆ pertence à classe estrutural de hidretos ternários Mg₂MTH_y (onde MT = metal de transição Ni, Co, Fe). Dentre esses hidretos ternários, o Mg₂FeH₆ apresenta a maior capacidade gravimétrica (5,5 %p de H), isso porque o íon FeH₆⁴⁻ é rodeado por oito átomos de Mg formando uma configuração cúbica que apresenta melhor razão H/M (Figura 2.8), também apresenta a maior capacidade volumétrica conhecida (150 g de H₂/l, ou seja, 9,1x10²² átomos de H/cm³). Essa capacidade é mais que o dobro do hidrogênio líquido (71 g de H₂/l) e também excede o MgH₂ em até 40% (6,5x10²² átomos H/cm³) [15]. Os seus componentes (Mg e Fe) são relativamente baratos. O Mg₂FeH₆ apresenta uma pressão de dissociação consideravelmente menor que o MgH₂ (Figura 2.9), e isso é favorável do ponto de vista técnico e econômico [16, 37].

A adição de Fe ao MgH₂ mostrou significativa melhora na estabilidade cíclica comparado aos hidretos à base de Mg não dopados com Fe, e o Mg₂FeH₆ apresenta excelente estabilidade cíclica, mesmo em condições severas (Figura 2.10), isso devido à inabilidade do Fe e Mg de formarem liga sob essas condições, e só se combinarem durante a hidrogenação [16, 37].

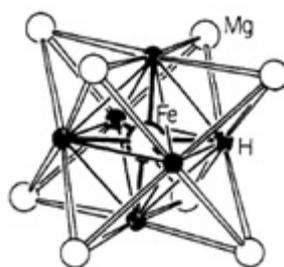


Figura 2.8-Estrutura do Mg₂FeH₆, do tipo K₂PtCl₆ [15].

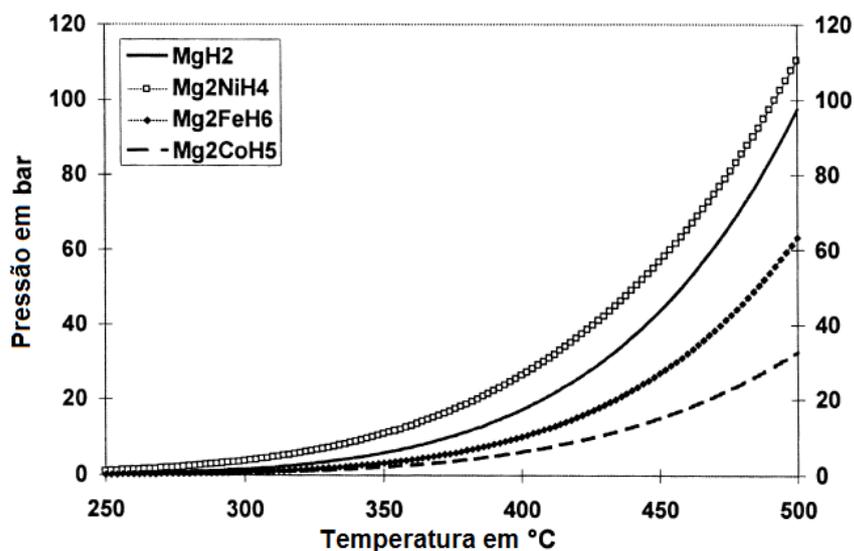


Figura 2.9-Diagrama de pressão de dissociação. Adaptado da referência [16].

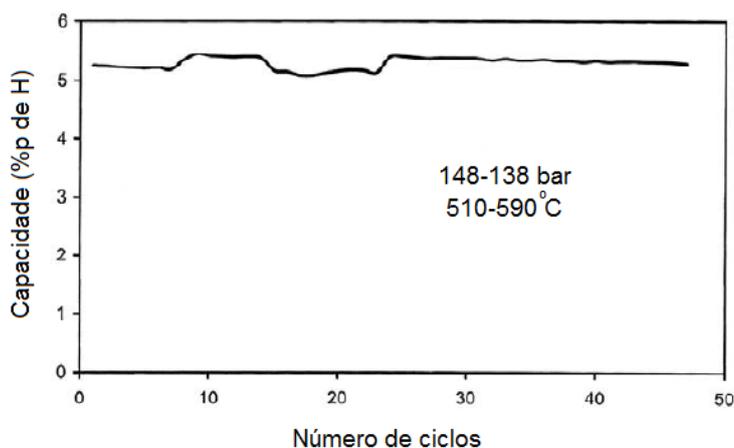


Figura 2.10-Capacidade de armazenagem de hidrogênio do Mg_2FeH_6 sob condições de ciclagem severas. Adaptado da referência [37].

Mas as entalpias de absorção e dessorção de hidrogênio para o Mg_2FeH_6 são, -55 e 98 kJ/mol de H_2 , respectivamente, o que requer temperaturas de pelo menos 450°C para absorção e pelo menos 500°C para dessorção, excedendo Mg_2CoH_5 (86 kJ/mol H_2), Mg_2NiH_4 e MgH_2 [15].

O Mg_2FeH_6 é conhecido por ser difícil de sintetizar, devido à imiscibilidade do Mg com o Fe, por isso grande parte das pesquisas nos

últimos anos dedicou-se a melhorar a síntese (conversão/rendimento) na produção Mg_2FeH_6 [39-41].

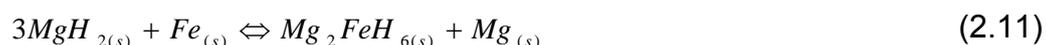
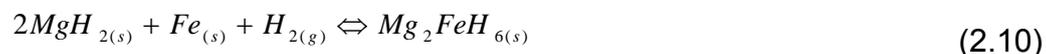
Huot e coautores, em 1997, prepararam Mg_2FeH_6 a partir de misturas $2Mg+Fe$, por MAE e moagem reativa (MR), seguida de sinterização em condições moderadas (350 °C, 50 bar de H_2 , 24h) e conseguiram 84% em massa de Mg_2FeH_6 nas amostras processadas por MR seguida de sinterização [42]. No ano seguinte, eles prepararam o Mg_2FeH_6 somente por MAE (sem sinterização subsequente), e partindo de MgH_2+Fe . A conversão foi de 56 %p, mas, devido à microestrutura mais fina, obtiveram maior reversibilidade [38].

Gennari e coautores em 2002 [39] produziram Mg_2FeH_6 por MR a partir de $2Mg+Fe$, e propuseram que a formação do Mg_2FeH_6 ocorre em duas etapas:

- 1) formação de MgH_2 em pouco tempo de moagem (equação 2.9);



- 2) reação do MgH_2 com Fe para produzir Mg_2FeH_6 , após maiores tempos de moagem, com dois tipos possíveis de reações (equação 2.10 e 2.11), sendo a equação 2.11 a mais provável segundo eles.



Ao contrário, a reação de decomposição possui somente uma etapa (equação 2.12).



Em pequenos tempos de moagem, também foi observado que Fe atua como catalisador, diminuindo a energia de ativação para a dessorção do MgH_2 , e diminuindo a temperatura de dessorção em mais que 100°C. A presença de Fe diminui a energia de ativação (barreira energética para a decomposição do MgH_2), de 168 ± 36 kJ/mol (sem Fe) para 110 ± 10 kJ/mol (com Fe). A maior proporção alcançada foi de 28 %p de Mg_2FeH_6 , utilizando-se um tempo mais longo de moagem, de 60 h. Posteriormente, Gennari e seus colaboradores sintetizaram uma menor proporção de Mg_2FeH_6 (15,6 %p), moendo uma mistura $2MgH_2+Fe$ sob hidrogênio por 100 h [43]. Foi necessário quase o dobro

do tempo para produzir cerca de metade da proporção alcançada na moagem da mistura 2Mg+Fe sob condições similares. As diferenças observadas foram explicadas com base nas propriedades mecânicas e nas microestruturas das misturas iniciais.

As maiores proporções já obtidas de Mg_2FeH_6 foram reportadas por Sai Raman e coautores [41], que obtiveram 63 %p deste hidreto a partir da mistura 2Mg+Fe moída sob ~ 10 atm de H_2 por 20h, e por Herrich e coautores [44], que otimizaram a síntese de Mg_2FeH_6 a partir da mistura MgH_2+Fe , utilizando diferentes condições de moagem, chegando a produzir 90 %p do hidreto complexo. O ferro agiu como catalisador na dissociação abaixando a temperatura de dessorção do Mg_2FeH_6 de 428 para $355^\circ C$ e, na reidrogenação (a $550^\circ C$, mais de 60 bar de H_2 , 8h), uma reversibilidade parcial foi alcançada.

O grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar tem estudado e conseguido com sucesso produzir o hidreto complexo Mg_2FeH_6 . Leiva (45) estudou a produção do Mg_2FeH_6 por MR, partindo de 2Mg+Fe (com Fe micro e nanocristalinos) e pequenas adições de MgF_2 e variando-se as condições de processo (tipo de moinho, tempo de moagem). A utilização de reagentes microcristalinos, assim como a adição de MgF_2 , favoreceu a formação de Mg_2FeH_6 e, em misturas contendo ambos os hidretos MgH_2 e Mg_2FeH_6 , uma maior proporção deste último ocasiona um abaixamento da faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio do MgH_2 , iniciando a dessorção de hidrogênio em $\sim 251^\circ C$.

2.2.3. Processos de deformação plástica severa (SPD) aplicados às ligas para armazenagem de hidrogênio

As técnicas de deformação plástica severa (SPD, *Severe Plastic Deformation*) e os processamentos termomecânicos são tecnologias de processamentos usadas para refino de grãos.

Recentemente, alguns pesquisadores reportaram investigações sobre a síntese e as propriedades de hidrogenação de materiais para armazenamento de hidrogênio processados por técnicas de SPD [47-50, 52, 54-57]. O potencial

dessas técnicas é que elas, à temperatura ambiente ou elevadas temperaturas, impõem nos materiais grande quantidade de deformação plástica acumulada, que leva a mudanças microestruturais no material processado. Ocorrem na microestrutura dois processos inter-relacionados: i) produção de alta densidade de discordâncias e ii) fragmentação de grãos em elementos estruturais muito menores levando a um material nanocristalino [46].

Há, portanto, a possibilidade de fabricação fácil e rápida de estruturas maciças com nanoestruturas induzidas, que devem apresentar maior estabilidade química (resistência ao ar), devido à redução da razão “área superficial/volume”; e o material maciço também é mais manuseável e seguro em relação ao pó. Essas vantagens são especialmente interessantes para os hidretos à base de Mg. No entanto, há poucas referências sobre a aplicação de técnicas de SPD em ligas de Mg para armazenamento de hidrogênio, e nenhuma sobre a aplicação em ligas Mg-Fe.

As técnicas de SPD mais conhecidas são: laminação repetitiva (ARB, *Accumulative Roll-Bonding*), *Equal-Channel Angular Pressing* (ECAP) e torção sob alta pressão (HPT, *High Pressure Torsion*).

2.2.3.1. Laminação repetitiva (Accumulative roll-bonding (ARB))

A laminação repetitiva consiste na aplicação repetitiva da laminação convencional. O material é cortado, empilhado na espessura inicial e laminado novamente. O processo envolve simultaneamente a ligação entre os componentes da liga e a deformação. O limite natural é o aumento da resistência (encruamento) e a diminuição da qualidade superficial [46].

Em 2005 Ueda e coautores [47] foram os primeiros a reportar a aplicação de um processo de SPD para o desenvolvimento de materiais para armazenamento de hidrogênio. Eles aplicaram o método de laminação repetitiva (3 passes) ao compósito Mg/Ni, utilizando três razões de volumes molares (1, 2 e 5). O material laminado apresentou estrutura com escala micrométrica. Após tratamento térmico (a 400°C por ~4h), verificaram a formação do composto intermetálico Mg₂Ni na interface metal-metal, que

ocorreu por interdifusão. No compósito laminado Mg/Ni=2, a fase única Mg₂Ni atingiu hidrogenação completa, ou seja, atingiu a capacidade máxima de H/M, de 1,33, produzindo o Mg₂NiH₄ (Figura 2.11). Eles reportaram que houve uma diminuição no tempo de ativação para absorção de hidrogênio. Assim, criou-se uma expectativa de que nanoestruturas produzidas por laminação poderiam melhorar a reatividade e a cinética de materiais à base de Mg para armazenamento de hidrogênio.

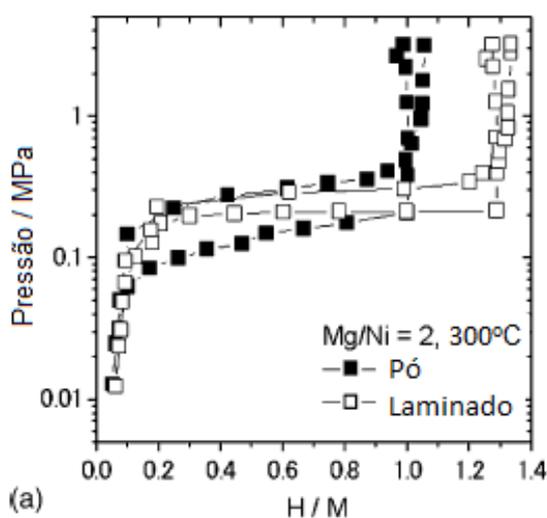


Figura 2.11-Curvas PCT para o compósito laminado Mg/Ni=2, comparado com o Mg₂Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional [47].

Dufour e Huot, em 2007 [48], prepararam a liga Mg-2,5Pd (% at) utilizando duas rotas de processamento: (i) MAE por 2 h e (ii) laminação a frio (diversos passes). A amostra laminada, que foi armazenada ao ar, ativou muito rapidamente. Em comparação, a amostra moída, que foi manuseada e armazenada em atmosfera inerte, ativou lentamente e apresentou um tempo de incubação de 500 min. A amostra laminada, mesmo depois de exposta novamente ao ar por um mês, ainda apresentou tempo de incubação menor do que o da amostra em pó nunca exposta ao ar. Esses resultados são mostrados na Figura 2.12. Os autores explicaram que essa resistência ao ar se deve à menor razão superfície/volume no material laminado, e isso faz com que a

quantidade óxido/metál seja menor do que no material em pó. Em seguida, no mesmo ano, Dufour e Huot [49] também processaram por MAE e por laminação a frio (20 passes) a liga de composição 86Mg-14Pd. No material laminado, observaram orientação preferencial de grão no plano (0002) para Mg. Além do ótimo comportamento para o processo de ativação, conforme observado anteriormente, eles notaram que ocorre, no material laminado, a formação do intermetálico Mg_6Pd , e reportaram melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio para esse material do que para o pó moído também para essa composição.

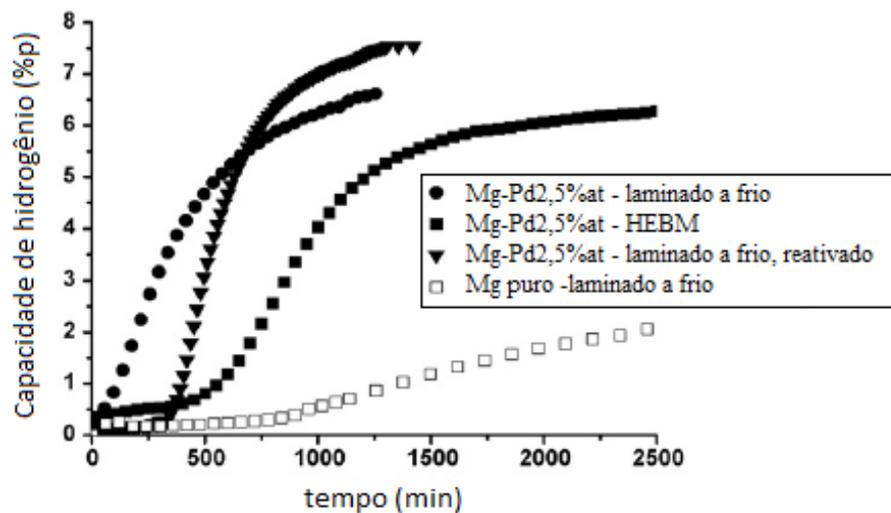


Figura 2.12-Curvas de ativação (350°C, 13 bar de H_2) [48].

Takeichi e coautores 2007 [50] estudaram compósitos laminados de Mg/Cu e Mg/Pd (20 passes). Os compósitos laminados, com nanoestrutura, discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, orientação preferencial do Mg, e maclas contribuíram para uma diminuição da temperatura de dessorção do hidrogênio (10 K para o compósito Mg/Cu) e para uma cinética superior, devido à maior difusão de hidrogênio e mobilidade dos reagentes, do que a cinética dos materiais obtidos por fusão convencional. Também observaram formação dos intermetálicos Mg_2Cu e Mg_6Pd após os processos de ativação.

2.2.3.2. Extrusão em Canal Angular (ECAP)

O processamento extrusão em canal angular (ECAP, *Equal Channel Angular Pressing*) impõe grande quantidade de deformação plástica em barras, por um puro estado de deformação cisalhante, sem mudar a área de seção transversal da barra deformada. Por essa característica, é possível realizar repetidas deformações, principalmente em ligas não ferrosas (exemplos, ligas de Al e de Mg) [46]. Recentemente, Gan e coautores [51] processaram Mg puro por ECAP (a 350°C, 20 mm/min, de 1 a 4 passes). Observaram que o refinamento de grão é limitado após o 2º passe, fato que atribuíram à temperatura relativamente alta de processamento, que levou a um crescimento de grãos. Mas, os autores citam que a vantagem que pode decorrer de maiores tamanhos de grãos é que contribuem para a ativação de maclagem.

O tamanho médio dos grãos no material processado por ECAP (~200 nm a 1 µm) pode não ser tão pequeno quanto o obtido por moagem (~ 20 – 30 nm); entretanto, o material processado por ECAP possui uma alta densidade de discordâncias e contornos de grãos difusos (de não equilíbrio), ao contrário do material obtido por moagem. Isso motivou Skrypniuk e coautores em 2004 [52] a estudarem as propriedades de hidrogenação de ligas à base de Mg processadas por ECAP. A liga estudada foi a ZK60 (Mg-4,95Zn-0,71Zr (%p.)) de aplicação estrutural, refinada por MAE, por ECAP (8 passes, a 250 ou 300°C, e 1 passe adicional a frio) e pela combinação de ambos os métodos. As amostras processadas pela combinação ECAP/MAE não apresentaram em seus diagramas PCT histerese de pressão, sendo isso de grande importância do ponto de vista de aplicação como armazenagem de hidrogênio. A histerese de pressão está normalmente associada a processos irreversíveis; portanto, a ausência de histerese de pressão gera perspectiva para produção de materiais de longa vida útil em termos de número de ciclos de absorção/dessorção. Segundo o modelo citado em [53], a magnitude da histerese de pressão pode ser determinada pela barreira para a nucleação do hidreto, que, por sua vez, é determinada pela energia de deformação elástica armazenada na matriz. As nanopartículas não ligadas (~ 25 nm) geradas pela combinação ECAP/MAE

são comparáveis ao tamanho crítico de núcleo de hidreto, tornando possível a transformação sem histerese de pressão. A cinética de dessorção (6,6 %p de H₂ em 4 min a 300°C sob vácuo) foi superior àquelas observadas em ligas de Mg puro obtidas por MAE com vários catalisadores. As processadas somente por ECAP também mostraram uma taxa de dessorção levemente superior.

Em 2007, Skrypniuk e coautores [54] aplicaram à liga fundida de Mg-Ni de composição eutética o processo ECAP utilizando diversos passes. Os grãos de Mg e Mg₂Ni foram reduzidos à escala sub-micrométrica e supersaturação de Ni distribuído de forma heterogênea ao longo dos grãos de Mg. A liga processada por ECAP apresentou excelente cinética de dessorção, liberando 5 %p de H₂ em 5 min, a uma temperatura inferior a 300°C.

Loken e coautores [55] processaram a liga fundida 72Mg-20Ni-8La (%p) por MAE e por ECAP (2 e 8 passes). As microestruturas mais refinadas obtidas por MAE apresentaram um efeito mais substancial na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio. Mas, as amostras processadas por ECAP (8 passes a 400°C) revelaram melhores cinéticas de absorção/dessorção comparadas às fundidas, devido à sua microestrutura mais fina e homogênea.

Em 2009, Leiva [56] reportou em sua tese o processamento da liga AZ31 (liga estrutural à base de Mg) pela combinação dos métodos: ECAP (2 passes a 200°C), seguido de laminação a frio (diversos passes) com o intuito de modificar a textura no Mg para o plano (0002), e MAE com o de aumentar a área superficial. O processamento por ECAP causou uma recristalização dinâmica parcial. A liga como laminada não absorveu hidrogênio a 350°C, 13 bar H₂, 20h. Após vários testes de moagem na tentativa de cominuir o material laminado, obteve-se um pó heterogêneo e relativamente grosseiro por MR (moinho SPEX, 100:1, 10 bar de H₂, 1 h), e esse pó, submetido a um teste de hidrogenação (a 350°C, 15 bar de H₂, 70h), absorveu ~5 %p de H.

2.2.3.3. Torção sob alta pressão (HPT)

O processamento torção sob alta pressão (HPT, *High Pressure Torsion*) consiste na compressão de uma amostra contida na cavidade de uma matriz

fixa por um punção móvel que aplica pressões de até vários GPa e que, em seguida, faz movimento rotacional. Esse método gera deformação cisalhante, que aumenta conforme aumenta o número de voltas. Para obter uma nanoestrutura homogênea, são necessárias várias voltas completas (de 360 graus) [46].

Kusadome e coautores [57] utilizaram a técnica HPT em pós de $MgNi_2$, aplicando de 0 a 10 voltas. Sabe-se que o intermetálico $MgNi_2$, ao contrário do Mg_2Ni , não é um formador de hidreto. Mas o $MgNi_2$ submetido ao processamento por HPT e subsequentemente hidrogenado a $100^\circ C$, exibiu uma capacidade de absorção de hidrogênio superior a 0,1 %p de H. Os autores sugeriram que os átomos de hidrogênio se alocaram nos contornos de grãos, e não nas posições tetraedrais, visto que análises por DRX mostraram que ocorreu redução do tamanho de grão e aumento de deformação com o número de voltas.

No grupo do DEMa-UFSCar, Leiva [56] processou por HPT Mg comercialmente puro e, pela primeira vez, um hidreto (MgH_2). Para Mg puro ele não observou um refino microestrutural importante. Mesmo após 10 voltas, a maioria dos grãos apresentou dimensões de 2 a 20 μm de diâmetro, e orientação preferencial no plano (0002). Como o refino foi insuficiente para Mg, ele processou MgH_2 , onde o tamanho de grão após a compressão reduziu-se para 30 nm, e com a torção para 10 a 20 nm, independentemente do número de voltas. A combinação dos processos de HPT e MAE levou às cinéticas mais rápidas de absorção/dessorção de hidrogênio, em comparação a amostras processadas apenas por MAE, o que revelou uma influência positiva do processamento por HPT.

2.2.3.4. Extrusão

Basicamente, no processamento por extrusão, um bloco de metal é reduzido na sua seção transversal, pela aplicação de pressões elevadas que o forcem a escoar através do orifício de uma matriz. As principais variáveis na extrusão são: i) o tipo (direta ou indireta); ii) a razão de extrusão; iii) a

temperatura de trabalho; iv) a velocidade de deformação; v) as condições de atrito na matriz. Na extrusão direta, um êmbolo empurra o tarugo através da matriz e, na indireta, o êmbolo é vazado e conduz a matriz. Este último é menos usado, pois limita a carga e o tamanho da peça extrudada. Uma matriz cônica também contribui para uma maior uniformidade e homogeneidade da deformação. A pressão de extrusão é a força de extrusão dividida pela área da seção transversal do tarugo, e a pressão em função do percurso do êmbolo produz um gráfico típico. Inicialmente, observa-se na curva um aumento na pressão devido à compressão do tarugo para preencher a matriz. Na extrusão direta, a amostra começa a escoar na pressão máxima. Conforme o tarugo é extrudado, a pressão para manter o escoamento diminui com a redução do comprimento da amostra. No fim do processo, a pressão aumenta rapidamente, interrompe-se o processo de modo a deixar um pequeno refugo na matriz. A razão de extrusão (R) é a razão da área inicial da seção transversal do tarugo com a área final da seção transversal depois da extrusão ($R=A_0/A_f$). A maioria dos metais é extrudada a quente devido à vantagem da diminuição da tensão de escoamento (resistência a deformação). Porém, essa temperatura deve estar abaixo da temperatura de fusão e da fragilidade a quente. O aumento da velocidade do êmbolo produz um aumento na pressão de extrusão, e a baixas velocidades ocorre um resfriamento no tarugo, o que também pode aumentar a pressão [58].

Há na literatura até o momento poucos estudos sobre o desenvolvimento de ligas para armazenamento de hidrogênio por processos de extrusão. Kuji e co-autores [59] aplicaram extrusão-compressão cíclica a frio (1500 ciclos) em folhas de Pd (CFC), e compararam as propriedades de hidrogenação no Pd nanoestruturado (Pd-n) obtido por extrusão com o Pd de estrutura grosseira. O Pd-n apresentou um maior parâmetro de rede ($a = 3,891 \text{ \AA}$), e uma distorção na rede nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ de 1,3 e 2,4%, respectivamente, calculada por DRX. A solubilidade de hidrogênio na fase α foi significativamente maior. Entretanto, o intervalo de miscibilidade (platô) observado foi quase 50% menor. Essas diferentes solubilidades no Pd-n são devidas à distorção na rede mencionada acima, que espalha a distribuição de energia dos sítios octaedrais

(onde o hidrogênio se aloca na rede CFC), exigindo diferentes energias para ocupação dos sítios.

2.2.4. Processos termomecânicos

Os processos termomecânicos produzem grãos ultrafinos, mas são menos efetivos para o refinamento de grão que os processos de SPD. Contudo, é possível obter amostras com maiores volumes [46]. Em um processo termomecânico, por exemplo, extrusão a quente, explora-se a imposição de deformação plástica como é o enfoque dos processos de SPD, mas a uma temperatura em torno de 30 a 70% da temperatura de fusão do material processado. Dessa forma, no processo termomecânico as taxas de deformação acumulada são menores que nos processos de SPD, e a estratégia consiste em se controlar a microestrutura através do controle da deformação e/ou do resfriamento. De acordo com as condições de processamento podem ocorrer mudanças microestruturais relacionadas à densidade de discordâncias, ao encruamento, e à formação e crescimento de grãos por amaciamento mecânico em altas temperaturas. Dentre os fenômenos que podem ocorrer citam-se: recuperação dinâmica, a recristalização dinâmica de uma fase durante a deformação a quente, ou a transformação induzida durante a deformação de uma fase de alta temperatura em fase de baixa temperatura, ou o processamento a quente numa região intercrítica [46]. O crescimento de grãos está relacionado à energia de ativação e à temperatura de extrusão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os elementos e o composto utilizado para comparação utilizados no presente trabalho estão apresentados na Tabela 3.1 com algumas de suas características.

Tabela 3.1 – Elementos e compostos utilizados, com suas purezas, dimensões e fornecedores.

Material	Pureza (%)	Forma	Dimensões(μm)	Fornecedor
Mg	99,98	Pó	841-149 (+20-100 mesh)	Alfa Aesar
Fe	99,998	Pó	840 (-22 mesh)	Alfa Aesar
MgH ₂	95MgH ₂ +5Mg	Pó	44 (-325 mesh)	Degussa-Goldschmidt

3.2. Métodos

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado no presente trabalho.

Mg e Fe puros foram utilizados na preparação de misturas de composição 2Mg-Fe (%at.) por Moagem de Alta Energia (MAE) sob atmosfera de argônio e para a produção do hidreto Mg₂FeH₆ na moagem reativa (MR) sob atmosfera de hidrogênio, conforme descreve a seção 3.2.1. abaixo.

O processamento de deformação plástica severa utilizando-se a técnica torção sob alta pressão (SPD) foi realizado na mistura 2Mg-Fe e no hidreto Mg₂FeH₆ para consolidar os pós e verificar a influência do número de voltas (torções) na microestrutura e a consequente influência nas propriedades de hidrogenação (seção 3.2.2.).

O processamento termomecânico de extrusão a quente foi realizado no Mg puro e na mistura 2Mg-Fe, para consolidar os pós e verificar a influência da variação dos parâmetros de extrusão “Temperatura” e “Razão de Extrusão” na microestrutura e consequente influências nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio (seção 3.2.3.).

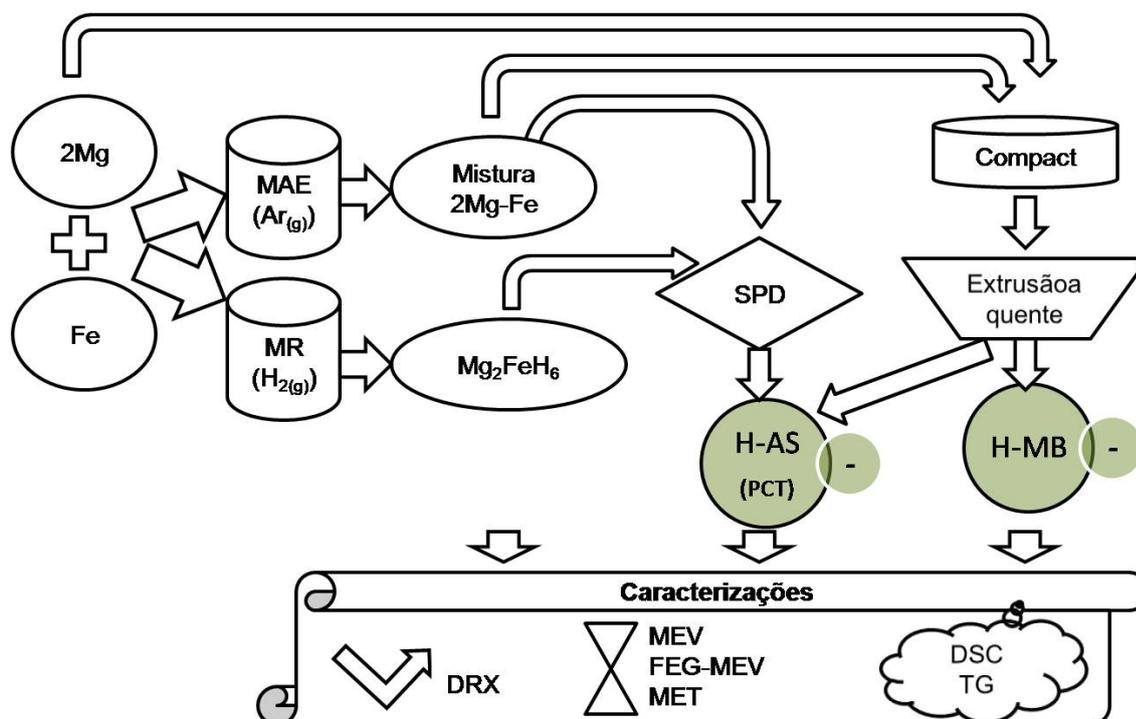


Figura 3.1-Fluxograma da metodologia empregada.

As Hidrogenações (H) ocorreram em Aparato Sieverts (AS) e em MicroBalança (MB), conforme descreve a seção 3.3.1. As caracterizações, medidas e análises das propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio das amostras processadas estão descritas na seção 3.3.

Para cada condição de processamento e de hidrogenação foi preparada uma amostra.

Os hidretos produzidos a partir da hidrogenação dos materiais processados tiveram suas propriedades de hidrogenação (capacidade, cinética, e temperaturas de absorção/dessorção de hidrogênio) comparadas às do MgH_2 comercial, aos dados da literatura e comparados entre si.

3.2.1. Moagem de Alta Energia (MAE)

Considerando-se que Mg e Fe são imiscíveis, a mistura 2Mg-Fe (% at.) em pó foi feita mecanicamente pelo processamento dos elementos puros por Moagem de Alta Energia (MAE) convencional (sob atmosfera de argônio). O objetivo da moagem também foi refinar os grãos e os tamanhos das partículas, e garantir maior homogeneidade na distribuição de tamanho de partículas e de composição da mistura. Essas moagens foram realizadas em um moinho de bolas do tipo planetário fabricado pela FRITSCH, modelo P7, utilizando-se containeres feitos de aço inoxidável e esferas de aço ao cromo. As condições das moagens foram: razão bola/massa de 20:1, 600 rpm, por aproximadamente 12 h; e container de 190 ml. Depois da moagem, devido à aglomeração de partículas, o pó foi peneirado utilizando-se uma peneira de 80 mesh para a seleção de partículas com até 180 μm de diâmetro para os processamentos por SPD e extrusão. Esta mistura também foi preparada em um container com volume de 300 ml, para a obtenção de diferentes tamanhos e morfologias de partícula (placas/aglomerados), e o efeito do tamanho destas nas propriedades de hidrogenação foi avaliado.

A Moagem Reativa (MR) (sob atmosfera de hidrogênio) foi realizada para a produção do hidreto Mg_2FeH_6 , onde foi utilizado um moinho de bolas, do tipo vibratório fabricado pela SPEX, modelo 8000, e também utilizando-se containeres feitos de aço inoxidável e esferas de aço ao cromo. As condições foram: razão bola/massa de 40:1, pressão de hidrogênio de 30 bar, por aproximadamente 12h. Este hidreto foi produzido para estudar a possibilidade de processamento e consolidação de hidretos por SPD.

3.2.2. Deformação Plástica Severa pela técnica “Torção sob alta pressão” (SPD)

O processamento por deformação plástica severa (SPD) por torção (HPT, *High Pressure Torsion*) foi aplicado à mistura 2Mg-Fe produzida por

MAE para investigar a possibilidade de sintetizar hidreto em grande volume (em forma maciça). Também essa técnica foi aplicada ao hidreto Mg_2FeH_6 produzido por MR para investigar a possibilidade do processamento do hidreto complexo, e complementar o estudo das propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio em hidretos maciços.

Fotos do equipamento utilizado para a realização do SPD estão representadas na Figura 3.2. Para esse processamento, uma máquina de ensaios universais fabricada pela EMIC Ltda, modelo DL-60.000, foi adaptada com um aparato de torção.

Cada amostra com massa de aproximadamente 50 mg foi colocada na cavidade do punção inferior (fixo) e foi aplicada pelo punção superior (móvel) uma alta pressão de consolidação de aproximadamente 5 GPa (Figura 3.2(b)). Depois de aproximadamente 60 s sob pressão, o punção superior foi rotacionado numa velocidade de 3 rpm. Ao final do processamento, cada amostra apresentou formato de disco com diâmetro de 7,5 mm e espessura de 0,5 mm, aproximados (Figura 3.2(c)). O parâmetro de processamento variado foi o número de voltas aplicadas, ou seja, 0, 5 e 10 voltas para avaliar os efeitos na microestrutura e propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

3.2.3. Extrusão

Os pós de Mg puro como recebido e da mistura 2Mg-Fe preparada por MAE foram primeiramente compactados a frio e, em seguida, processados por extrusão a quente. Como no processamento por SPD, os objetivos foram verificar a possibilidade de sintetizar hidretos maciços a partir dos pós consolidados.

Foto e esquema do equipamento utilizado para a realização das extrusões estão representados na Figura 3.3, onde uma máquina de ensaios universais fabricada pela EMIC Ltda, modelo DL-60.000, foi adaptada a um sistema de extrusão. O sistema, conforme o esquema da Figura 3.3(b), consiste nas seguintes partes: um punção (pistão), confeccionado por um

cilindro de aço de alta resistência, um guia de aço endurecido, um termopar tipo K para controle da temperatura, um corpo com parte superior e inferior chamada de recipiente, uma matriz para extrusão e um forno de resistência. A Figura 3.3(c) mostra a foto da matriz de extrusão. A parede interna da matriz de extrusão foi lubrificada com pasta à base de pó de grafite, de forma a minimizar o atrito entre pré-forma (a ser descrita a seguir) e matriz, que ao final deve apresentar formato cilíndrico. O sistema é equipado com célula de carga para 60 toneladas e software de controle e análise para a aplicação da carga e da taxa de deformação.

O processamento por extrusão consistiu em duas etapas: (i) compactação a frio dos pós, gerando pré-formas e (ii) extrusão a quente das pré-formas.

3.2.3.1. Compactação a frio dos pós para produção das pré-formas

A compactação foi explorada como sendo a primeira etapa para a obtenção de materiais maciços por extrusão. A grande vantagem da compactação a frio é a de poder evitar o crescimento de grão nessa primeira etapa. Tipicamente, o seu processo comercial necessita de altas pressões (≥ 700 MPa). Entretanto, procurou-se aplicar as menores cargas possíveis para a obtenção da melhor combinação entre alta porosidade (mais caminhos para difusão de hidrogênio) e boa resistência mecânica. Para isso, foram aplicadas cargas de 10 a 15 kN (~ 50 a 75 MPa) para compactação do Mg puro comercial, e cargas de 20 kN a 30 kN (~ 100 a 150 MPa) para a compactação da mistura 2Mg-Fe (%at). Neste processo, a carga foi mantida durante 20 s, gerando pré-formas cilíndricas. Uma estimativa da porosidade da pré-forma foi realizada pelo cálculo da densidade relativa (ρ_r), que consiste na razão entre a densidade da amostra ($\rho_{\text{pré-forma}}$) (=massa/volume da pré-forma) e a densidade teórica (ρ_t) da mistura (=0,66. ρ_{Mg} +0,33. ρ_{Fe}).

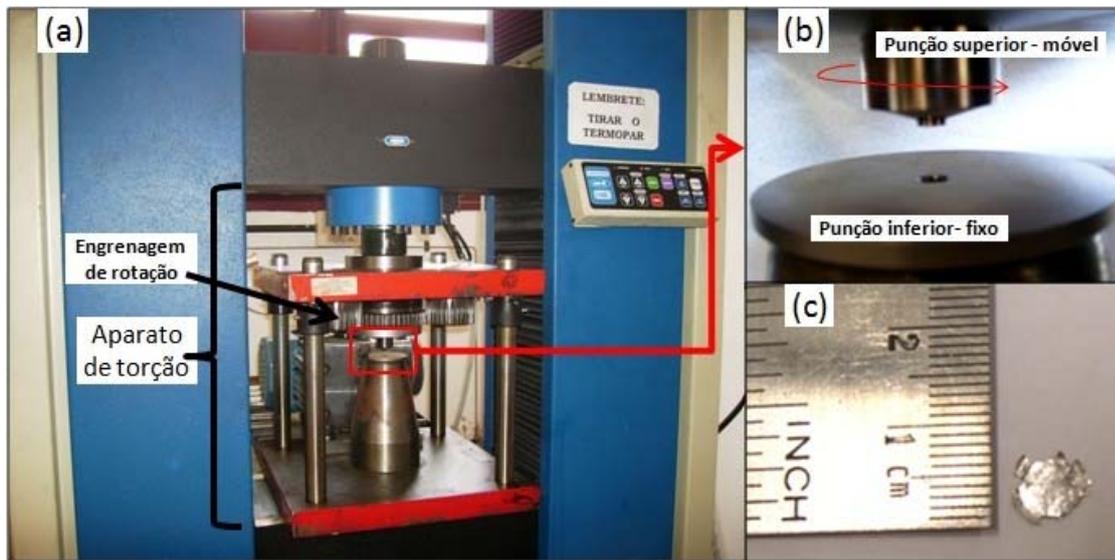


Figura 3.2-(a) Máquina de ensaios universais EMIC com aparato de torção adaptado; (b) punção superior móvel e inferior fixo; e (c) disco obtido SPD.

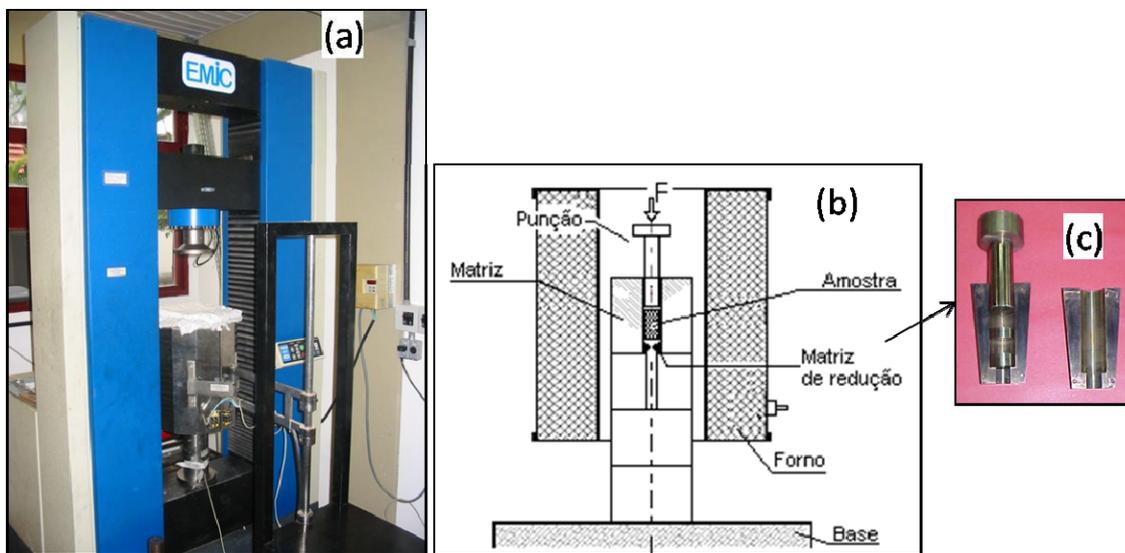


Figura 3.3-(a) Máquina de ensaios universais EMIC com aparato de extrusão adaptado; (b) esquema mostrando os componentes do aparato de extrusão (c) matriz de redução.

3.2.3.2. Extrusão a quente

As pré-formas cilíndricas obtidas na compactação a frio foram processadas por extrusão a quente. Todas as amostras foram processadas na velocidade de extrusão de 1 mm/min (V1), com o intuito da viabilização econômica do processo (menores velocidades necessitam de menores cargas e, conseqüentemente, prensas menores), embora esse procedimento leve a um maior tempo de exposição da amostra à temperatura do forno, podendo levar a um crescimento de grão. Os parâmetros de extrusão variados durante o processamento foram a temperatura (T) e a razão de extrusão (razão de redução de área da seção) (R).

Mg puro comercial (como recebido) foi extrudado nas seguintes condições: Velocidade de 1mm/min (V1), Temperatura de 300°C (T300) e Razão de Extrusão de 3/1 (R3).

Amostras da mistura 2Mg-Fe produzidas MAE foram processadas por extrusão a quente. Em uma etapa de experimentos preliminares, duas amostras desta composição foram extrudadas a quente, mantendo-se constante a Razão de Extrusão de 3/1 e variando-se a temperatura de extrusão: 200 e 300°C, para investigar, dentro do intervalo de temperatura de trabalho a quente, a melhor condição que combinasse a melhor temperatura para evitar crescimento de grão e que fosse, ao mesmo tempo, suficientemente alta para produzir um volume resistente mecanicamente. Posteriormente, outras três amostras foram processadas por extrusão a quente, mantendo-se constante a temperatura de 300°C (temperatura escolhida para estudo sistemático) e variando-se a razão de extrusão: 3/1, 5/1 e 7/1. Essas variações de parâmetros de extrusão foram realizadas para verificar as influências na microestrutura, na porosidade e nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

3.3. Caracterização da estrutura, microestrutura e determinação das propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio

3.3.1. Hidrogenação e desidrogenação

O armazenamento das amostras processadas por SPD e por extrusão, por se tratarem de amostras maciças, foi feito ao ar. Para a amostra de SPD (disco) a absorção foi realizada a 350°C, sob 30 bar de H_{2(g)} por 24 h. Para a maioria das amostras extrudadas, a absorção foi realizada a 400°C, sob 15 bar de H₂. Nessa condição, a temperatura deve favorecer a maior difusão de hidrogênio, e a pressão mais suave deve diminuir o gradiente de pressão superfície-volume, para evitar a formação de hidreto somente na superfície do volume, o que dificultaria a difusão de hidrogênio para o interior do volume, visto que sua difusão no hidreto é mais lenta [18].

Os equipamentos de absorção utilizados foram uma microbalança fabricada pelas Rubotherm, modelo com mecanismo de suspensão magnética para medidas precisas de variação de massa em ambientes controlados (temperatura, pressão, etc), e integrada com espectrômetro de massa (experimento realizado na Universidade Autônoma de Barcelona - Espanha) e um aparato volumétrico do tipo Sieverts fabricado pela Universidade de Fribourg-Suíça, utilizado somente com reator.

As propriedades medidas na microbalança foram a capacidade em massa e a cinética de absorção das amostras. Devido à limitação para corrigir os dados obtidos em vácuo contínuo na microbalança, nesse caso somente os dados de absorção foram coletados.

3.3.2. Difractometria de raios-X (DRX)

Análises de difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas no difratômetro fabricado pela Siemens, modelo D5005, (análises realizadas na Universidade Autônoma de Barcelona - Espanha) e no difratômetro fabricado pela Rigaku. Nos dois equipamento utilizou-se radiação Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,15406$ nm), passo angular de $0,03^\circ$ e monocromador para amostras com Fe.

Pela DRX foram determinadas as estruturas das fases presentes, suas proporções em massa (pelas intensidades relativas), textura, solubilidade em solução sólida, microdeformações e tamanhos de cristalitos. Essas observações foram possíveis com o auxílio dos softwares: EVA (de identificação de fases) e MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (de refinamento pelo método de Rietveld) [60, 61]. O indicativo de qualidade do refinamento por Rietveld mais significativo é o R_{wp} (diferença entre as intensidades calculada e observada). O R-expected (R_e) é uma estimativa de um valor mínimo para R_{wp} . Para julgar a qualidade dos refinamentos neste trabalho utilizou-se o critério numérico do ajuste satisfatório (S), que é a razão R_{wp}/R_e . O refinamento é geralmente considerado satisfatório quando $S \leq 1,3$. Assim, todos os resultados apresentados de refinamento por Rietveld neste trabalho apresentaram $S \leq 1,3$. Os tamanhos de cristalitos também foram estimados através da largura a meia altura dos picos, utilizando-se os métodos de Scherrer e Hall-Williamson, conforme a descrição apresentada por Lu e Lai [19].

3.3.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os calorímetros utilizados foram: calorímetro modelo DSC 7 fabricado pela Perkin Elmer (análises realizadas na Universidade Autônoma de Barcelona - Espanha), calorímetros modelo DSC 404 e modelo STA 449 Jupiter acoplado com Espectrômetro de Massa modelo Aeolos, fabricados pela

Netzsch GMBH. Para efeitos de análise de resultados, somente foram comparados resultados relativos ao mesmo tipo de equipamento.

Análises térmicas de DSC foram aplicadas para caracterizar as transformações de fases. As temperaturas de início e de pico de dessorção de hidrogênio foram medidas durante o aquecimento das amostras hidrogenadas nas análises térmicas. A energia de ativação aparente (E_a) foi calculada a partir dessas análises em várias taxas de aquecimento, através da equação de Kissinger (descrita na seção 2.1.2.). Pela análise de TG, obtida nos ensaios no STA, foi possível observar a capacidade (em massa) dessorvida de hidrogênio e a cinética na dessorção; e pela análise de espectrometria, foi possível observar os gases liberados durante o ensaio. Das curvas de DSC, através da integral numérica pelo tempo, considerando-se que o final da transformação correspondia a 100% de transformação, também foram calculadas as cinéticas de dessorção.

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados foram o modelo JSM-6300, fabricado pela Jeol (análises realizadas na Universidade Autônoma de Barcelona - Espanha) e, os modelos XL30-TMP e XL30-FEG (FEG = canhão de emissão de campo) equipados com microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), fabricados pela Philips (LCE-DEMa-UFSCar-Brasil). As imagens foram feitas utilizando-se os detectores de elétrons retroespalhados (modo BSE) e elétrons secundários (modo SE).

Para as observações microestruturais e morfológicas no MEV, as amostras maciças passaram por preparação metalográfica, sendo lixadas (sequencialmente nas lixas: 320, 600, 800, 1200, e 2500) e polidas com pasta de diamante (6 μm). As amostras de Mg puro foram atacadas com a solução: 1 ml de ácido nítrico, 3 ml de ácido acético, 4 ml de água e 12 ml de etanol.

As análises em microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas nos microscópios Philips, modelo CM120 (120kV) e FEI TECNAI,

modelo G2-F20 (200kV) (LCE-DEMa-UFSCar-Brasil). Para tal, lâminas finas dos materiais foram cortadas. As lâminas foram afinadas até aproximadamente 50 μm por lixamento convencional. Após esse procedimento, discos de 3 mm foram cortados por meio de um punção e, a seguir, afinadas em um polidor iônico PIPS (*Precision Ion Polishing System*) fabricado pela Gatan modelo 691.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na *primeira parte*, são apresentados os principais resultados do processamento dos pós da mistura 2Mg-Fe e do hidreto Mg_2FeH_6 por SPD, e as respectivas influências nas estrutura, microestrutura e em algumas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, conforme descrito na metodologia.

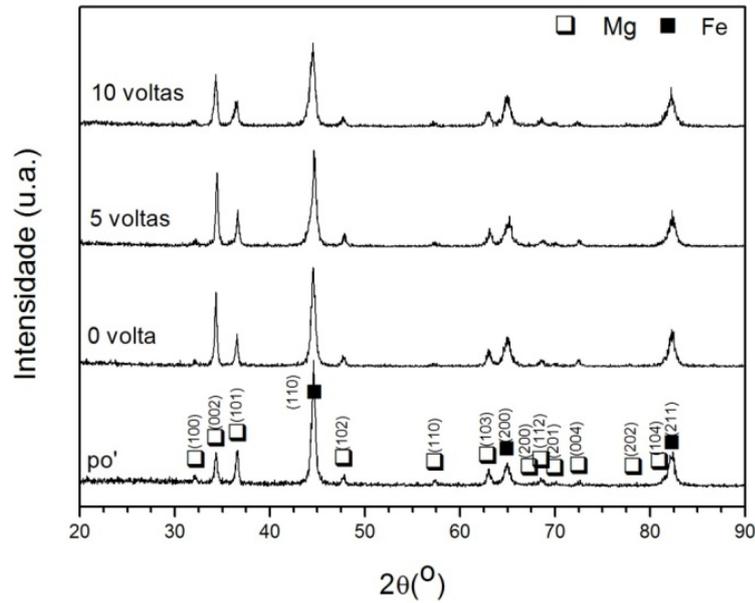
Na *segunda parte*, são apresentados os principais resultados do processamento dos pós de Mg puro comercial e da mistura 2Mg-Fe, por extrusão a quente. São discutidas três variáveis de processamento (temperatura de extrusão, razão de extrusão e tamanho de partículas) com relação à obtenção de volumes mecanicamente resistentes, à estrutura, à microestrutura, e a algumas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio. É dada ênfase a esta última parte, a do estudo das amostras processadas por extrusão, tendo em vista que esse método, por produzir maior volume, apresenta maior potencial de aplicação (fora da escala laboratorial).

4.1. Processamento por deformação plástica severa pela técnica torção sob alta pressão (SPD)

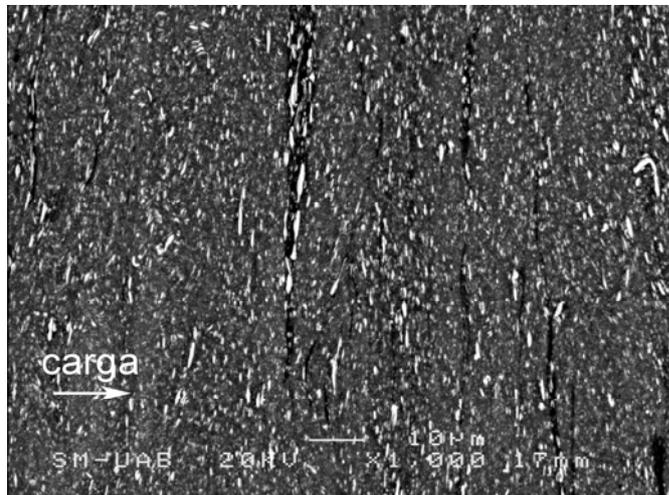
4.1.1. SPD da mistura 2Mg-Fe

Amostras da mistura 2Mg-Fe (%at) em pó preparada por moagem de alta energia (MAE) convencional (sob argônio), conforme descrito na seção 3.2.1, foram consolidadas na forma de discos pelo processamento de deformação plástica severa pela técnica de torção sob alta pressão (SPD). Em cada amostra, aplicou-se uma carga de 5 GPa, manteve-se por 20 s, e aplicaram-se 0, 5 e 10 voltas. A Figura 4.1 mostra os padrões de DRX, da mistura 2Mg-Fe em pó e dos discos obtidos do processamento por SPD. As medidas de DRX nos discos foram feitas nas superfícies de uma das faces de

cada disco. Em todos os difratogramas (pó e discos), estão presentes α -Mg (HC) e Fe (CCC), como esperado.



(a)



(b)

Figura 4.1–(a) Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE e em discos obtidos pelo processamento do pó por SPD, onde os planos (100), (002) e (101) são, respectivamente, os planos (1010) prismático, (0002) e (1011) piramidal na estrutura HC do α -Mg; (b) Micrografia do disco submetido a 0 volta.

A mistura, depois de submetida ao processamento por SPD, independentemente do número de voltas, apresenta uma evidente orientação preferencial para a fase α -Mg ao longo de (002) (plano (0002)), principal plano de escorregamento dessa fase. Essa textura também foi observada por Leiva [56] no processamento de Mg puro comercial por SPD, e por Dufour em suas ligas de Mg-Pd processadas por laminação repetitiva, que, segundo os autores, atingiram completa hidrogenação devido a esse tipo de textura [48, 49]. Com respeito ao refinamento microestrutural, baseado na largura a meia altura dos picos de difração, os resultados do presente trabalho se assemelham ao observado por Leiva [56], que processou Mg puro comercial. Não se observa alargamento importante nos picos de difração do α -Mg, ou seja, enquanto a mistura 2Mg-Fe foi processada por SPD, a deformação não contribuiu para um refino microestrutural. Os tamanhos de grãos do Mg e Fe são de 36 e 31 nm (pó), respectivamente, e de 55 e 36 nm (disco 10 voltas), ou seja, aparentemente houve um leve crescimento de grão. A Figura 4.1(b) mostra uma micrografia obtida por MEV(BSE) de uma amostra submetida a 0 volta. As partículas de Fe estão alongadas na direção perpendicular à direção de aplicação da carga, e possuem dimensões que variam de 1 a 10 μm nessa direção.

Um disco submetido a 10 voltas no processamento por SPD foi hidrogenado em um aparato tipo Sieverts, que foi utilizado somente como reator, sob as seguintes condições: temperatura de 350°C, pressão de hidrogênio de 30 bar, por 24 h. A Figura 4.2 mostra os padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe em pó, disco e disco hidrogenado.

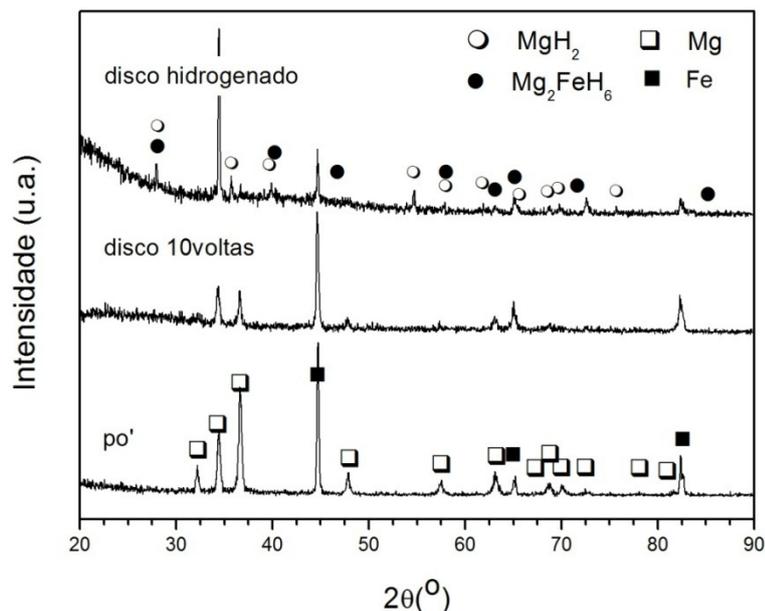


Figura 4.2-Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe: pó (após moagem), disco obtido por SPD (10 voltas), e disco hidrogenado (a 350°C, sob 30 bar de H₂ por 24 h), onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (10 $\bar{1}0$) prismático, (0002) e (10 $\bar{1}1$) piramidal na estrutura HC do α -Mg.

No padrão de DRX do disco hidrogenado, foram identificados: MgH₂, possivelmente Mg₂FeH₆, Mg e Fe residuais. Isso mostra que foi possível produzir os hidretos maciços (*bulk*). Porém, de acordo com as intensidades dos picos, os hidretos estão presentes em pequena quantidade, ou seja, a conversão foi baixa e incompleta. A maior proporção é de MgH₂, e pode haver também uma quantidade muito pequena de hidreto complexo Mg₂FeH₆, visto que os picos desta fase possuem baixa intensidade e aparecem sobrepostos aos das outras fases presentes. O Mg residual mantém sua orientação preferencial ao longo de (0002).

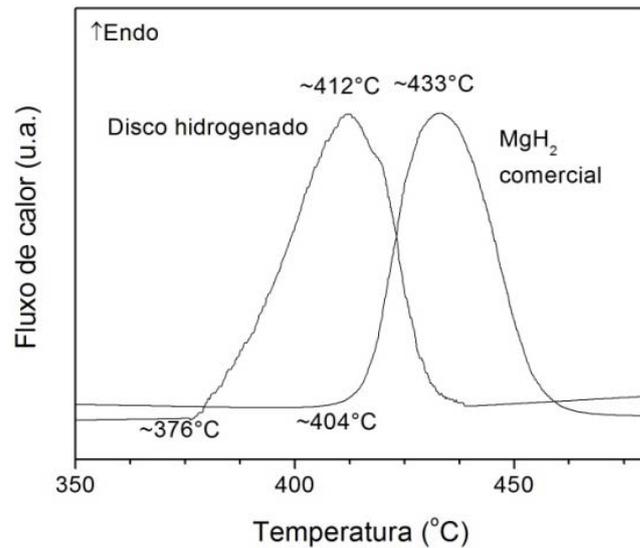
A Figura 4.3(a) mostra o resultado da análise por DSC do disco hidrogenado em comparação ao da análise do MgH₂ comercial, ambas medidas realizadas no calorímetro DSC 404 da Netzsch GMBH. Observa-se que a dessorção de hidrogênio do disco ocorre numa temperatura inferior à do MgH₂ comercial. A dessorção de hidrogênio no disco inicia-se numa temperatura ~28°C abaixo da do MgH₂ comercial, e a sua temperatura de pico

~21°C abaixo. Embora seja uma diferença muito pequena, o resultado é positivo e confirma que o processamento por SPD pode contribuir para a diminuição da temperatura de dessorção.

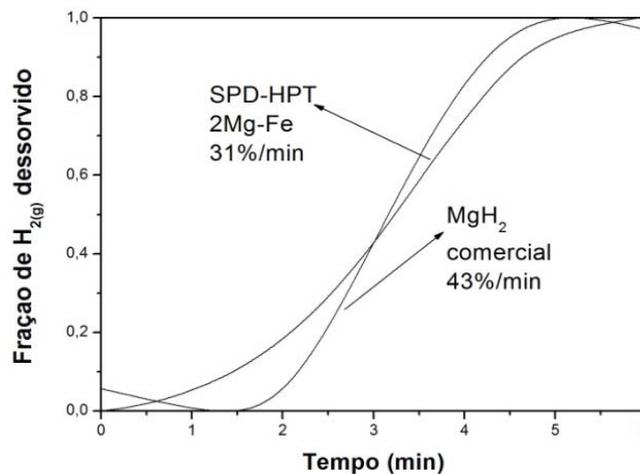
As energias de ativação aparente (E_a) das reações de dessorção de hidrogênio foram estimadas pelo método de Kissinger como sendo $E_a \approx 354$ kJ/mol para MgH₂ comercial e $E_a \approx 334$ kJ/mol para a amostra utilizando Fe como catalisador. A energia mais alta para a amostra sem catalisador é devida a camadas de óxidos superficiais, que dificultam a dissociação, a permeação e a difusão do hidrogênio do hidreto, e a energia de ativação 20 kJ/mol mais baixa devida ao efeito catalítico do Fe na recombinação dos átomos de H em moléculas H₂. O Fe diminuiu as barreiras para a dissociação, diminuindo também a temperatura de dessorção de hidrogênio [38, 39]. Isso sugere que o Fe catalisa dissociação de H₂ e recombinação de H. Encontram-se na literatura valores diversos de energia de ativação aparente, entretanto a comparação deles não é tão simples. Andreasen [62] observou que a energia de ativação aparente varia conforme as condições experimentais das medidas (tipo de equipamento, pressão, formato da amostra (pó ou maciça)), de 66-308 kJ/mol para hidrogenação e de 118-296 kJ/mol para desidrogenação, respectivamente. Especificamente para MgH₂, Jensen e coautores [63] observaram o mesmo, e que a E_a também varia conforme a preparação da amostra, ou seja, conforme o número de ciclos ao qual a amostra foi submetida, e se ela foi ou não ativada, ou exposta ao ar. No presente trabalho, tanto para o disco como para o MgH₂ comercial, nenhum tratamento especial (p.ex. de processo de ativação) foi empregado. Jensen e coautores também estudaram o efeito da oxidação em várias condições e observaram que as E_a de dessorção para filmes finos de Mg e Mg com MgO superficial são de 146 e 314 kJ/mol, respectivamente.

A Figura 4.3(b) mostra as curvas sigmóides para cada amostra. Este resultado parece indicar que existe um tempo de incubação antes do início da dessorção. O tempo de incubação para a amostra de MgH₂ comercial é maior que o da amostra dopada com Fe. Dufour e Huot [48, 49], que também observaram orientação preferencial (0002) em ligas de Mg, citam que tal

orientação pode favorecer menores tempos de incubação. Entretanto, a cinética de dessorção de hidrogênio é mais rápida na amostra de MgH_2 comercial (43%/min para MgH_2 comercial e 31%/min para 2Mg-Fe processado por HPT), possivelmente devido a maior temperatura de dessorção.



(a)



(b)

Figura 4.3-(a) Curvas de DSC do disco hydrogenado da mistura 2Mg-Fe e do MgH_2 comercial; (b) Curvas sigmóides obtidas da Figura 4.3(a), mostrando tempo de incubação e cinéticas de dessorção de hidrogênio.

4.1.2. SPD do hidreto Mg_2FeH_6

Nesta seção, são apresentados os resultados da consolidação dos pós do hidreto Mg_2FeH_6 preparado por moagem reativa (moinho SPEX, 30 bar H_2 , 12h), pelo processamento SPD. Enquanto Leiva [56], pela primeira vez processou um hidreto (MgH_2) por SPD, no presente trabalho o Mg_2FeH_6 foi processado por SPD pela primeira vez, e objetivou-se verificar a possibilidade de refino microestrutural em função do número de voltas, e algumas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

A Figura 4.4 mostra os padrões de DRX do Mg_2FeH_6 em pó, produzido por moagem reativa sob 30 bar de $H_2(g)$, e das amostras desse hidreto processadas por SPD aplicando-se 0, 5 e 10 voltas. Em todos os difratogramas, foram identificadas as presenças do hidreto complexo Mg_2FeH_6 e Fe residual. Depois do processamento por SPD, observam-se picos mais largos e menos intensos para Mg_2FeH_6 .

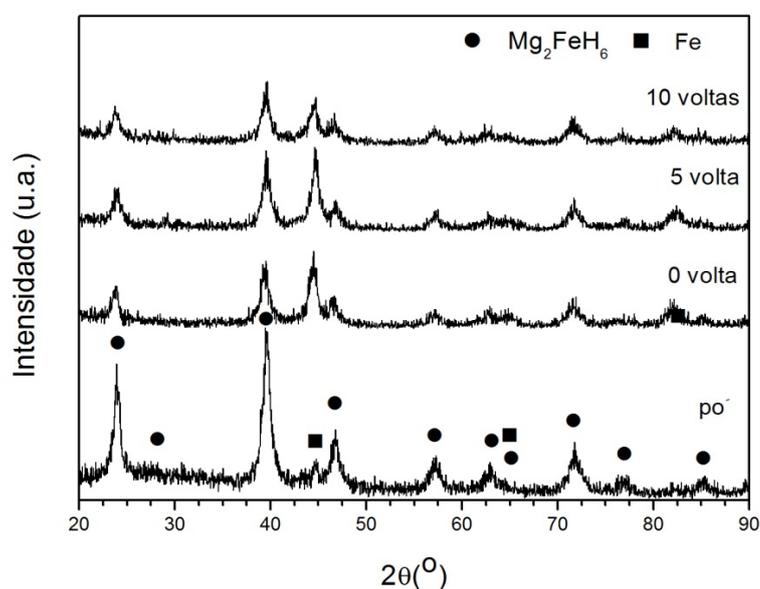


Figura 4.4-Padrões de DRX do hidreto complexo Mg_2FeH_6 em pó produzido por moagem reativa e dos discos obtidos no processamento por SPD do pó aplicando-se 0, 5 e 10 voltas.

A Tabela 4.1 apresenta os tamanhos médios de cristalitos estimados através do refinamento pelos métodos de Rietveld e de Scherrer, onde se observa um refinamento microestrutural pouco significativo para Mg_2FeH_6 com relação ao pó e mesmo com relação ao número de voltas nos discos. Isso também foi observado nas imagens da Figura 4.5, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e campo escuro. Observa-se que o Fe (pontos claros nas figuras de campo escuro) mantém sua dimensão após o processamento por SPD.

Tabela 4.1 – Tamanhos médios de cristalitos (tc) do Mg_2FeH_6 , estimados no refinamento pelos métodos Rietveld e Scherrer.

	pó	disco (0 volta)	disco (5 voltas)	disco (10 voltas)
tc (nm) Rietveld	14	12	12	12
tc (nm) Scherrer	11	11	9	10

Nas micrografias obtidas por MEV(BSE) (Figura 4.6), das amostras de Mg_2FeH_6 processadas por SPD-HPT, pela diferença de contraste, provavelmente a matriz de tonalidade cinza corresponde a Mg_2FeH_6 e a tonalidade branca, as partículas de Fe. As amostras submetidas a 0 e 5 voltas apresentam morfologias semelhantes, e a submetida a 10 voltas é a que apresenta partículas de Fe mais finas. A Figura 4.6(d) é uma micrografia da amostra submetida a 5 voltas em maior aumento, onde se observa que a matriz apresenta microtrincas produzidas pelo SPD, evidenciando a grande quantidade de deformação imposta pelo processo.

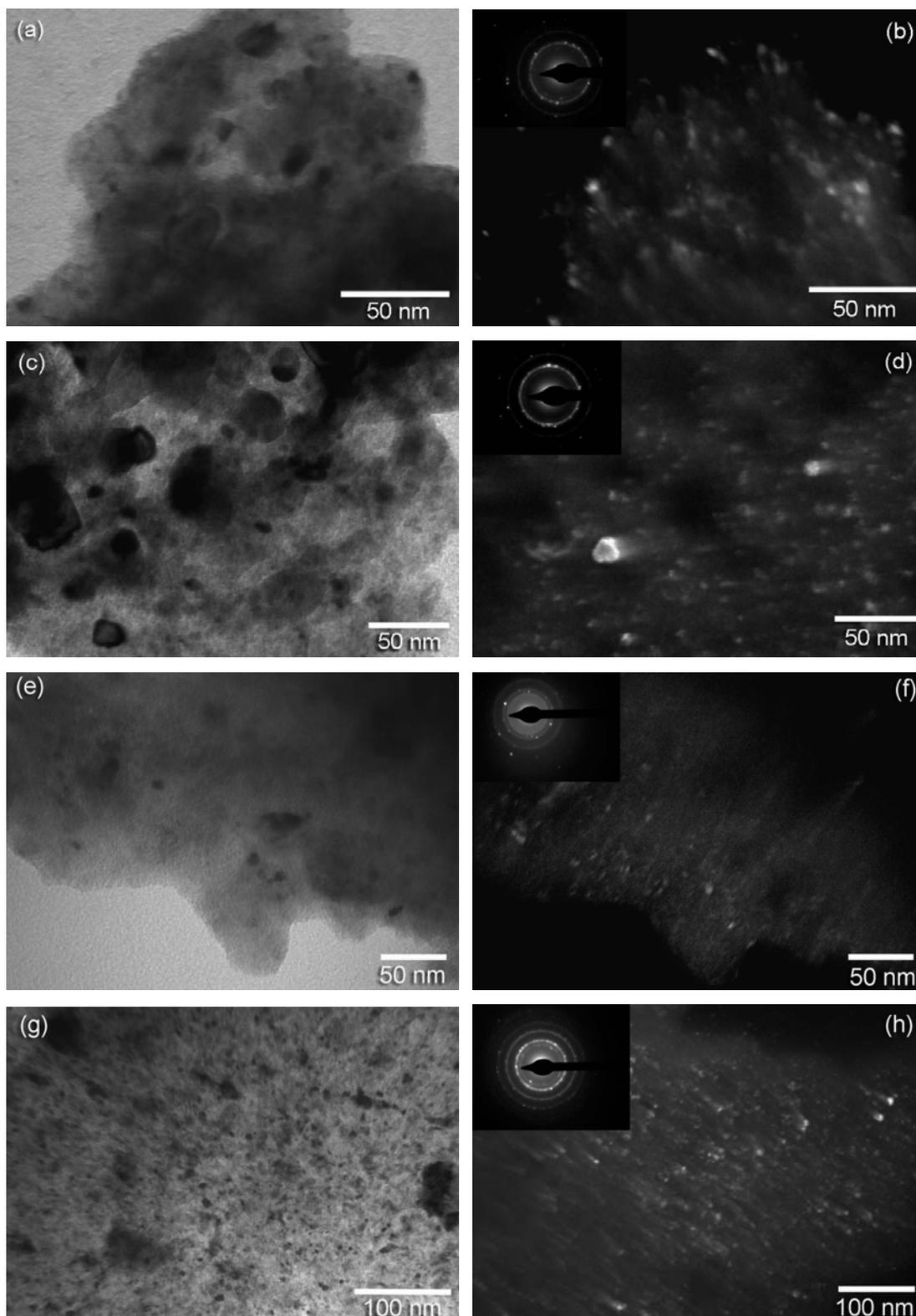


Figura 4.5-Imagens de grande aumento obtidas por MET, à esquerda campo claro e à direita campo escuro; (a) e (b) pó; (c) e (d) disco 0 volta; (e) e (f) disco 5 voltas; (g) e (h) disco 10 voltas.

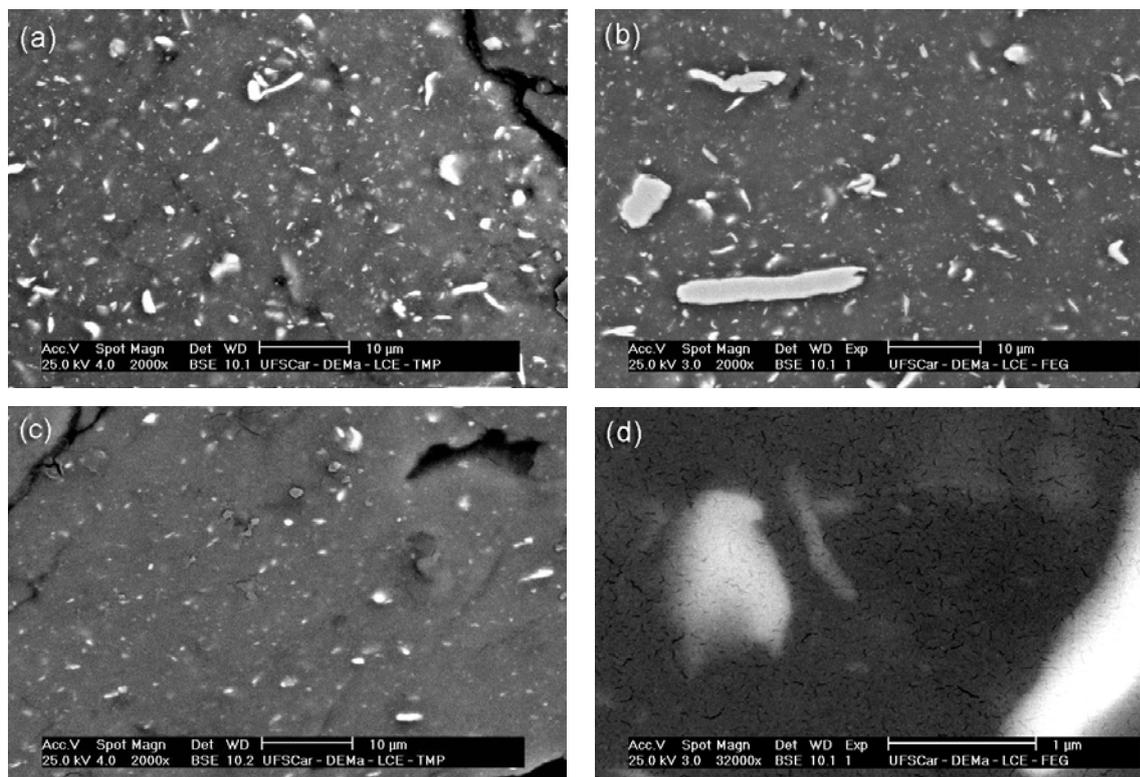
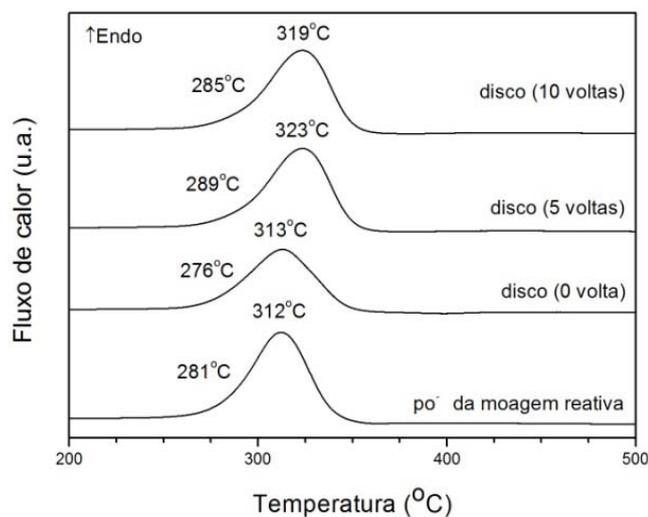


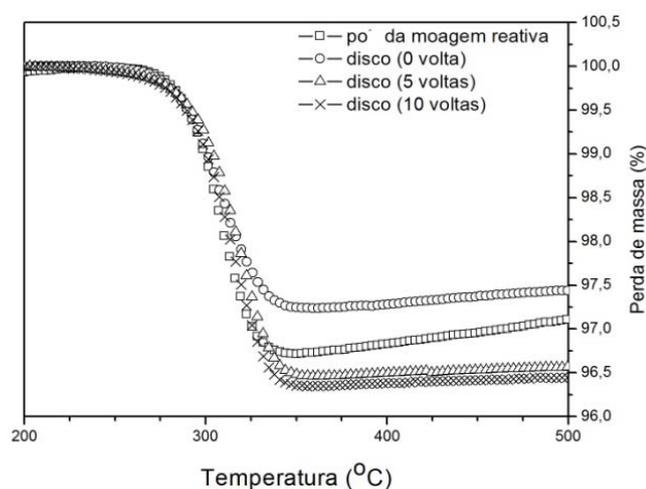
Figura 4.6-Micrografias obtidas no MEV(BSE) do Mg_2FeH_6 processado por SPD-HPT: (a) 0 voltagem; (b) 5 voltagens; (c) 10 voltagens; e (d) 5 voltagem em grande aumento (MEV-FEG(BSE)).

A Figura 4.7 mostra os resultados das análises STA do hidreto complexo em pó e dos discos obtidos depois do processamento por SPD aplicando-se 0, 5 e 10 voltagens. De acordo com as análises de DSC, a amostra que apresentou menores temperaturas de início e pico de dessorção de hidrogênio foi a submetida a 0 voltagem, 276 e 313°C, respectivamente. Porém, todas as amostras, em pó e discos, apresentam temperaturas de dessorção muito próximas, indicando que o pequeno refinamento microestrutural gerado pelo SPD foi pouco significativo para a temperatura de dessorção em relação à amostra preparada por moagem reativa. Apesar da grande redução de área superficial específica ao passar de um pó para a forma de disco, a faixa de temperaturas de dessorção é similar. A Figura 4.7(b) mostra que a quantidade em massa dessorvida foi maior quanto maior o número de voltagens. Provavelmente, esse fato está correlacionado à quantidade de defeitos gerados pelo aumento da

quantidade de deformação, produzindo uma maior quantidade de sítios de nucleação para a dessorção. Observa-se, também, que as taxas de dessorção foram as mesmas, o que pode estar correlacionado aos tamanhos de grãos muito próximos nas três condições.



(a)



(b)

Figura 4.7-Resultados das análises do hidreto complexo Mg_2FeH_6 em pó produzido por moagem reativa e dos discos obtidos no processamento por SPD-HPT do pó aplicando-se 0, 5 e 10 voltas realizadas no STA: (a) calorimetria diferencial de varredura e (b) termogravimetria.

4.2. Extrusão a quente

4.2.1. Compactação a frio para a produção das pré-formas

A compactação a frio foi realizada para a produção de pré-formas para o processamento de extrusão a quente. A Figura 4.8 mostra fotos de algumas amostras compactadas (pré-formas). A Tabela 4.2 mostra as densidades relativas dessas pré-formas, para estimar seus graus de porosidade. As pré-formas produzidas nessa etapa foram submetidas à extrusão a quente, e os resultados são apresentados nas seções seguintes.

Tabela 4.2– Densidades relativas das pré-formas.

Amostra	Densidade da pré-forma (g/ml)	Densidade relativa*
Mg puro comercial grânulos	1,30	0,75
2Mg-Fe pó (MAE, recipiente de 190 ml)	1,94	0,51
2Mg-Fe placas (MAE, recipiente de 300 ml)	2,56	0,68

* Razão entre densidade (massa/volume) da pré-forma e densidade teórica.

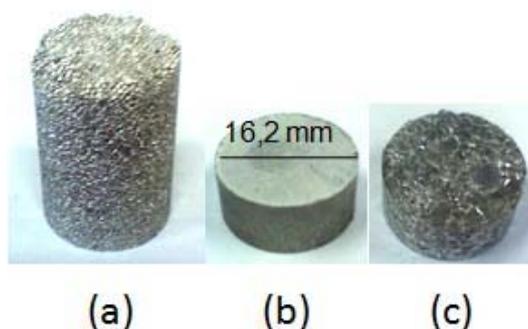


Figura 4.8-Fotos de pré-formas: (a) Mg puro comercial; (b) mistura 2Mg-Fe em pó preparada por MAE, e (c) mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados) preparada por MAE em container de 300 ml.

4.2.2. Extrusão a quente – experimentos preliminares

Os experimentos exploratórios preliminares tiveram por objetivo uma avaliação das influências de algumas variáveis de processamento de extrusão a quente e de hidrogenação, nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio. As variáveis do processamento de extrusão a quente investigadas foram: as temperaturas de extrusão (T), e as porosidades das amostras (partindo de diferentes tamanhos de partículas e diferentes razões de extrusão (R)); e as variáveis do processo de hidrogenação investigadas foram as pressões de hidrogenação e o processo de ativação.

4.2.2.1. Extrusão a quente do magnésio puro comercial

Magnésio puro comercial em pó foi compactado a frio produzindo a pré-forma mostrada na Figura 4.8(a), com densidade relativa estimada de 0,75 (Tabela 4.2). A densidade relativa indica que a razão superfície/volume desta pré-forma é alta, ou seja, o grau de porosidade é baixo, provavelmente devido ao tamanho de partícula relativamente grande do Mg comercial. A baixa porosidade implica poucos caminhos de regiões de interface-partícula livre para a difusão de hidrogênio, porém pode ser favorável à resistência ao ar, devido à menor razão superfície/volume. Esta pré-forma foi submetida à extrusão a quente, nas seguintes condições: velocidade de 1 mm/min (V1), temperatura de 300°C (T300) e razão de extrusão de 3/1 (R3) (visando-se manter a porosidade). O processamento por extrusão produziu uma boa consolidação da amostra, que foi chamada de Mg-V1T300R3 (Figura 4.9). A amostra Mg-V1T300R3 foi dividida em três regiões a serem analisadas: ponta (p), meio (m) e cabeça (c). A região **p** é a primeira que passa pelo bocal estrangulador da extrusora e corresponde a, aproximadamente, 1/3 da região deformada da amostra. Nessa região, a deformação é irregular (não-uniforme). A região **m** é a que deve apresentar a maior deformação microestrutural uniforme causada

por deformação mecânica durante a extrusão. A região **c** é o restante não extrudado (somente compactado).

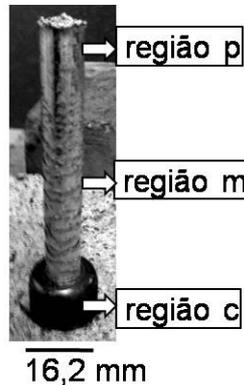


Figura 4.9-Foto da amostra Mg-puro-V1T300R3 maciça.

Para realizar as análises de DRX e MEV, a amostra extrudada Mg-V1T300R3 foi cortada na seção transversal em cada região, produzindo discos, que foram preparados metalograficamente para serem analisados em uma de suas faces (lados). Os padrões de DRX (Figura 4.10) mostram os picos indexados de α -Mg, como esperado. Além disso, a amostra Mg-V1T300R3 (p, m e c) apresenta picos mais intensos que a amostra de Mg em pó (vide os valores de intensidade). Isso demonstra que o processamento por extrusão causa textura, como esperado, devido à maior deformação imposta. A textura é mais significativa na amostra da região m, onde é mais evidente a orientação preferencial ao longo dos planos (101) e (100), que são respectivamente os planos $(10\bar{1}1)$ piramidal e $(10\bar{1}0)$ prismático na estrutura HC do Mg, planos de escorregamento favorecidos em altas temperaturas [64]. Todos os difratogramas da Figura 4.10 apresentam picos bem definidos, indicando que os tamanhos de grãos são mantidos (grandes), mesmo após o processamento por extrusão. Os refinamentos dos padrões de DRX, realizados conforme descreve a seção 3.3.2., não mostraram mudanças significativas nos parâmetros de rede da amostra depois da extrusão, e que os tamanhos médios dos grãos estão em escala micrométrica.

A Figura 4.11 mostra as micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra Mg-V1T300R3 nas regiões p, m e c, e da seção longitudinal da região m. Na

seção longitudinal (Figura 4.11(d)), observa-se que as partículas estão alongadas na direção de extrusão. A região m é a que visivelmente apresenta maior quantidade de maclas de deformação mecânica (Figura 4,11(b)).

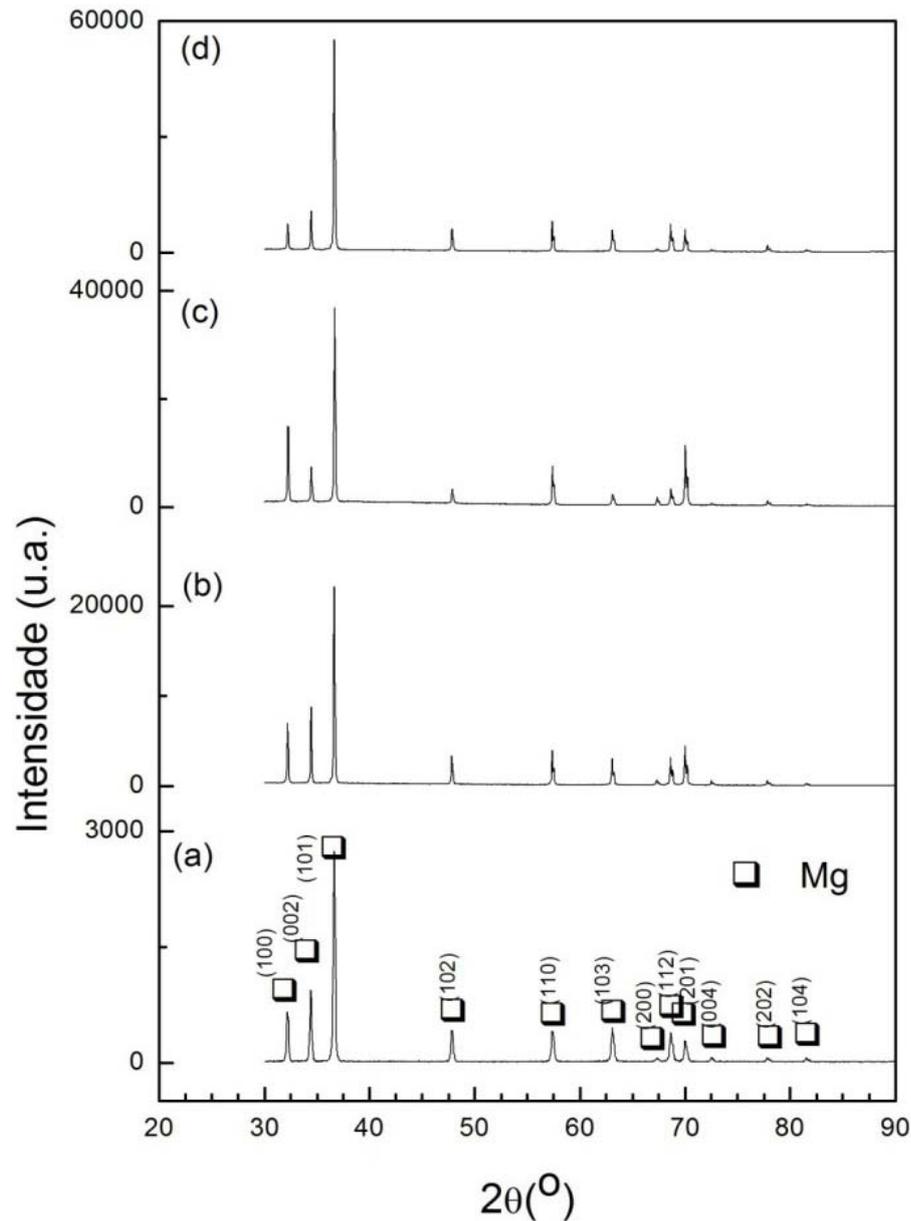


Figura 4.10-Padrões de DRX do Mg puro comercial: (a) pó; (b), (c) e (d) amostras maciças de Mg-V1T300R3 nas regiões c, m e p, respectivamente. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (10 $\bar{1}0$) prismático, (0002) e (10 $\bar{1}1$) piramidal na estrutura HC do α -Mg.

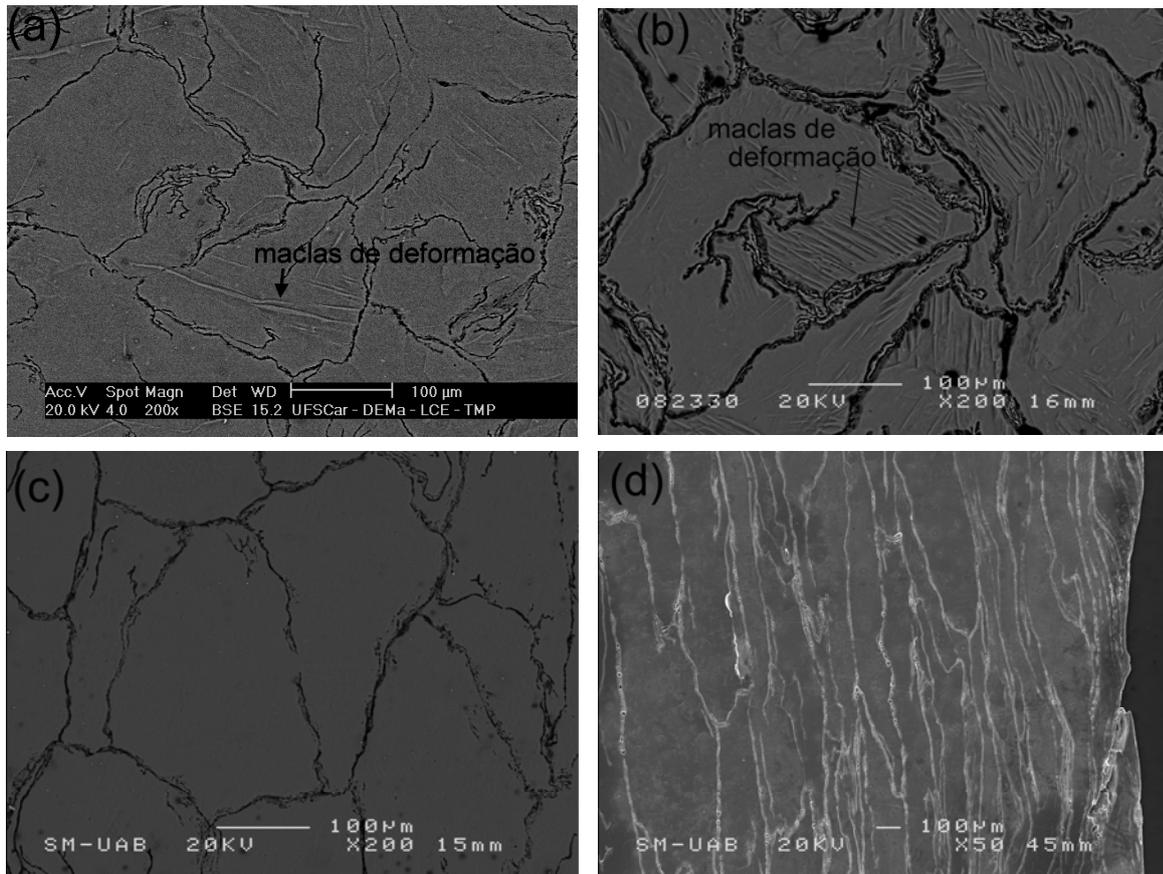


Figura 4.11-Micrografias obtidas por MEV (modo BSE, 200X) do Mg-puro-V1T300R3 maciço: (a) e (c) seções transversais das regiões c e p; e (b) e (d) seção transversal e longitudinal da região m.

De acordo com os resultados de DRX e MEV, a região m é a que apresentou maior deformação microestrutural, como esperado, e por esta razão foi a região escolhida para estudo de propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

Uma amostra maciça retirada da região m de Mg-V1T300R3 foi submetida a ciclos de hidrogenação em MicroBalança (MB). Não ocorreu hidrogenação a 350°C, 30 bar de H₂, por 15 h. Leiva também não conseguiu hidrogenar em condição semelhante a liga AZ31 processada por ECAP/laminação [56]. A hidrogenação da amostra Mg-V1T300R3 só ocorreu da seguinte forma:

- ciclo-1: absorção a 400°C, 30 bar de H₂, por 20 h;

- dessorção a 400°C, sob vácuo;
- ciclo-2: absorção a 400°C, 30 bar de H₂, por 2 h.

Não ocorreu desintegração da amostra após o ciclo-2, isto é, a amostra manteve-se íntegra, sem sinais de fragilização. O sucesso na realização dos dois ciclos mostra que a reação do hidrogênio com o Mg puro extrudado em forma maciça é reversível. As curvas cinéticas estão mostradas na Figura 4.12.

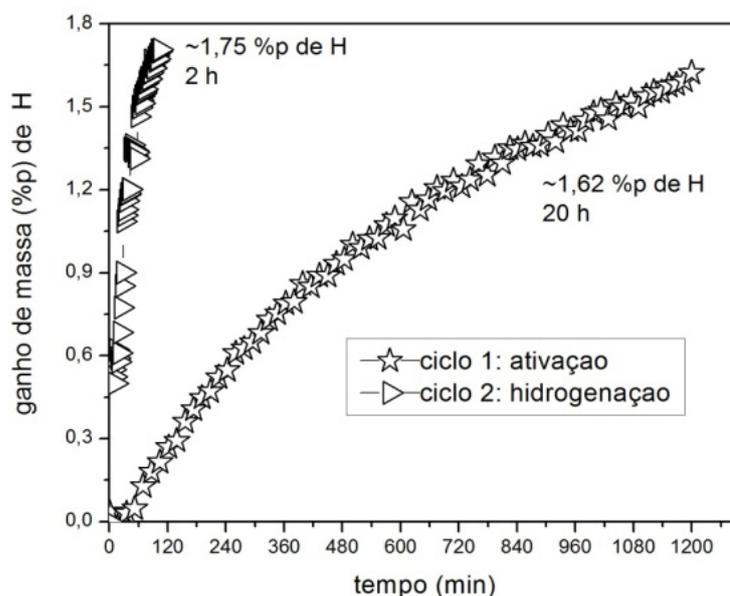


Figura 4.12-Curvas de absorção de hidrogênio em função do tempo para Mg-V1T300R3 maciço (microbalança: 400°C e 30 bar de H₂).

No ciclo-1, a amostra absorveu ~1,62 %p de H em 20 h, e no ciclo-2, ~1,75 %p de H em 2 h. Esses valores alcançados são bem menores do que a capacidade de armazenagem de hidrogênio teórica do MgH₂ (7,6 %p de H), indicando que a amostra extrudada de Mg não atingiu completa hidrogenação.

A cinética de absorção é muito lenta no primeiro ciclo, provavelmente devido à presença de uma camada superficial apassivadora de óxido muito fina (não detectada nos padrões de DRX). No ciclo-2, a cinética é bem mais rápida, pois a amostra já está ativada (sem óxido). As curvas cinéticas dos ciclos 1 e 2 não tendem à saturação, ou seja, a amostra não atinge, em nenhum dos ciclos, sua capacidade máxima. Estes resultados demonstram a influência da

porosidade, ou seja, pouca área de reação e difusão de hidrogênio, que é baixa neste caso.

Um fato interessante é que não foram observados, em nenhum dos ciclos, tempos de incubação. Dufour e Huot [48, 49] também observaram um comportamento cinético semelhante: ausência de tempos de incubação nas curvas de ativação das amostras processadas por laminação repetitiva, ao contrário das processadas por MAE, que apresentavam tempo de incubação (Figura 2.12).

O tempo de incubação geralmente está associado à camada apassivadora que, neste caso, deve ter sido pequena e compensada pelos defeitos gerados na amostra após o processamento por extrusão. Como pode ser observado nos padrões de DRX da Figura 4.10, a detecção de óxidos não foi possível o que indica que a quantidade presente deve ser pequena, abaixo do limite de detecção, ou seja, abaixo de 5% em peso.

O resultado do presente trabalho também confirma que as amostras processadas por SPD, e neste caso por extrusão a quente, apresentam maior resistência ao ar. Vale lembrar que essa amostra foi armazenada ao ar, e não em atmosfera inerte. Dufour e Huot mostraram [48] (Figura 2.12) uma curva de ativação para Mg puro processado por laminação repetitiva (30 passes), onde a ativação foi também muito lenta. Enquanto no presente trabalho a capacidade de hidrogênio é de $\sim 1,62$ %p de H em 1200 min. (Figura 4.12), no trabalho de Dufour a absorção é de menos de 1 %p de H para o mesmo período de tempo, e a capacidade não atingiu 2 %p de H, mesmo após longos períodos (2500 min). A capacidade de absorção é ligeiramente maior para o Mg extrudado (presente trabalho) do que para o Mg laminado devido às reações na superfície, ou seja, à porosidade da amostra extrudada, mesmo esta sendo aquém do desejado. Além disso, as maclas de deformação formadas no processo de extrusão (observadas na Figura 4.11), como defeitos, contribuem como sítios de nucleação de hidreto. Entretanto, Dufour e Huot [48] utilizaram deformação plástica severa, provavelmente mais deformada que no caso de extrusão a quente, e preferencialmente orientada ao longo do plano (0002). Outro fator que reduz a absorção com o tempo é a difusão do hidrogênio

através do hidreto formado na superfície do volume, visto que a difusão no hidreto é mais lenta, dificultando a hidrogenação do interior do volume.

A amostra retirada do ciclo-2 carregada de hidrogênio foi chamada de Mg-V1T300R3-**MB**. A análise por DRX foi realizada na superfície da seção transversal dessa amostra (Figura 4.13). As fases identificadas foram MgH_2 e $\alpha\text{-Mg}$ residual, esta última já esperada visto que a amostra não atingiu a máxima absorção.

O refinamento deste padrão de DRX foi feito pelo método de Rietveld (no software MAUD), que também estimou as percentagens em massa das fases: $\sim 74,53$ %p de MgH_2 ; ou seja, multiplicando-se esse valor pela capacidade teórica do MgH_2 (7,6 %p de H), tem-se que na superfície dessa amostra, após o ciclo-2, estava absorvido $\sim 5,66$ %p de H. Para avaliar a região “abaixo da superfície”, a amostra teve sua superfície lixada e polida, e, logo a seguir, realizada outra medida de DRX (Figura 4.13). Novamente, as fases identificadas foram MgH_2 e $\alpha\text{-Mg}$ residual. Entretanto, a fase MgH_2 apresentou picos de menores intensidades com relação aos picos da $\alpha\text{-Mg}$. A percentagem dessa fase foi estimada como sendo $\sim 11,48$ %p de MgH_2 , ou seja, $\sim 0,87$ %p de H presente “abaixo da superfície”. Os parâmetros de rede refinados apresentaram-se muito próximos dos valores da literatura, indicando que a absorção em solução sólida no Mg foi insignificante.

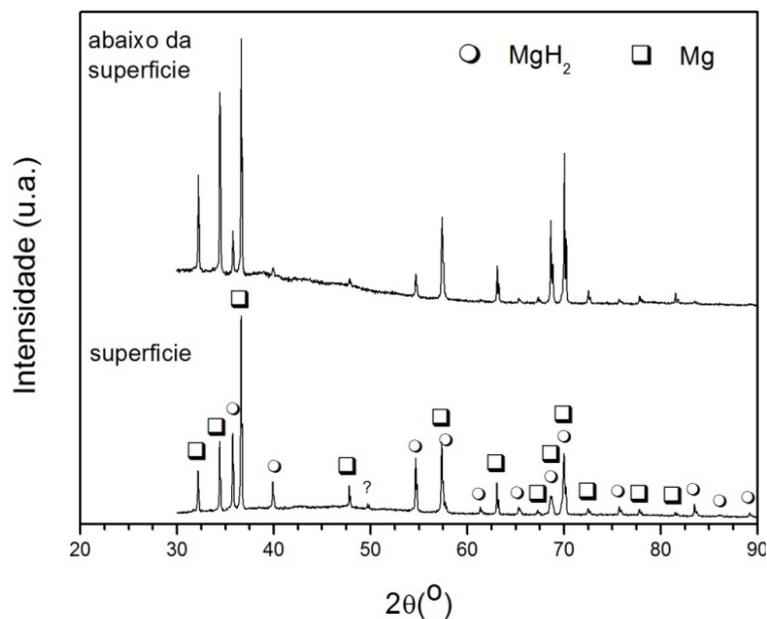


Figura 4.13-Padrões de DRX da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça, na superfície e “abaixo da superfície”(depois que a superfície foi lixada e polida).

A Figura 4.14 apresenta as micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra Mg-V1T300R3-MB na superfície e abaixo da superfície, respectivamente. De acordo com as diferenças de contraste, há duas fases em cada imagem, provavelmente α -Mg (cinza claro) e MgH_2 (cinza escuro). A presença de MgH_2 é mais evidente na superfície do que abaixo da superfície, o que está de acordo com os resultados dos padrões de DRX. Análises de imagens foram realizadas para estimar as proporções das fases. Na imagem da superfície, ~75,57% da área representa MgH_2 , ou seja, 5,74 %p de H está presente na superfície. Na imagem da região abaixo da superfície, ~15,43% da área representa MgH_2 , ou seja, 1,17 %p de H está presente na região abaixo da superfície. Esses resultados estão de acordo com as proporções estimadas pelo software MAUD. A Figura 4.15 mostra a seção longitudinal da amostra Mg-V1T300R3-MB, depois de lixada e polida. Pelas diferenças de contraste, estão presentes α -Mg (cinza claro) e MgH_2 (cinza escuro), como identificado nos padrões de DRX, onde é possível ver o caminho da difusão do $\text{H}_2(\text{g})$ na região interface-partículas. Como esperado, a superfície da partícula é mais facilmente hidrogenada, e o hidrogênio molecular difunde-se no volume através

da região de interface-partícula. Na superfície da partícula na região interface-partícula, o hidrogênio molecular se dissocia em átomos de hidrogênio que se difundem para o interior da partícula, e se ligam ao magnésio formando o hidreto. Os defeitos, como as maclas de deformação observadas na Figura 4.11, funcionam como sítios de nucleação do hidreto.

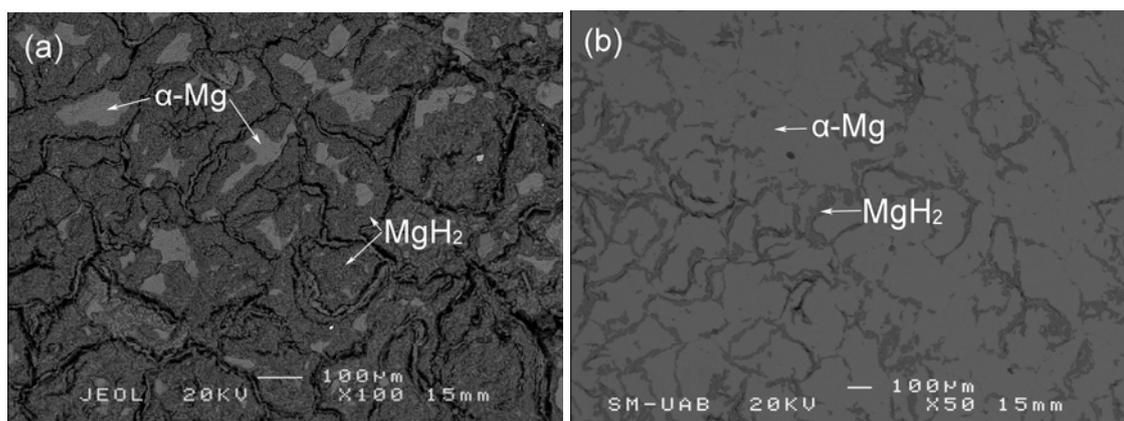


Figura 4.14-Micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça após o ciclo-2: (a) na superfície e; (b) abaixo da superfície (após lixamento e polimento da superfície).

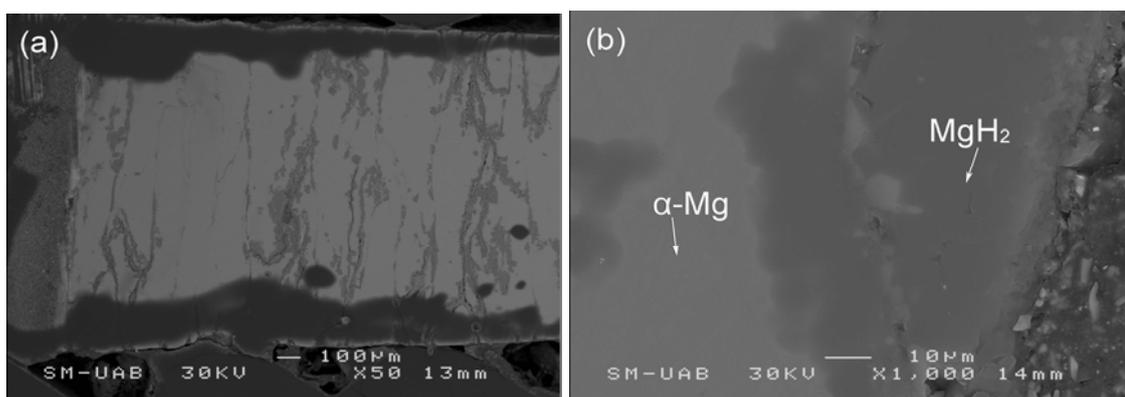


Figura 4.15-Micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra hidrogenada Mg-V1T300R3-MB maciça após o ciclo-2, seção longitudinal: (a) 50X; (b) 1000X.

A amostra Mg-V1T300R3-MB foi submetida à análise térmica de DSC sob fluxo de argônio, para determinação das temperaturas de início e pico de

dessorção de hidrogênio (Figura 4.16). A amostra extrudada é comparada com uma amostra de MgH_2 comercial, e apresenta, em relação a esta temperatura de início de dessorção de hidrogênio $\sim 30^\circ C$ mais baixa, mas a diminuição na temperatura de pico é pouco significativa. Ambas as medidas foram realizadas no calorímetro DSC 7 da Perkin Elmer, diferente do calorímetro utilizado para as medidas da Figura 4.3(a), e a isso se deve a diferença nas temperaturas de dessorção para o MgH_2 comercial. Levando-se em conta as cinéticas de absorção lentas (Figura 4.12), não era esperada uma cinética rápida na dessorção de Mg-V1T300R3-MB, nem rápida o bastante para favorecer uma dessorção a uma temperatura significativamente mais baixa, como foi observado.

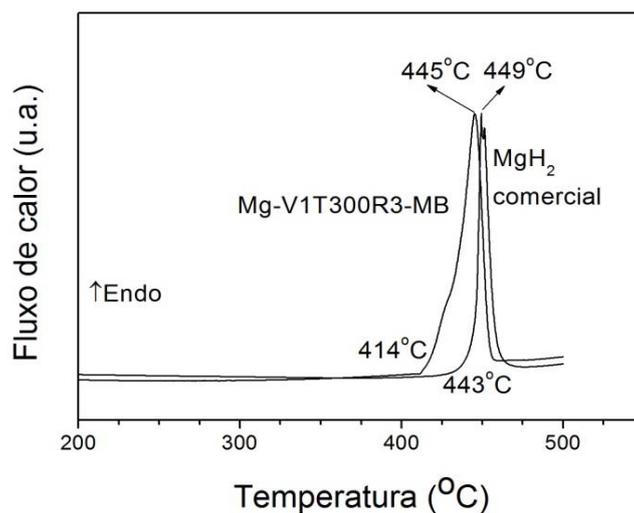


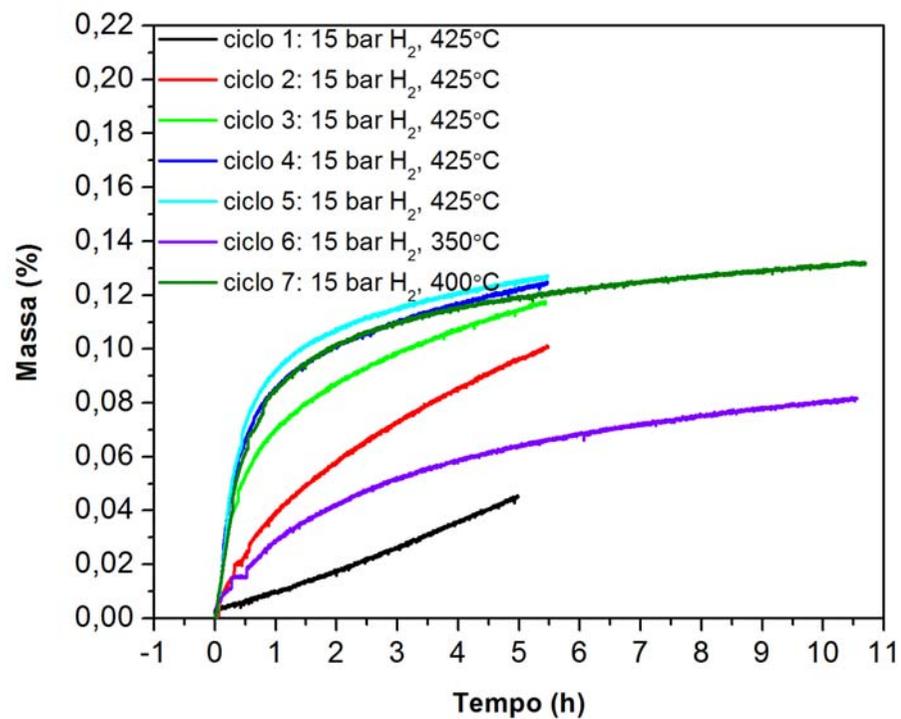
Figura 4.16-Curvas obtidas da análise por DSC do Mg-V1T300R3-MB maciço e do MgH_2 comercial (Degussa–Goldschmidt).

Este primeiro resultado de extrusão a quente apresentado demonstra o potencial do processamento de extrusão a quente para o desenvolvimento de materiais para armazenagem de hidrogênio, apresentando como vantagens a porosidade, a reversibilidade de hidrogenação de material maciço processado por extrusão, a observação da permeação do hidrogênio no volume e a resistência à oxidação.

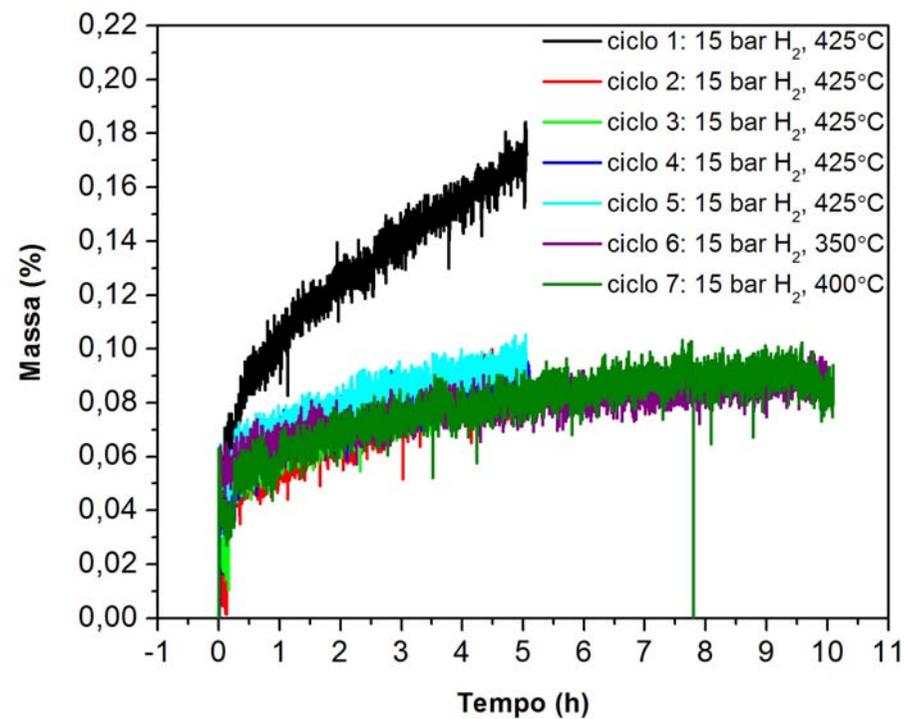
4.2.2.2. Investigação da influência do Fe nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio e no processo de ativação

Para verificar a influência do Fe, as amostras extrudadas de Mg puro comercial (**Mg-V1T300R3**) e da mistura 2Mg-Fe (**2MgFe-V1T300R3**), preparada por MAE conforme descrito na seção 3.2.1, foram cicladas em microbalança (MB) nas mesmas condições (Figura 4.17). Observa-se, primeiramente, que as capacidades de absorção de hidrogênio são baixas para ambas as amostras. Na ciclagem de Mg-V1T300R3 (Figura 4.17(a)), a capacidade aumenta com o número de ciclos até o ciclo-4, e os ciclos 4 e 5 apresentam quase a mesma capacidade, indicando que a amostra atingiu um comportamento reprodutível (ativação). O processo de ativação corresponde à dissolução/quebra da camada fina de MgO superficial. Em uma temperatura menor (350°C), mesmo com a amostra ativada, a capacidade de armazenagem cai abruptamente para a metade. A diminuição da capacidade com a temperatura era esperada, pois a diminuição da temperatura leva a uma menor capacidade de difusão de hidrogênio no volume [18].

Para a mistura 2MgFe-V1T300R3 (Figura 4.17(b)), as curvas de absorção durante as ciclagens apresentam comportamentos diferentes das de Mg-V1T300R3. A maior capacidade é atingida já no ciclo-1, e esta é 0,14% maior que a capacidade atingida no ciclo-1 da amostra de Mg puro. A maior capacidade se dá pela maior cinética e é atribuída à granulometria menor da amostra com Fe, devido à mistura ter sido preparada por MAE, à porosidade maior nesta mistura (densidade relativa menor), e também ao efeito catalisador do Fe na quimissorção (dissociação/recombinação do H₂ na superfície). Do ciclo-2 em diante, a capacidade absorvida não varia mais, nem com o número de ciclos, nem com a temperatura do ensaio, indicando que somente o primeiro ciclo foi suficiente para ativar a amostra. Mas a capacidade gravimétrica a partir do ciclo-2 cai pela metade (de 0,17% para 0,09%). Essa queda na capacidade se dá, provavelmente, pelo crescimento de grãos que ocorre devido à alta temperatura de hidrogenação e ao tempo de exposição em tais temperaturas e,



(a)



(b)

Figura 4.17-Ciclos de absorção de hidrogênio em microbalança: (a) Mg-V1T300R3; (b) 2Mg-Fe-V1T300R3.

também, à eliminação de defeitos durante esta exposição, que diminuem os sítios disponíveis para a nucleação e crescimento dos hidretos.

A Figura 4.18 mostra os tamanhos médios de grãos (calculados por Hall-Willianson) em função do tempo (o tamanho de cristalito da amostra extrudada não foi considerado na melhor curva ajustada). A partir desta figura, é interessante notar que os tamanhos de cristalitos são importantes somente no ciclo-1, ou seja, a capacidade gravimétrica de hidrogênio é maior somente neste ciclo, quando os tamanhos de cristalitos são aproximadamente 38 nm (Fe) e 52 nm (Mg), do material extrudado. Quando o tamanho de cristalito aumenta, não há mais mudança significativa na capacidade de absorção. Nesse caso, provavelmente ocorre um efeito de “*pinning*” das partículas de Fe sobre as de Mg, ou seja, as partículas de Fe devem agir como barreiras minimizando o crescimento dos grãos de Mg, além de contribuírem para as reações de quimissorção e da possível formação do hidreto complexo (conforme será apresentado mais adiante).

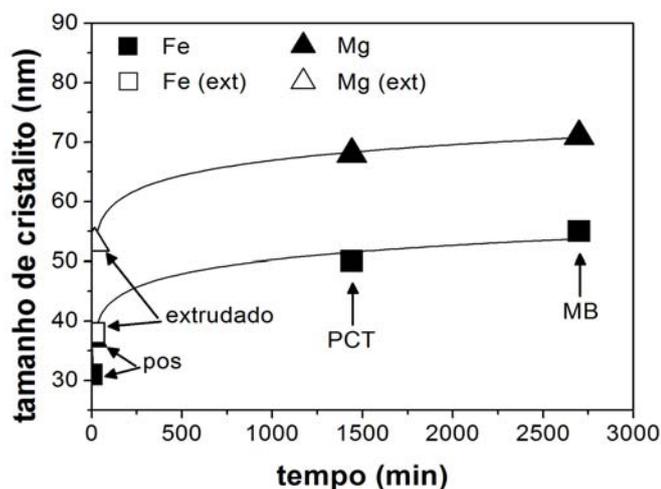


Figura 4.18–Tamanho de cristalito em função do tempo nas amostras da mistura 2Mg-Fe em pó, extrudadas, e hidrogenadas em aparato tipo Sieverts (PCT) e microbalança (MB), ambos a 400°C (o tamanho de cristalito para o material extrudado não foi considerado no melhor ajuste da curva).

A Figura 4.19 apresenta imagens obtidas por MEV(BSE) da amostra 2MgFe-V1T300R3-MB nas seções transversais e longitudinais, e dessas

depois de cicladas. Observa-se que: i) o Fe (partículas brancas) está homogeneamente distribuído na matriz de Mg (Figura 4.19(a)), indicando que o processo de MAE garantiu uma íntima mistura entre os elementos; ii) não se observam partículas alongadas na direção da extrusão (Figura 4.19(b)), e iii) que, depois de 7 ciclos, a amostra não sofre desintegração (Figura 4.19(c)).

Na Figura 4.20, apresenta-se uma sequência de micrografias da mistura 2MgFe-V1T300R3-PCT (hidrogenada em um aparato tipo Sieverts usado somente como reator, 1 ciclo de 24 h, a 400°C sob 15 bar de H₂). Os outros resultados dessa hidrogenação serão apresentados na próxima seção, mas é interessante a sua apresentação nesta, por suas características peculiares. A fase hidreto foi identificada como sendo a região escura; assim, pode-se inferir que a hidrogenação ocorreu mais facilmente nas proximidades de poros e regiões interpartículas, como também foi observado para Mg puro extrudado (Mg-V1T300R3) (Figuras 4.14 e 4.15). A Figura 4.20(b) mostra que o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 50 µm. A porosidade é estimada em aproximadamente 20% da seção transversal, o que está de acordo com calculado pelo refinamento do padrão de DRX desta amostra (Figura 4.22), que será discutido na próxima seção, onde foi encontrado 19,70 %p de Mg₂FeH₆. A Figura 4.20(d) mostra que ainda há partículas de Fe (tonalidade branca) no interior da região de hidreto. Essas partículas de Fe agem como barreiras para o crescimento de grãos, conforme mencionado anteriormente. O tamanho médio de grãos é semelhante ao do Fe observado na Figura 4.18, e são de aproximadamente 70 nm.

Nas próximas seções, será mostrado como essas partículas de Fe no interior das regiões de hidretos também catalisam a recombinação de átomos de hidrogênio (quimissorção) diminuindo as temperaturas de início de dessorção de hidrogênio.

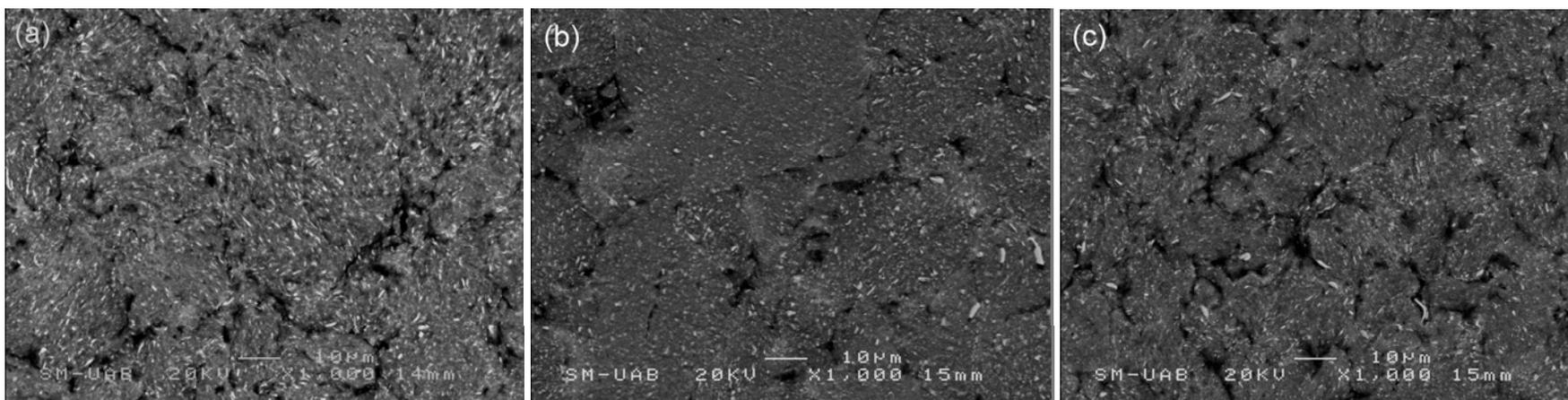


Figura 4.19–Micrografias obtidas por MEV(BSE) da amostra 2MgFe-V1T300R3: (a) seção transversal, (b) seção longitudinal e (c) seção transversal, descarregada após sofrer os 5 ciclos de carga e descarga na microbalança.

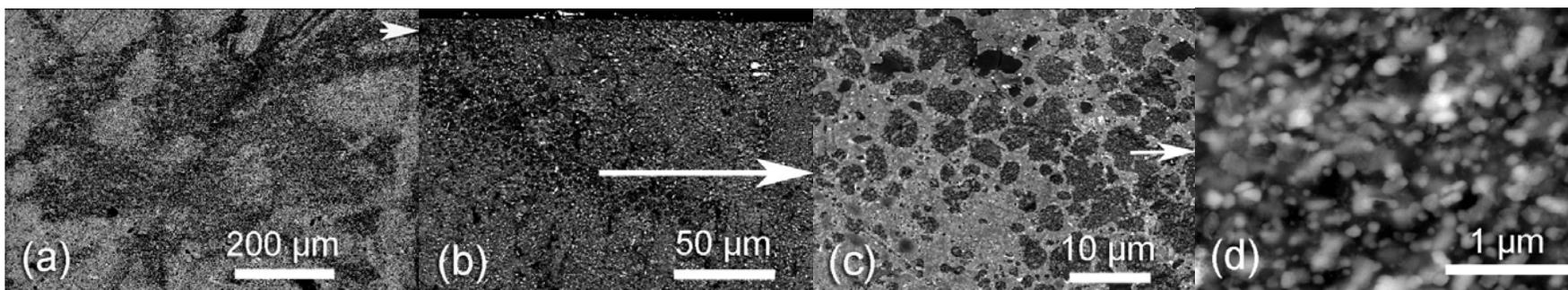


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por FEG-MEV(BSE), da seção transversal da amostra 2MgFe-V1T300R3-PCT.

4.2.2.3. Influência da temperatura de extrusão (T)

A mistura 2Mg-Fe (%at) foi processada por extrusão a quente em duas temperaturas diferentes (200 e 300°C), para verificar a influência da temperatura de extrusão na estrutura, microestrutura e em algumas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

Da mistura 2Mg-Fe em pó, preparada por MAE conforme descrito na seção 3.2.1, duas amostras foram compactadas a frio gerando pré-formas com praticamente as mesmas densidades relativas (0,51 e 0,52). Essa similaridade em termos de densidade manteve-se depois das extrusões, ou seja, a temperatura não teve um grande efeito na porosidade.

Para as duas amostras, os parâmetros dos processos de extrusão foram: velocidade de extrusão de 1mm/min (V1), razões de extrusão de 3/1 (R3) (visando manter a porosidade); para uma delas a temperatura de extrusão foi de 200°C (T200) e para a outra, 300°C (T300). Essas amostras foram chamadas de 2MgFe-V1**T200**R3 e 2MgFe-V1**T300**R3.

A extrusão na temperatura T200 foi mais difícil: a amostra obtida apresentou-se bastante quebradiça e, de todo o material extrudado, somente uma pequena parte permaneceu compactada (maciça). Já a extrusão na temperatura T300 foi mais fácil, e a amostra obtida apresentou resistência mecânica maior. A Figura 4.21 mostra as fotos dessas duas amostras extrudadas.



Figura 4.21-Fotos das amostras processadas por extrusão a quente em diferentes temperaturas: (a) 2MgFe-V1**T200**R3 vista de cima (partida em duas); (b) 2MgFe-V1**T300**R3 vista de lado (inteira).

A Figura 4.22 mostra os padrões de DRX: da mistura 2Mg-Fe em pó (precursora), e das misturas extrudadas 2MgFe-V1T200R3 e 2MgFe-V1T300R3 maciças.

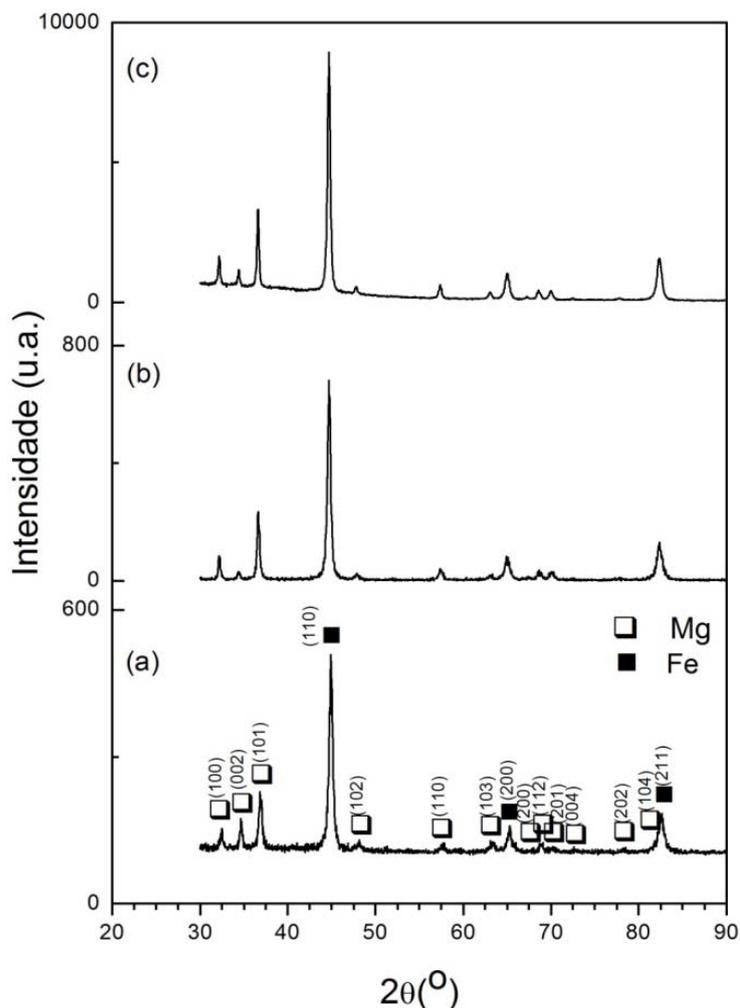


Figura 4.22-Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe: (a) em pó obtido por MAE; (b) extrudada 2MgFe-V1T200R3; (c) extrudada 2MgFe-V1T300R3. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos $(10\bar{1}0)$ prismático, (0002) e $(10\bar{1}1)$ piramidal na estrutura HC do α -Mg.

As fases identificadas foram: α -Mg (HC) e Fe (CCC), como esperado, em todos os padrões de DRX. Entretanto, nas amostras extrudadas a fase α -Mg apresenta orientação preferencial, ao longo de (100) e (101), orientações estas

já observadas para o Mg-V1T300R3 da seção 4.2.2.1. Conforme mencionado na seção 4.2.2.1., esses planos são favorecidos a elevadas temperaturas e, por esta razão, a orientação preferencial é mais evidente (picos mais intensos) na amostra processada a 300°C, do que na processada a 200°C.

A Figura 4.23 mostra micrografias obtidas por MEV(BSE) da mistura 2Mg-Fe em pó (precursora), e das misturas extrudadas 2MgFe-V1T200R3 e 2MgFe-V1T300R3 maciças. Pelas diferenças de contraste, estão presentes duas fases, confirmadas por análise de EDS como Fe (partículas brancas) homogêneas distribuídas na matriz de Mg (cinza), o que está de acordo com os resultados de DRX. As Figuras 4.23 (b) e (c) são as imagens das amostras processadas por extrusão, a 200 e 300°C, respectivamente, e ambas apresentam porosidades similar, como analisado anteriormente.

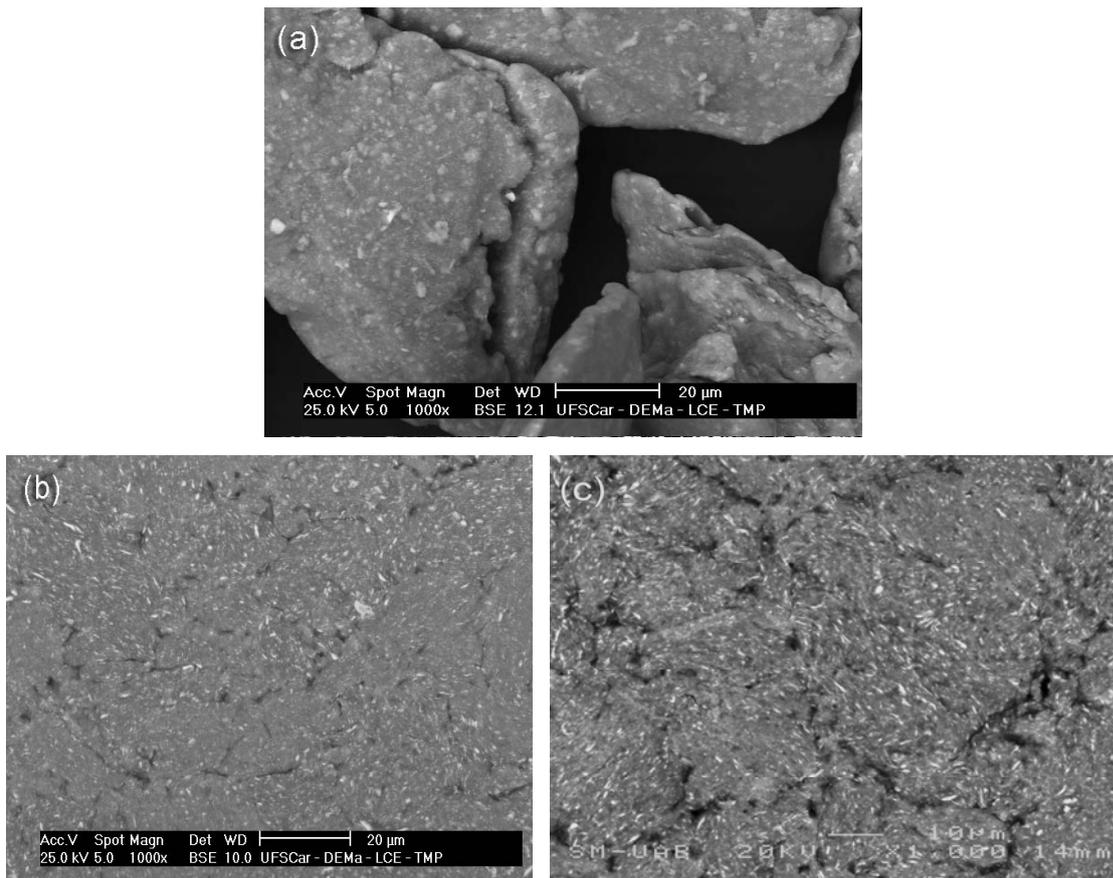


Figura 4.23-Imagens obtidas por MEV (modo BSE) da mistura 2Mg-Fe: (a) em pó obtido por MAE; (b) mistura extrudada 2MgFe-V1T200R3; (c) mistura extrudada 2MgFe-V1T300R3.

Para investigar algumas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, as amostras 2MgFe-V1T200R3 e 2MgFe-V1T300R3 maciças foram hidrogenadas em um aparato do tipo Sieverts, que foi utilizado somente como um reator de hidrogenação. Como ambas as amostras apresentavam porosidades similares, para 2MgFe-V1T200R3 a pressão de hidrogênio aplicada foi de 24 bar, para produzir $MgH_2+Mg_2FeH_6$, e para 2MgFe-V1T300R3 a pressão aplicada foi de 15 bar de H_2 , para produzir Mg_2FeH_6+Mg , como prevê o diagrama de Bogdanovic [37]. As temperaturas das hidrogenações foram, para ambas, 400°C (visando favorecer a difusão de hidrogênio no volume) e somente um ciclo de 24h.

A Figura 4.24 mostra os padrões de DRX dessas amostras hidrogenadas, renomeadas para 2MgFe-V1T200R3-PCT e 2MgFe-V1T300R3-PCT. Observando-se as intensidades relativas dos picos de difração, 2MgFe-V1T200R3-PCT apresentou maior proporção de fases hidretos do que 2MgFe-V1T300R3-PCT. As fases foram identificadas e as percentagens de cada fase foram estimadas durante o refinamento dos padrões de DRX pelo método de Rietveld (Tabela 4.3 abaixo).

Tabela 4.3-Fases detectadas nas análises por DRX e suas proporções (% em massa) estimadas pela análise por Rietveld utilizando o software MAUD.

amostra	% em massa das fases				
	α -Mg	Fe	MgH ₂	Mg ₂ FeH ₆	MgO
2MgFe-V1T200R3-PCT	12,06	26,66	2,84	47,91	10,52
2MgFe-V1T300R3-PCT	36,90	43,40	19,70	0	0

As fases identificadas estão de acordo com o previsto pelo diagrama de Bogdanovic [37]. Obviamente, a maior capacidade em massa observada para a amostra 2MgFe-V1T200R3-PCT foi devida à maior pressão de hidrogênio aplicada durante a hidrogenação desta amostra. Entretanto, considerando-se a quantidade de Fe residual, e utilizando-se a lei dos gases ideais, pode-se estimar qual seria a quantidade absorvida de hidrogênio se ambas as amostras

tivessem sido hidrogenadas sob a mesma pressão. O Fe residual deveria ser 27,13 %p para 2MgFe-V1T300R3-PCT e 26,66 %p para 2MgFe-V1T200R3-PCT, ou seja, a capacidade de absorção para a mistura 2MgFe-V1T200R3-PCT continua a ser maior do que a da mistura 2MgFe-V1T300R3-PCT.

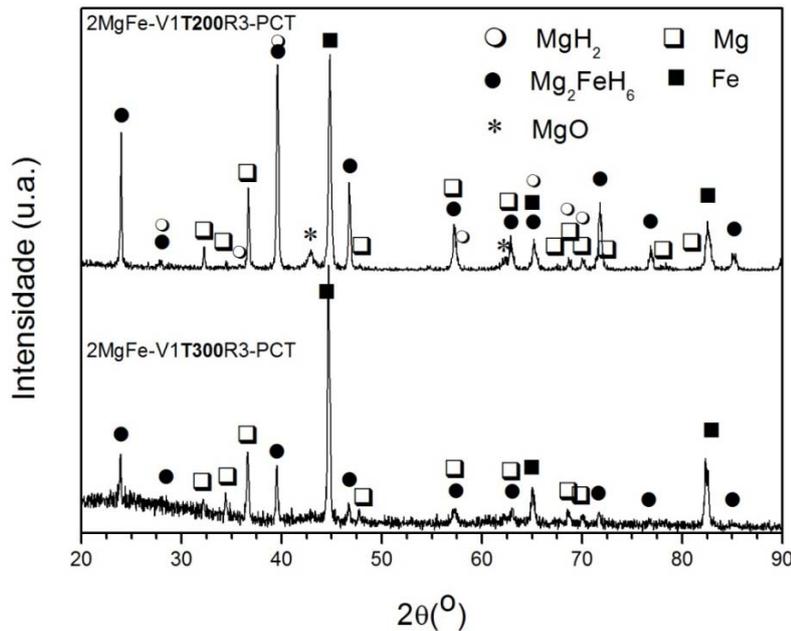
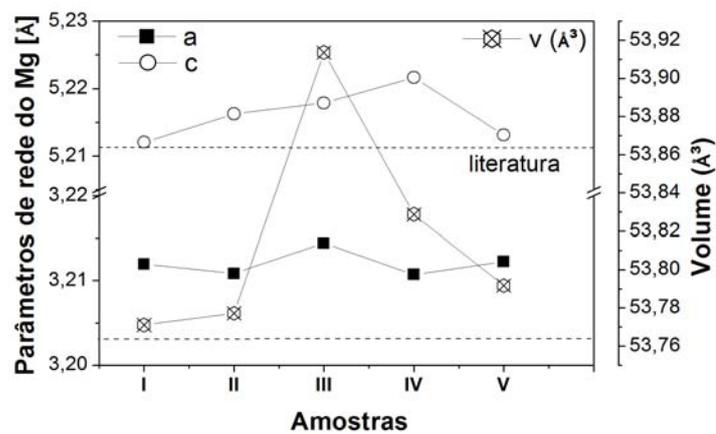


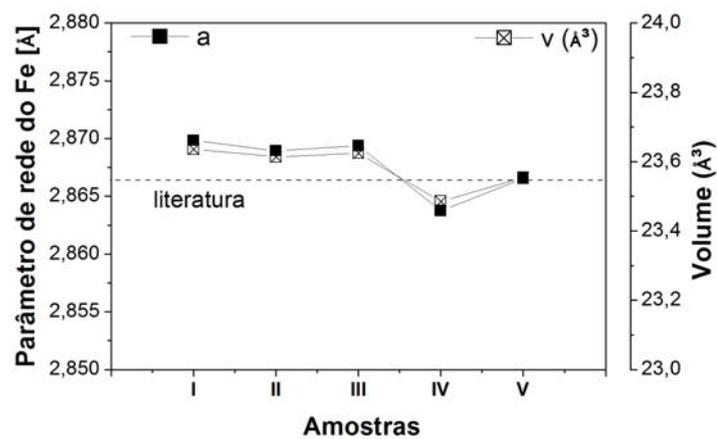
Figura 4.24-Padrões de DRX das amostras 2MgFe-V1T200R3-PCT (400°C, 24 bar H₂, 24h); e 2MgFe-V1T300R3-PCT (400°C, 15 bar H₂, 24h).

A Figura 4.25 mostra em gráficos os parâmetros refinados pelo método de Rietveld dos padrões de DRX das Figuras 4.22 e 4.24. Os resultados do refinamento dos parâmetros de rede (Figuras 4.25(a) e (b)) indicam que nenhuma solução sólida é formada durante a moagem de Mg e Fe, esperada devido à imiscibilidade entre esses componentes. Correlacionando-se as Figuras 4.25(a), (b) e (c), o aumento volumétrico na célula unitária foi menor para a amostra processada a 200°C, provavelmente devido à dificuldade de se deformar a microestrutura nesta temperatura. Entretanto, dados da microdeformação revelam que a quantidade de defeitos gerada em tal condição foi maior, devido à dificuldade de se ativar processos de amaciamento em temperaturas mais baixas. Para a amostra extrudada a 300°C (2MgFe-V1T300R3), a deformação ocorreu de uma maneira fácil e processos de

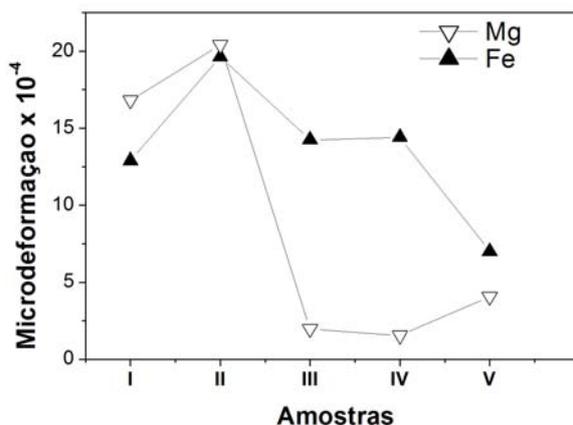
amaciamento atuaram efetivamente, diminuindo a quantidade de defeitos na estrutura cristalina. Esse comportamento foi reproduzido quando as amostras foram hidrogenadas em alta temperatura (400°C) durante 24h, ou seja, todos os defeitos foram eliminados reduzindo assim a microdeformação. Além disso, de acordo com o esperado, da Figura 4.25(d) observa-se que ocorre um aumento nos tamanhos de cristalitos com os tratamentos (extrusões a quente e hidrogenação).



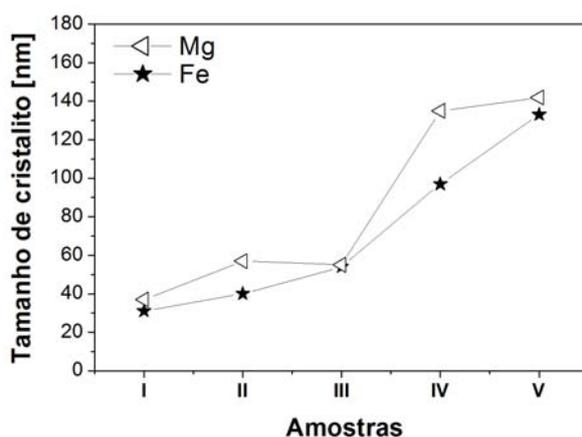
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.25-Parâmetros cristalográficos estimados pelo refinamento de Rietveld (software MAUD) para os padrões de DRX das Figuras 4.22 e 4.24: (a) e (b) parâmetros de rede do Mg e do Fe; (c) microdeformação; e (d) tamanhos médios de cristalitos. Onde **I** – mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE, **II** - mistura 2MgFe-V1**T200**R3, **III**–mistura extrudada 2MgFe-V1**T300**R3, **IV** – mistura 2MgFe-V1**T200**R3-PCT, e **V** - mistura 2MgFe-V1**T300**R3-PCT.

Embora os resultados mostrem que esses cristalitos se mantêm em escala nanométrica, para a amostra 2MgFe-V1**T300**R3-PCT os altos valores de tamanhos de cristalitos indicam que o método de Rietveld não foi adequado para o cálculo neste caso e, conforme discutido na seção anterior, há indícios de que ocorre um efeito de ancoramento (*pinning*) das partículas de Fe nos

contornos de grãos do Mg dificultando o crescimento dos grãos de Mg. É interessante notar, como observaram os autores [65, 66] o efeito benéfico de partículas de óxidos no ancoramento de contornos de grãos e estabilização da microestrutura; no caso do presente trabalho, o MgO em conjunto com o Fe para a amostra 2MgFe-V1**T200**R3-PCT.

As Figuras 4.26 (a) e (c) apresentam micrografias obtidas por MEV(BSE); e (b) e (d) apresentam imagens obtidas por TEM(BF), das amostras 2MgFe-V1**T200**R3-PCT e 2MgFe-V1**T300**R3-PCT, respectivamente. As principais características que podem ser observadas a partir dessas imagens são: i) há regiões de fases não transformadas Mg+Fe, onde o Mg é a matriz (tonalidade cinza claro) e o Fe são os pontos (branco); ii) há regiões em forma de circunferências de hidreto+Fe (onde o hidreto é a tonalidade cinza escuro); e iii) as imagens de TEM(BF) confirmam que as partículas possuem tamanhos nanométricos em ambos os casos, e que o Fe está presente no interior da região de hidreto, atuando no ancoramento, dificultando o crescimento de grãos, como formador de Mg_2FeH_6 , e, também, como catalisador de reações de quimissorção do hidrogênio.

A Figura 4.27 mostra as curvas de DSC das amostras hidrogenadas, comparadas à curva de DSC do MgH_2 comercial em pó. As temperaturas de início e de pico de dessorção foram 313 – 447°C e 281 – 431°C, para 2MgFe-V1**T200**R3-PCT e 2MgFe-V1**T300**R3-PCT, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram temperatura de início de dessorção reduzidas em comparação ao MgH_2 comercial em pó, respectivamente, ~130°C e ~162°C mais baixas. As temperaturas de pico de dessorção são muito próximas a do MgH_2 comercial. Era esperado que o Fe atuasse significativamente na diminuição da energia de ativação (barreira) para as reações de quimissorção (dissociação ($H_{2(g)} \rightarrow 2H$) e recombinação ($2H \rightarrow H_{2(g)}$)), que ocorre mesmo quando pouca quantidade (%) de Fe está presente, abaixando, assim, a temperatura de início de dessorção [38, 42].

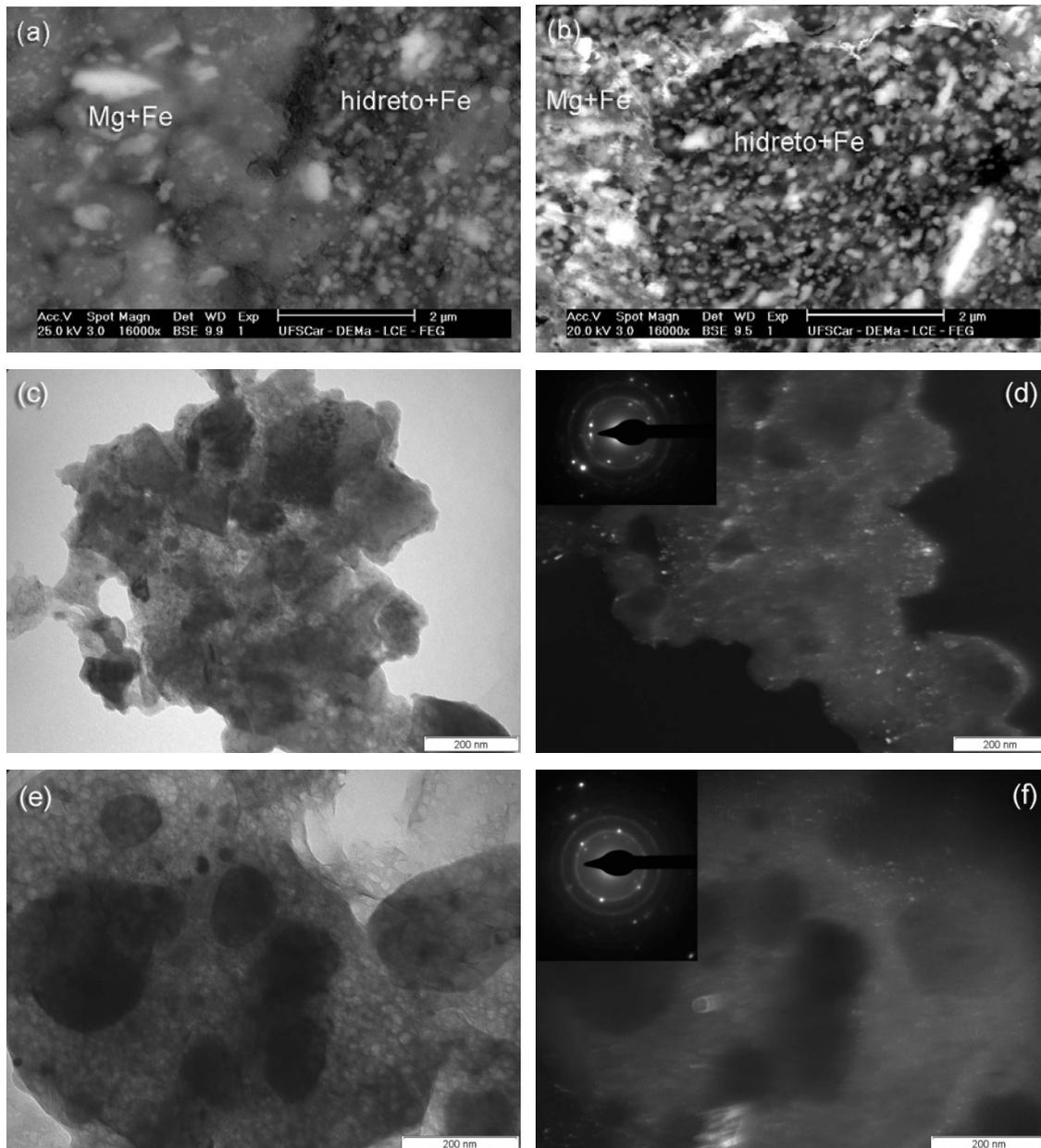
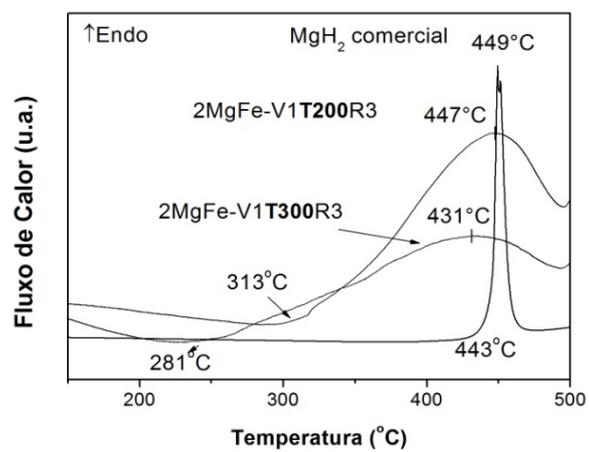
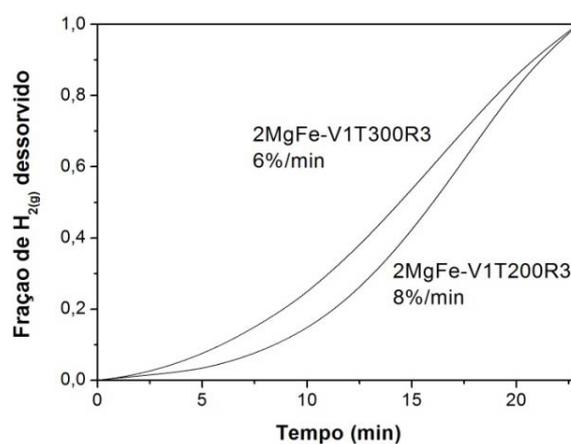


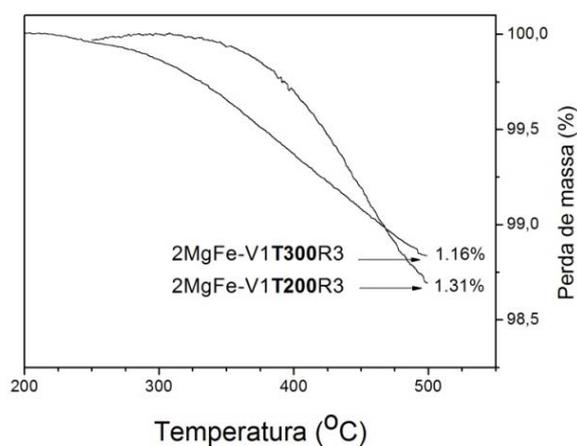
Figura 4.26- (a) e (b) Imagens obtidas por MEV(BSE) das amostras 2MgFe-V1T200R3-PCT e 2MgFe-V1T300R3-PCT, respectivamente; (c) e (d) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T200R3-PCT; (e) e (f) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R3-PCT.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.27-Resultados da análise por STA: (a) DSC; (b) Curvas Sigmoidais obtidas da Figura 4.27(a); (c) TG.

A energia de ativação foi calculada (pelo método de Kissinger) para a mistura 2MgFe-V1**T300**R3-PCT como sendo 143,56 kJ/mol. Esse valor é menor do que os observados para o MgH₂ comercial. A diminuição pode estar relacionada à quantidade de defeitos presentes nas amostras analisadas aqui, visto que foram processadas por MAE e por extrusão. Obviamente, conforme discutido anteriormente (seção 4.1.1), ainda pode existir a possibilidade das diferenças entre as condições de medidas e de processamento das amostras. O tempo de incubação foi menor para 2MgFe-V1**T200**R3-PCT. O efeito combinado do MgH₂-Mg₂FeH₆ com o Fe na amostra 2MgFe-V1**T200**R3-PCT, como um compósito, age sinergicamente acelerando a decomposição, e isso aparentemente é mais eficaz do que quando somente Fe é utilizado como catalisador.

A cinética de dessorção é lenta para ambas as amostras, pela dificuldade de difusão do hidrogênio nos volumes, quando comparada à do formato em pó do MgH₂ comercial. Mas observa-se que a cinética (Figura 4.27(b)) é visivelmente mais rápida para a amostra 2MgFe-V1**T200**R3-PCT (8%/min.) do que para a amostra 2MgFe-V1**T300**R3-PCT (6%/min.).

As análises termogravimétricas (TG) (Figura 4.27(c)) confirmam os resultados dos padrões de DRX, ou seja, a amostra 2MgFe-V1**T200**R3-PCT armazena com maior capacidade em massa (1,31%) do que a amostra 2MgFe-V1**T300**R3-PCT (1,16%), que apresenta maior cinética de dessorção. Como foi discutido anteriormente, isso é atribuído ao efeito combinado do MgH₂-Mg₂FeH₆ e do Fe, e à maior quantidade de defeitos presentes nesta amostra.

A temperatura de extrusão é um parâmetro de processamento importante no controle de tamanho de grão final e, conforme observado, na conformabilidade da mistura e, de acordo com os resultados apresentados aqui, a temperatura de 300°C foi a que mais favoreceu essa propriedade com pequeno crescimento de grão.

4.2.2.4. Influência da porosidade (relacionada a tamanho de partícula e a razão de extrusão (R))

A influência da porosidade é discutida a partir da comparação da amostra da mistura 2Mg-Fe em pó (da seção anterior) com uma amostra da mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados) processada por extrusão a quente numa razão de extrusão maior, produzindo uma amostra extrudada mais consolidada (com menor porosidade).

A amostra de mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados) foi preparada nas mesmas condições de moagem citadas na seção 3.2.1, mas em um recipiente maior de 300 ml. Essa amostra foi consolidada a frio produzindo uma pré-forma (Figura 4.8(c)) com densidade relativa de 0,68 (Tabela 4.2). Note-se que a densidade relativa é maior do que a da amostra em pó, pois as placas possuem tamanhos de partículas maiores (menor área de superfície) e, portanto, com menor porosidade.

A pré-forma foi submetida à extrusão nas seguintes condições: velocidade de 1mm/min (V1), temperatura de 300°C (T300), e razão de extrusão de 5/1 (R5) (maior do que a utilizada para o pó, para verificar conjuntamente o efeito da maior consolidação (diminuição da porosidade) nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio). Essa amostra 2MgFe-placas-V1T300R5 foi hidrogenada no aparato tipo Sieverts, usado como reator. Realizou-se um ciclo de 24h, a 400°C e 11 bar de H₂, para facilitar a difusão de hidrogênio no volume mais consolidado e impedir que o hidreto fosse formado somente na superfície. A amostra hidrogenada foi chamada de 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT.

A Figura 4.28 mostra os padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe em placas, dessa mistura extrudada que foi chamada 2MgFe-placas-V1T300R5, e dela hidrogenada que foi chamada 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT. Antes da hidrogenação (Figura 4.28 (a) e (b)) foram identificadas as presenças de α -Mg (HC) e Fe (CCC), como esperado.

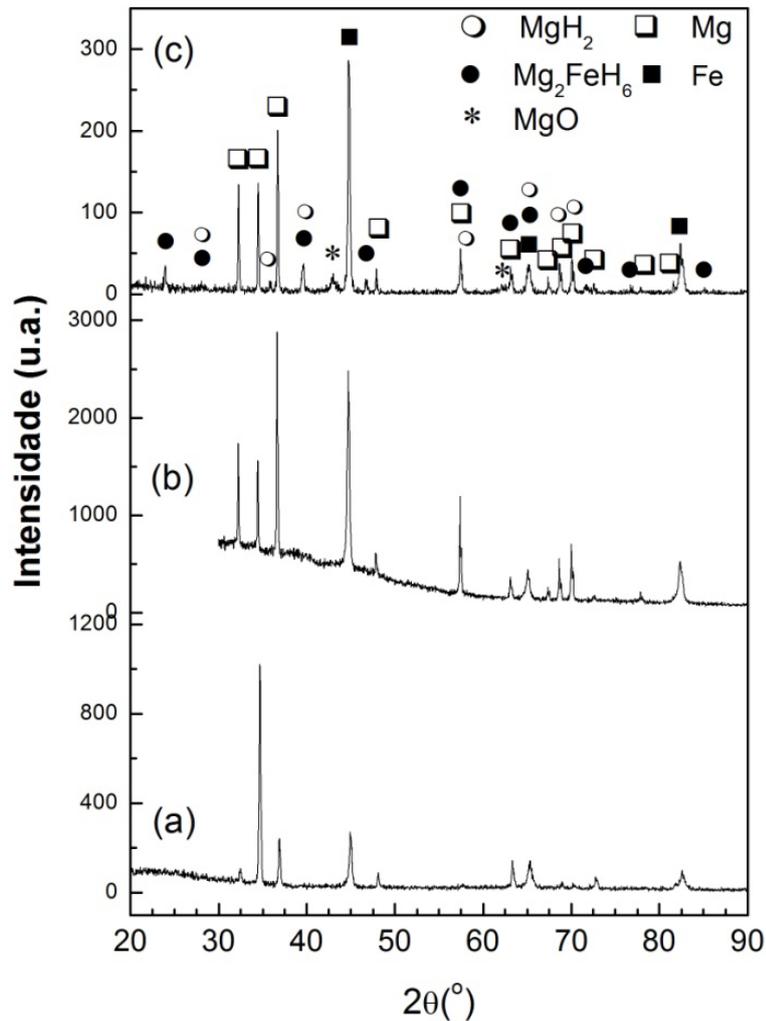


Figura 4.28-Padrões de DRX: (a) mistura 2Mg-Fe em placas (aglomerados), (b) mistura extrudada 2MgFe-placas-V1T300R5 maciça, e (c) da mistura extrudada hidrogenada 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT maciça.

Ao contrário da mistura em pó (Figura 4.22(a) da seção anterior) a mistura em placas apresenta α -Mg com orientação preferencial ao longo do plano (0002), plano de escorregamento principal do Mg, que já foi citado por ser uma textura favorável para atingir completa hidrogenação [48, 49], e Fe com orientação preferencial ao longo do plano (200).

Observa-se que, através do processamento por extrusão a quente, a fase Mg se reorienta ao longo dos planos (100) e (101), as mesmas orientações preferenciais observadas em todas as amostras de Mg processadas por extrusão, conforme citado nas seções anteriores. O Mg nas

placas e no material extrudado a quente apresenta grãos de 230 e 300 nm, respectivamente, enquanto o Fe mantém a escala nanométrica antes e depois da extrusão com grãos de 47 a 53 nm. Esse fato é bastante interessante, ou seja, a forma das partículas dificultou o efeito de ancoramento produzido pelo Fe, levando a um crescimento acelerado de grãos de Mg nesta condição. Conforme será apresentado a seguir, essa morfologia favoreceu a aglomeração das partículas de Fe, impedindo o efeito benéfico de ancoramento observado anteriormente nas amostras em forma de pó.

Com o refinamento pelo método de Rietveld do padrão de DRX da Figura 4.28(c), também foram estimadas as frações mássicas das fases na amostra 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT (Tabela 4.4). As frações mássicas de hidretos indicam que a absorção foi de ~0,9%p de H, capacidade inferior àquelas atingidas pelas misturas em pó apresentadas nas seções anteriores. Além da baixa porosidade (maior consolidação) e da baixa pressão de hidrogenação, outro fator que prejudicou o processo de absorção foi a presença de MgO superficial, indício de que alguma contaminação ocorreu no processo de hidrogenação da amostra, e provavelmente o MgO atuou como barreira para a dissociação e difusão de hidrogênio impedindo a absorção. Essa observação também mostra que, de certa forma, as morfologias das partículas, neste caso com partículas em forma de pó, favorecem a capacidade de o extrudado resistir à oxidação.

Tabela 4.4-Fases detectadas nas análises por DRX e suas proporções (% em massa) estimadas pela análise por Rietveld utilizando o software MAUD.

amostra	% em massa das fases				
	α -Mg	Fe	MgH ₂	Mg ₂ FeH ₆	MgO
2MgFe-placas-V1T300R5-PCT	43,05	36,64	4,83	10,02	8,45

A Figura 4.29 mostra as micrografias obtidas por MEV(BSE) da mistura 2Mg-Fe em placas, extrudada 2MgFe-placas-V1T300R5 e hidrogenada 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT. Observa-se, na Figura 4.29(a) e (b), que as placas são constituídas de aglomerados de Fe (tonalidade branca) na superfície dos

aglomerados de Mg (cinza). Não há uma mistura homogênea nem uniforme entre esses componentes, fato este também observado após o processamento por extrusão (Figura 4.29(c) e (d)). Essa microestrutura de aglomerados provavelmente também prejudicou o processo de absorção de hidrogênio, resultando em baixa capacidade conforme observado na análise de DRX. A Figura 4.29(e) é a 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT e observa-se que existe mais uma região (tonalidade cinza escuro) com presença de trincas, devido à fragilização por hidrogênio, que, provavelmente, representam ou os hidretos MgH_2 e/ou Mg_2FeH_6 , ou óxido MgO.

A Figura 4.30 apresenta os resultados da análise térmica no STA para a mistura 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT. As temperaturas de início e pico de dessorção foram $262^{\circ}C$ e $353^{\circ}C$, respectivamente. Essas temperaturas de dessorção são menores do que as de início e pico de dessorção observadas para as amostras da mistura 2Mg-Fe em forma de pó (seção anterior Figura 4.27(a)), sendo $\sim 94^{\circ}C$ a redução na temperatura de pico. A amostra 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT também apresentou cinética de dessorção mais rápida (Figura 4.30(b)) do que as observadas anteriormente (Figura 4.27(b)). Esses resultados demonstram a importância do efeito catalisador do Fe nas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio, ou seja, apesar de o Fe estar aglomerado e não ter atuado no ancoramento e ter sido pouco transformado no hidreto complexo, ele provavelmente atuou efetivamente nessas reações. Assim, pode-se inferir que um aumento na quantidade de Fe, saindo da estequiometria usual 2Mg-Fe, até um limite de degradação das propriedades, pode aumentar a quantidade de Fe residual que possa continuar a agir como catalisador dessas reações, além, obviamente, de poder contribuir no ancoramento e na formação do hidreto complexo. Obviamente, deve existir um compromisso entre as propriedades desejadas, e o limite de absorção é um dos fatores a serem considerados nesta proposta, visto que o Fe entra no computo da quantidade absorvida.

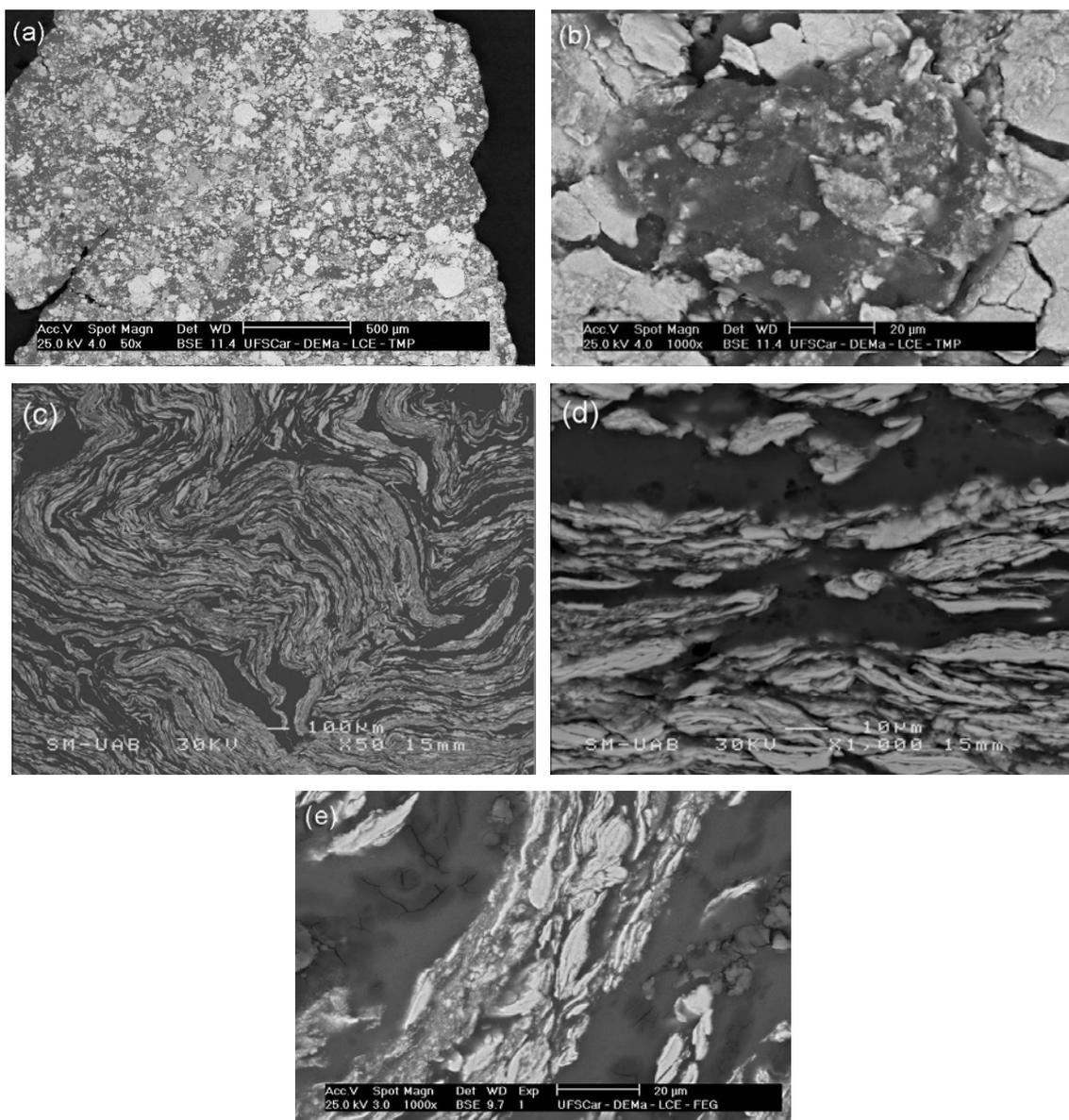
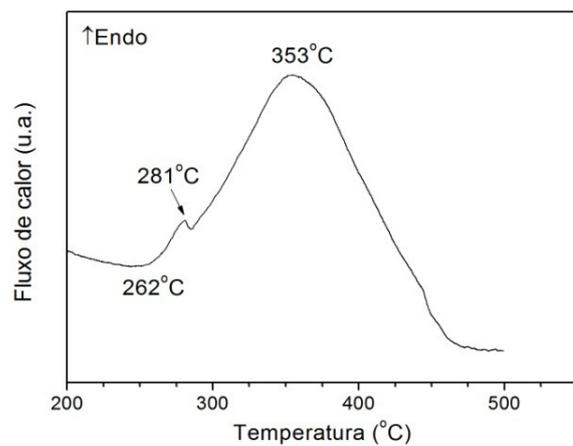
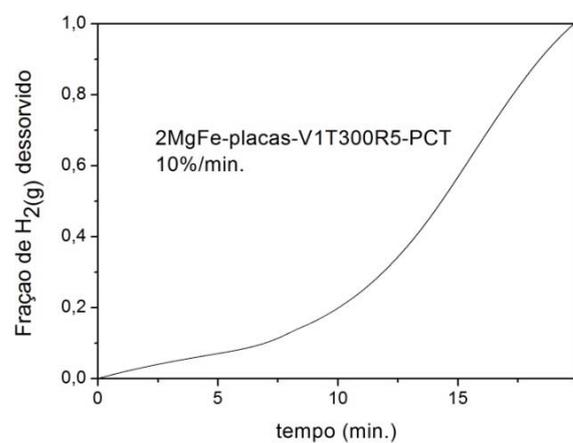


Figura 4.29 – Micrografias obtidas por MEV(BSE), a 50X e 1000X: (a) e (b) 2Mg-Fe placas; (c) e (d) 2MgFe-placas-V1T300R5; e (e) 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT, seções transversais.

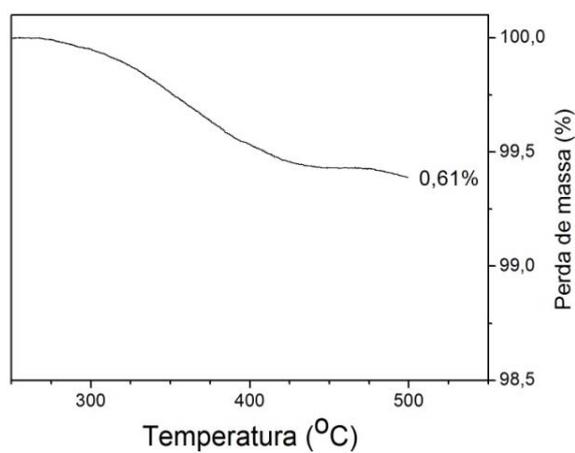
Concordando com o resultado da análise de DRX, a análise por TG mostrou ~0,6%p de H desorvido, ou seja, a capacidade absorvida foi mais baixa para essa amostra, devido ao seu maior tamanho de partícula precursora e maior consolidação durante a extrusão. A espectrometria de massa também detectou uma pequena liberação de vapor d'água, que confirma, juntamente com a análise de DRX, que ocorreu a contaminação da amostra durante o processo de hidrogenação.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.30-Resultados da análise por STA: (a) DSC; (b) Curva Sigmoidal obtida da Figura 4.25(a); (c) TG, para a amostra 2MgFe-placas-V1T300R5-PCT.

Assim, com base nos resultados preliminares apresentados acima, para a mistura 2Mg-Fe: i) o Fe contribui nas reações de superfície de quimissorção (dissociação/recombinação de H_2), e também no ancoramento impedindo o crescimento de grãos e partículas, fazendo que o estado ativado seja alcançado com somente um ciclo de ativação; ii) a maior porosidade auxiliou no processo de absorção resultando em maior capacidade, e iii) a aglomeração do Fe produziu uma aceleração na cinética de dessorção, reduzindo as temperaturas de início e fim significativamente. Com base nas observações i e ii, considerando-se a disponibilidade de equipamentos e de tempo, os próximos experimentos foram conduzidos visando: i) a produção da mistura 2Mg-Fe em pó com distribuição uniforme dos componentes, ii) o processamento de extrusão na temperatura (T300) que produziu volumes de resistência mecânica maior e com a variação da razão de extrusão (R) para investigar as influências em termos de porosidade e deformação, e iii) os processos de hidrogenação aplicando-se 2 ciclos: o primeiro de ativação e o segundo de hidrogenação.

4.2.3. Extrusão a quente da mistura 2Mg-Fe em diferentes razões de extrusão (R)

Nesta seção, são mostrados os resultados da extrusão a quente da mistura 2Mg-Fe em diferentes razões de extrusão (3/1, 5/1 e 7/1), para verificar a influência da variação do parâmetro R na estrutura, microestrutura e em algumas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio.

Três amostras da mistura 2Mg-Fe em pó preparada por MAE (conforme descrito na seção 3.2.1) foram compactadas a frio produzindo pré-formas com massas (~1g) e densidades relativas muito próximas (valor médio de 0,68), que implica em um grau de porosidade relativamente baixo das pré-formas.

As condições da extrusão a quente dessas pré-formas foram: velocidade de extrusão de 1mm/min (V1), temperatura de extrusão de 300°C (T300), escolhida pelo melhor resultado na seção anterior, e diferentes razões de extrusão para cada amostra de 3/1 (R3), 5/1 (R5) e 7/1 (R7). As amostras extrudadas foram chamadas de 2MgFe-V1T300**R3**, 2MgFe-V1T300**R5** e 2MgFe-V1T300**R7**. As curvas das extrusões (Figura 4.31) apresentaram comportamento conforme o esperado: quanto maior a razão de extrusão, maior a tensão inicio de estado estacionário. Como as massas das pré-formas eram muito próximas, o aumento do deslocamento com o aumento da razão de extrusão implica que a extrusão utilizando maior razão de extrusão levou mais tempo para terminar. Mas, considerando-se a temperatura em que ocorreram os processamentos, esse tempo não é longo significativamente a ponto de causar um crescimento de grãos ou partículas devido a uma maior exposição à temperatura do forno acoplado à extrusora. A Figura 4.32 mostra uma foto das amostras extrudadas.

Amostras maciças desses materiais extrudados retiradas das seções transversais na região m foram caracterizadas e posteriormente estudadas quanto às propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

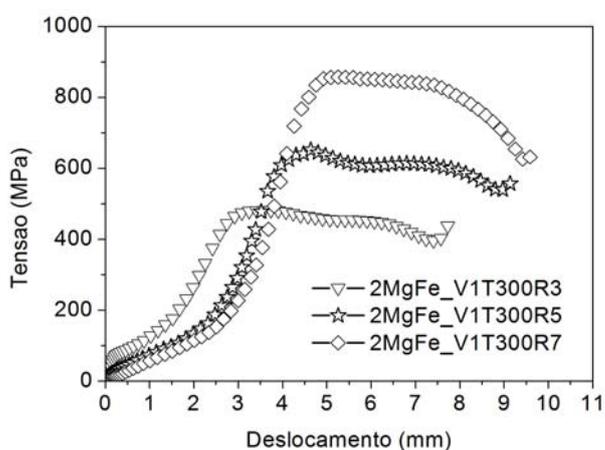


Figura 4.31-Curvas das extrusões a quente, variando a razão de extrusão.



Figura 4.32-Foto das misturas extrudadas, da esquerda para direita: R3, R5 e R7.

A Figura 4.33 mostra os padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe em pó obtido por MAE e das amostras extrudadas 2MgFe-V1T300**R3**, 2MgFe-V1T300**R5** e 2MgFe-V1T300**R7**. Nesses padrões de DRX, as fases identificadas foram α -Mg e Fe, como esperado. Observa-se que ocorre uma orientação preferencial para α -Mg ao longo dos planos (101) e (100) para 2MgFe-V1T300**R3**, como ocorreu para as amostras apresentadas nas seções anteriores extrudadas sob razão de extrusão 3/1 (R3). Mas observa-se que, quanto maior a razão de extrusão, as intensidades relativas dos picos de difração diminuem. Os tamanhos de cristalitos foram estimados no refinamento pelo método de Rietveld (Tabela 4.5). Observa-se que, nos materiais extrudados, devido ao processamento a quente, os tamanhos de cristalitos são maiores, comparados aos do material em pó. De uma forma geral, ocorre diminuição dos tamanhos de cristalitos com o aumento da razão de extrusão, principalmente para α -Mg.

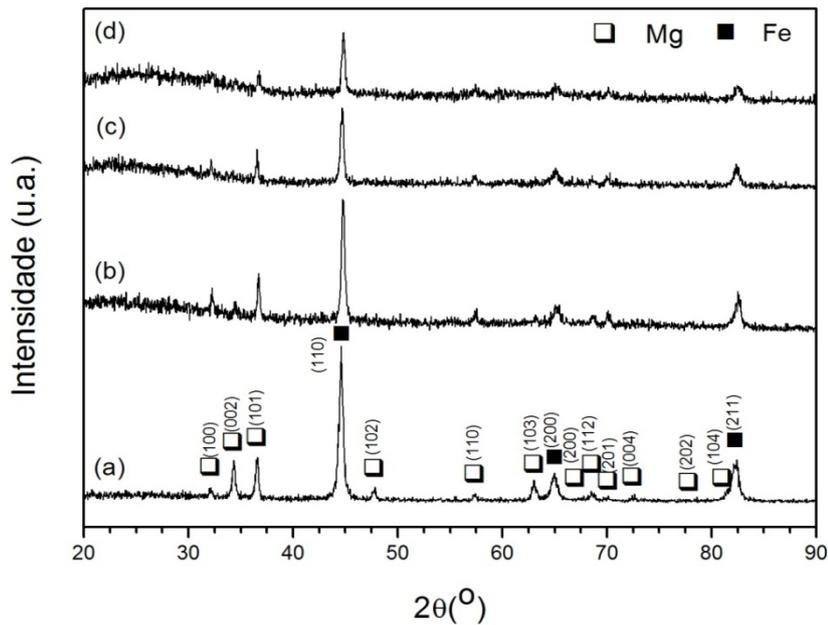


Figura 4.33-Padrões de DRX: (a) 2Mg-Fe em pó obtido por MAE; (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; e (d) 2MgFe-V1T300R7. Onde os planos (100), (002) e (101) são respectivamente os planos (10 $\bar{1}$) prismático, (0002) e (10 $\bar{1}$) piramidal na estrutura HC do α -Mg.

Tabela 4.5-Tamanhos de cristalitos calculados no refinamento pelo método de Rietveld para as amostras 2MgFe-V1T300 submetidas às razões de extrusão R3, R5 e R7.

	pó	R3	R5	R7
tc (nm) Mg	37	97	85	46
tc (nm) Fe	31	58	62	57

A Figura 4.34 mostra as micrografias obtidas por MEV(BSE) dessas amostras extrudadas. Pelas diferenças de contraste, a região branca é o Fe; a cinza, o Mg; e a preta, poros. De maneira geral, pode-se dizer que as três amostras extrudadas apresentam microestruturas muito semelhantes. Aparentemente, com o aumento da razão de extrusão a fase Fe parece estar mais aglomerada (este fato necessitaria de uma estatística maior).

A Figura 4.35 mostra imagens obtidas por MET (campos claro e escuro) das amostras 2Mg-Fe em pó, 2MgFe-V1T300R3 e 2MgFe-V1T300R5. Na

mistura 2Mg-Fe em pó (Figura 4.35(a)), a região clara representa provavelmente Mg, e a região de pontos pretos, o Fe. Observam-se tamanhos de cristalitos em torno de 10 a 20 nm, para ambos. Observa-se que, em média, houve um crescimento de grão nos materiais extrudados a quente, comparados ao material em pó. Houve também um pequeno crescimento de grãos de Fe da amostra 2MgFe-V1T300R3 para a amostra 2MgFe-V1T300R5, concordando com o resultado apresentado na Tabela 4.5.

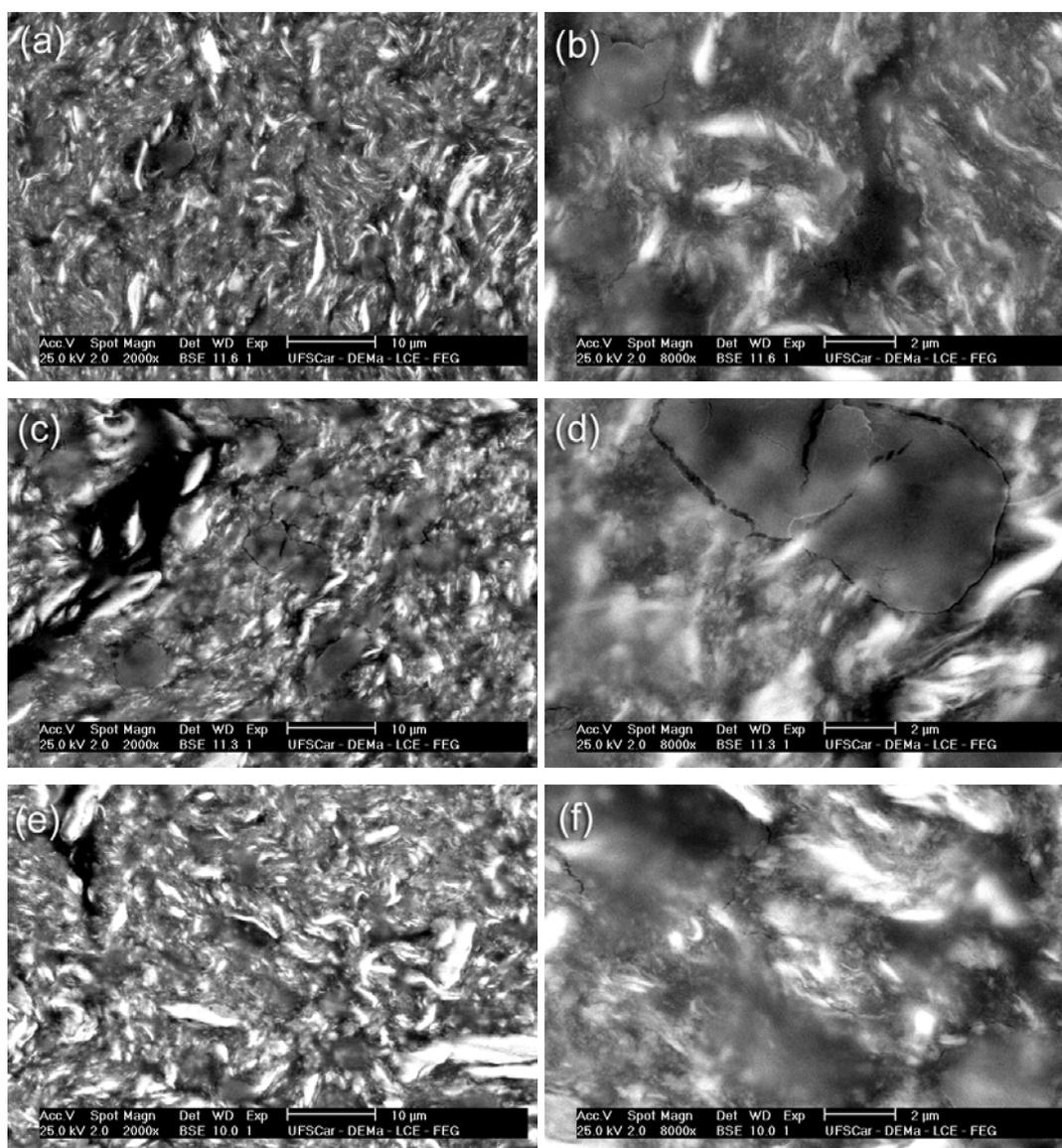


Figura 4.34-Micrografias obtidas por MEV(BSE): (a) e (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) e (d) 2MgFe-V1T300R5; e (e) e (f) 2MgFe-V1T300R7.

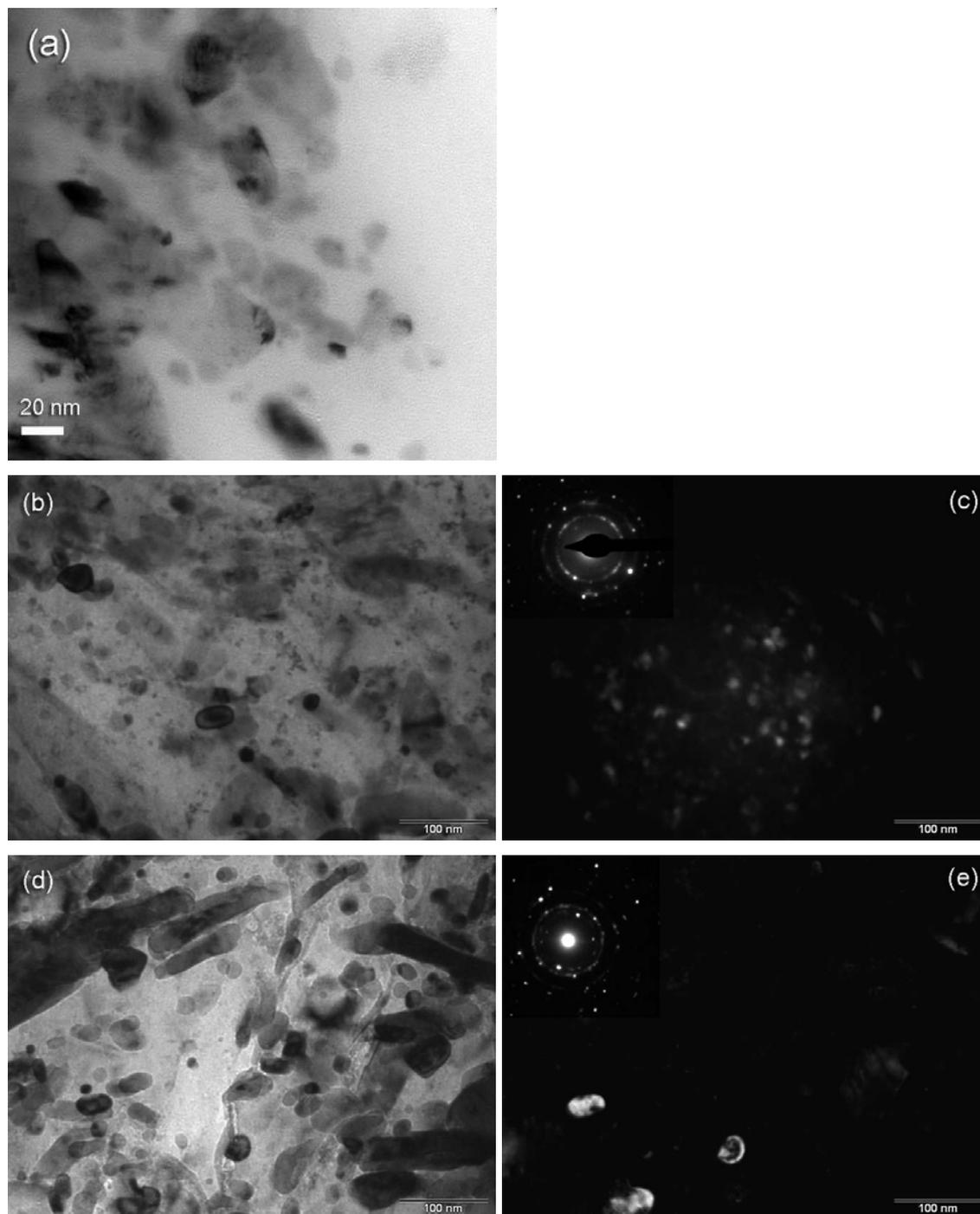


Figura 4.35-(a) Imagem obtidas por MET (TECNAI), campo claro, da mistura 2Mg-Fe em pó obtida por MAE; (b) e (c) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R3; (d) e (e) Imagens obtidas por MET, campo claro e campo escuro, respectivamente, da amostra 2MgFe-V1T300R5.

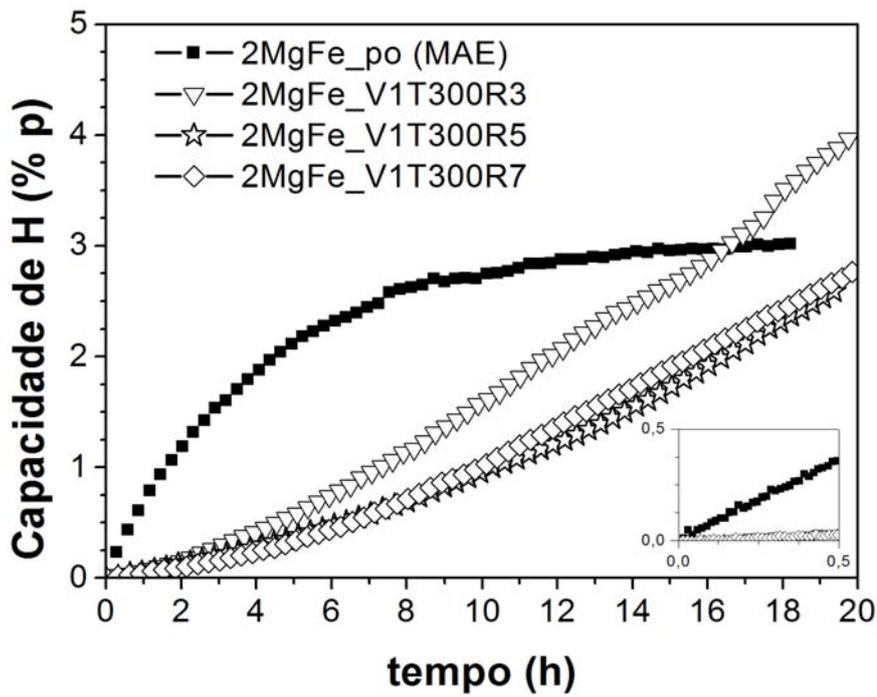
Para estudos das propriedades de absorção/dessorção, dois ciclos de hidrogenação em MicroBalança (MB) foram realizados:

- ciclo-1: absorção a 400°C, 15 bar de H₂, por 20 h;
- dessorção a 400°C, sob vácuo;
- ciclo-2: absorção a 400°C, 15 bar de H₂, por 2 h.

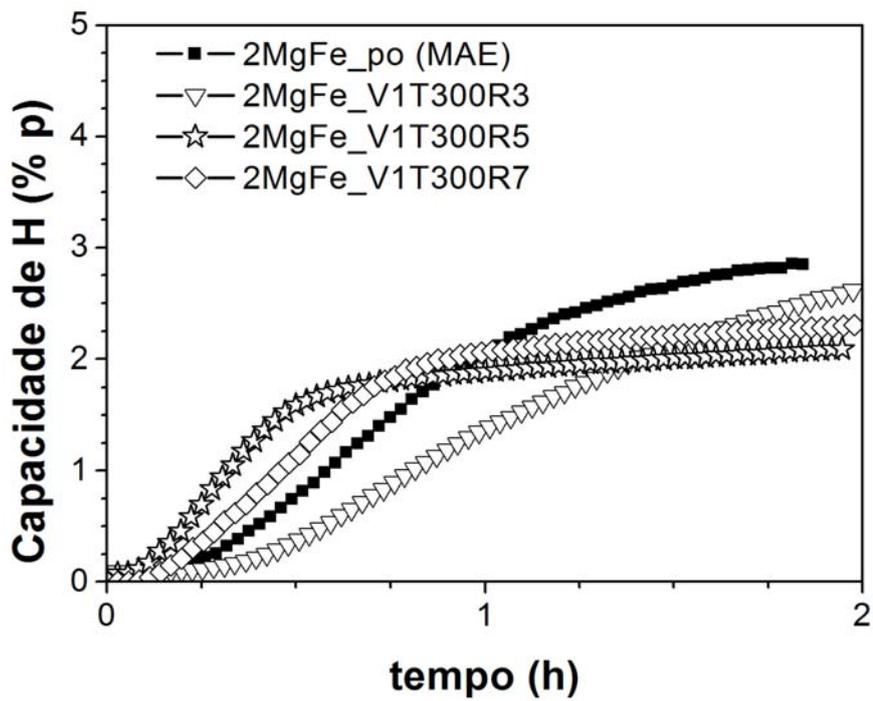
Essas condições foram escolhidas porque altas temperaturas e pressões relativamente baixas devem favorecer a difusão de hidrogênio no volume, para que a formação do hidreto fosse não somente na superfície do volume, mas também no seu interior [18].

Dos ensaios na MB foram obtidas as curvas cinéticas dos dois ciclos de absorção, apresentadas na Figura 4.36. No ciclo-1 (Figura 4.36(a)), essas curvas cinéticas apresentam comportamentos (formatos) diferentes entre si, ou seja, a curva para o pó apresenta concavidade para baixo, e as curvas das amostras extrudadas, concavidade para cima. Isso acontece porque diferentes mecanismos de absorção devem ocorrer nas amostras maciças obtidas por extrusão e na amostra em pó. Mas, no ciclo-2 (Figura 4.36 (b)), essas curvas já apresentam comportamentos semelhantes, ou seja, formatos sigmóides.

Na região destacada das curvas do ciclo-1 (Figura 4.36 (a)), observa-se que não existe tempo de incubação para a amostra em pó, mas que existe para as amostras extrudadas, e é de aproximadamente 15 min. O tempo de incubação provavelmente está associado a óxidos superficiais, numa camada muito fina, que não foi possível detectar por DRX e, vale lembrar, que, para averiguar a resistência ao ar, as amostras extrudadas foram armazenadas ao ar e não em atmosfera inerte.



(a)



(b)

Figura 4.36-Curvas de absorção de hidrogênio obtidas de microbalança a 400°C, 15 bar de H₂: (a) Ciclo-1; (b) Ciclo-2.

No ciclo-2 (Figura 4.36(b)), todas as amostras, incluindo-se a amostra em pó, apresentam tempo de incubação. Esse tempo foi maior para a amostra 2MgFe-V1T300R3, de aproximadamente 15 min, e decresce no sentido R3>pó>R7>R5, um sentido que não é lógico com respeito à razão superfície/volume. Segundo as referências [47-49, 52, 54, 57] em amostras processadas por SPD, a ausência de tempo de incubação foi atribuída à menor razão superfície/volume de amostras em volume, ou seja, maior resistência ao ar dessas. Entretanto, pelos resultados obtidos, exceto pela possibilidade remota da formação de óxido entre os ciclos, acredita-se que a diminuição da quantidade de defeitos, após o aquecimento da amostra em pó durante o ciclo-1, levou ao aparecimento de tempo de incubação para a amostra em pó no ciclo-2.

As cinéticas de absorção são significativamente mais rápidas no ciclo-2 (Figura 4.36(b)) do que no ciclo-1 (Figura 4.36(a)).

No ciclo-1, até aproximadamente 8 h a absorção é mais rápida para a amostra em pó do que para as amostras extrudadas, esperado devido à maior área de superfície do pó. Após esse período, a cinética de absorção do pó varia pouco com o tempo (tende à saturação) e a capacidade máxima absorvida é de aproximadamente 3% em massa, mas as amostras extrudadas continuam a absorver hidrogênio. A taxa de absorção é maior para a 2MgFe-V1T300R3 do que para a 2MgFe-V1T300R5 e a 2MgFe-V1T300R7, que apresentam taxas de absorção praticamente iguais. Em aproximadamente 16,5 h, a amostra 2MgFe-V1T300R3 atinge a mesma capacidade da amostra em pó e, acima desse tempo, ainda absorve mais hidrogênio, alcançando 4% em massa sem indício de estar atingindo saturação. Assim, a amostra 2MgFe-V1T300R3 foi a que atingiu a maior capacidade no ciclo-1 quando comparada às outras condições: 3,0%, 2,6% e 2,8% em massa para o pó, 2MgFe-V1T300R5 e 2MgFe-V1T300R7, respectivamente. É interessante observar que as capacidades atingidas para a 2MgFe-V1T300R5 e a 2MgFe-V1T300R7 são também praticamente iguais, devido à similaridade de suas taxas de absorção, como citado anteriormente. A maior porosidade (ou menor compactação durante a extrusão) da amostra 2MgFe-V1T300R3 é provavelmente

responsável pela maior difusão de hidrogênio na região interpartículas desta amostra, resultando na maior cinética de absorção desta em relação às outras amostras, 2MgFe-V1T300R5 e 2MgFe-V1T300R7, e, conseqüentemente, numa capacidade superior em mais de 1%.

No ciclo-2, observam-se cinéticas de absorção bem mais rápidas comparadas às cinéticas apresentadas no ciclo-1. As curvas sigmoidais no ciclo-2 indicam que ocorre tendência à saturação para todas as amostras (em pó e em volumes extrudados), indicando que o ciclo-1 foi suficiente para ativar as amostras (ciclo-1=ciclo de ativação) em vez de um processo de ativação utilizando vários ciclos.

No ciclo-2, os tempos de incubação decrescem no sentido R3>pó>R7>R5, e a taxa de absorção (cinética) no sentido contrário. As capacidades de absorção em massa máximas atingidas no ciclo-2 pela MB foram: 2,9 %p para o pó; 2,6 %p para 2MgFe-V1T300R3; 2,1 %p para 2MgFe-V1T300R5 e 2,3% para 2MgFe-V1T300R7. A capacidade é maior para o pó, como esperado, devido à maior razão superfície/volume, mas a amostra 2MgFe-V1T300R3 apresentou capacidade superior às das amostras 2MgFe-V1T300R5 e 2MgFe-V1T300R7, quase atingindo a capacidade do pó.

A Figura 4.37 mostra os padrões de DRX das amostras hidrogenadas na MB depois do ciclo-2. As fases identificadas nas misturas hidrogenadas foram: MgH₂, Mg₂FeH₆ e Fe residual na mistura em pó-MB; Mg₂FeH₆ e Fe residual na mistura 2MgFe-V1T300R3-MB; e MgH₂, Mg₂FeH₆, Mg e Fe residuais nas misturas 2MgFe-V1T300R5-MB e 2MgFe-V1T300R7-MB. Observe-se que, para a mistura em pó e para a mistura 2MgFe-V1T300R3-MB, todo o Mg reage restando somente Fe residual. Gennari [39] propôs que a formação do Mg₂FeH₆ ocorre em duas etapas: i) reação de formação do MgH₂; e ii) formação do hidreto complexo segundo a equação $3\text{MgH}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_6 + \text{Mg}$ (equação 2.11). Como no padrão de DRX da mistura 2MgFe-V1T300R3 foram identificados somente Mg₂FeH₆ e Fe, isso indica que, possivelmente, a reação de formação do hidreto complexo se dá de forma diferente da sugerida pela literatura. Curiosamente, Gennari também não observou Mg residual em suas amostras, e justifica esse fato pela possível presença de Mg amorfo devido à

MAE, fato que não foi observado neste trabalho. De acordo com Gennari, não há consumo de hidrogênio durante a formação do hidreto complexo na segunda etapa, mas somente na primeira, na formação do MgH_2 . Mas a curva de absorção em microbalança para 2MgFe-V1T300R3 demonstra que houve consumo de hidrogênio durante todo o ensaio. Assim, é interessante considerar que a formação de Mg_2FeH_6 , pelo menos a partir do resultado de DRX da 2MgFe-V1T300R3, tenha ocorrido conforme uma outra reação de segunda etapa inicialmente proposta e descartada por Gennari [39] ($2MgH_2+Fe+H_2\rightarrow Mg_2FeH_6$) (equação 2.10 da revisão), ou que a reação de formação tenha sido em uma única etapa (reação global do tipo $2Mg+Fe+3H_2\rightarrow Mg_2FeH_6$), e não em duas etapas, como também propôs o autor.

Nas curvas da MB (Figura 4.36), a capacidade de absorção teórica do Mg_2FeH_6 (5,5 %p) não é atingida em nenhuma das amostras porque a formação/conversão a Mg_2FeH_6 não é completa (100%), visto que o Fe entra no cômputo da variação de massa. Se este fosse desconsiderado, provavelmente a amostra 2MgFe-V1T300R3-MB teria atingido uma capacidade muito próxima à teórica. A identificação de Fe residual na amostra 2MgFe-V1T300R3-MB pode ser um indício de que a proporção dos elementos de partida para a formação de Mg_2FeH_6 seja diferente de 2:1 (ou 2Mg-Fe), ou seja, sugere que a proporção de Mg deve ser maior, mas isso precisa ser mais bem esclarecido em um trabalho futuro.

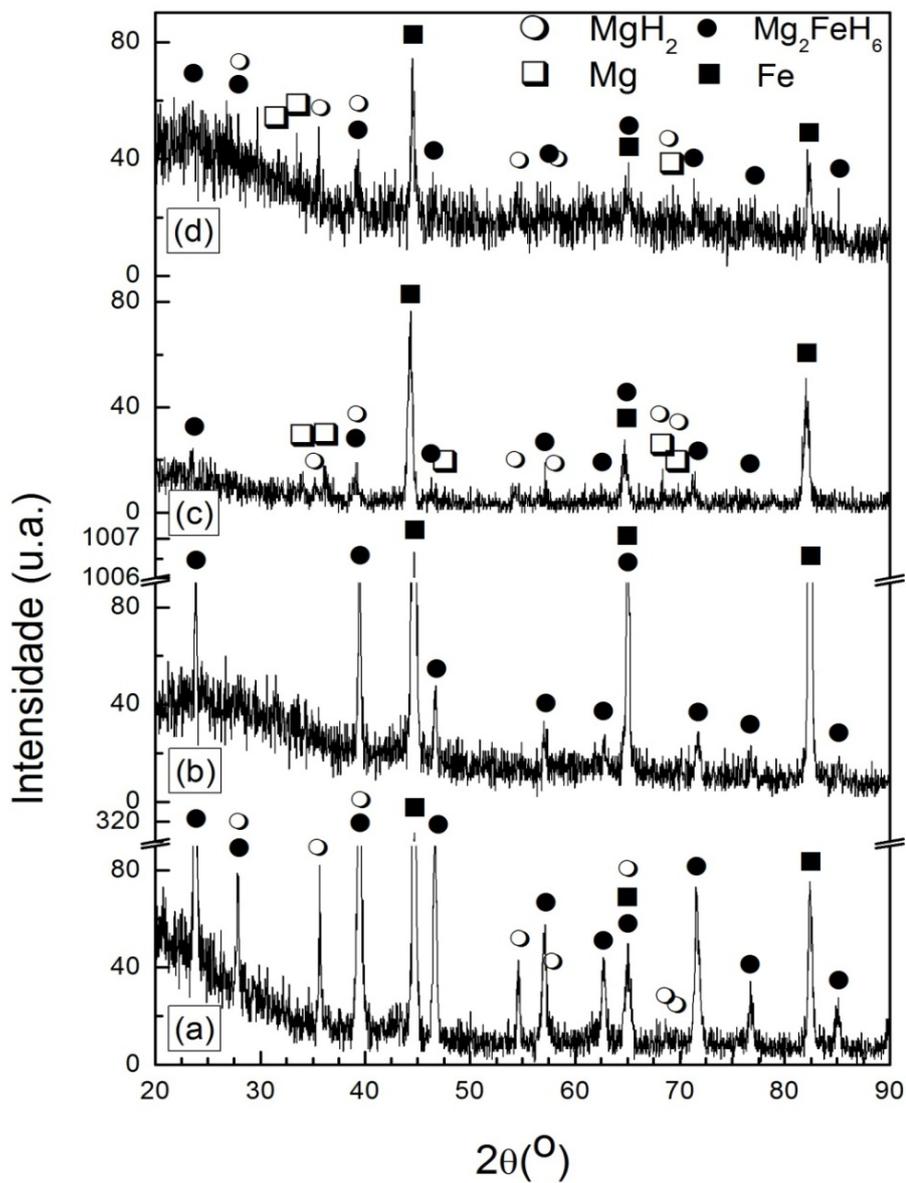


Figura 4.37-Padrões de DRX das amostras hidrogenadas em microbalança (400°C, 15 bar de H_2) depois do ciclo-2: (a) 2Mg-Fe pó obtido por MAE; (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; (d) 2MgFe-V1T300R7.

A Figura 4.38 mostra imagens obtidas no MEV(BSE) das seções transversais das amostras extrudadas hidrogenadas em MB. Em baixos aumentos (Figura 4.38(a), (c) e (e)), observam-se, em todas as amostras duas regiões distintas: superfície e centro. Como a absorção se inicia na superfície, essa camada provavelmente contém as fases hidretos presentes nas amostras. O contraste entre essas duas regiões é maior para as amostras 2MgFe-V1T300R5-MB e 2MgFe-V1T300R7-MB, do que para a amostra 2MgFe-V1T300R3-MB. Como no padrão de DRX desta última não foi observado Mg residual, e também sua curva de MB apresentou a maior capacidade, isso explica o porquê do baixo contraste entre as regiões de superfície e centro (Figura 4.38(a)), ou seja, que a difusão do hidrogênio para o centro foi maior na amostra 2MgFe-V1T300R3-MB. Em maiores aumentos (Figura 4.38(b), (d) e (f)), as diferenças de contraste discriminam as fases presentes, sendo provavelmente as regiões claras Fe, a cinza Mg ou MgH_2 (visto que esses dois apresentam massas muito próximas), e a negra Mg_2FeH_6 . Comparando-se essas micrografias com às das amostras antes de hidrogenar (Figura 4.34 (b), (d) e (f)), observa-se que as partículas de Fe apresentam-se mais refinadas ou menos aglomeradas.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram imagens obtidas por MET (campo claro). Na mistura 2Mg-Fe em pó hidrogenada (pó-MB) (Figura 4.39(a)), aparecem manchas escuras, que provavelmente são hidretos MgH_2 e Mg_2FeH_6 . Isso foi comprovado pela captura de imagens sequenciais (Figura 4.40) de uma das amostras hidrogenadas, onde foi possível observar que essa mancha diminuía com o tempo de exposição ao feixe de elétrons, indício de que o feixe causava a decomposição dos hidretos. Observa-se ainda, na Figura 4.39(a), que há Fe dentro da região de hidretos, conforme já havia sido observado em seções anteriores. Observa-se Fe com tamanhos de cristalitos com até 2 nm, mas, em média, estes se mantêm na mesma ordem de grandeza que os calculados via DRX.

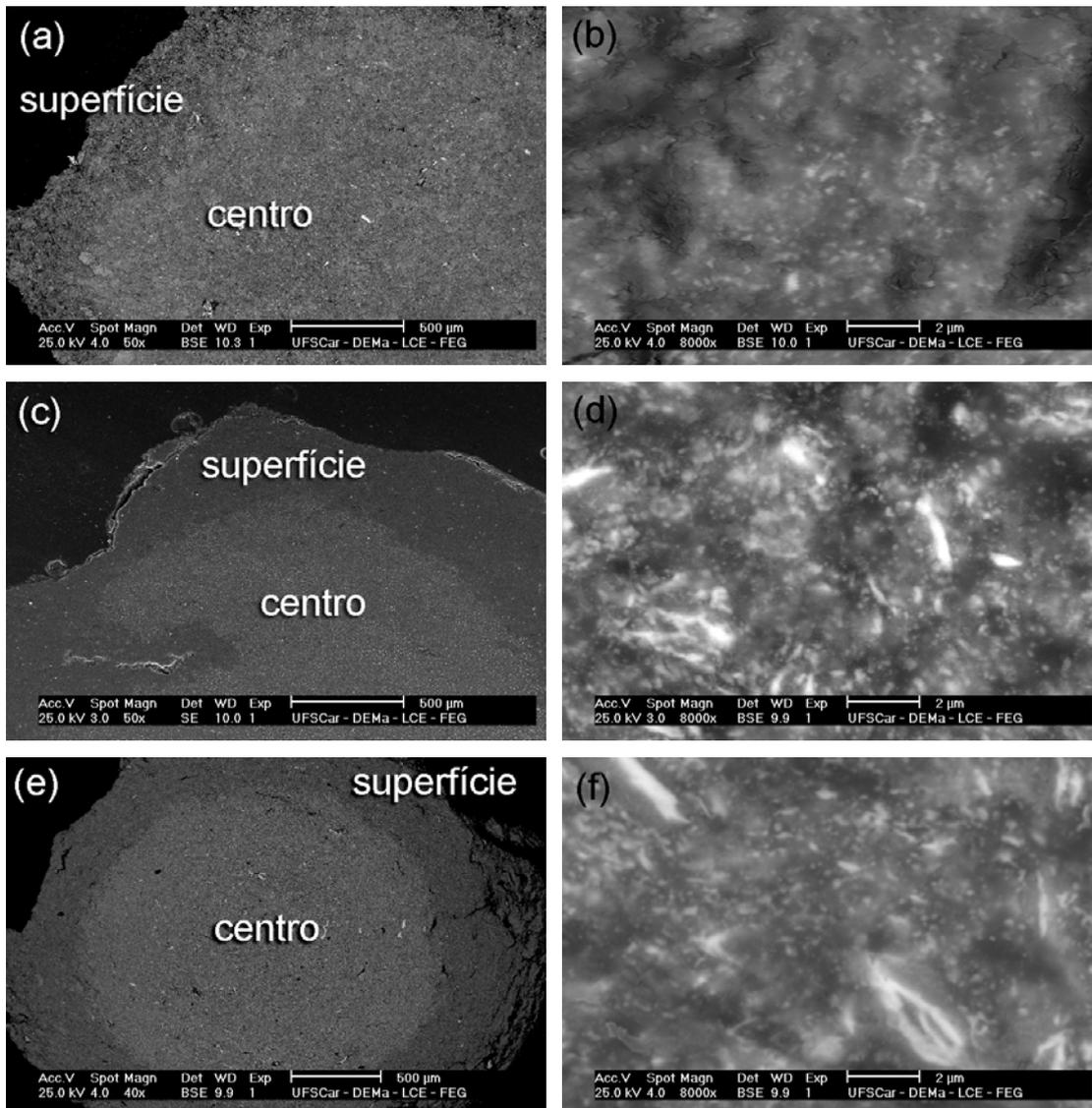


Figura 4.38-Micrografias obtidas por MEV-FEG (BSE) das seções transversais das amostras extrudadas hidrogenadas em MB: (a) e (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) e (d) 2MgFe-V1T300R5; (e) e (f) 2MgFe-V1T300R7.

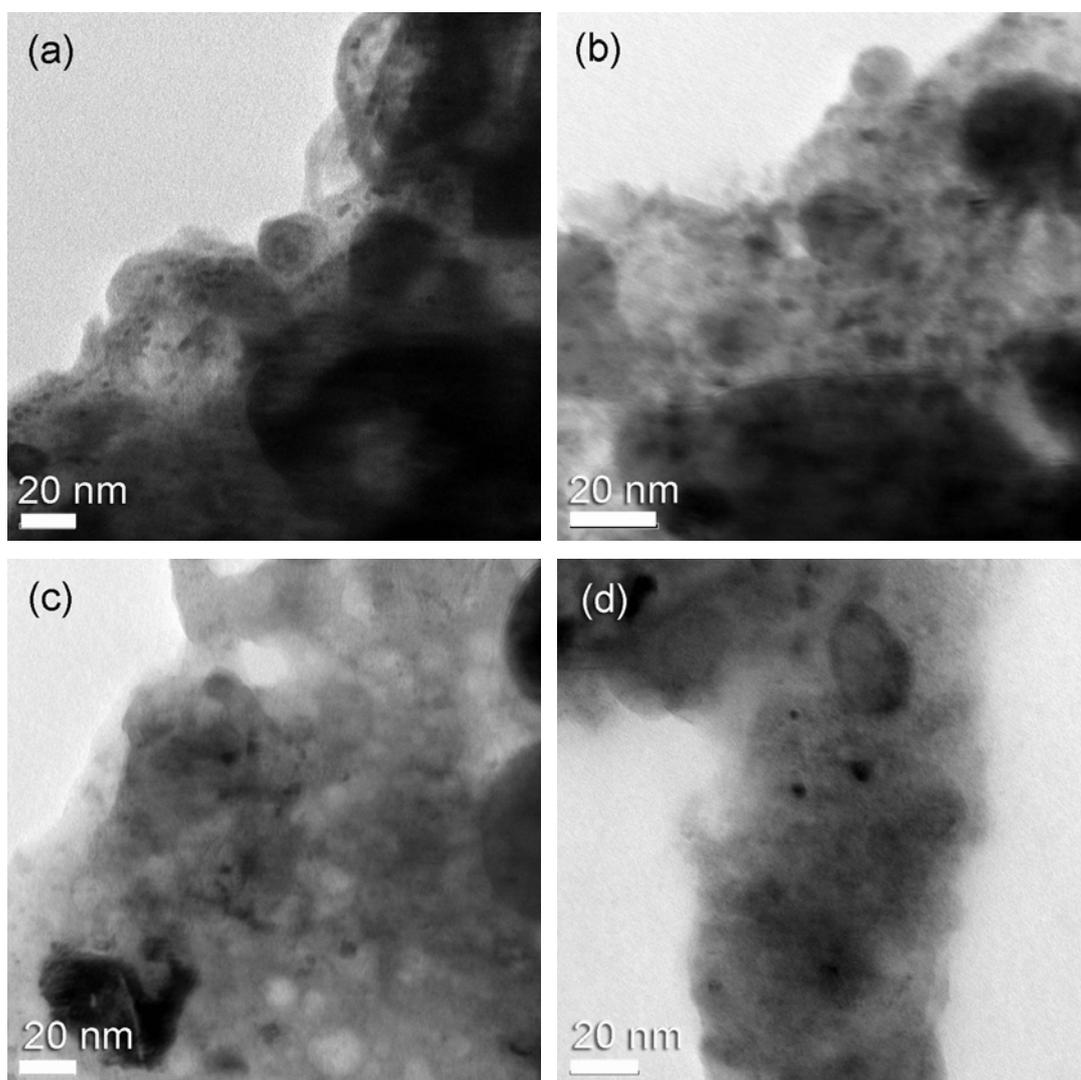


Figura 4.39-Imagens obtidas no MET (TECNAI), campo claro: (a) 2Mg-Fe em pó (MB); (b) 2MgFe-V1T300R3; (c) 2MgFe-V1T300R5; (d) 2MgFe-V1T300R7.

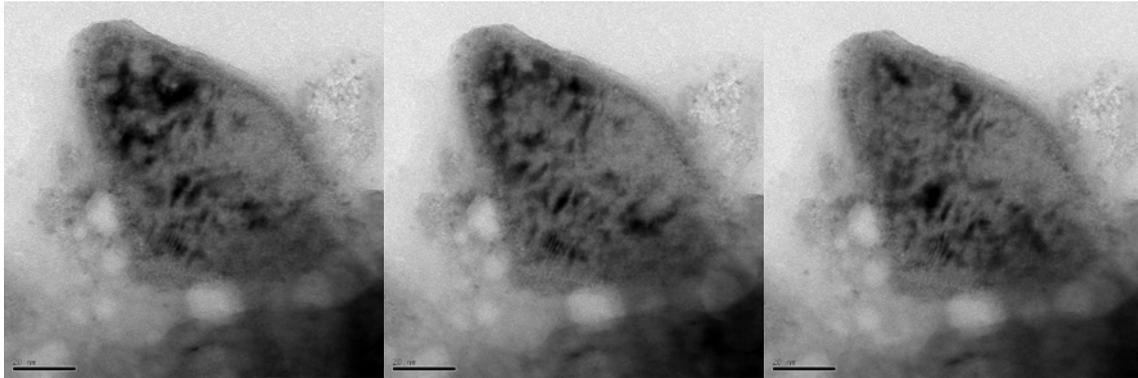
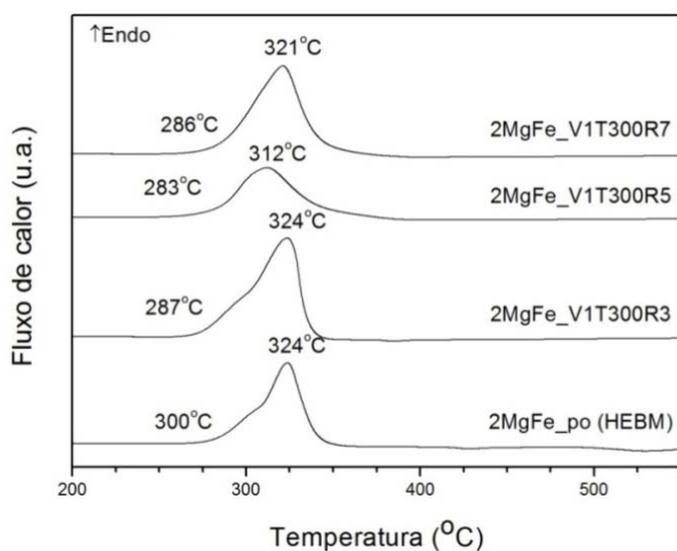


Figura 4.40-Imagens obtidas no MET(campo claro) da amostra 2MgFe-V1T300R5. O tempo de captura da imagem cresce da esquerda para a direita, e a diminuição da região negra representa a decomposição *in situ* do hidreto pelo feixe de elétrons durante a realização das imagens (barra de escala de 20 nm).

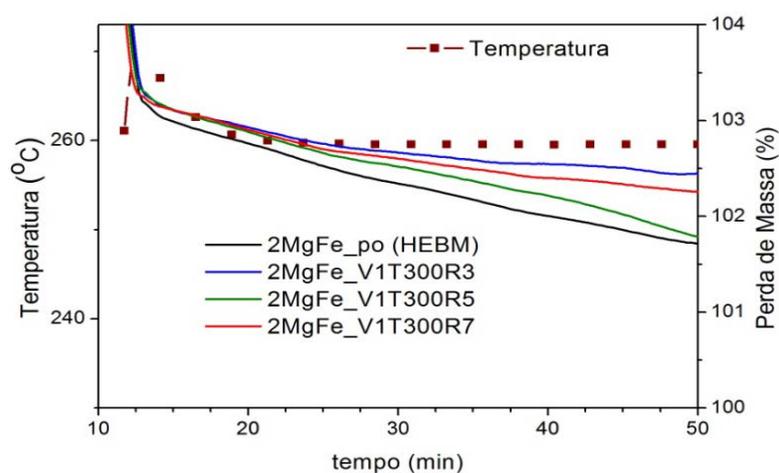
Na Figura 4.41, estão os resultados obtidos da análise por STA das amostras hidrogenadas na MB depois do ciclo-2. Na Figura 4.41(a), as temperaturas de início e pico de dessorção de hidrogênio são muito próximas umas das outras e dentro da faixa de erro experimental. As temperaturas de início variam de 283 a 300°C, e as de pico, de 312 a 324°C. Quando comparados com o pó de MgH₂ comercial (Figura 4.27(a)), esses resultados demonstram o grande potencial da técnica e as melhoras introduzidas pelo efeito do Fe e da resistência à oxidação, ou seja, as temperaturas de início e de pico de dessorção deste trabalho estão, em média, 151°C e 131 °C, respectivamente, abaixo das temperaturas encontradas para o MgH₂ comercial (Figura 4.27(a)). Esses valores de faixas de temperaturas de dessorção são comparáveis aos obtidos para nanocompósitos à base do Mg₂FeH₆ preparados por moagem reativa, conforme pode ser visto na Figura 4.7.

A Figura 4.41(b) mostra a cinética de dessorção isotérmica a 260°C. Note-se que não há tempo de incubação para a dessorção de hidrogênio nessas amostras. Mesmo neste caso, a cinética de dessorção ainda é maior para o pó, provavelmente devido à sua maior área superficial. Comparando-se as outras condições, observa-se, mais uma vez, o efeito catalítico do Fe, ou seja, nas condições R5 e R7, houve conversão menor do Fe em hidreto

complexo (Figura 4.37) o que, provavelmente, faz com que o excesso maior de Fe residual produza uma contribuição catalítica maior nesses dois casos, com relação à condição R3. Além disso, é muito importante notar que, em todas as condições (pó, R3, R5 e R7), inicialmente, nos primeiros 12 min todas possuem a mesma taxa de dessorção, onde o pó começa a se sobressair. Para as outras 3 condições, a taxa continua a mesma até aproximadamente 20 min, indicando que os efeitos de catálise começam a se sobressair após um tempo de incubação.



(a)



(b)

Figura 4.41-Análises no STA das amostras da mistura 2Mg-Fe em pó obtido por MAE, e amostras maciças 2MgFe-V1T300R3, 2MgFe-V1T300R5, e 2MgFe-V1T300R7: (a) DSC; (b) TG isotérmica.

Ao se calcular a energia de ativação aparente para a dessorção pelo método de Kissinger (Figura 4.42 e resultados apresentados na Tabela 4.6) observam-se resultados semelhantes entre si, e comparados aos valores da literatura são justificáveis da mesma forma que anteriormente (seção 4.1.1.). A amostra 2MgFe-V1T300R3 da presente seção (ativada) apresenta energia de ativação ~22 kJ/mol menor do que a amostra 2MgFe-V1T300R3 da seção 4.2.2.3. (não ativada) (amostras preparadas nas mesmas condições de extrusão), indicando o efeito benéfico do processo de ativação. Comparando-se resultados da literatura que foram obtidos em equipamentos similares e em condições semelhantes, observa-se que os nossos resultados são semelhantes aos da literatura e menores em alguns casos.

Tabela 4.6-Energias de ativação aparente para a dessorção de hidrogênio das amostras do presente trabalho em comparação a algumas reportadas na literatura.

Amostra	Métodos de preparação	Hidreto(s) presente(s)	Ea (kJ/mol)	Ref.
2MgFe-pó	MAE+Ext.+MB (c/at.)	MgH ₂ +Mg ₂ FeH ₆ +Fe	112	a
2MgFe-V1T300R3	MAE+Ext.+MB (c/at.)	Mg ₂ FeH ₆ +Fe	122	a
2MgFe-V1T300R5	MAE+Ext.+MB (c/at.)	MgH ₂ +Mg ₂ FeH ₆ +Fe	105	a
2MgFe-V1T300R7	MAE+Ext.+MB (c/at.)	MgH ₂ +Mg ₂ FeH ₆ +Fe	114	a
2MgFe-V1T300R3	MAE+Ext.+PCT (s/at.)	MgH ₂ +Fe	144	b
2MgFe-disco	SPD+PCT (s/at.)	MgH ₂ +Mg ₂ FeH ₆ +Fe	334	c
MgH ₂ comercial	n.d.	MgH ₂	354	c
MgH ₂	MAE+PCT (ou MB) (c/at.)	MgH ₂	120-126	[63]
MgH ₂	MAE+MB (s/at.)	MgH ₂	233	[63]
MgH ₂	MR	MgH ₂	168±36	[39]
MgH ₂ -Fe	MR	MgH ₂ +Fe	110±10	[39]
Mg ₂ FeH ₆	MR	Mg ₂ FeH ₆	174±36	[39]

Legenda: a – presente trabalho (seção 4.2.2.4., Figura 4.42); b – presente trabalho (seção 4.2.2.3.); c – presente trabalho (seção 4.1.1.); Ext. – extrusão; MAE – moagem de alta energia; MR – moagem reativa; MB – hidrogenação em microbalança; PCT – hidrogenação em aparato tipo Sieverts; c/at. – com processo de ativação; s/at. – sem processo de ativação; n.d. – informação não disponível; Ea – energia de ativação; Ref. – referências.

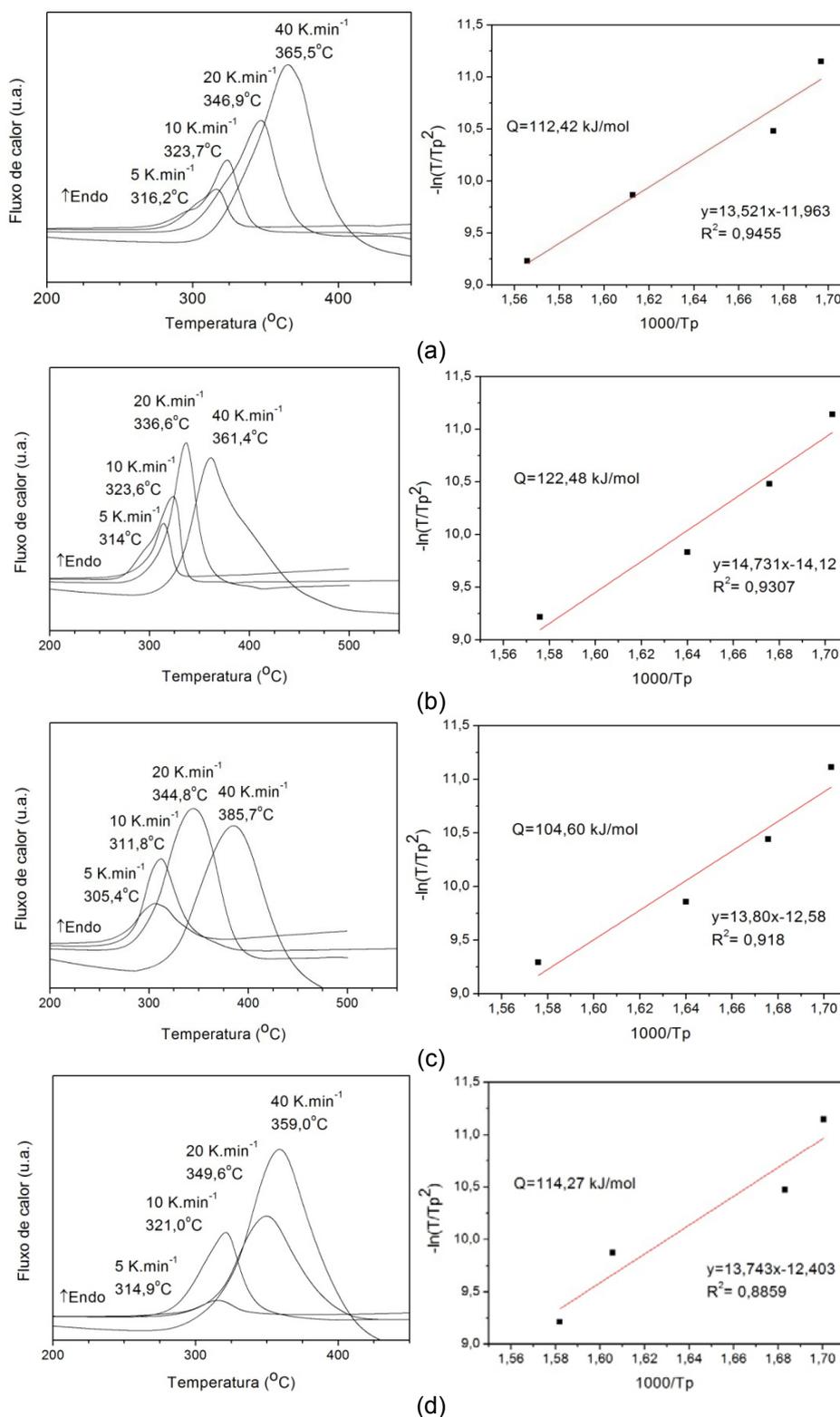


Figura 4.42-Cálculo da energia de ativação (E_a) pelo método de Kissinger: (a) 2Mg-Fe em pó (MAE), e amostras maciças (b) 2MgFe-V1T300R3, (c) 2MgFe-V1T300R5, e (d) 2MgFe-V1T300R7.

4.3. Sumário dos resultados

Foi possível produzir hidretos por meio da hidrogenação de materiais maciços produzidos pelo processamento via SPD, pela técnica de HPT e, também, por extrusão a quente. Estes apresentaram melhores características de dessorção quando comparados ao MgH_2 comercial.

A hidrogenação das amostras maciças, tanto por microbalança como por aparato tipo Sieverts (utilizado como reator), não causou desintegração de nenhuma das amostras maciças, considerando-se que foram aplicados no máximo 7 ciclos para algumas amostras.

Todas as amostras maciças processadas por SPD ou extrusão a quente, depois de hidrogenadas, apresentaram a formação do hidreto complexo Mg_2FeH_6 , conhecido pela dificuldade de ser sintetizado.

Os processamentos da mistura 2Mg-Fe e do hidreto complexo (Mg_2FeH_6) por SPD não refinaram significativamente a microestrutura em relação ao pó. Os tamanhos médios de cristalitos foram de 55 e 36 nm para α -Mg e Fe no disco de 2Mg-Fe, e de 11 nm para Mg_2FeH_6 no disco de hidreto.

Na mistura 2Mg-Fe, o Mg apresenta orientação preferencial após o processamento por SPD ao longo do plano (0002), mais evidenciado na amostra que não sofreu rotação (0 voltas).

O processamento da mistura 2Mg-Fe e do hidreto complexo (Mg_2FeH_6) por SPD, não produziu melhoras significativas nas propriedades de dessorção de hidrogênio: o disco de 2Mg-Fe hidrogenado apresentou uma pequena redução na temperatura de dessorção ($\sim 37^\circ C$) quando comparado ao MgH_2 comercial; os hidretos Mg_2FeH_6 maciços obtidos do processamento por SPD apresentam propriedades de dessorção de hidrogênio similares às do material Mg_2FeH_6 em pó.

O processamento por extrusão a quente promove orientação preferencial no α -Mg ao longo dos planos (101) e (100) (que são os planos $(10\bar{1}1)$ piramidal e $(10\bar{1}0)$ prismático na estrutura HC do Mg, respectivamente), planos de escorregamento favorecidos a altas temperaturas.

O Mg puro comercial extrudado apresentou maior deformação na sua região central (m), conseqüentemente maior orientação preferencial, contornos de partículas alongando na direção da extrusão, maclas de deformação, e não apresentou microestrutura refinada (esperado para somente 1 passe, e a quente).

Durante a hidrogenação em microbalança do Mg extrudado, a cinética de absorção foi lenta para fins de aplicação tecnológica, e a capacidade de armazenamento, pequena (1,75 %p de H) no volume. A região superficial do volume hidrogenado apresentou maior proporção de MgH_2 que a região abaixo da superfície. Pelas análises de MEV, foi possível inferir que o hidrogênio difunde pela região interpartículas (nos contornos alongados), e em seguida ocorrem as reações de formação do hidreto na superfície e volume, provavelmente com o auxílio dos sítios energéticos das maclas de deformação. A temperatura de início de dessorção deste hidreto maciço foi $\sim 20^\circ C$ abaixo da do MgH_2 comercial em pó, provavelmente devido à quantidade de defeitos inseridos na deformação.

A mistura 2Mg-Fe extrudada atinge o estado ativado com apenas 1 ciclo, devido ao ancoramento de contornos de grãos pelas partículas de Fe.

A extrusão a $300^\circ C$ da mistura 2Mg-Fe produziu um volume com mais resistência mecânica do que a extrusão a $200^\circ C$. A preparação da mistura por moagem antes do processamento de extrusão gerou uma microestrutura bastante fina, que permaneceu depois da extrusão. A hidrogenação das amostras processadas a 200 e $300^\circ C$ foram realizadas nas pressões de 24 e 15 bar de H_2 , respectivamente, e confirmaram o diagrama da literatura [34] com a obtenção das fases $MgH_2+Mg_2FeH_6$, e Mg_2FeH_6 .

A extrusão na razão de extrusão de 3/1 (R3) produziu um volume mais poroso, que absorveu mais hidrogênio que a mistura 2Mg-Fe em pó no ciclo-1.

Foram confirmadas as expectativas de que uma microestrutura com deformação pode melhorar as propriedades de hidrogenação, produzindo sítios de nucleação e, conseqüentemente, menores temperaturas de dessorção. Também foi observado que a otimização da microestrutura por um

processamento mecânico pode levar a temperaturas de dessorção menores e com potencial de aplicação tecnológica

Em todos os casos onde foi utilizada a mistura 2Mg-Fe, foi observado que um excesso de Fe pode melhorar significativamente as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio.

5. CONCLUSÕES

1. Pela primeira vez, para desenvolvimento de ligas para armazenamento de hidrogênio, foram processados por SPD a mistura 2Mg-Fe e o hidreto complexo Mg_2FeH_6 , e por extrusão a quente o Mg puro comercial e a mistura 2Mg-Fe.

2. O disco da mistura 2Mg-Fe apresentou pequena redução na temperatura de dessorção ($\sim 37^\circ C$) comparado ao MgH_2 comercial. Entretanto, os hidretos Mg_2FeH_6 processados por SPD (hidretos maciços) apresentam propriedades de dessorção de hidrogênio similares às do Mg_2FeH_6 em pó: temperatura de pico de $\sim 312^\circ C$; cinéticas de dessorção similares à do pó; e altas capacidades de absorção, liberando ~ 4 %p de H_2 .

3. O Mg puro comercial extrudado não apresentou microestrutura refinada (esperado para somente 1 passe, e a quente). Foi possível produzir hidreto maciço com a hidrogenação, mas a cinética de absorção foi lenta para fins de aplicação tecnológica (1,75 %p de H em 2 h), mesmo com a ativação da amostra, mas não foram observados tempos de incubação. A temperatura de início de dessorção foi $\sim 20^\circ C$ abaixo da do MgH_2 comercial em pó, provavelmente devido à quantidade de defeitos inseridos na deformação.

4. Depois das extrusões é possível manter a microestrutura refinada criada pela moagem durante a preparação da mistura 2Mg-Fe, e há fortes indícios de que o Fe tenha atuado no ancoramento de contornos de grão.

5. A extrusão da mistura 2Mg-Fe a $300^\circ C$ produziu um volume com maior resistência mecânica do que a extrusão a $200^\circ C$.

6. A extrusão na razão de extrusão de 3/1 (R3) produziu um volume mais poroso, que absorveu no ciclo-1 mais hidrogênio (4 %p de H) que a mistura 2Mg-Fe em pó (3 %p de H).

7. As amostras extrudadas ativadas e hidrogenadas apresentaram temperaturas de dessorção muito próximas às dos discos de Mg_2FeH_6 . O estado ativado é atingido com apenas 1 ciclo, e um excesso de Fe pode melhorar significativamente as propriedades de dessorção de hidrogênio.

8. Apesar dos bons, os resultados conseguidos ainda apresentam grande limitação para aplicações automotivas. Há a possibilidade de produzir hidretos em amostras maciças nas condições deste trabalho, entretanto ainda com cinéticas razoavelmente lentas e temperaturas operacionais ainda altas. Esse fato leva à consideração de outras possibilidades de aplicações. No estado atual deste trabalho, somente a aplicação em sistemas estáticos de armazenagem de hidrogênio se torna viável, onde tais problemas não são tão significativos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o efeito da velocidade de extrusão (V) sobre a deformação da microestrutura e suas consequências nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

Diminuir a pressão de compactação e diminuir a razão de extrusão, para tentar manter ou aumentar a porosidade inicial, isso levaria a um comportamento similar ao dos pós.

Analisar a influência do aumento do excesso de Fe na mistura e os limites de tal aumento para produzir melhoras nas propriedades de absorção e dessorção.

Estudar os mecanismos cinéticos de absorção/dessorção de hidrogênio dos materiais extrudados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **SCHULZ, R.; HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; LALANDE, G.; DENIS, M. C.; DODELET, J. P.** Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Materials Science and Engineering A*. v. 267, p. 240-245, 1999.
- [2] **SANDROCK, G.** A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds.*, v. 293-295, p. 877-888, 1999.
- [3] **SAKINTUNA, B., LAMARI-DARKRIMB, F., HIRSCHER, M.** Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1121-1140, 2007.
- [4] **ROSS, D. K.** Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum.*, v. 80, p. 1084-1089, 2006.
- [5] **BOUODINA, M., GRANT, D., WALKER, G.** Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 31, p. 177-182, 2006.
- [6] **ZUTTEL, A.; WENGER, P.; SUDAN, P.; MAURON, P.; ORIMO, S.-I.** Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials. *Materials Science and Engineering B*. v. 108, p. 9-18, 2004.
- [7] **AKIBA, E.** Hydrogen-absorbing alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. v. 4, p. 267-272, 1999.
- [8] **PUSZKIEL, J. A., ARNEODO LAROCLETTE, P., GENNARI, F. C.** Thermodynamic and kinetic studies of Mg–Fe–H after mechanical milling followed by sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 463, p. 134–142, 2008.
- [9] **SCHLAPBACH, L and ZUTTEL, A.** Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. v. 414, p. 353-358, 2001.
- [10] **ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; TESSIER, P.; STROM-OLSEN, J. O.; SCHULZ, R.** Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 217, p. 295-300, 1995.

[11] **WISWALL, R.** Hydrogen storage in metals. In: G. ALEFELD and J. VOLKL. *Hydrogen in metals II: application-oriented properties*. New York: Springer-Verlag, 1978.

[12] **VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z.S.** Important Hydride Properties and Experimental Techniques. In: *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer, 2009, p. 57.

[13] **DORNHEIM, M.; DOPPIU, S.; BARKHORDARIAN, G.; BOESENBERG, U.; KLASSEN, T.; GUTFLEISCHA, O.; BORMANNA, R.** Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia*. v. 56, p. 841-846, 2007.

[14] **ZUTTEL, A.** Materials for Hydrogen Storage. *Materials Today*.v. september, 2003.

[15] **DIDISHEIM, J.; ZOLLIKER, P.; YVON, K.; FISCHER, P.; SCHEFER, J.; GUBELMANN, M.; WILLIAMS, A. F.** Dimagnesium Iron(II) Hydride, Mg_2FeH_6 , Containing Octahedral FeH_6^{-4} Anions. *Inorg. Chem.* v. 23, p. 1953-1957, 1984.

[16] **REISER, A.; BOGDANOVIC, B.; SCHLICHTER, K.** The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 25, p. 425-430, 2000.

[17] **KISSINGER, H. E.** Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. v. 29, p. 1702-1706, 1957.

[18] **BLOCH, J.; MOSHE, H. M.** Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation - a review. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 253-254, p. 529-541, 1997.

[19] **LU, L.; LAI, M. O.** *Mechanical Alloying*. EUA: Klumer Academic Publishers, 1998. p. 296.

[20] **GALHARDI, A. C.** Teste experimental da teoria geral de transformações de fases em um vidro de composição $Na_2O.2CaO.2SiO_2$. 1985. p. 67. São Carlos: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.

[21] **CHRISTIAN, J. W.** The theory of transformation in metals and alloys. 2nd edition. Oxford: Pergamon, 1975.

- [22] **HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; VAN NESTE, A.; SCHULZ, R.** Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 293–295, p. 495–500, 1999.
- [23] **SURYANARAYANA, C.** Nanocrystalline materials. *International Materials Reviews.*, v. 40, p. 41-64, 1995.
- [24] **ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STROM-OLSEN, J. O.** Nanocrystalline metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 253-254, p. 70-79, 1997.
- [25] **RIVOIRARD, S.; RANGO, P.; FRUCHART, D.; CHARBONNER, J.; VEMPAIRE, D.** Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline MgH₂ (X) composites. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 356-357, p. 622-625, 2003.
- [26] **ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STROM-OLSEN, J. O.** Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds.*, Vol. 288, 217-225, 1999.
- [27] **CUI, N.; HE, P.; LUO, J. L.** Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials. *Electrochimica Acta*. v. 44, p. 3549-3558, 1999.
- [28] **ORIMO, S.; FUJII, K.; IKEDA, K.; FUJIKAWA, Y.; KITANO, Y.** Hydriding properties of a nano-/amorphous-structured Mg-Ni-H system. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 253-254, p. 94-97, 1997.
- [29] **ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STROM-OLSEN, J. O.** Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg Ni. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 289, p. 197-206, 1999.
- [30] **HUOT, J.; PELLETIER, J. F.; LIANG, G.; SUTTON, M.; SCHULZ, R.** Structure of nanocomposite metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 330-332, p. 727-731, 2002.
- [31] **HOUT, J.; PELLETIER, J. F.; LURIO, L.B.; SUTTON, M.; SCHULZ, R.** Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds.*, Vol. 348, 319-324. 2003

[32] **WANG, X. L. and SUDA, S.** A study of the surface composition and structure of fluorinated Mg-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 231, p. 380-386, 1995.

[33] **LIU, F. -J.; SUDA, S.** Hydriding behavior of F-treated Mg₂Ni at moderate conditions. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 232, p. 212-217, 1996.

[34] **CASTRO, J. F. R.** Desenvolvimento de nanocompósito à base de Mg armazenadores de hidrogênio processados por moagem de alta energia. 2003. 104 f. São Carlos: Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

[35] **CASTRO, J.F. R.; YAVARI, A. R.; LEMOULEC, A.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA, W. J.** *Journal of Alloys and Compounds*. v. 389, p. 270-274, 2005.

[36] **YAVARI, A. R.; LEMOULEC, A.; CASTRO, J.F. R.; DELEDDA, S.; FRIEDRICHS, O.; BOTTA, W. J.; VAUGHAN, G.; KLASSEN, T.; FERNANDEZ, A.; KVICK, A.** Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition *Scripta Materialia*. v. 52, p. 719-724, 2005.

[37] **BOGDANOVIC, B.; REISER, A.; SCHLICHTER, K.; SPLIETHOFF, B.; TESCHE, B.** Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 345, p. 77-89, 2002.

[38] **HUOT, J., et al.** Direct synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 280, p. 306-309, 1998.

[39] **GENNARI, F. C., CASTRO, F. J. and GAMBOA, A.** Synthesis of Mg₂FeH₆ by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 339, p. 261-267, 2002.

[40] **LI, S.; VARIN, R. A.; MOROZOVA, O.; KHOMENKO, T.** Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 384, p. 231-248, 2004.

[41] **RAMAN, S. S. S.; DAVIDSON, D. J.; BOBET, J. L.; SRIVASTAVA, O. N.** Investigations on the synthesis, structural and microstructural. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 333, p. 282-290, 2002.

[42] **HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E.** Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 by mechanical alloying followed by sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 248, p. 164-167, 1997.

[43] **CASTRO, F. J.; GENNARI, F. C.** Effect of the nature of the starting materials on the formation of Mg_2FeH_6 . *Journal of Alloys and Compounds*. v. 375, p. 292-296, 2004.

[44] **HERRICH, M., et al.** Synthesis and decomposition of Mg_2FeH_6 prepared by reactive milling. *Materials Science and Engineering B*. 2004, Vol. 108, 28-32.

[45] **LEIVA, D. R.; VILLELA, A.C. S.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA FILHO, W. J.** *Anais do 62 Congresso Anual da ABM*. Vitória-ES: São Paulo: Tec. Art., 2007, v. 1, p. 3734-3743.

[46] **SONG, R.; PONGE, D.; RAABE, D.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K.** Overview of processing, microstructure and mechanical properties of ultrafine grained bcc steels. *Materials Science & Engineering A*. v. 441, p. 1-17, 2006.

[47] **UEDA, T. T.; TSUKAHARA, M.; KAMIYA, Y.; KIKUCHI, S.** Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni– Mg_2Ni laminate composites. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 386, p. 253-257, 2005.

[48] **DUFOUR, J.; HUOT, J.** Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 439, p. L5-L7, 2007.

[49] **DUFOUR, J.; HUOT, J.** Study of Mg_6Pd alloy synthesized by cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 446–447, p. 147–151, 2007.

[50] **TAKEICHI, N.; TANAKA, K.; TANAKA, H.; UEDA, T. T.; KAMIYA, Y.; TSUKAHARA, M.; MIYAMURA, H.; KIKUCHI, S.** Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 446–447, p. 543–548, 2007.

[51] **GAN, W. M.; ZHENG, M. Y.; CHANG, K.; SCHWEBKE, B.; BROKMEIER, H. -G.** Microstructure and tensile property of the ECAPed pure magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 470, p. 256-262, 2008.

[52] **SKRIPNYUK, V. M.; RABKIN, E.; ESTRIN, Y.; LAPOVOK, R.** The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. *Acta Materialia*. v. 52, p. 405–414, 2004.

[53] **RABKIN, E.; SKRIPNYUK, V. M.** On pressure hysteresis during hydrogenation of metallic powders. *Scripta Materialia*. v. 49, p. 477–483, 2003.

[54] **SKRIPNYUK, V.; BUCHMAN, E.; RABKIN, E.; ESTRIN, Y.; POPOV, M.; JORGENSEN, S.** The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 436, p. 99–106, 2007.

[55] **LOKEN, S.; SOLBERG, J. K.; MAEHLEN, J. P.; DENYS, R. V.; LOTOTSKY, M. V.; TARASOV, B. P.; YARTYS, V. A.** Nanostructured Mg–Mm–Ni hydrogen storage alloy: Structure–properties relationship. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vols. 446–447, 114–120.

[56] **LEIVA, D. R.** *Síntese e processamento mecânico de nanocompósito à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio*. 2009. p. 134. São Carlos: Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

[57] **KUSADOME, Y.; IKEDA, K.; NAKAMORI, Y.; ORIMO, S.; HORITA, Z.** Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion. *Scripta Materialia*. v. 57, 751-753, 2007.

[58] **DIETER, G. E.** *Mechanical Metallurgy*. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1981.

[59] **KUJI, T.; MATSUMURA, Y.; UCHIDA, H.; AIZAWA, T.** Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 330-332, p. 718-722, 2002.

[60] **LUTTEROTTI, L.; CECCATO, R.; DAL MASCHIO, R.; PAGANI, E.** *Materials Science Forum*. v. 87, p. 278-281, p. 1998.

[61] **LUTTEROTTI, L.** MAUD - Materials Analysis Using Diffraction. Disponível em: www.ing.unitn.it/~maud/. Acessos: 08/09/2008 e 09/06/2010.

[62] **ANDREASEN, A.** *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements*. 2005. 199 f. Denmark: Tese (PhD- Chemical Engineering), Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark.

[63] **JENSEN, T. R.; ANDREASEN, A.; VEGGE, T.; ANDREASEN, J. W.; STAHL, K.; PEDERSEN, A. S.; NIELSEN, M. M.; MOLENBROEK, A. M.; BESENBACHER, F.** Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 31, p. 2052-2062, 2006.

[64] **SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W.** *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. Elsevier, 2007. 7 ed. p. 140.

[65] **AGUEY-ZINSOU, K. -F.; NICOLAISEN, T.; ARES FERNANDEZ, J. R.; KLASSEN, T.; BORMANN, R.** Effect of nanosized oxides on MgH₂ (de)hydriding kinetics. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 434-435, p. 738-742, 2007.

[66] **GIANELLA, S.; CECCATO, R.; CASARI, F.; ISCHIA, G.; MOLINARI, A.** Microestrutural refinement using ball-milling and spark-plasma sintering of MgH₂ based materials for hydrogen storage. *CALPHAD: Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*. v. 33, p. 82-88, 2009.