

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

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DE LIGAS Mg-Zr**

Renato Belli Strozi

São Carlos-SP
2017

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

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DE LIGAS Mg-Zr**

Renato Belli Strozi

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

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva
Coorientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP
2017

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Lucia.

Aos meus avós, Cristiano e Lourdes.

À minha namorada e companheira, Daniela.

De coração.

VITAE DO ALUNO

Licenciado em Ciências Exatas com Habilitação em Química
pela Universidade de São Paulo (2013)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Renato Belli Strozi, realizada em 31/03/2017:

A blue ink signature of Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar

A blue ink signature of Prof. Dr. Walter José Botta Filho is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

A blue ink signature of Prof. Dr. Ricardo Floriano is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A priori gostaria de agradecer imensamente à minha família.

Aos meus amigos de infância.

À minha companheira Daniela e aos meus amigos Hilde, Caio e Lucas Moretti pelas infindáveis horas de motivação e companheirismo.

Gostaria de agradecer pelo suporte intelectual aos professores Daniel Leiva, Tomaz Ishikawa, Walter Botta, Alberto Moreira Jorge Jr e Guilherme Zepon.

À minha eterna equipe do LCE, em especial ao Vitor.

Aos grandes amigos que fiz durante este período, em especial aos companheiros Witor Wolf e Francisco Coury.

A todos os técnicos envolvidos nesta empreita.

Ao PPGCEM-DEMa pela estrutura e apoio.

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro durante a pesquisa.

A todo cidadão brasileiro que via CAPES contribuiu com o financiamento de minha bolsa de mestrado, imprescindível para a realização deste trabalho.

RESUMO

O magnésio é considerado um candidato promissor em aplicações de armazenagem de hidrogênio no estado sólido, devido, entre outros fatores, ao seu baixo custo relativo e elevada capacidade gravimétrica, 7,6% em peso. Para o magnésio, o uso de metais de transição como aditivos pode apresentar melhoras significativas na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio. Diferentes aditivos podem ter diferentes funcionalidades, por exemplo, reduzir a barreira energética para a adsorção de H₂ e atuar como agente inoculante de nucleação heterogênea na cinética de transformação de fase. Neste trabalho, foram estudados em detalhes os principais efeitos provenientes da utilização de zircônio como aditivo ao magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio em massas metálicas volumosas (do inglês, *bulks*) produzidas por solidificação rápida em forno melt-spinning (da sigla em inglês, MS) e laminação a frio (do inglês, CR, *cold rolling*). Basicamente, relacionaram-se características estruturais ao comportamento de absorção/dessorção. A liga produzida por laminação a frio apresentou comportamento de ativação e absorção semelhante ao Mg puro produzido pela mesma rota. Para o material processado por melt-spinning, o uso do zircônio como aditivo apresentou efeito deletério na ativação. Contudo, após a ativação, a cinética de absorção exibe comportamento semelhante ao Mg puro. Posteriores processamentos mecânico ou térmico melhoraram significativamente a ativação, contudo, as características estruturais que permeiam tal efeito ainda carecem de estudos. Para ambas as rotas de processamento, a cinética de dessorção apresentou ótimos resultados, reduzindo em poucos minutos a reação completa. Com os resultados obtidos se conclui que o uso do zircônio como aditivo em ligas de magnésio não apresenta efeitos benéficos na absorção. Todavia, a dessorção da liga com Zr é extremamente atrativa. Após exposição ao ar, verificou-se que ambas as composições apresentaram formação de contaminantes sobre a superfície e, isso dificultou a ativação, porém, este efeito foi mais evidente no magnésio puro.

Palavras-chave: solidificação rápida; laminação a frio; ligas de magnésio.

PRODUCTION, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF HYDROGEN STORAGE FOR Mg-Zr ALLOYS

ABSTRACT

Magnesium is considered a promising candidate in applications of storage hydrogen in the solid state, due, among other factors, to its low relative cost and high gravimetric capacity (7,6 wt%). For magnesium, the use of transition metals as additives may show great improvements in the kinetics of hydrogen absorption/desorption. Different additives can have different functionalities, for example, reducing the energy barrier for H₂ adsorption and acting as a heterogeneous nucleating agent in the kinetics of phase transformation. In this research, the main effects of the use of zirconium (Zr) as an additive of the magnesium for the purposes of hydrogen storage in bulks produced by rapid solidification in melt-spinning furnace and cold rolling were studied in detail. Basically, structural characteristics were related to the behavior of absorption / desorption. The alloy produced by cold rolling showed behavior of activation and absorption similar to the pure Mg which was produced by the same route. For the route processed by melt spinning, the use of zirconium as additive has presented a deleterious effect on the activation. However, after activation, the kinetics of absorption exhibit behavior similar to pure Mg. The activation had significantly improved after mechanical or thermal processing, however, the structural characteristics that permeate this effect still have a lack of studies. For both process route, the desorption kinetics presented excellent results, reducing the complete reaction in a few minutes. With the results obtained it is possible to conclude that the use of zirconium as an additive in magnesium alloys has no beneficial effect on absorption. In the other hand, the desorption is extremely attractive. After exposure to air, it was verified that both compositions presented formation of contaminants on the surface and this made the activation a difficult way. However, this effect was more latent in pure magnesium.

Keywords: rapid solidification; cold rolling; magnesium alloys

PUBLICAÇÕES

STROZI, R. B., LEIVA, D. R., ISHIKAWA, T. T., JORGE Jr, A. M., BOTTA, W.J. Propriedades de Armazenagem de Hidrogênio da Liga Mg - 8% p. Zr Processada por Melt-Spinning e Laminação a Frio. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** Natal-RN, Novembro de 2016.

STROZI, R.B., SEGANTIN, E., LEIVA, D.R., ISHIKAWA, T.T., JORGE JUNIOR, A.M., BOTTA W.J. Caracterização Microestrutural da Liga Mg - 8% p. Zr Severamente Deformada para Aplicações de Armazenagem de Hidrogênio. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** Natal-RN, Novembro de 2016.

ZEPON G., LEIVA, D.R., STROZI, R.B., TERRA, B.C.M., FIGUEROA, S.J.A., FLORIANO, R., JORGE JR, A.M., BOTTA, W.J. Characterization and hydrogen storage properties of MgH₂-Mg₂CoH₅ nanocomposites. In: International Journal of Hydrogen Energy. Published: 15-May-2017.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Considerações Iniciais	3
2.2 Hidretos à base de Magnésio.....	4
2.3 Metais de Transição como Aditivos.....	7
2.4 Sistema de Interesse (Mg-Zr).....	10
2.5 Processamento	13
2.5.1 Solidificação Rápida por Melt-Spinning.....	13
2.5.2 Laminação a Frio	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Rota de Processamento.....	19
3.1.1 Moagem de Alta Energia e Compactação do Pó	20
3.1.2 Fabricação de Fitas Metálicas por Melt-Spinning.....	20
3.1.3 Laminação a Frio Extensiva	21
3.1.4 Medidas de Absorção/Dessorção de Hidrogênio	22
3.1.5 Tratamento Térmico.....	22

3.2	Caracterização Estrutural	23
3.2.1	Difração de Raios-X	23
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5	CONCLUSÕES.....	61
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
7	REFERÊNCIAS	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4-1: Posicionamento dos picos de DRX (2θ). Reportados na literatura (A) e dados experimentais (B). Difrátogramas obtidos para as amostras de Mg-8%p.Zr (MS) e Mg como recebido (pó). Para os dados experimentais, entre parênteses segue a FWHM.....	31
Tabela 4-2: Quantidade relativa de textura e porcentagem em massa de hidrogênio absorvida pelo material em diferentes composições e rotas de processamento.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: À esquerda, nucleação e crescimento e à direita o mecanismo retração de grãos. Adaptado de [33].	6
Figura 2.2: Mg - 22% p. Ti, Setas apontam para o MgH ₂ . Adaptado de Ref. [8].	8
Figura 2.3: Primeira absorção após a dessorção. Material produzido por moagem reativa - Adaptado de [13].	10
Figura 2.4: Diagrama de Fase Mg-Zr. Adaptado de [45].	11
Figura 2.5: Diagrama Pressão x 1000/Temperatura para diversos hidretos metálicos. Adaptado de [25].	12
Figura 2.6: Curva de ativação para diferentes processamentos. Adaptado de [7].	16
Figura 3.1: Rotas de processamento adotadas.	19
Figura 3.2: Esquema para o procedimento experimental de laminação.	21
Figura 3.3: Tratamento térmico mais ciclo de ativação após TT da amostra processada por MS.	22
Figura 4.1: Mistura mecânica entre Mg-Zr após HEBM. Morfologia de superfície da partícula MEV-SE (a) e distribuição do Zr, partículas claras pelo magnésio MEV-BSE (b).	25
Figura 4.2: Fitas da liga Mg-Zr produzidas por solidificação rápida em forno melt-spinning.	26
Figura 4.3: Curvas cinéticas de ativação de hidrogênio para os sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por melt-spinning. Medidas feitas a 350 °C e 20 bar de H ₂ .	27
Figura 4.4: Padrão de DRX do hidreto de Mg-8%p.Zr processado por MS, após 67h de ativação.	28
Figura 4.5: DRX de referência do Mg puro como recebido (pó), Mg-8%p.Zr (MS).	29
Figura 4.6: S-TEM da amostra Mg-Zr processada por MS. HAADF (a); espectros de EDS coletado na região da matriz 1 (b) e na partícula de Zr 2 (c); Mapeamento de EDS para: Mg (d) e Zr (e).	32

Figura 4.7: Imagens de MEV-BSE a 2keV. Mg - 8% p. Zr (a) e Mg (b).	33
Figura 4.8: Distribuição do tamanho médio de grão segundo a norma ASTM E112 para as composições Mg-Zr e Mg.....	34
Figura 4.9: DRX para estudo da textura da rota de processamento MS. Pó como recebido, Mg (MS) e Mg-Zr (MS).	35
Figura 4.10: Mapas de orientação e figura de pólo das fitas processadas por MS. Mg-Zr (a) e Mg puro (b).....	36
Figura 4.11: Ativação para os sistemas Mg-Zr e Mg processados por MS e MS+TT. Medidas feitas a 350 °C e 20 bar.....	38
Figura 4.12: Padrão de difração de raios-X para a amostra de Mg-Zr processada por MS após o tratamento térmico.	39
Figura 4.13: Micrografias de MEV-SE. Morfologia de superfície para as fitas de Mg-Zr processadas por MS (a) e MS + TT (b).....	40
Figura 4.14: Ativação das fitas MS após 12 passes de laminação a frio. Medidas feitas a 350°C e 20 bar de H ₂	41
Figura 4.15: Padrão de difração de raios-X para a amostra de Mg-Zr processada por MS após o tratamento térmico (a), MEV-BSE. Morfologia de superfície e distribuição do aditivo pela superfície para a composição Mg-8%p.Zr MS (b) e MS+CR (c).	42
Figura 4.16: Dessorção após ativação para os sistemas Mg-Zr e Mg processados por MS e MS+TT. Medidas feitas a 350°C e 0,15 bar.	43
Figura 4.17: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para os sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por melt-spinning. Medidas feitas a 350 C e 20bar.	44
Figura 4.18: MEV-BSE do sistema Mg-Zr processado por MS. Período de ativação: 0h (a) e 67h (b).....	45
Figura 4.19: Tiras cortadas da liga Mg - 8%p. Zr laminada a frio, advindas do pó.	47
Figura 4.20: Micrografias em MEV-SE para as amostras como laminadas (a) Mg-Zr e (b) Mg.....	48
Figura 4.21: Imagens de <i>EBSP-Quality</i> . Mg-8%p.Zr (a) e Mg (b).....	48

Figura 4.22: DRX para estudo da textura da rota de processamento laminação. Pó como recebido, Mg (CR) e Mg-Zr (CR).....	49
Figura 4.23: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20bar.	50
Figura 4.24: Dessorção após ativação para o Mg-Zr e Mg processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350°C e 0,15 bar.....	51
Figura 4.25: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20bar.	52
Figura 4.26: Ciclos de cinética para o Mg-Zr processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20,0 bar para absorção (a) e 350 °C e 0,3 bar para dessorção (b).	53
Figura 4.27: Ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg como processadas e após 15 dias de exposição ao ar.	56
Figura 4.28: Micrografias MEV-SE da amostra de magnésio puro laminada a frio. (a) como processada e (b) após 15 dias de envelhecimento ao ar.....	57
Figura 4.29: Sistema Mg-8%p.Zr processado por laminação a frio. (a) MEV-SE como processado, (b) MEV-SE após 15 dias de exposição ao ar e (c) MEV-BSE após 15 dias de exposição ao ar.	58
Figura 4.30: Ilustração do processo de corrosão galvânica. Adaptado de [63].	59

1 INTRODUÇÃO

A forma como interagimos com o meio ambiente para produção e consumo de energia é uma das grandes preocupações atreladas às necessidades atuais. O uso do hidrogênio como vetor energético tem grande potencial de aplicação, todavia, algumas barreiras tecnológicas devem ser superadas a fim de reduzir custos e tornar os processos mais seguros e eficientes. Neste sentido, os hidretos metálicos constituem uma alternativa competitiva frente à armazenagem de hidrogênio nos métodos tradicionais nos estados líquido e gasoso. O magnésio possui alta capacidade gravimétrica e boa reversibilidade. A adição de metais de transição ao magnésio, combinada com alterações microestruturais provenientes do processamento, pode influenciar de maneira significativa as propriedades de sorção de hidrogênio.

Neste trabalho, buscou-se compreender as implicações da adição de zircônio ao magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio. Avaliaram-se algumas características tais como a capacidade de armazenamento e cinética de absorção/dessorção de hidrogênio, relacionando-as às características estruturais advindas do processamento.

Foram produzidas amostras por diferentes rotas, baseadas em solidificação rápida, trabalho a frio e a combinação entre elas. As rotas de processamento foram adotadas visando obter massas volumosas como produto final, alternativa ao tradicional pó obtido por processos de moagem de alta energia. Entretanto, promovendo a introdução de características estruturais adequadas às propriedades de armazenagem de hidrogênio, por exemplo, a introdução de textura, refino microestrutural e controle da relação área superficial/volume da amostra. O estudo paralelo das características do Mg puro serviu como suporte para comparação com sistema Mg-Zr. Inicialmente, amostras de Mg puro e Mg-8%p.Zr foram processadas por solidificação rápida em um forno do tipo melt-spinning. Na tentativa de combinar características estruturais à melhor funcionalidade do aditivo durante a ativação, foram avaliadas duas etapas distintas de pós-processamento ao sistema Mg-Zr (MS), (i) tratamento térmico (sigla, TT) e (ii) laminação a frio extensiva em atmosfera

ambiente. Em um segundo momento, foram produzidas amostras apenas por CR.

Os resultados obtidos, associados ao estudo da literatura, permitiram a compreensão entre a tríade estrutura, propriedade e processamento, levando a uma visão macroscópica do processo, viabilizando o acoplamento mais eficaz entre rota de processamento e aditivo, e suas implicações nas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações Iniciais

O uso de hidretos metálicos constitui uma alternativa competitiva frente à armazenagem de hidrogênio nos estados líquido e gasoso. O magnésio, por ser considerado barato, de grande abundância na natureza e formar o hidreto metálico de maior capacidade gravimétrica (aproximadamente 7,6% wt.) [1], é considerado um dos materiais mais promissores para aplicações de armazenamento de H₂. Embora o magnésio possua alta capacidade gravimétrica, as temperaturas de absorção/dessorção são relativamente altas, cerca de 300 °C para absorção e 400 °C para a dessorção [2].

Atualmente, há uma busca em gerar uma combinação de fatores microestruturais que apresentem efeitos benéficos nas propriedades de absorção/dessorção, como uma elevada relação de área superficial/volume [3,4], refino microestrutural em escala nanométrica [5], introdução de textura cristalográfica [6], além da dispersão fina e homogênea de aditivos [7]. Estes esforços também se estendem na busca por uma melhor compreensão do uso de aditivos, uma vez que os mesmos podem cumprir diferentes papéis durante os fenômenos de absorção/dessorção, atuando como catalisadores, agentes nucleantes [8], elementos de liga para formação de hidretos complexos [9], entre outros. Dentre a vasta gama de aditivos disponíveis, destacam-se o uso de metais de transição [10] e seus óxidos [11].

O uso do zircônio, como aditivo ao magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio, é reportado com sucesso, apresentando boa cinética de absorção e dessorção, associadas à alta capacidade gravimétrica [12–14]. Geralmente, a incorporação de aditivos em ligas de magnésio dá-se por moagem de alta energia (do inglês, HEBM, high-energy ball milling); entretanto, o produto obtido trata-se de um pó com elevada relação área superficial/volume. Técnicas de HEBM envolvem tempos longos de processamento, da ordem de várias horas ou até mesmo dias, bem como elevado consumo de energia. Além disso, os materiais moídos apresentam,

como principal desvantagem, a alta reatividade quando exposto ao ar e, portanto, são, rotineiramente, mantidos e manipulados sob atmosfera controlada, tanto quanto possível isenta de oxigênio e umidade [15]. Desta forma, técnicas de processamento alternativas à moagem que tenham produtos na forma de amostras volumosas com boas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio vêm sendo investigadas [5,16–20].

2.2 Hidretos à base de Magnésio

O arranjo espacial de átomos, íons ou moléculas pode ser utilizado como critério para classificar sólidos. Desse modo, se estiverem ordenados periodicamente, formando um padrão de repetição com longo alcance por toda a extensão do volume, esse sólido será classificado como cristalino. Todavia, se houver ausência de organização e, portanto, sem padrão de repetição de longo alcance, diz-se que este é um material não cristalino.

Para uma determinada estrutura cristalina, é possível que existam alterações nesse padrão, de acordo com variações na composição e/ou nos parâmetros termodinâmicos. Esse processo de alteração de estrutura cristalina é chamado de transformação de fase e, normalmente, envolve alterações microestruturais. No caso de hidretos metálicos à base de magnésio, durante a absorção, ocorrerá a transição entre as fases Mg, de simetria hexagonal compacta (P63/mmc, No. 194), com parâmetros de rede 'a' e 'c', medindo, respectivamente, 0,32094 e 0,2112 nm [21], para a fase MgH₂, de simetria tetragonal (P42/mnm, No. 136), com a = 0,4501 e c = 0,301 nm [22].

O hidreto de magnésio também pode apresentar formas polimórficas, ou seja, diferentes estruturas cristalinas, bem como transições entre elas. Bortz *et al.*[22], estudou a transição e condições de coexistência entre as fases MgH₂ de grupo espacial P42/mnm (tetragonal) e a fase metaestável MgH₂ Pbcn (ortorrômbico), concluindo que essa transição é o resultado de um rearranjo de cátions e ânions, devido ao aumento de pressão de H₂ sistema e da temperatura, inicialmente nas condições ambientes, para valores bem

superiores como 8GPa e 900 °C. Zhou *et al.*[23], ao trabalhar com moagem reativa para a síntese de hidreto de magnésio, obteve uma melhora significativa na primeira dessorção, atribuindo esse fenômeno à fase metaestável (ortorrômbica) presente.

Para que ocorra transição entre fases, é fundamental que o sistema tenha condições termodinâmicas minimamente satisfeitas; na absorção, por exemplo, é necessário que o sistema esteja em uma pressão acima da de equilíbrio para uma determinada temperatura. A dessorção segue o mesmo princípio, porém, as condições de pressão deverão ser favoráveis à liberação de hidrogênio e formação de Mg metálico e, assim, assegura-se que existirá força motriz suficiente para que ocorra a transformação de fase [24–27].

Kenelly *et al.* [28] relataram que a entalpia de formação para MgH_2 em pós metálicos é de $-74,1 \pm 2,9$ kJ/mol. Já a entropia para esse sistema ocupa uma faixa de $-127,3$ a $-130,6$ J/mol.K. Vigeholm *et al.* [29], trabalhando com magnésio comercial moído, constituído por partículas inferiores a 75 μm , reportaram que a taxa de absorção mais elevada foi observada a uma temperatura entre 340 e 350 °C e a uma pressão de 1,2 MPa, absorvendo 5,4% em massa. Com o aumento da pressão para 2 MPa, houve um ligeiro ganho na cinética de absorção, entretanto, há uma significativa queda nessa capacidade.

Desvendar os mecanismos envolvidos na formação e decomposição de hidretos é um grande desafio, ainda não elucidado pela comunidade científica especializada. Alguns modelos são propostos para explicar esses mecanismos, como o da retração de grãos (do inglês, *shrinking core mechanism*), que pode ser entendido como a transformação de fase partindo da região externa para o núcleo do grão [30], modelo de nucleação e crescimento baseado na teoria de Avrami [31], ou o modelo de migração de contornos e coalescência de grãos [32].

Com o uso de técnicas avançadas de microscopia eletrônica de transmissão *in-situ*, Nogita *et al.* [33] trouxeram uma contribuição para o tema, concluindo que diferentes mecanismos podem coexistir em um mesmo sistema. O fator geométrico, ou seja, a distribuição espacial de tamanho de

partícula, pode ser um fator dominante. Segundo os autores, a taxa de dessorção pode variar de acordo com a presença de núcleos preexistentes. Em amostras com tamanho de partícula superior a $2\ \mu\text{m}$, os autores concluíram que o mecanismo de liberação de hidrogênio no MgH_2 está baseado no crescimento de grãos de Mg a partir de cristalitos dele mesmo, preexistentes, que ficaram retidos no hidreto durante a absorção. Já em amostras mais finas ($<2\ \mu\text{m}$), como, por exemplo, pós nanoestruturados, a dessorção dar-se-á por retração dos grãos de MgH_2 da região externa para o núcleo do grão. A Figura 2.1 ilustra esquematicamente os dois processos.

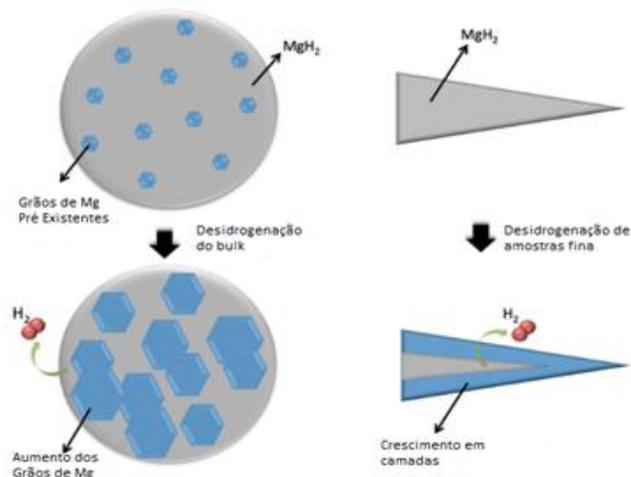


Figura 2.1: À esquerda, nucleação e crescimento e à direita o mecanismo retração de grãos. Adaptado de [33].

O mecanismo de formação de hidretos metálicos é fortemente dependente de, ao menos, quatro etapas distintas: i) dissociação e adsorção do hidrogênio pelo material; ii) penetração da superfície, que pode ser prejudicada pela presença de contaminantes ou ajudada por aditivos adequados; iii) difusão do H_2 pela massa metálica; e iv) formação do hidreto, que servirá de obstáculo para a difusão do hidrogênio subsequente.

Corroborando com esta hipótese, Friedlmeier e Groll [34] afirmaram que as propriedades de absorção e dessorção em ligas de magnésio são controladas, principalmente, pela difusividade de hidrogênio pelo MgH_2 , uma vez que a difusividade em seu hidreto chega a ser até três ordens de grandeza

mais baixa que no metal [35]. Esta restrição na mobilidade do hidrogênio pela extensão do material mostra a importância de se empenhar grandes esforços na busca por compostos e processamentos adequados para romper tais barreiras cinéticas [8,36].

2.3 Metais de Transição como Aditivos

A aplicação de metais de transição usados como aditivos em ligas de magnésio pode ser uma ótima alternativa para superar a limitação da difusividade do hidrogênio no MgH_2 , tanto na absorção quanto na dessorção. Gennari e Meyer [30] prepararam MgH_2 através do processo de moagem reativa com adição de pequenos teores de germânio, diminuindo a temperatura de dessorção em um intervalo entre 50 a $150^\circ C$, variando com o teor de Ge. Segundo os autores, a explicação para este fenômeno leva em consideração que sítios de Ge melhoram a transferência de H do volume interno do bulk para a superfície, favorecendo a recombinação molecular de hidrogênio, além de gerar caminhos alternativos para o hidrogênio que, por consequência, adquire maior mobilidade.

A cinética de absorção/dessorção de hidrogênio pode sofrer influência direta da presença das interfaces, isto é, os aditivos, sejam eles metais de transição, partículas de óxidos, fluoretos, entre outros, formam interfaces internas entre a matriz Mg ou MgH_2 , aumentando a área interna e gerando sítios de nucleação heterogênea, que aceleram a cinética de absorção/dessorção [12,37]. Em relação à mobilidade no hidreto, Ponthieu *et al.* [38], em estudo sobre o sistema Mg-Ti, processado por moagem reativa em atmosfera de deutério, afirmaram que pequenas inclusões de TiD_2 ancoram o crescimento de grãos e Mg/MgD_2 durante os processos de absorção, o chamado efeito pinning, permitindo, desta forma, a obtenção de grãos menores e caminhos de difusão mais curtos, mesmo após a exposição a temperaturas da ordem de $300^\circ C$. Os autores também afirmam que a fase TiD_2 favorece a difusão do deutério com a matriz devido a existência de acoplamentos

coerentes. Estes contatos, chamados de epitaxiais, asseguram uma rápida e eficiente transferência de hidrogênio da fase TiH_2 para Mg ou MgH_2 . Corroborando com isso, em um outro estudo, Srinivasan *et al.* [39], afirmaram que os contatos epitaxiais são energeticamente favoráveis entre as interfaces TiH_2 (111) / Mg (0001) e TiH_2 (111) / MgH_2 (110).

Em escala micrométrica, Antisari *et al.* [40] apresentaram ganhos cinéticos significativos na dessorção de um compósito MgH_2 + 10% p. Fe. A dessorção foi interrompida e, a partir da caracterização feita utilizando microscopia eletrônica de varredura, os autores concluíram que o crescimento da fase Mg parte da fase Fe – CCC. Através do processamento de subsequentes passes de laminação (*accumulative roll-bonding*, da sigla em inglês, ARB) em ligas de magnésio com adição de titânio e aço inoxidável, Danaie *et al.* [8] encontraram melhorias significativas na ativação e ciclagem quando comparadas ao metal puro. Independente do aditivo, a nucleação de MgH_2 partia, majoritariamente, da região de transição entre as fases de maior dureza e o magnésio (Figura 2.2), atribuindo essa característica à presença de trincas e defeitos estruturais, que fazem com que essas regiões sejam permeáveis ao hidrogênio gasoso.

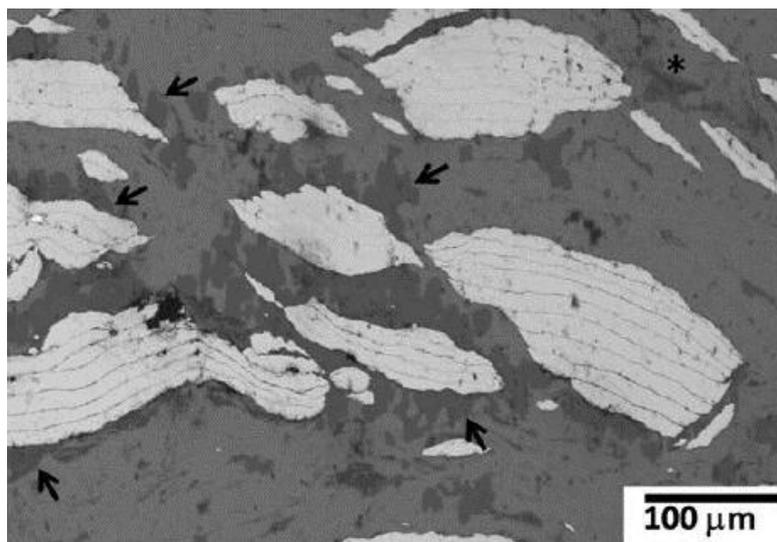


Figura .2.2: Mg - 22% p. Ti, Setas apontam para o MgH_2 . Adaptado de Ref. [8].

Vale ressaltar também que materiais formadores de hidretos à base de Mg, principalmente se nanocristalinos, são, em geral, extremamente reativos ao ar, podendo formar óxidos ou hidróxidos em sua superfície, que atuarão como uma barreira de acesso ao hidrogênio no metal, dificultando consideravelmente os processos de absorção. Alguns metais de transição podem minimizar os efeitos da contaminação ao ar atuando como agente protetivo da superfície. No trabalho de Zaluski *et al.* [41], uma liga à base de magnésio com adição de 1% p. Pd apresentou baixa sensibilidade à contaminação proveniente do ar, melhorando as propriedades cinéticas. Entretanto, esta não é a única característica benéfica que o aditivo pode trazer ao composto. Uma outra característica do paládio se refere a sua natureza química do aditivo [42], que pode facilitar a interação com o H₂ (gás), ajudando na decomposição e adsorção do mesmo pela superfície, dando início ao processo de absorção que, cada vez mais, será limitado pela difusividade de hidrogênio pelo hidreto.

A natureza química de alguns metais de transição em ligas de magnésio é discutida por Pozzo *et al.* [42]. Utilizando o método DFT (da sigla em inglês, *density functional theory*), eles apresentaram um estudo sobre a dissociação de H₂ e posterior difusão sobre superfícies de magnésio dopadas com diferentes metais de transição. Os resultados apontam para o fato de que metais de transição encontrados à esquerda da tabela periódica possuem, como principal efeito, reduzem a barreira energética para dissociação de H₂, formando compostos estáveis, o que desfavorece a posterior difusão, desativando o efeito catalítico do mesmo. Já metais de transição localizados à direita da tabela periódica não alteram significativamente a barreira energética para dissociação de H₂, entretanto, também não formam ligações fortes com os átomos de hidrogênio, facilitando a difusão de hidrogênio pela massa metálica.

Bystrzycki *et al.* [13], ao trabalhar com HEBM adicionando ao magnésio pequenas frações de metais de transição, chegaram a bons resultados de cinética, como mostrados na Figura 2.3.

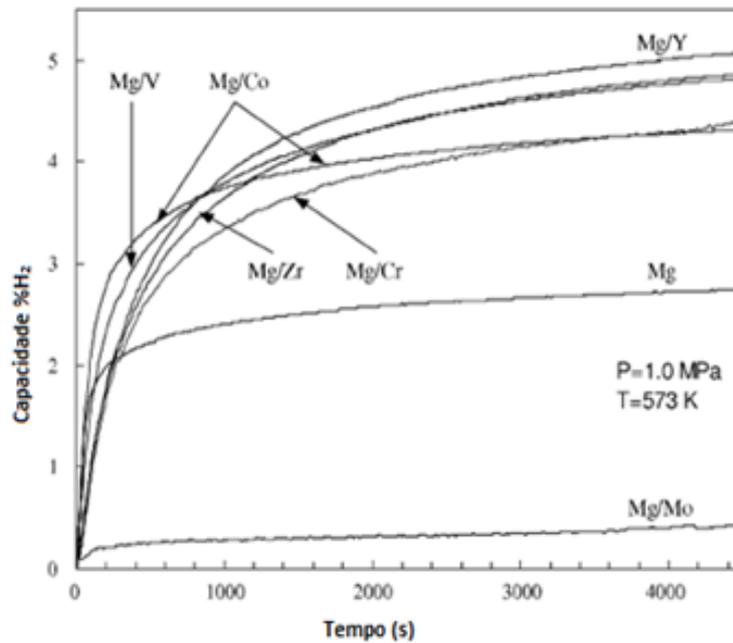


Figura 2.3: Primeira absorção após a dessorção. Material produzido por moagem reativa - Adaptado de [13]

Os autores descartam o refino de grão advindo da moagem como único responsável pela melhora na absorção e atribui este efeito à natureza química dos aditivos presentes.

2.4 Sistema de Interesse (Mg-Zr)

Para hidretos metálicos à base de magnésio, a baixa miscibilidade entre a matriz e seu respectivo aditivo é uma característica positiva, uma vez que garante que o catalisador permanecerá separado da matriz, podendo assim, exercer sua função catalítica. O zircônio possui simetria hexagonal compacta (P63/mmc, No. 194) com 'a' e 'c' medindo, respectivamente, 0,3232 e 0,5147 nm [43]. Esta estrutura é semelhante à do magnésio. Seu coeficiente de difusividade para o hidrogênio é relativamente alto ($7,73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$) [44]. Ele é pouco solúvel em magnésio, menos que 3% em massa a uma temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, como sugere o diagrama de fases representado na figura 2.4.

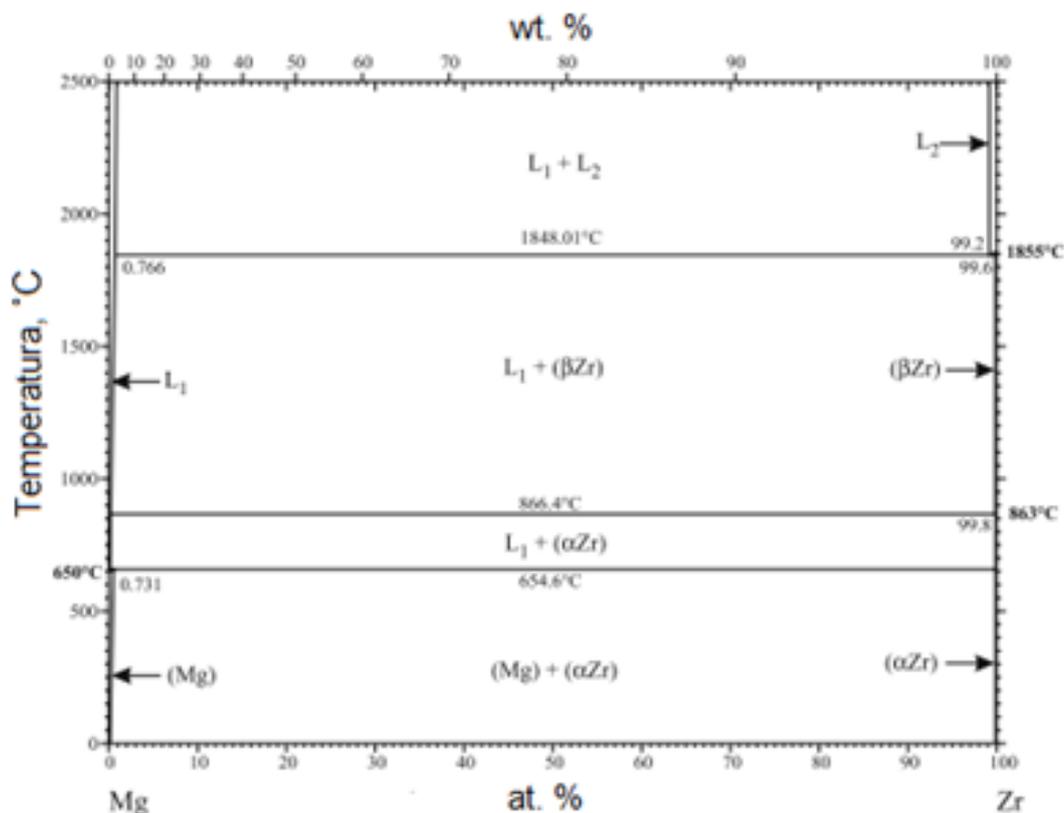


Figura 2.4: Diagrama de Fase Mg-Zr. Adaptado de [45].

O limite de solubilidade do zircônio no magnésio é de, aproximadamente, 2,8% p. a 650 °C, temperatura aproximada de fusão do magnésio [46] e, não há indícios de formação de uma fase MgZr [45,47]. A exemplo do magnésio e do zircônio puro, a solução sólida entre Mg e Zr próxima ao limite de solubilidade possui simetria hexagonal compacta (P63/mmc, No. 194). Os parâmetros de rede para 'a' e 'c' medem, respectivamente, 0,3204 e 0,5207 nm [48].

Há poucos indícios da formação do hidreto Mg-Zr-H e, normalmente, este hidreto é formado em condições termodinâmicas longe das condições ambientes. Kyoj *et al.* [49], trabalhando com alta pressão ($P > 4$ GPa), conseguiram encontrar as fases MgH₂, ZrH₂ e a fase Mg-Zr-H, de simetria cúbica de face centrada, com 'a' medindo 0,9717 nm. Em outro trabalho, Goto *et al.* [50] trabalharam com moagem reativa de ZrH₂ e MgH₂ e, variando a pressão entre 2 e 5 GPa e a temperatura entre 800 e 900 °C, eles conseguiram obter os hidretos MgZr₂H_y e/ou Mg₂Zr₃H_y de estrutura cristalina monoclinica.

Edalati *et al.* [51], utilizando o método de deformação plástica severa de torção de alta pressão (da sigla em inglês, HPT) conseguiram formar fases metaestáveis supersaturadas em zircônio, que não apresentaram decomposição até a temperatura de aproximadamente 400 °C. Tais fases apresentaram capacidade reversível de hidrogênio, absorvendo aproximadamente 1% p. em poucos segundos.

Em sistemas compostos por magnésio e zircônio, durante a absorção de hidrogênio, há formação do hidreto de magnésio e da fase α -zircônio. Em atmosfera de hidrogênio, sob condições termodinâmicas adequadas, a exemplo do magnésio, o zircônio também se transforma em um hidreto, que, em condições normais de temperatura e pressão, é bastante estável [25], como sugere a figura 2.5, que apresenta o gráfico de Van't Hoff para alguns hidretos, incluindo o ZrH_2 . Nota-se que à 25 °C e 1 bar, para o hidreto de Zr, o sistema se encontra bem acima da linha de equilíbrio, por consequência, não há dissociação do hidreto.

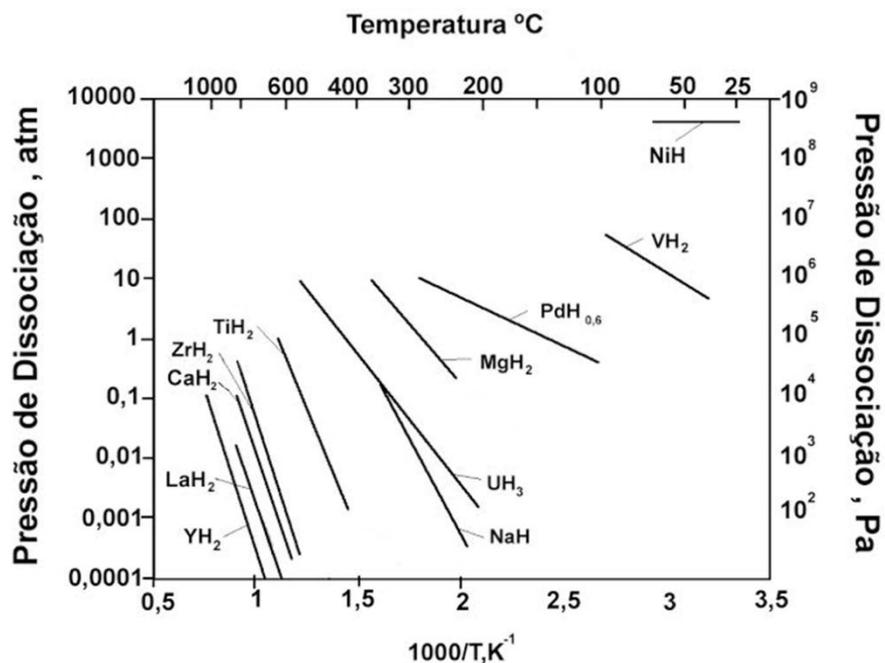


Figura 2.5: Diagrama Pressão x 1000/Temperatura para diversos hidretos metálicos. Adaptado de [25].

O hidreto de zircônio possui simetria tetragonal (I4/mnm, No. 139) com 'a' e 'c' medindo, respectivamente, 0,5030 e 0,4140 nm [52].

Embora a difusividade de hidrogênio no hidreto de zircônio seja inferior ao metal puro, o coeficiente de difusividade no ZrH₂ é da ordem de 10⁻¹³ m²/s a uma temperatura de 25 °C [53], mesma ordem de grandeza encontrada por Renner *et al.* [54] para o magnésio metálico. Töpler *et al.* [35] determinaram coeficientes em hidretos de magnésio da ordem de 10⁻¹⁶ m²/s a 75 °C, dando uma indicação que o ZrH₂ pode servir como uma espécie de sítio de transferência de hidrogênio pelo material, ao menos em relação ao hidreto de magnésio, contribuindo para na cinética de sorção.

2.5 Processamento

2.5.1 Solidificação Rápida por Melt-Spinning

Com o objetivo de minimizar os aspectos negativos da moagem de alta energia, outras rotas estão sendo estudadas. Técnicas de solidificação rápida combinadas com deformação plástica severa e adição de compostos que impeçam a formação de óxidos, como fluoretos, metais de transição estáveis e óxidos aditivos, vêm se destacando como promissoras [5,55–58].

Kalinichenka *et al.* [20], ao trabalhar com um sistema Mg-Ni-Y, atribuiu grandes melhorias nas propriedades de absorção/dessorção devido ao refino de grão advindo da solidificação rápida. Essas características microestruturais também são encontradas no trabalho de Wu *et al.* [59] para a composição Mg-20Ni-8Mm. Para estudar a ativação do material, os autores realizaram previamente um ataque de natureza química utilizando vapor de ácido clorídrico, seguido de ciclos de absorção e dessorção. Essa sequência resultou em melhorias significativas na ativação, que foram atribuídas às modificações da morfologia da superfície combinadas às características microestruturais do material.

A modificação da superfície de fitas fabricadas por melt-spinning também foi objeto de estudo no trabalho de Leiva *et al.* [55]. Nesse estudo sobre o sistema $Mg_{97}Ni_3$, uma quantidade de material ficou exposta a um tempo de envelhecimento de aproximadamente 7 anos. As amostras tiveram boa ativação, porém, o tempo incubação apresentado foi de, aproximadamente, 12,5 horas a 350 °C e 20 bar de H_2 . Haja visto que um dos grandes desafios para o uso de hidretos metálicos é a ativação do material, os autores seguiram o trabalho realizando a laminação a frio, técnica de deformação plástica severa. Com isso, eles aliaram a presença de microestruturas refinadas provenientes da solidificação rápida por melt-spinning aos efeitos de desenvolvimento de textura tipo fibra (002) e refino ainda maior na microestrutura, além do aumento na densidade de defeitos e precipitação de Mg_2Ni , características que trouxeram significativa redução no tempo incubação para aproximadamente 2 horas.

Cabe ressaltar que solidificação rápida por melt-spinning é um processo de solidificação fora das condições de equilíbrio. Este processamento possui alta taxa de resfriamento, entre 10^4 e 10^7 °C/s. Essa característica permite que, por arrefecimento rápido a partir do estado líquido, a transição *liquidus-solidus* possa ser cruzada com rapidez suficiente para evitar a nucleação total e o crescimento da fase sólida, de tal forma que uma fração dos átomos de soluto possa ficar retida na matriz, acima da concentração de equilíbrio [60].

2.5.2 Laminação a Frio

Zaluska *et al.* [61] apresentaram cinéticas extremamente atrativas ao trabalharem com HEBM para a preparação de nanocompósitos à base de Mg armazenadores de hidrogênio. Os autores afirmam que esses resultados são devidos ao refinamento microestrutural e modificação da superfície do material. Porém, a alta reatividade da superfície com o oxigênio e a umidade podem alterar o comportamento cinético. Para superar este problema, os autores utilizaram catalisadores para proteger a superfície, entretanto, esta não é uma

solução trivial. A morfologia superficial de metais formadores de hidretos pode ser fundamental nas propriedades cinéticas, bem como na capacidade gravimétrica. Asseli *et al.* [3] associaram as técnicas de “*accumulative roll-bonding*” (ARB) à limagem e obtiveram diferentes resultados, de acordo com a ordem de execução dos processos. A rota de maior sucesso foi laminação seguida de limagem, que, segundo os autores, associa os benefícios da laminação a frio, tais como textura, refino microestrutural e introdução de defeitos internos na estrutura cristalina, com o subsequente aumento na relação área/superfície, advindo da limagem. O mesmo já não se aplica à rota oposta – limagem seguida de laminação, que tende a diminuir essa relação entre superfície e volume.

Rotas de processamento baseadas em deformação plástica [16,18,62,63] vêm sendo estudadas de forma a ter uma produção em tempos curtos, baixo custo energético, amostras com microestrutura refinada e boa dispersão de aditivos, porém, ainda, com área superficial específica reduzida e, portanto, mais resistentes ao ar. Seguindo nessa direção, Dufour e Huot [7] apresentaram uma comparação entre as técnicas de moagem de alta energia e laminação a frio, ambas expostas ao ar (apresentadas na Figura 2.6). Observa-se que a amostra moída apresenta ativação inferior à laminada e essa melhoria é atribuída pelos autores ao fato da laminação diminuir a área superficial da amostra em comparação a HEBM, melhorando sua resistência à contaminação por oxigênio e umidade.

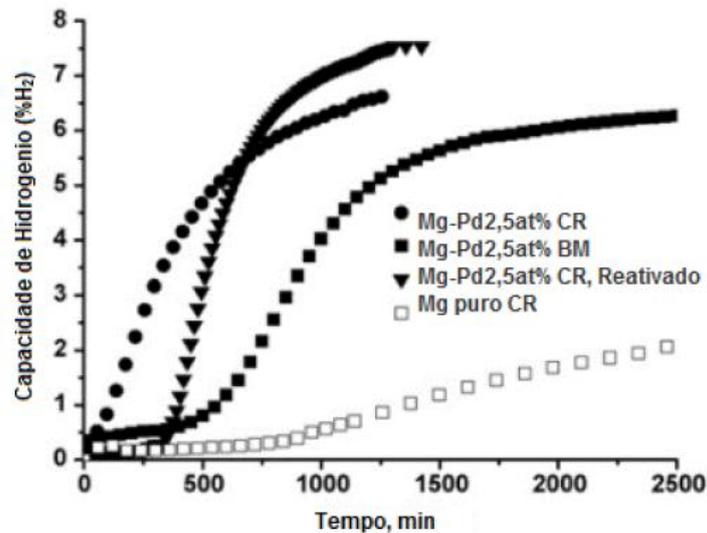


Figura 2.6: Curva de ativação para diferentes processamentos. Adaptado de [7].

Técnicas de deformação plástica severa podem conferir outra característica fundamental aos materiais formadores de hidretos, como a formação de textura cristalográfica, que contribui de maneira expressiva em melhoras na cinética de absorção e dessorção. Alguns trabalhos evidenciam benefícios na ativação devido a presença de textura. Botta *et al.* [56] compararam a ativação de quatro rotas distintas de processamentos em lingotes de magnésio, torção de alta pressão (HPT), laminação à frio (CR), melt-spinning (MS) e MS+CR. A amostra que seguiu a rota MS+CR apresentou expressiva melhora na ativação, fenômeno atribuído à forte presença de textura cristalográfica apresentada pelo material em (002), somada ao refino microestrutural proveniente do processamento.

Jorge Jr *et al.* [6] trabalhando com “*Equal-Channel Angular Pressing*” (da sigla em inglês, ECAP) somada à laminação a frio obtiveram diferentes texturas, que foram comparadas em relação às suas cinéticas. A ativação foi melhorada com o aumento da intensidade de textura em (002), o que está relacionado à presença de uma maior quantidade de sítios de baixa energia na superfície. Esses sítios favorecem a formação de hidretos e também serão orientados, de tal forma que melhoram a taxa de difusão de hidrogênio da superfície para a matriz. Além disso, foram encontrados menores tempos de

incubação, o que está relacionado com a facilidade de remoção de oxigênio em superfícies com tal textura. O estudo da cinética também apresentou melhorias com o aumento da textura em (002), que foi atribuída à redução no tempo para que ocorra a transformação entre as fases Mg e MgH₂ devido a uma relação de orientação presente. Neste sentido, Léon *et al.* [64] propuseram que com o aumento da textura em (002), o período de nucleação para o primeiro ciclo de absorção é reduzido consideravelmente, influenciando mais significativamente a cinética de transformação de fase.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Rota de Processamento

As rotas de processamento adotadas para a produção das amostras de estudo estão representadas pelo fluxograma apresentado na figura 3.1.

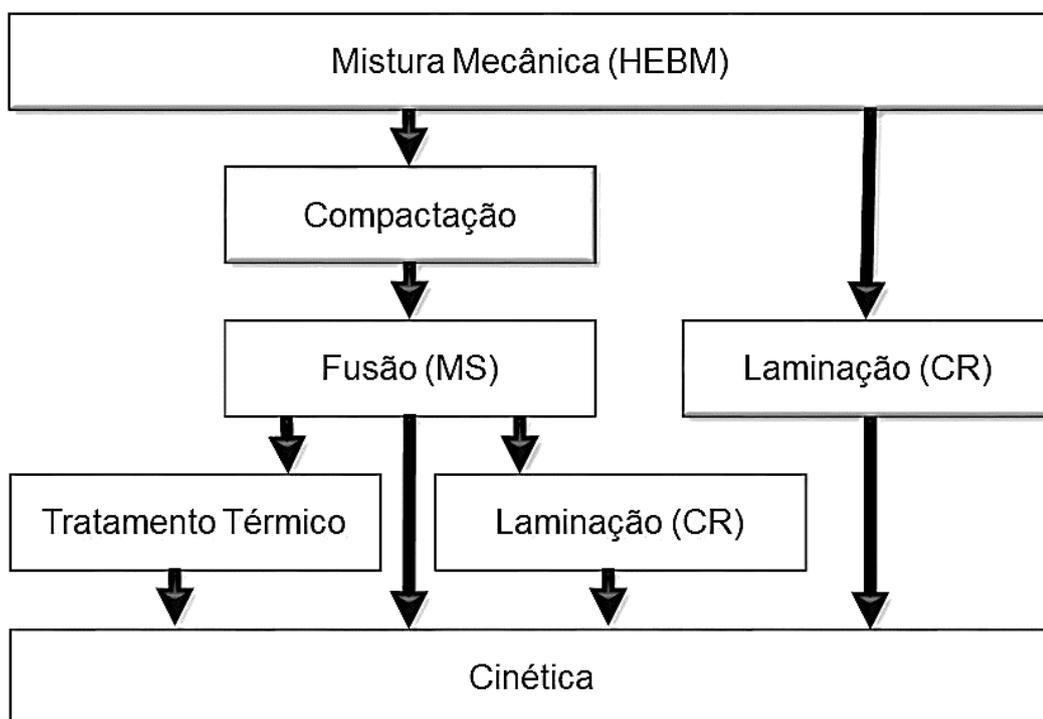


Figura 3.1: Rotas de processamento adotadas.

O desenvolvimento do projeto também contou com atividades de caracterização estrutural e determinação de propriedades de armazenagem de hidrogênio. Técnicas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, seguidas de medidas de absorção e dessorção de hidrogênio em um aparato volumétrico do tipo Sievert.

3.1.1 Moagem de Alta Energia e Compactação do Pó

A moagem mecânica foi realizada em atmosfera inerte de argônio em um moinho do tipo planetário FRITSCH – PULVERISSETE 6, com poder de moagem de 20:1, utilizando rotação de 400 rpm no eixo do equipamento durante 4 horas. Foram utilizados magnésio em pó da marca Alfa Aesar 99,8%, <200mesh e Zircônio Aldrich Chem. Co. <100 mesh. A composição selecionada foi Mg-8%p.Zr. O objetivo desta etapa foi produzir uma mistura mecânica homogênea entre Magnésio e Zircônio.

O material de partida para a preparação das amostras foi o magnésio em pó misturado mecanicamente com zircônio por meio de HEBM. Esta mistura mecânica foi a base para os posteriores processamentos, MS e CR. Como a liga Mg-Zr foi comparada ao magnésio puro, principalmente na laminação a frio, a padronização dos experimentos foi fundamental. Desta forma, mesmo sem a necessidade de gerar mistura, a amostra de magnésio também foi exposta à moagem.

Para a produção de fitas metálicas, posterior à moagem, o pó obtido foi compactado em prensa mecânica manual em uma matriz de aço-carbono, com a finalidade de obter um corpo cilíndrico e homogêneo com diâmetro aproximado de 13 mm e altura de 20 mm, atendendo às solicitações para posterior fusão.

3.1.2 Fabricação de Fitas Metálicas por Melt-Spinning

Durante o processo de melt-spinning, com taxa de resfriamento próximo de 10^6 °C/s, foi fabricada uma fita metálica utilizando a pastilha de Mg-Zr, conformado mecanicamente na etapa anterior. O equipamento utilizado é um forno por indução modelo HV da fabricante Edmund Bühler com velocidade tangencial de rotação da roda de aproximadamente 40 m/s, com uma pressão de injeção de 200 mbar e distância entre o cadinho e a roda de 0,5 mm.

3.1.3 Laminação a Frio Extensiva

A técnica de deformação plástica adotada foi a laminação a frio, que é capaz de produzir expressivo refino microestrutural, introduzir textura cristalográfica e gerar amostras volumosas, que, pelo fato de possuírem menor relação área superficial/volume quando em comparação com pós provenientes de técnicas como a moagem de alta energia, são menos sensíveis a contaminações por oxigênio ou umidade.

Inicialmente, foram laminados os pós advindo da moagem, tanto para magnésio puro quanto para Mg-Zr. Em um segundo momento, visando melhorar a ativação das fitas de Mg-Zr, as mesmas foram laminadas. As amostras passaram por 12 passes de laminação em um equipamento horizontal duo-reversível da marca FENN, modelo 55DC02-02AS sob atmosfera ambiente. A fim de evitar contaminações provenientes do equipamento, reduzir ao máximo o desperdício de material e consolidar mecanicamente o pó em uma massa metálica, o mesmo foi colocado entre duas placas de aço inoxidável durante os passes de laminação, conforme indicado na figura 3.2.

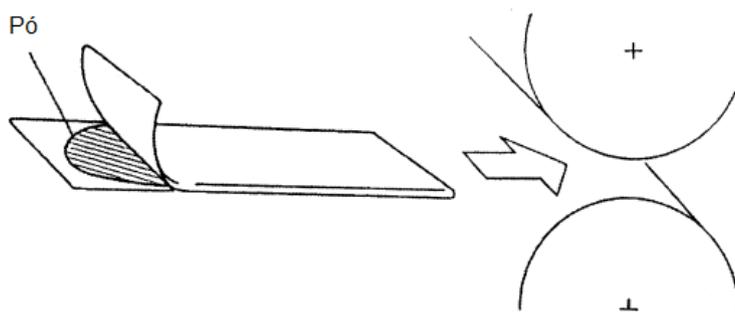


Figura 3.2: Esquema para o procedimento experimental de laminação.

3.1.4 Medidas de Absorção/Dessorção de Hidrogênio

Medidas de absorção e dessorção de hidrogênio para avaliação cinética e de capacidade gravimétrica do material foram feitas utilizando um aparato volumétrico do tipo Sievert da fabricante SETARAM, modelo PCT Pro. As condições de trabalho impostas foram baseadas na equação de Van't Hoff, 350 °C e 20 bar para absorção e 350 °C e 0,1 bar para a dessorção, condições termodinâmicas deslocadas do equilíbrio, permitindo que aconteçam as reações de formação e decomposição dos hidretos [24–27].

3.1.5 Tratamento Térmico

Devido à dificuldade de ativação das fitas de Mg-Zr, utilizando o próprio forno do aparato Sievert, foi proposto um tratamento térmico, que consistiu em manter a amostra sob vácuo permanente, elevando a temperatura do sistema em aproximadamente 450 °C, mantendo-a ao longo de cinco horas para posteriormente resfriamento lento. O diagrama representado na figura 3.3 ilustra o procedimento.

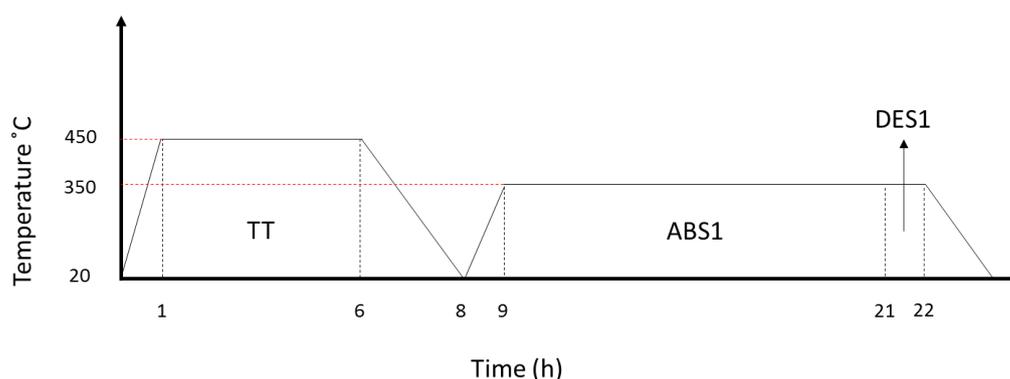


Figura 3.3: Tratamento térmico mais ciclo de ativação após TT da amostra processada por MS.

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica bastante versátil e, com ela, é possível realizar estudos de fases presentes e de suas estruturas cristalinas. O difratômetro utilizado neste trabalho foi um equipamento Rigaku equipado com monocromador de grafite para radiação Cu-K α , operando a 40 kV e 40 mA. A indexação dos difratogramas foi feita com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e dos dados reportados na literatura e disponíveis na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Informações sobre a morfologia superficial, tamanho de partículas e dispersão de aditivos foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Amostras da liga metálica Mg-Zr após fusão em forno melt-spinning, laminação a frio, ativação e ciclagem foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura - Inspect S50 – FEI, com detector de microanálise – Apollo – EDAX e também, no MEV - MEV - FEI Magellan 400 L.

Acoplada ao MEV-Inspect, também foi utilizada a técnica de difração de elétrons retroespalhados (da sigla em inglês, EBSD), técnica capaz de revelar informações microestruturais relevantes, como tamanho médio de grãos e orientação cristalográfica [65]. Os dados adquiridos com o EBSD foram tratados com o auxílio do software OIM Analysis 5.3.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras selecionadas no projeto foram preparadas utilizando o Sistema de Polimento Iônico de Precisão (da sigla em inglês, PIPS), utilizando

módulo criogênico, a fim de evitar aquecimento da amostra durante a preparação.

Posteriormente, as amostras foram analisadas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G²F20 200kV. As imagens foram adquiridas com o módulo transmissão/varredura (do inglês, S-TEM), utilizando detectores de campo claro e campo escuro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4.1 (a) exibe a micrografias para o pó Mg-Zr após o processamento por HEBM. Aparentemente a amostra moída apresentou morfologia circular e achatada, como pequenos discos, com diâmetro pouco maior que 500 μm . Com o aumento da magnificação, figura 4.1 (b), obtida com MEV-BSE, é possível notar que o zircônio, caracterizado pelas partículas claras está bem aderido à superfície e camadas mais internas na partícula maior de magnésio, indicando que houve consolidação, e conseqüentemente, que há mistura mecânica.

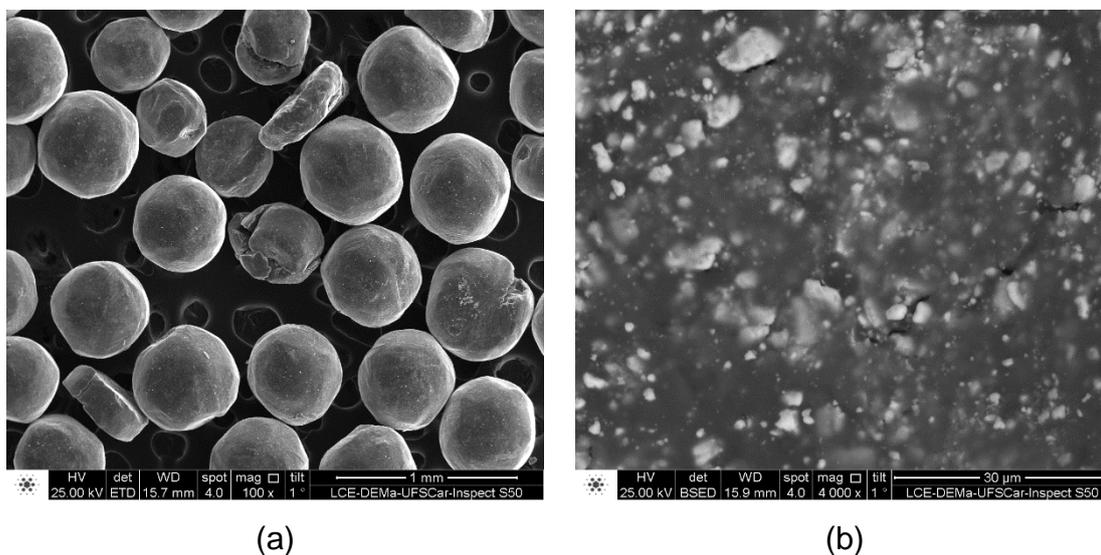


Figura 4.1: Mistura mecânica entre Mg-Zr após HEBM. Morfologia de superfície da partícula MEV-SE (a) e distribuição do Zr, partículas claras pelo magnésio MEV-BSE (b).

O processamento por melt-spinning está descrito na seção 3.1.2. As fitas produzidas apresentaram espessura de aproximadamente 90 μm e largura estimada entre 2 e 3 milímetros. Para o procedimento de absorção/dessorção de hidrogênio, as fitas foram cortadas da seção transversal com comprimento de alguns poucos centímetros. O produto obtido está indicado na figura 4.2.

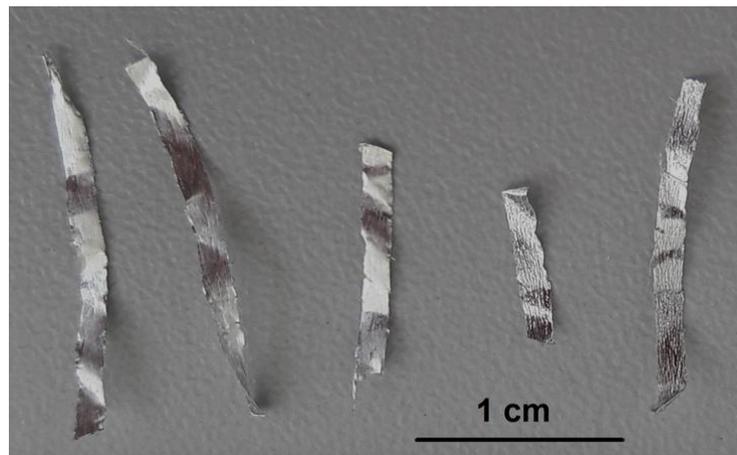


Figura 4.2: Fitas da liga Mg-Zr produzidas por solidificação rápida em forno melt-spinning.

A ativação de um material metálico armazenador de hidrogênio é compreendida como a primeira absorção de hidrogênio. A figura 4.3 exibe a ativação dos sistemas Mg-Zr e do Mg puro, ambos processados por solidificação rápida por melt-spinning. O sistema Mg-Zr apresenta cinética sensivelmente inferior ao magnésio puro, com tempo de incubação de aproximadamente 19 horas, incubação esta não observada no metal puro. A capacidade de armazenagem apresentada pela liga também é inferior à do metal puro.

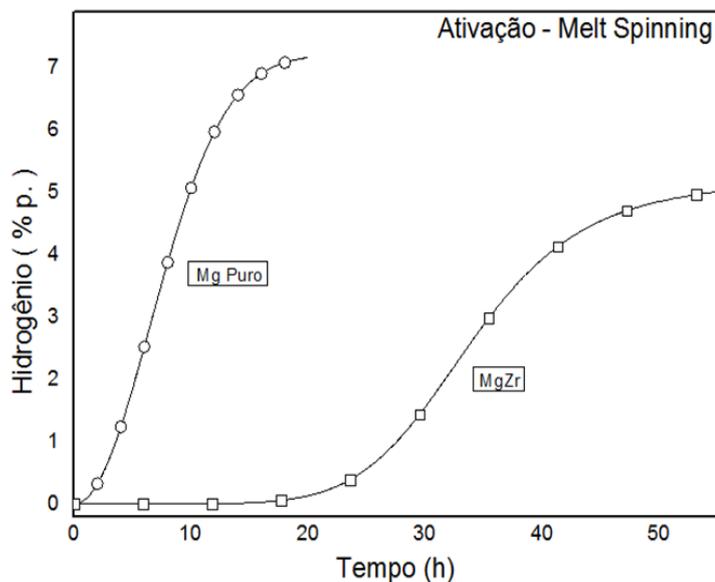


Figura 4.3: Curvas cinéticas de ativação de hidrogênio para os sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por melt-spinning. Medidas feitas a 350 °C e 20 bar de H₂.

O longo tempo de incubação para a liga chama a atenção. Estes resultados indicam um efeito deletério do Zr na ativação da fita produzida por melt-spinning. Em materiais volumosos, geralmente, a ativação é a etapa mais custosa, tanto energeticamente, quanto em tempo [16,59,62]. Este comportamento pode estar associado a algumas características do material advindas do acoplamento entre rota de processamento e composição, de forma a não favorecer as etapas de absorção, como a dissociação e adsorção do hidrogênio pelo material, penetração da superfície, difusão pela massa metálica e formação subsequente do hidreto [66].

Alguns trabalhos reportam com sucesso a utilização do Zr como aditivo em magnésio [13,14], melhorando consideravelmente tanto a cinética, quanto capacidade de absorção após a ativação. Contudo, nestes estudos, os hidretos são processados por moagem reativa de alta energia e, portanto, já estão plenamente ativados, além de possuírem um conjunto de características estruturais típicas do pó, que são extremamente benéficas para a absorção. Dentre elas, destacam-se a elevada relação área superficial/volume e o refino microestrutural advindo da técnica.

O padrão de difração de raios-X da liga Mg-Zr produzida por melt-spinning após 67 horas de ativação está representado na Figura 4.4. É possível notar que há formação do β -MgH₂ e do hidreto de zircônio, sendo este último estável nas condições de trabalho aqui propostas [25]. Também verifica-se que há Mg e/ou α -Zr remanescente da solidificação, e não foi detectada a formação da fase metaestável γ -MgH₂. A literatura reporta poucos registros de formação de hidretos de Mg-Zr já que, normalmente, tais fases são metaestáveis e de difícil formação, exigindo condições severas de temperatura e pressão [49–51], todavia, tais fases também não foram encontradas.

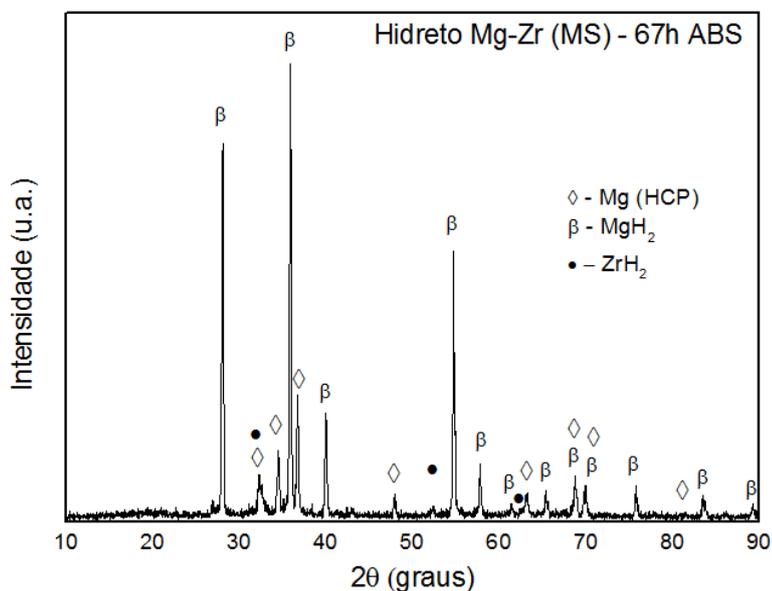


Figura 4.4: Padrão de DRX do hidreto de Mg-8%p.Zr processado por MS, após 67h de ativação.

Bazzanella *et al.* [12], ao trabalharem com HEBM em Mg com adição de diferentes metais de transição, inclusive Zr em pequenas concentrações, chegaram a ótimas propriedades na dessorção destes compostos, atribuindo tal característica ao aumento de interfaces devido da presença de *nanoclusters* de átomos que foram precipitados da matriz de magnésio. Entretanto, há de se salientar que mesmo em estado fundido (L+L), o sistema formado entre magnésio e zircônio não apresenta solubilidade significativa [47]. Como não existem intermetálicos e o ponto de fusão do zircônio é de, aproximadamente, 1.855 °C, durante a fusão do material no processo de melt-spinning (que ocorre

em temperatura pouco superiores à 650 °C) ele se mantém sólido, e a difusão de Zr para a matriz de magnésio é praticamente desprezível [47]. Mesmo assim, foram estudadas alterações nos parâmetros de rede causadas por uma possível, porém, pouco provável presença de solução sólida.

Em uma determinada estrutura cristalina, a presença de solução sólida pode modificar a posição dos picos em um padrão de difração de raios-X, pois estes estão relacionados através da Lei de Bragg. Varich *et al.* [48], mostram que os parâmetros de rede do Mg são ligeiramente alterados quando existe a solução sólida de 2,7% p. de Zr (limite de solubilidade), com uma ligeira redução do parâmetro de rede 'a' e um ligeiro aumento do parâmetro de rede 'c' da estrutura hexagonal compacta. Os cálculos das posições de Bragg indicam que, neste caso, existe uma pequena alteração no posicionamento dos picos de difração, os quais sofrerão leve deslocamento para a direita, aumentando o ângulo de difração. A Figura 4.5 exibe os difratogramas de raios-X do magnésio puro em pó e da fita Mg-8%p.Zr processadas por MS.

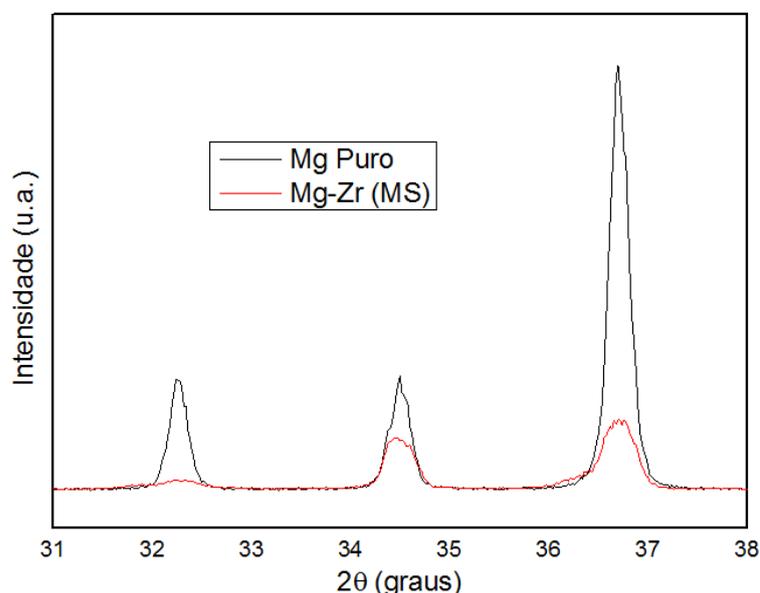


Figura 4.5: DRX de referência do Mg puro como recebido (pó), Mg-8%p.Zr (MS).

A Tabela 4.1 exibe o posicionamento dos picos presentes na literatura e os dados experimentais apresentados nos difratogramas presentes na Figura 4.5. Como mencionado, com o aumento em 'c' e decréscimo em 'a', existe a

tendência dos picos se deslocarem para a direita no difratograma, aumentando o ângulo de difração. Contudo, pode-se perceber que, no caso da liga contendo 2,7% p., este deslocamento é muito pequeno, variando entre $0,02^\circ$ e $0,15^\circ$. Dessa forma, é muito difícil detectar a presença de formação de solução sólida através da análise dos difratograma. Esta análise torna-se ainda mais complexa devido ao alargamento dos picos causados pelas características microestruturais da liga.

Ungár [67] afirma que aberrações no perfil dos difratogramas podem ser causadas, além de solução sólida, por outros defeitos que impõem tensões na rede cristalina, incluindo heterogeneidade química, falhas de empilhamento, presença de subgrãos, etc. Como pode ser observado pela Tabela 4.1, considerando a posição do pico e sua largura a meia altura (do inglês, *Full-width at half-maximum – FWHM*) pode-se observar que os picos experimentais englobam a faixa de valores para ambos, o Mg puro e o Mg - 2,7% p. Zr, descritos na literatura. Dessa forma, não é possível afirmar por estes resultados que existe a presença da solução sólida na fita Mg-8%p.Zr após melt-spinning.

Tabela 4-1: Posicionamento dos picos de DRX (2θ). Reportados na literatura (A) e dados experimentais (B). Difrátogramas obtidos para as amostras de Mg-8%p.Zr (MS) e Mg como recebido (pó). Para os dados experimentais, entre parênteses segue a FWHM.

(hkl)	(A)		(B)	
	Literatura [21,48]		Experimental	
	Mg	Mg- 2,7%p.Zr	Mg (Pó)	Mg-Zr (MS)
100	32,194	32,235	32,255 (0,157)	32,207 (0,276)
002	34,399	34,420	34,485 (0,098)	34,405 (0,197)
101	36,620	36,669	36,694 (0,138)	36,616 (0,374)
102	47,829	47,972	47,913 (0,177)	47,982 (0,315)
110	57,375	57,480	57,481 (0,118)	57,502 (0,708)

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, através da técnica de Espectroscopia de raios-X por Dispersão em Energia, (da sigla em inglês, EDS), foi estudada a distribuição de zircônio pela matriz de magnésio. Na figura 4.6 (a) obtida por HAADF, é possível observar a dispersão de zircônio pela matriz. As regiões mais escuras são referentes à matriz de magnésio, enquanto regiões mais claras exibem as partículas de Zr. A análise quantitativa via EDS na região 1, matriz de magnésio, apresentou 99,8 %p. Mg e 0.16 %p. Zr, onde a fração de Zr se encontra totalmente dentro do erro de medida, enquanto a mesma análise na região 2 resultou em 83,16 %p. Mg e 16,33 %p. de Zr. Os espectros coletados estão apresentados nas figuras 4.6 (b) e 4.6 (c). Os mapeamentos de EDS para magnésio e zircônio estão apresentados nas figuras 4.6 (d) e 4.6 (e) respectivamente. As imagens de mapeamento revelam que não há zircônio disperso pela matriz, somente em algumas regiões localizadas. Provavelmente, este zircônio distribuído pela matriz com diferentes

granulometrias é remanescente do processo de solidificação, que devido à baixa temperatura de processamento nem chegou a fundir.

Com base na literatura e, partir dos resultados obtidos por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, é possível, neste caso, afirmar que não há formação de solução sólida entre magnésio e zircônio. Desta forma, não é possível justificar o mal desempenho cinético obtido durante a absorção por este efeito.

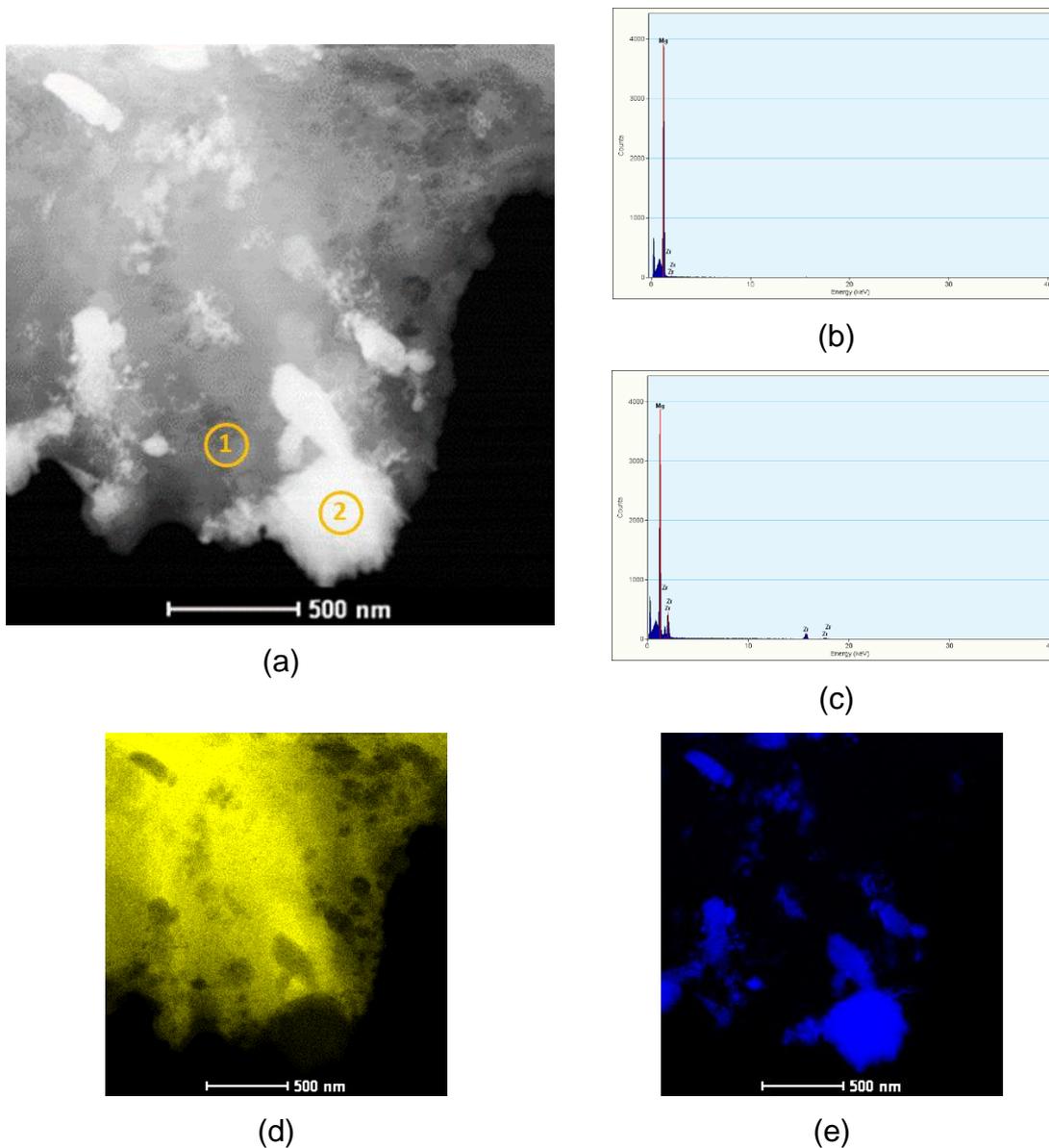


Figura 4.6: S-TEM da amostra Mg-Zr processada por MS. HAADF (a); espectros de EDS coletado na região da matriz 1 (b) e na partícula de Zr 2 (c); Mapeamento de EDS para: Mg (d) e Zr (e).

A figura 4.7 apresenta as micrografias obtidas por MEV das amostras de Mg-Zr e Mg puro após o processamento por melt-spinning. A fim de assegurar a ausência de modificações na superfície do material, as imagens foram feitas sem preparação metalográfica prévia. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com detector de elétrons retroespalhados em baixa aceleração de elétrons, visando capturar detalhes superficiais. Comparando as imagens é possível notar que a liga contendo Zr como aditivo possui microestrutura mais refinada.

Durante a solidificação, após o início da formação de núcleos com tamanho crítico, a presença de superfícies de natureza diversas, pode agir como um facilitador para a nucleação. Como os parâmetros de rede do Zr (HCP) são muito próximos aos do Mg (HCP), as partículas de zircônio podem promover a nucleação heterogênea, contribuindo para o refino significativo no tamanho de grão [68].

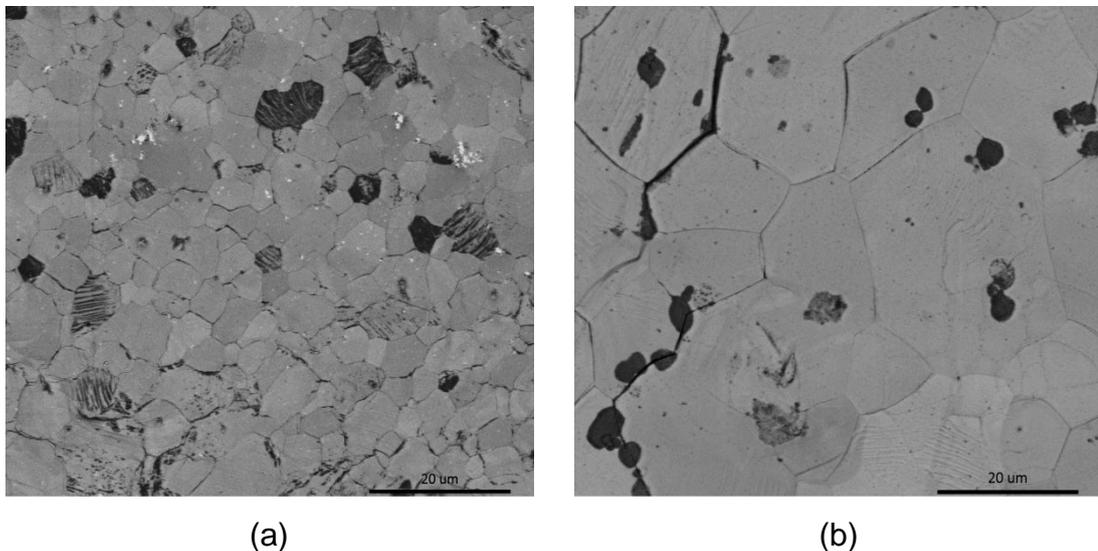


Figura 4.7: Imagens de MEV-BSE a 2keV. Mg - 8% p. Zr (a) e Mg (b).

Utilizando a difração de elétrons retroespalhados (do inglês, EBSD), foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho médio de grão, apresentados na figura 4.8. O tamanho médio de grão para a liga e o magnésio puro foi de aproximadamente 7 e 15 µm, respectivamente.

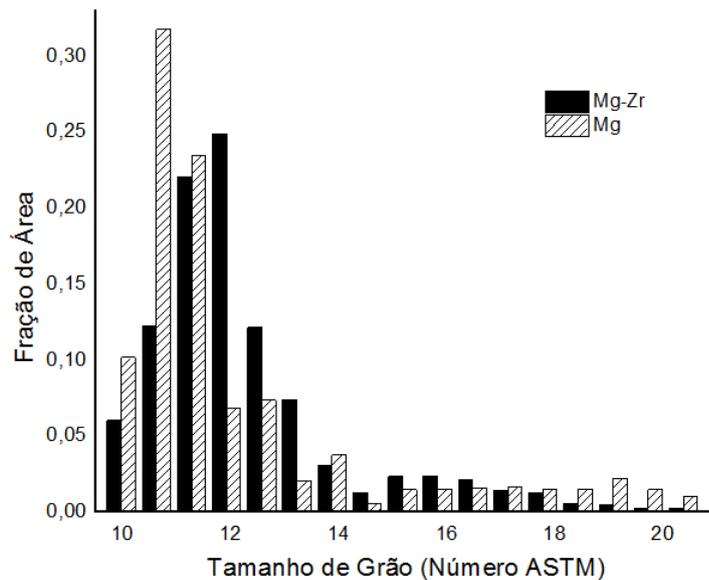


Figura 4.8: Distribuição do tamanho médio de grão segundo a norma ASTM E112 para as composições Mg-Zr e Mg.

O refino microestrutural pode ser determinante nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio. Zaluska *et al.* [61], trabalhando com magnésio puro, modificaram sensivelmente a cinética de absorção de hidrogênio ao reduzirem o tamanho médio de grão da escala micro a nanométrica. A redução significativa do tamanho médio de grão aumenta a quantidade de regiões de contornos de grão e, portanto, a quantidade de interfaces internas. Em *bulks*, essas interfaces favorecem o mecanismo de nucleação e crescimento e, por conseguinte, a transformação de fase, melhorando, por sua vez, a absorção. Além disso, por se tratarem de regiões de desordem, os contornos de grão podem favorecer a difusão, diminuindo o caminho médio que o hidrogênio tem que percorrer para acessar o interior da massa metálica.

Entretanto, confrontando os resultados microestruturais com as curvas cinéticas de ativação, se nota que as alterações no tamanho médio de grão, embora importantes, não foram suficientes para explicar as diferenças significativas na cinética de ativação.

Em ligas de magnésio, a presença de textura cristalográfica do tipo fibra em (002), isto é, com orientação preferencial de grãos em relação ao plano

basal orientado de forma paralela ao plano da superfície, pode trazer benefícios significativos à cinética de absorção. A figura 4.9 apresenta os difratogramas de ambas as composições processadas por MS. A fim de identificar e comparar a presença ou não de textura cristalográfica do tipo fibra, os difratogramas foram normalizados em relação ao seu próprio pico de maior intensidade.

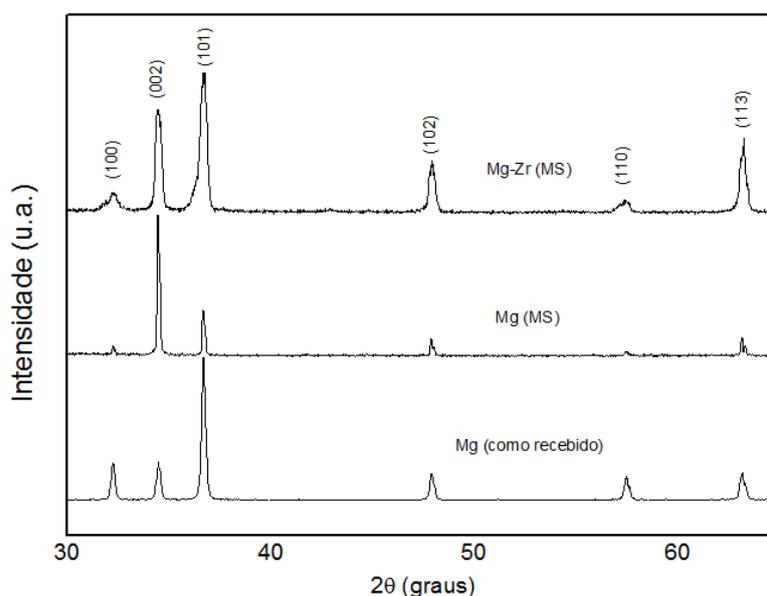


Figura 4.9: DRX para estudo da textura da rota de processamento MS. Pó como recebido, Mg (MS) e Mg-Zr (MS).

A presença de textura cristalográfica pode alterar a intensidade dos picos difratados de forma significativa. Observando os difratogramas presentes na figura 4.9, nota-se que para o magnésio em pó, como recebido, o pico referente ao plano difratado (101) é, sem dúvida, o de maior intensidade relativa. Na ausência de orientação preferencial (caso do pó) a intensidade dos picos está relacionada somente ao fator de estrutura. A presença de textura cristalográfica, induz modificação nas intensidades relativas. Observando o difratograma da liga contendo zircônio, nota-se que há um sensível aumento na intensidade do pico referente ao plano difratado (002). Todavia, no magnésio puro como fundido este aumento é bem maior, ao ponto do pico referente ao plano basal (002) ser substancialmente maior que o plano (101), originalmente o de maior intensidade.

O alargamento dos picos no padrão de DRX da liga chama a atenção. Este comportamento pode estar relacionado a algumas características microestruturais como a presença de defeitos, subgrãos, tensões internas e até mesmo a presença de uma segunda fase, por exemplo, o zircônio- α remanescente da solidificação.

Para obter a quantidade relativa de textura, isto é, a relação entre a fração aleatória e a fração orientada na direção [0001], foi realizada a caracterização por EBSD. A figura 4.10 traz os mapas de orientações e as respectivas figuras de polo para o Mg-Zr e o Mg processados por melt-spinning.

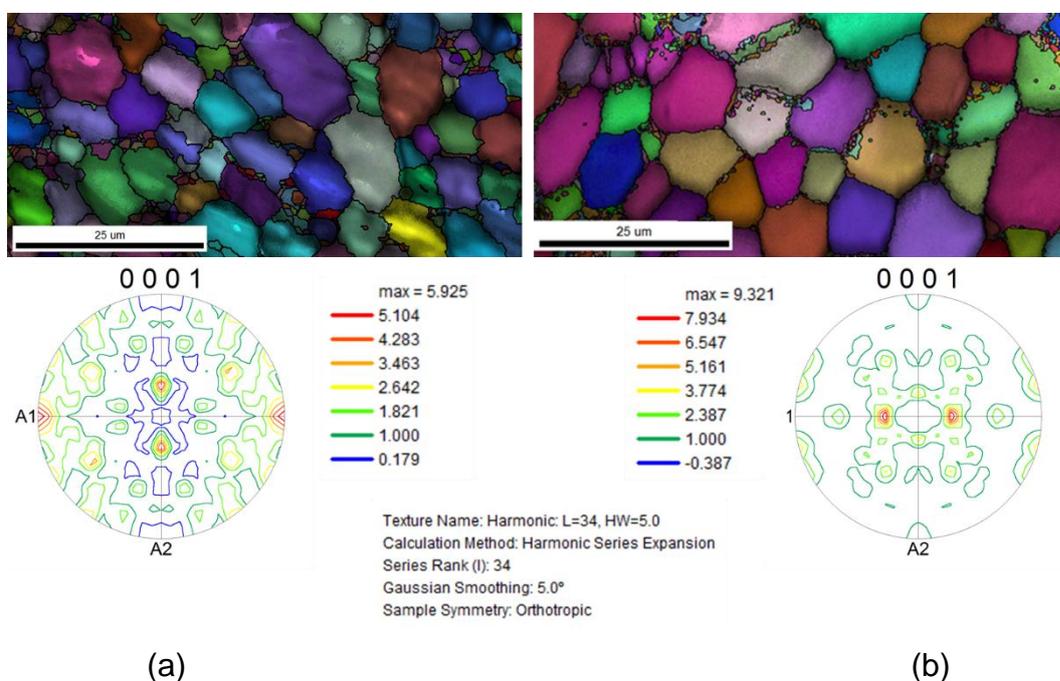


Figura 4.10: Mapas de orientação e figura de pólo das fitas processadas por MS. Mg-Zr (a) e Mg puro (b).

A proximidade com a cor vermelha no mapa indica orientação em (002). Isto é, o plano basal paralelo à superfície da amostra. Através das figuras de polo é possível verificar que os grãos não estão perfeitamente alinhados em (002), há uma inclinação na direção perpendicular ao plano basal, porém, embora haja uma diferença de alinhamento, há uma clara tendência na formação de textura do tipo fibra. A fração de grãos orientados mais próximo de [0001] é maior na amostra de Mg puro, 7,93 contra apenas 5,01.

Embora a técnica de EBSD seja bem interessante para quantificar a textura cristalográfica, a área varrida pelo equipamento é razoavelmente pequena, neste caso, por exemplo, a relação entre a área EBSD/DRX é de aproximadamente 1/10. De qualquer forma, os resultados obtidos por EBSD corroboram com os resultados encontrados por DRX.

A solidificação rápida através de melt-spinning pode introduzir textura cristalográfica [55,57]. Durante a solidificação, a introdução de agentes nucleantes como o zircônio, por exemplo, permitem a nucleação em diferentes pontos, além do substrato. O que pode estar relacionado com a diminuição da orientação preferencial dos grãos, que por sua vez, pode estar afetando a ativação.

A fim de melhorar o desempenho da ativação e compreender melhor os efeitos vigentes que afetam significativamente a ativação da composição Mg-Zr, associou-se à rota MS um tratamento térmico análogo ao recozimento. Para tal, a amostra foi mantida a 450 °C em vácuo permanente durante cinco horas. Na Figura 4.11 estão apresentadas as curvas cinéticas de ativação da liga tratada termicamente e não tratada. Verifica-se que o tratamento térmico da liga Mg-8%p.Zr propicia um efeito extremamente benéfico no tempo de ativação da liga, reduzindo o tempo de incubação. Tal comportamento é semelhante ao Mg puro MS, apresentado na figura 4.3.

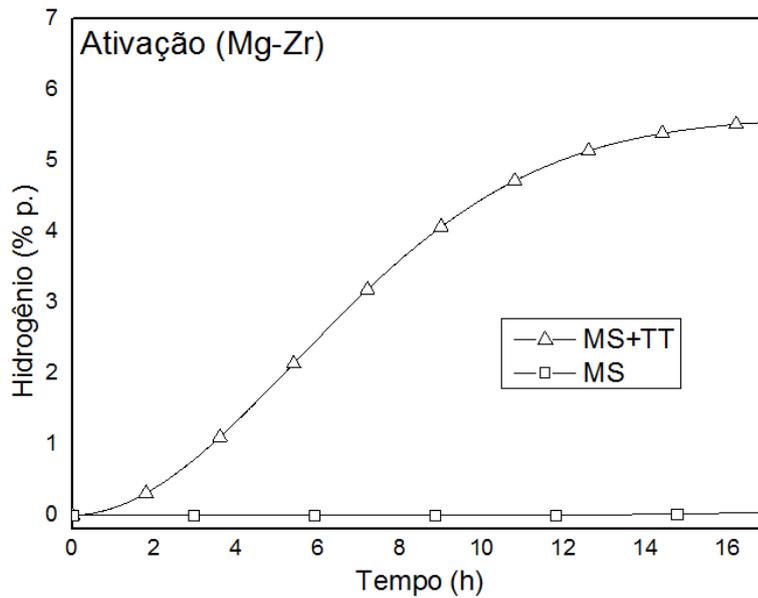


Figura 4.11: Ativação para os sistemas Mg-Zr e Mg processados por MS e MS+TT. Medidas feitas a 350 °C e 20 bar.

A figura 4.12 apresenta o difratograma da amostra Mg-Zr processada por MS, após o tratamento térmico. É possível notar que a liga tratada termicamente apresentou forte textura do tipo fibra em (002), o que pode estar diretamente relacionado ao fato das melhorias na ativação. É conhecido que o recozimento pode promover a evolução de textura em ligas de Mg. A 450 °C por períodos superiores a três horas, ligas de magnésio estão sujeitas a sofrerem o processo de recristalização, resultando em produtos com textura [69–71].

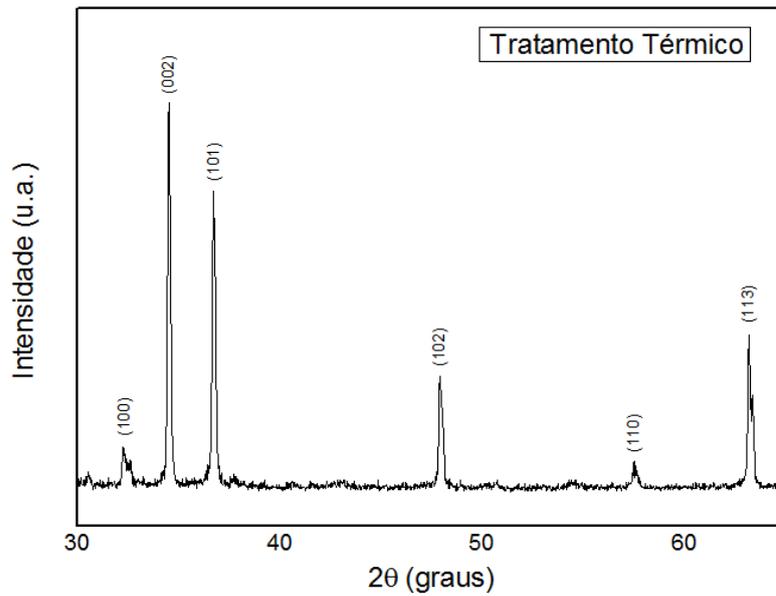


Figura 4.12: Padrão de difração de raios-X para a amostra de Mg-Zr processada por MS após o tratamento térmico.

Na Figura 4.13 estão apresentadas imagens de MEV-SE para a fita como processada e a tratada termicamente. Além das imperfeições de contorno (trincas), a amostra tratada termicamente também apresentou rugosidade, algo não verificado na fita. Estas características estruturais podem contribuir significativamente na ativação, pois, há um aumento na relação entre área superficial e volume da amostra. Os ciclos de dilatação e contração sofridos pelo material no tratamento térmico podem ser a explicação para este fenômeno, porém, estudos mais detalhados devem ser realizados para corroborar com esta hipótese.

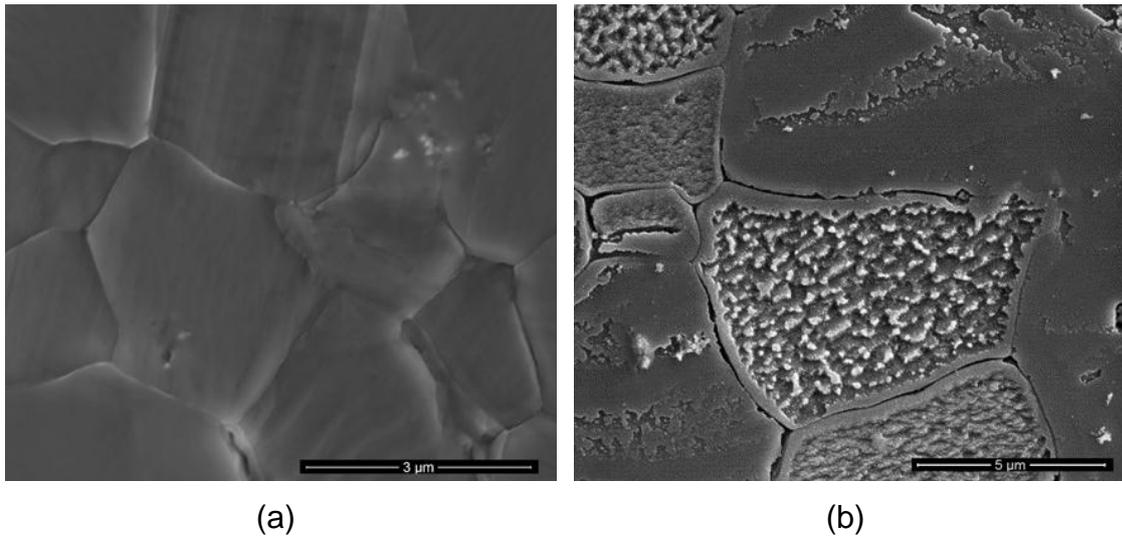


Figura 4.13: Micrografias de MEV-SE. Morfologia de superfície para as fitas de Mg-Zr processadas por MS (a) e MS + TT (b).

Durante a ativação, um dos principais caminhos para o hidrogênio são os contornos de grão, todavia, impurezas e/ou acúmulos de defeitos nas regiões de contornos podem aprisionar os átomos de hidrogênio, impedindo que o mesmo acesse camadas mais internas da massa metálica [59], que por consequência, dificultam a ativação do material. O aumento da relação área superficial/volume pode ser determinante na modificação das propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio. Pois reduzem significativamente o caminho médio a ser percorrido o hidrogênio para que acesse camadas mais internas do material e evitam o aprisionamento deste por defeitos e imperfeições.

A presença de textura cristalográfica também pode minimizar os efeitos negativos do processo de ativação. Isto está relacionado à presença de uma maior quantidade de sítios de baixa energia na superfície que podem favorecer a formação de hidretos, além de melhorarem a difusão de hidrogênio da superfície para a matriz [6]. Estes efeitos associados podem reduzir a deficiência da permeação de hidrogênio para o interior do material maciço, melhorando significativamente a ativação. Mesmo com maiores áreas de contornos de grão na liga Mg-Zr processada por MS, os resultados obtidos, conduzem à observação de que ausência de textura e trincas podem estar

influenciando a cinética de absorção de hidrogênio durante a ativação de maneira severa e negativa.

Para melhorar a ativação, também associou-se ao melt-spinning o processamento de laminação a frio. A Figura 4.14 apresenta a cinética de ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg processadas pela rota MS+CR. Após doze horas de ativação, embora o desempenho cinético do metal puro seja superior à liga, o desempenho entre eles ficou próximo a 90% da capacidade máxima teórica, que, para o Mg – 8% p. Zr, é de 7,2% e para o Mg é de 7,6%. Além de melhorar a capacidade, outro benefício da associação da laminação ao material solidificado rapidamente diz respeito à cinética do sistema contendo zircônio, que melhorou consideravelmente, uma vez que o período de incubação diminuiu de maneira expressiva em relação ao material como processado por melt-spinning.

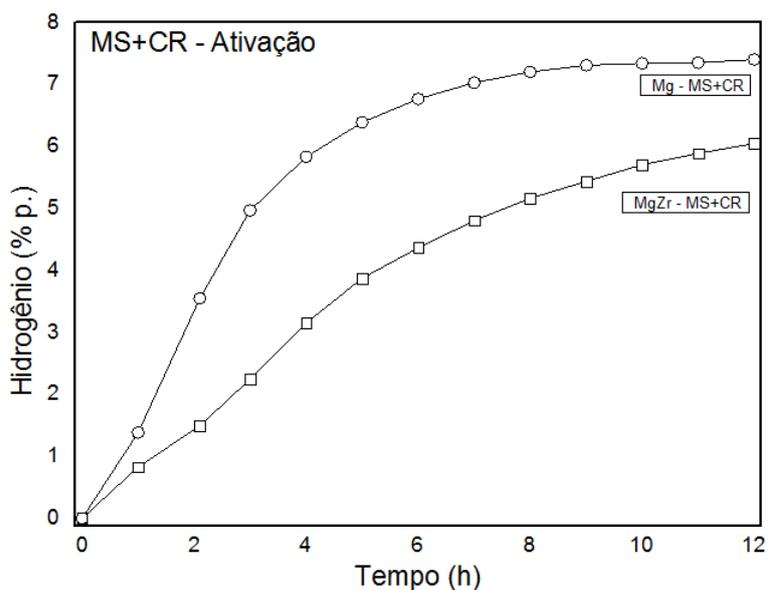
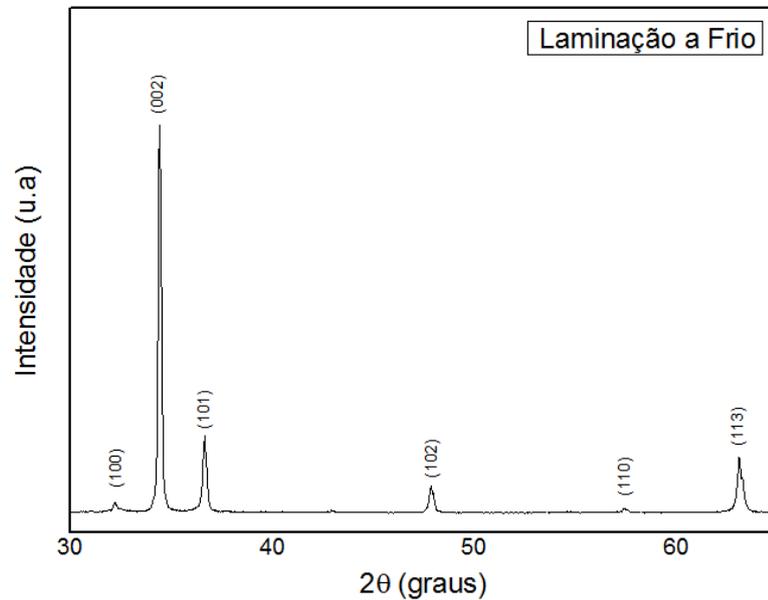


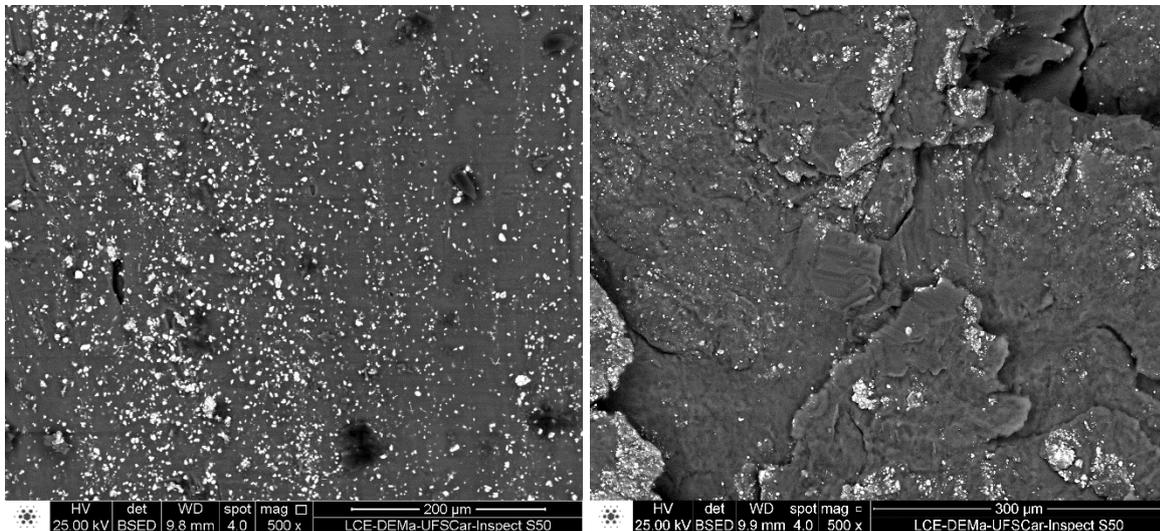
Figura 4.14: Ativação das fitas MS após 12 passes de laminação a frio. Medidas feitas a 350°C e 20 bar de H₂.

A figura 4.15 (a) apresenta o difratograma da fita processada por MS+CR. É possível observar forte presença de textura (002). Como discutido previamente, esta característica estrutural pode contribuir em muito para melhorias na cinética de ativação. Outra característica apresentada pela fita laminada foi a forte presença de trincas. Na figura 4.15 (b) vemos a morfologia

da fita como processada, todavia, após a laminação, apresentada na figura 4.15 (c), vemos a presença de muitas trincas em escala micrométrica.



(a)



(b)

(c)

Figura 4.15: Padrão de difração de raios-X para a amostra de Mg-Zr processada por MS após o tratamento térmico (a), MEV-BSE. Morfologia de superfície e distribuição do aditivo pela superfície para a composição Mg-8%p.Zr MS (b) e MS+CR (c).

A modificação da superfície dos materiais por processamento mecânico através da laminação a frio reduziu consideravelmente o tempo de incubação. Isto pode estar associado ao fato de que a laminação a frio pode ser eficiente

na quebra de contaminantes superficiais, dando à superfície maior reatividade, uma vez que contribui com a quebra dos filmes de óxidos e/ou hidróxidos presentes na superfície do material [55]. Contudo, é necessário ressaltar que há uma soma de características típicas do processamento por trabalho a frio, como refino microestrutural, formação de trincas e introdução de textura cristalográfica do tipo fibra no plano basal (002), características estas que podem influenciar a cinética de ativação, assim como discutido nas sessões anteriores deste trabalho.

A Figura 4.16 traz as cinéticas de dessorção para os sistemas Mg (MS), Mg-Zr (MS). A cinética de dessorção da amostra contendo Zr apresenta redução substancial no tempo de dessorção total do hidreto, reduzindo a reação para poucos minutos e com tempo de incubação praticamente nulo quando comparadas ao Mg puro. Tal desempenho foi comparável à dessorção de pós nanoestruturados com adição de Zr, produzidos por HEBM [12–14], e semelhante a outros materiais processados por MS, porém, com adição de níquel e ítrio, respectivamente [20,55]. Tal efeito pode estar associado à presença de interfaces internas entre matriz de hidreto e aditivo, que ativam sítios de nucleação heterogênea e promovem melhor difusão de hidrogênio.

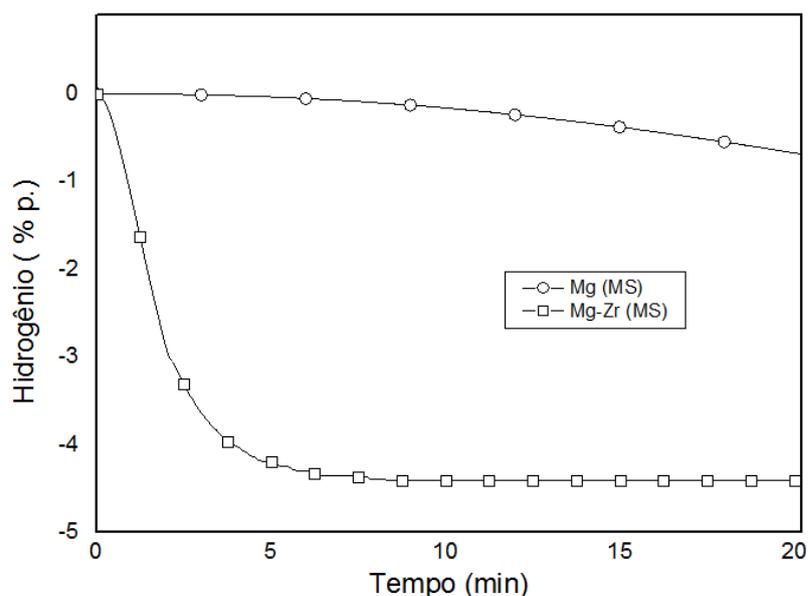


Figura 4.16: Dessorção após ativação para os sistemas Mg-Zr e Mg processados por MS e MS+TT. Medidas feitas a 350°C e 0,15 bar.

A primeira absorção após a ativação está apresentada na figura 4.17. Após a ativação, tanto o metal puro como a liga apresentam cinéticas razoavelmente semelhantes. É possível verificar que o magnésio ainda apresenta cinética superior ao Mg-Zr, porém sem o longo tempo de incubação encontrado na ativação. Nota-se também, que em ambos os casos haverá queda na capacidade de absorção do material em relação a ativação, de 7% para 4% para o magnésio puro, e 5,2% para 3,3% para a composição Mg-Zr. Em ligas de magnésio que não estejam na forma de pó, após a ativação completa (absorção e dessorção), uma fração do hidreto formado ficará retido na matriz de magnésio. Este hidreto suprimido atuará como agente nucleante na próxima dessorção [33]. Um mecanismo análogo é válido para a absorção subsequente. Finalmente, a produção de sítios adicionais de nucleação tende a melhorar significativamente as propriedades cinéticas após a ativação, contudo a supressão de hidretos na matriz resulta na queda de capacidade do material [33,59,72].

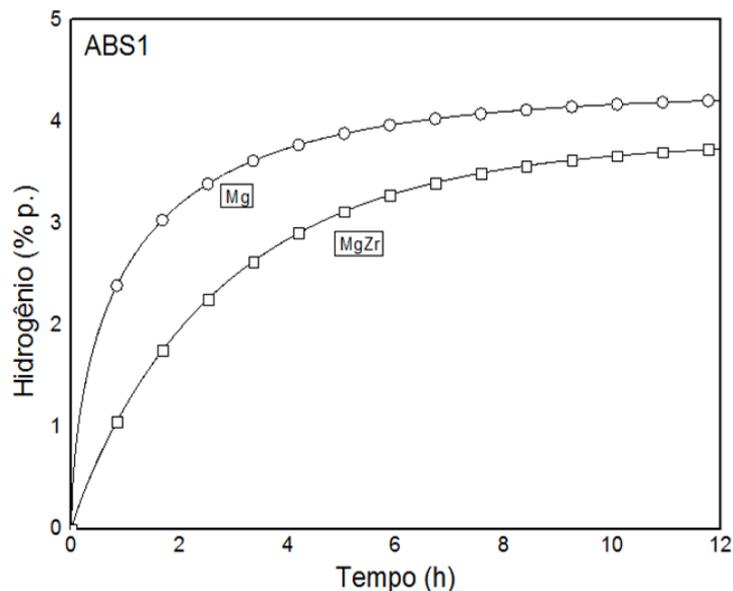


Figura 4.17: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para os sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por melt-spinning. Medidas feitas a 350 C e 20bar.

A Figura 4.18 mostra a modificação da morfologia da superfície da amostra Mg-Zr MS após a ativação. A priori, a morfologia apresentada pela fita

é bem coesa e não existem trincas e/ou imperfeições de longo alcance que possam aumentar a relação área/volume. Concluída a ativação, é possível notar regiões onde há uma grande quantidade de imperfeições/trincas nas regiões de contornos de grão. O efeito apresentado na morfologia de superfície foi muito semelhante ao efeito advindo do tratamento térmico da fita Mg que ativou a amostra.

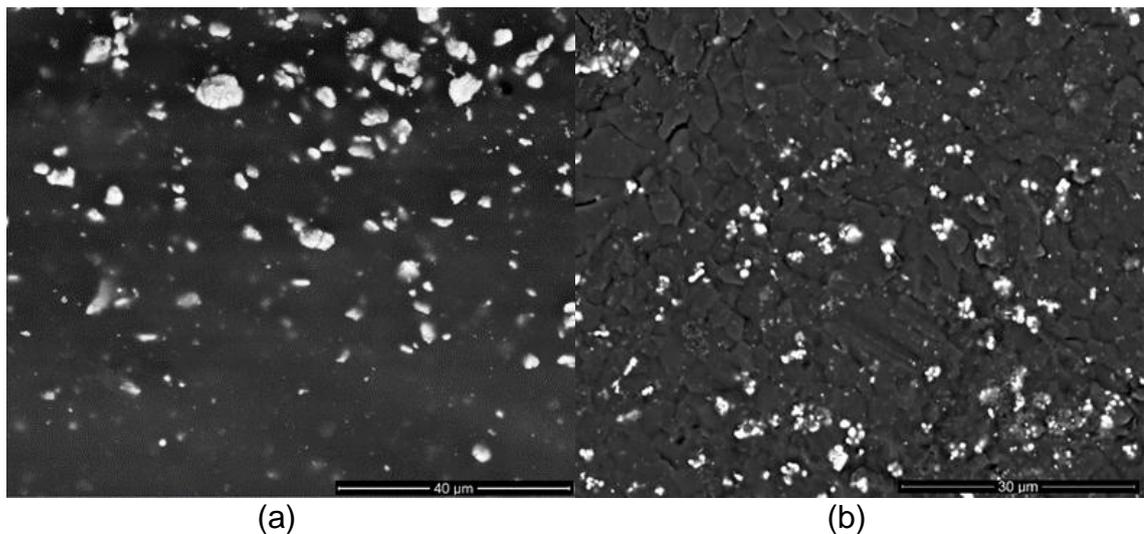


Figura 4.18: MEV-BSE do sistema Mg-Zr processado por MS. Período de ativação: 0h (a) e 67h (b).

Para a composição Mg-Zr, principalmente na cinética de ativação, a amostra preparada pela rota melt-spinning, apresentou desempenho bem inferior ao magnésio puro. Após a etapa de ativação, para a absorção, embora com desempenho ainda inferior ao magnésio puro, seja em capacidade ou cinética, a liga se aproximou de maneira satisfatória do metal puro. Destaca-se o fato da liga ter tamanho de grão sensivelmente inferior ao metal puro, efeito conhecido por melhorar as propriedades cinéticas, pois, aumenta os caminhos de difusão de hidrogênio e o número de sítios de nucleação para a formação de hidretos. Entretanto, este não aparentou ser o fenômeno determinante.

Também chamou a atenção, o fato de a liga exibir textura do tipo fibra em relação ao plano basal (002) sensivelmente inferior ao magnésio puro. Esta é uma característica fundamental para absorção, uma vez que contribui para a nucleação de hidretos na superfície e permite melhor acesso de hidrogênio da

superfície para as camadas mais internas do material. O processamento da fita antes da ativação, através de processamento mecânico (laminação) ou térmico (recozimento), introduziu textura cristalográfica.

Outra característica apresentada pelas fitas ativadas previamente é a presença de trincas. Partindo da premissa que existe um aprisionamento de hidrogênio (do inglês, *trapping*) em regiões de contornos devido à presença de impurezas ou outros defeitos, não será de muita utilidade reduzir o tamanho de grão, entretanto, se forem geradas novas (trincas) ou liberadas as vias de acesso (contornos de grão) de hidrogênio pelo material, é possível contornar este efeito negativo. Após a ativação a fita apresentou uma relevante mudança na morfologia de superfície, que inicialmente era coesa e lisa, para uma superfície trincada e rugosa, efeitos semelhantes aos processos prévios de ativação.

Com base nestes resultados, foi proposta a produção da liga a partir da rota de processamento de laminação a frio extensiva do pó, pois, além de não envolver a etapa de fusão e garantir as propriedades microestruturais desejadas (trincas, textura, refinamento de tamanho de grão, etc), possui custos, tanto de processamento como energéticos, inferiores à rota MS. Ressalta-se que a incorporação do zircônio em magnésio foi feita por HEBM, e, para não induzir características diferentes nos materiais, o magnésio puro também foi moído antes da laminação. Maiores detalhes sobre a fabricação podem ser obtidos na seção 3.1.5.

A figura 4.19 exhibe tiras da amostra Mg-Zr conformada por laminação a frio. O material foi cortado em pequenas tiras para posterior inserção no reator (Aparato Sievert). É possível notar que realmente houve consolidação do material de partida, inicialmente em pó. A espessura final do material foi de aproximadamente 120 μm .



Figura 4.19: Tiras cortadas da liga Mg - 8%p. Zr laminada a frio, advindas do pó.

Devido ao número limitado de planos de deslizamento, o endurecimento em cristais HCP (Mg e Zr) ocorre facilmente. Após alguns passes de laminação, o magnésio consolidado em amostras volumosas começará a apresentar fissuras, podendo posteriormente se quebrar em pequenos pedaços (*flakes*) com alguns centímetros de diâmetro. As micrografias referentes as amostras de Mg-Zr e Mg estão apresentadas na figura 4.20 (a) e (b), respectivamente. Verifica-se que após 12 passes de laminação, em ambas as amostras, o pó advindo da moagem de mistura consolidou-se formando placas coesas, porém, não foi verificada a formação de *flakes*. A exemplo das fitas ativadas, ambas as amostras apresentaram fissuras advindas do processamento por CR, contribuindo com o aumento da relação área superficial/volume. O comportamento de abertura de fissuras ocorreu por toda a amostra, tanto para o Mg-Zr, quanto para o Mg, todavia, para mensurar diferença na relação entre área/volume são necessários métodos analíticos como a Teoria de Adsorção Multimolecular (método B.E.T.), não incluso neste trabalho.

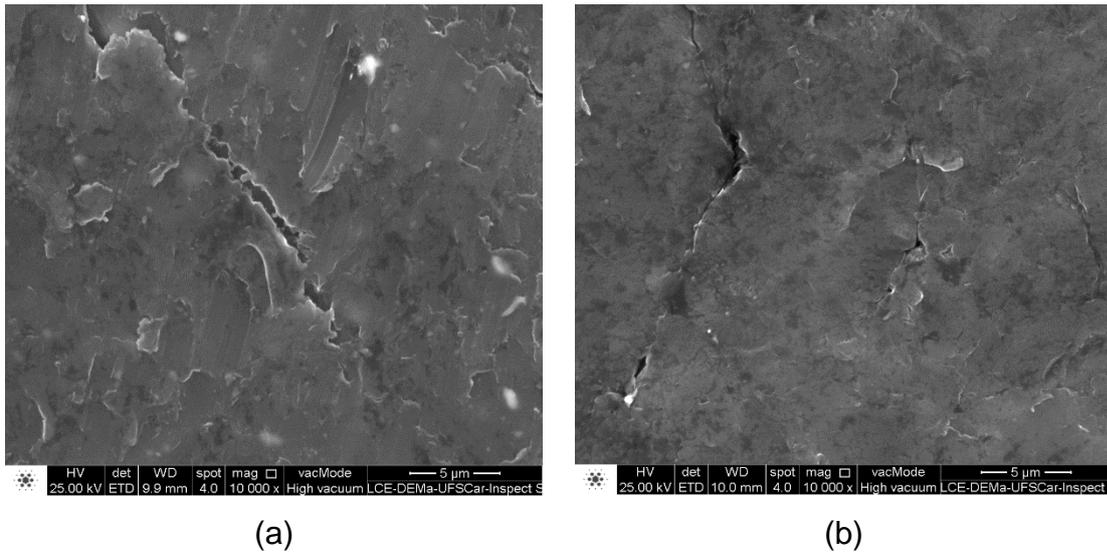


Figura 4.20: Micrografias em MEV-SE para as amostras como laminadas (a) Mg-Zr e (b) Mg.

Diferentemente da rota de processamento por solidificação rápida, não é possível notar variações significativas no tamanho médio de grãos para ambas as composições. O tamanho médio de grão foi estudado por EBSD.

Foram encontrados tamanho médio de grão de aproximadamente 7 µm para ambas as composições. A figura 4.21 traz as imagens de mapeamento EBSP Quality para ambas as composições, em que os contornos de grão estão destacados. Tais imagens são obtidas pela técnica de EBSD e se referem a indexação das linhas de Kikuchi pelo software OIM 5.1. As regiões mais claras são referentes aos melhores índices encontrados durante a varredura, enquanto as regiões mais escuras são referentes aos índices inferiores.

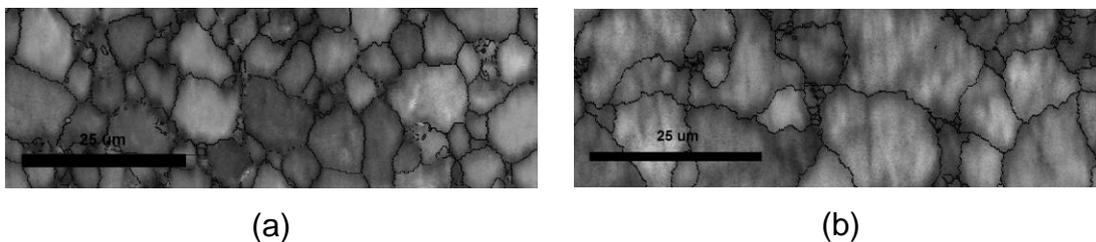


Figura 4.21: Imagens de *EBSP-Quality*. Mg-8%p.Zr (a) e Mg (b).

A figura 4.22 apresenta os difratogramas indexados para o Mg (P63/mmc, No. 194) da amostra de referência (Mg pó) e para as amostras Mg-Zr e Mg,

ambas processadas por CR. Os padrões foram normalizados em relação a seu pico de maior intensidade, a fim de comparar textura cristalográfica. Comparando o perfil dos difratogramas é possível observar que tanto as fitas de Mg-Zr e Mg apresentaram forte presença de textura em relação ao plano basal (002) após a laminação. Discutido anteriormente, a presença deste tipo de textura pode ser fundamental para explicar o comportamento de ativação do material.

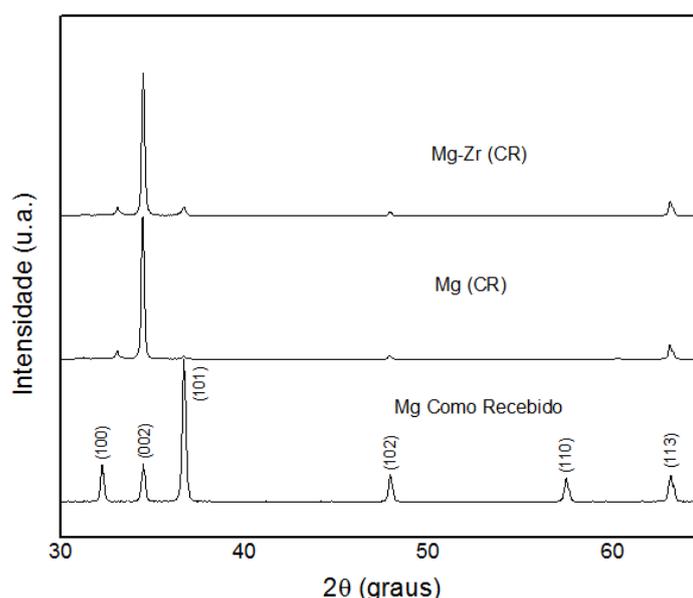


Figura 4.22: DRX para estudo da textura da rota de processamento laminação. Pó como recebido, Mg (CR) e Mg-Zr (CR).

A Figura 4.23 traz a cinética de absorção na ativação para ambas as composições laminadas. É possível notar desempenhos semelhantes tanto em capacidade quanto em cinética. A capacidade encontrada na ativação é semelhante a outros trabalhos envolvendo laminação a frio de magnésio puro [5,56], pouco mais de 4% em ambos os casos, com uma pequena diferença positiva para o Mg-Zr.

O tempo de incubação apresentado é praticamente o mesmo para o Mg e Mg-Zr. Em comparação com rota MS, em que o tempo de incubação da liga Mg-Zr foi superior a 17h, o tempo de incubação da amostra laminada é praticamente irrelevante. Possivelmente isto está relacionado as características estruturais encontradas nas amostras laminadas, pois, tanto metal puro quanto

liga apresentaram forte presença de textura cristalográfica em relação ao plano basal (002) e presença de trincas de superfície.

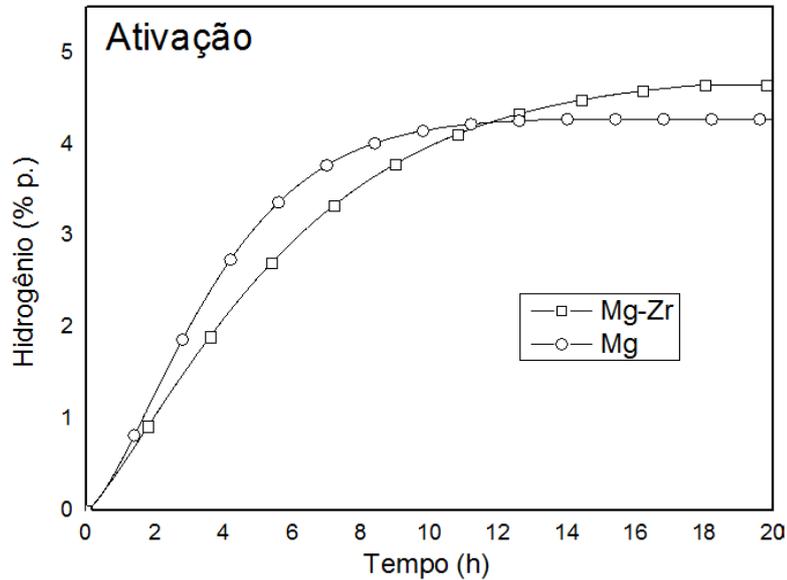


Figura 4.23: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20bar.

A cinética de dessorção das amostras laminadas está apresentada na imagem 4.24. Na amostra de magnésio puro, há período de incubação de aproximadamente 5 minutos, o que não ocorre na liga. Para a liga a cinética se encerra em aproximadamente 40 minutos, enquanto para o magnésio puro, este período é de aproximadamente 60 minutos, assim como observado em outros trabalhos [5,56,73].

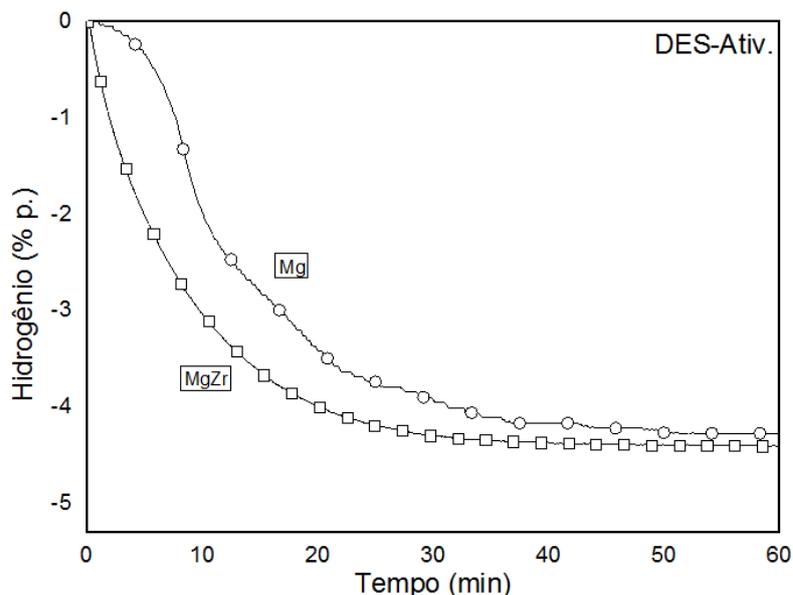


Figura 4.24: Dessorção após ativação para o Mg-Zr e Mg processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350°C e 0,15 bar.

Os ganhos cinéticos na desorção são significativos com o uso de zircônio, o que está relacionado à presença de interfaces entre a matriz de magnésio e a fase α -Zr. Este fenômeno fica mais evidente na rota MS, pois, acredita-se que há uma melhor e mais fina distribuição do aditivo pela matriz.

A figura 4.25 apresenta a cinética de absorção do primeiro ciclo após a ativação. A priori chama a atenção que não há período de incubação. O magnésio puro atinge seu patamar de estabilidade de aproximadamente 3% p. de hidrogênio em menos de cinco horas, todavia, a liga Mg-Zr neste mesmo período atingiu cerca de 80% de sua capacidade máxima de hidrogênio (2,5% p.). Este valor de 80% pode ser verificado se analisarmos a figura 4.26, que exibe a ciclagem do Mg-Zr, e mostra que o sistema Mg-Zr atingirá 100% de sua capacidade em aproximadamente 20 horas. Há uma queda sensível na capacidade em relação à ativação, todavia, a capacidade encontrada, por volta de 3 %p. de hidrogênio é comum para amostras volumosas processadas por técnicas de SPD, incluindo laminação a frio [5,62].

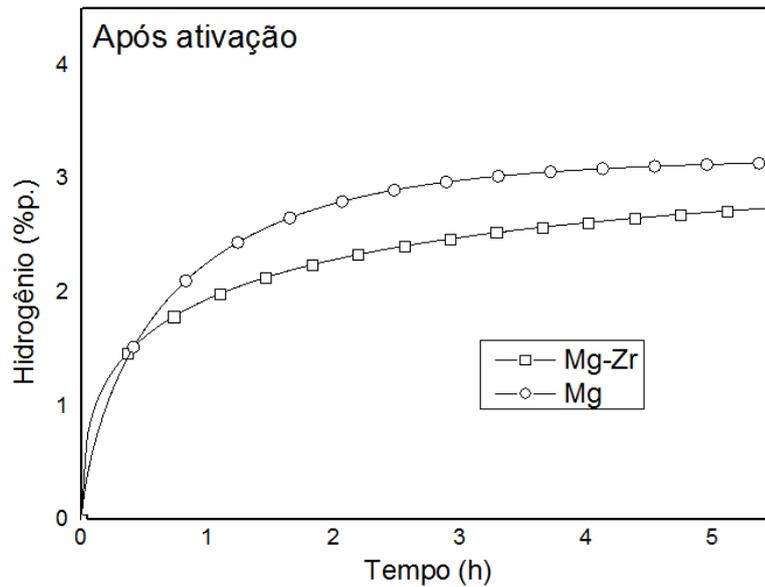


Figura 4.25: Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg, ambos processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20bar.

A figura 4.26 apresenta dois ciclos cinéticos (absorção/dessorção) subsequentes à ativação para a liga Mg-Zr. O segundo ciclo após a ativação já apresenta reprodutibilidade em relação ao primeiro, indicando que a amostra se encontra ativada. Esta característica está visível tanto na absorção quanto na dessorção. Após a ativação, destaca-se a boa cinética de dessorção encontrada para a liga, reduzindo o tempo total de reação de 40 minutos na ativação para 20 minutos logo após o primeiro ciclo, o que também se reproduz no segundo ciclo. Este comportamento está muito mais próximo ao obtido para a liga processada por MS. Na dessorção, o comportamento cinético exibido para a liga é bem superior ao magnésio puro, assim como reportado por Floriano *et al.* [16] para o magnésio puro em pós processado e consolidado por CR.

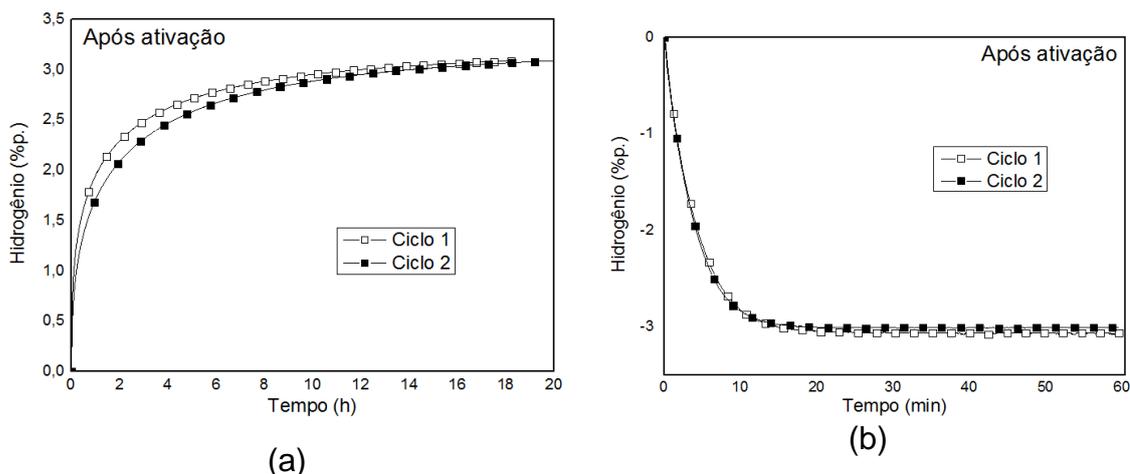


Figura 4.26: Ciclos de cinética para o Mg-Zr processados por laminação a frio. Medidas feitas a 350 °C e 20,0 bar para absorção (a) e 350 °C e 0,3 bar para dessorção (b).

A rota de laminação do pó se mostrou interessante para a liga Mg-Zr quando em comparação ao Mg puro. Na ativação ambas as espécies não apresentaram longos períodos de incubação, o que é um grande benefício quando se comparada a ativação da liga pela rota MS. Também na ativação, se destaca a semelhança entre cinética e capacidade, que permaneceram próximas. Assumindo a necessidade de liberar caminhos para que o hidrogênio acesse camadas mais internas do material, previamente a ativação, a forte presença de textura cristalográfica em relação ao plano basal (002) e a presença de trincas encontradas para ambos os materiais, podem ajudar a compreender este comportamento.

O segundo ciclo de absorção também se mostrou semelhante entre as composições, a exemplo do ocorrido na rota MS. Estes resultados indicam similaridades das propriedades de absorção da liga e do magnésio puro. Para a absorção, os efeitos sinérgicos positivos do uso de zircônio reportados na literatura [13,14] não se reproduzem em condições de solidificação fora do equilíbrio (discutido anteriormente) ou laminação a frio. Tal resultado conflui com o estudo apresentado por Pozzo *et al.* [42], que sugerem que o uso de zircônio forma compostos estáveis, que desfavorecem a posterior difusão de hidrogênio pela massa metálica, desativando o efeito catalítico do mesmo durante a ativação, fazendo com que a cinética do material seja semelhante ao magnésio puro.

Destaca-se também, que após o ciclo de ativação, as amostras Mg-Zr possui excelente cinética de dessorção, reduzindo em poucos minutos o tempo total para que ocorra a reação, e isto possivelmente está associado a presença do zircônio que atua como sítios de nucleação heterogênea de magnésio (efeito de interface).

Por meio de diferentes mecanismos, em ligas de magnésio, alguns processamentos baseados em técnicas de deformação plástica e recozimento podem introduzir textura em diferentes planos, como o piramidal (101), prismático (100) e, fundamentalmente para armazenagem de hidrogênio, o plano basal (002). Como já discutido neste trabalho, a presença deste tipo de textura pode alterar significativamente o comportamento de ativação. Os difratogramas das diferentes amostras produzidas indicam que independente da rota de processamento, há variações nas intensidades relativas dos picos, indicando a presença de textura cristalográfica em diferentes níveis. A tabela 4.2 apresenta a comparação entre as quantidades relativas de textura cristalográfica obtida por DRX em relação aos planos principais (prismático, piramidal e basal) encontradas para alguns sistemas, compreendidos aqui como o acoplamento entre rota de processamento / composição da amostra, e o desempenho na absorção de hidrogênio durante a ativação em um período de 20 horas.

Tabela 4-2: Quantidade relativa de textura e porcentagem em massa de hidrogênio absorvida pelo material em diferentes composições e rotas de processamento

Amostra	Quantidade Relativa de Textura (%)			Porcentagem de H₂ / tempo			
	(100)	(002)	(101)	5 h	10 h	15 h	20 h
<i>Mg-Zr (MS)</i>	8,74	38,97	52,27	0	0	0	0,2
<i>Mg (MS)</i>	6,29	70,03	23,66	2,5	5	6,5	7
<i>Mg-Zr (MS+TT)</i>	5,79	53,18	41,02	2	4,5	5	5,5
<i>Mg-Zr (MS+CR)</i>	2,37	81,26	16,36	3,5	5,5	6	-
<i>Mg-Zr (CR)</i>	5,55	88,31	5,76	2,5	3,9	4,3	4,5
<i>Mg (CR)</i>	5,82	91,98	2,19	3	4	4,1	4,1

Observando a tabela 4.2, inicialmente chama a atenção o fato de que a única amostra que não apresentou maior quantidade relativa de textura em relação ao plano basal foi a Mg-Zr (MS), e que seu desempenho na ativação foi o pior entre todos os sistemas. As amostras Mg (MS) e Mg-Zr (MS+CR) apresentaram grande quantidade relativa de textura no plano de interesse, e seus respectivos desempenhos na ativação também foram semelhantes. As amostras Mg-Zr (MS+TT) também teve aumentada a quantidade relativa de textura, e seu desempenho foi sensivelmente superior a amostra somente como fundida, reduzindo o tempo de incubação praticamente a zero.

As amostras processadas por laminação a frio apresentaram grande quantidade relativa de textura, acima de 85% para ambas. Desta forma, é possível afirmar que a adição de zircônio no magnésio não altera a quantidade de textura na rota CR. As cinéticas de ativação também apresentaram comportamento similar, indicando que na ausência de diferentes quantidades de texturas, o comportamento da ativação também não é alterado significativamente. Desta forma, observa-se que no espectro de amostras produzidas por MS, aparentemente há uma clara relação entre quantidade relativa de textura e a cinética de absorção de hidrogênio, e que este fator pode ser determinante na ativação destas amostras.

Em ligas de magnésio, uma das principais características que influenciam negativamente, aumentando principalmente o tempo de incubação na cinética de ativação, é a presença de contaminantes de superfície, tais como óxidos e/ou hidróxidos. A formação de contaminantes de superfície pode alterar significativamente o comportamento de ativação de um material. Para um estudo inicial da influência do Zr na formação de óxidos de superfície e as implicações destes nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, principalmente na ativação, foi utilizada a amostra com cinéticas e capacidade de absorção semelhantes, no caso, a rota CR.

A Figura 4.27 traz as curvas cinéticas de ativação para as amostras laminadas em ambas as composições do material como processado e após 15 dias de exposição ao ar. Estes ensaios foram feitos com o objetivo de avaliar a tendência da formação de contaminantes de superfície entre as amostras de

Mg e Mg-Zr e associar tais características às propriedades cinéticas dos materiais. As amostras processadas por MS apresentaram cinética de ativação significativamente diferente. Desta forma, esta rota não foi estudada nesta seção, pois, pode haver uma sobreposição de características estruturais que alteram significativamente o comportamento cinético.

Após o envelhecimento ao ar, ambas as composições apresentaram cinéticas de absorção (ou ativação) mais lentas, principalmente nas primeiras duas horas, período no qual apresentaram incubação acentuada. Todavia, este efeito foi mais pronunciado no Mg puro.

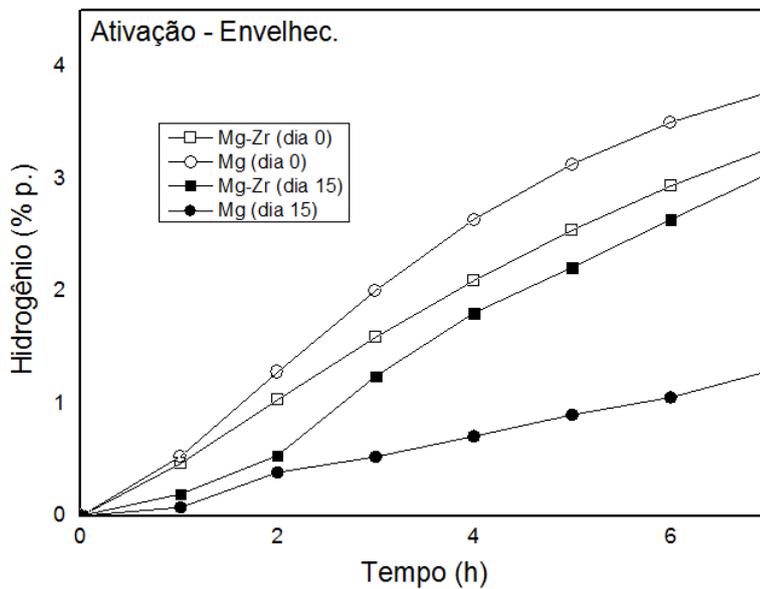


Figura 4.27: Ativação dos sistemas Mg-Zr e Mg como processadas e após 15 dias de exposição ao ar.

Para ambas as composições, análises de EDS revelaram teores de oxigênio na superfície das amostras próximos a 3% em peso. Esse comportamento era esperado, visto que o processamento foi realizado em atmosfera não controlada (ambiente). Após exposição ao ar durante duas semanas, verificou-se um aumento considerável no teor de oxigênio encontrado, entre 8 e 16% para ambas as composições.

A morfologia de superfície das amostras de Mg puro como processada e após a exposição ao ar estão apresentadas na figura 4.28. É possível verificar

que a morfologia de superfície sofre grande mudança. Durante a exposição ao ar, uma fina camada de contaminantes se forma por toda a extensão do material.

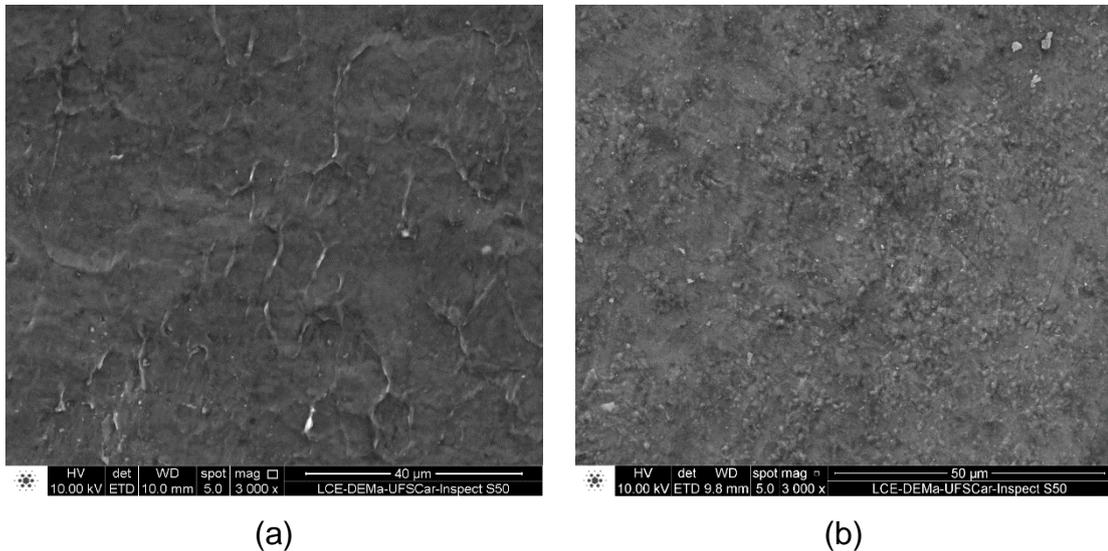
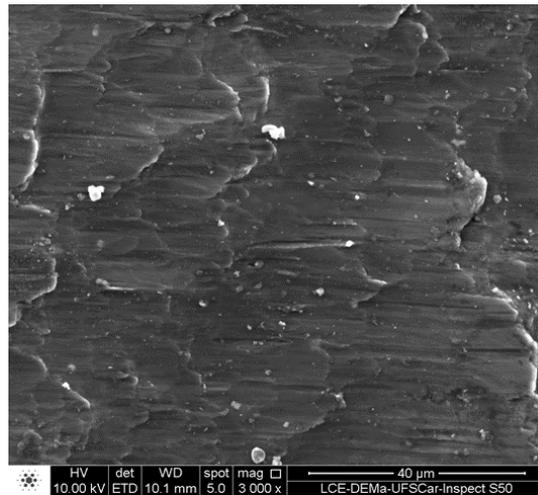
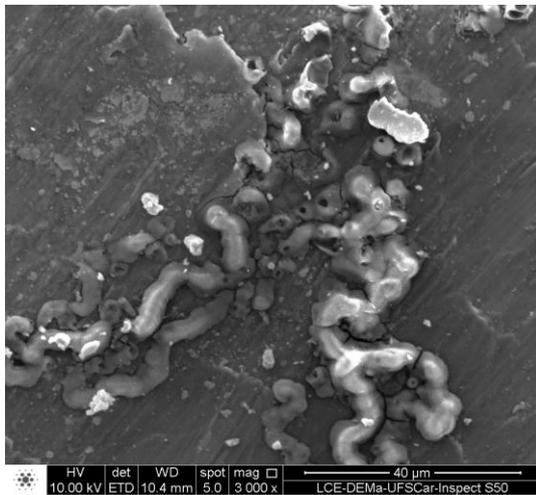


Figura 4.28: Micrografias MEV-SE da amostra de magnésio puro laminada a frio. (a) como processada e (b) após 15 dias de envelhecimento ao ar.

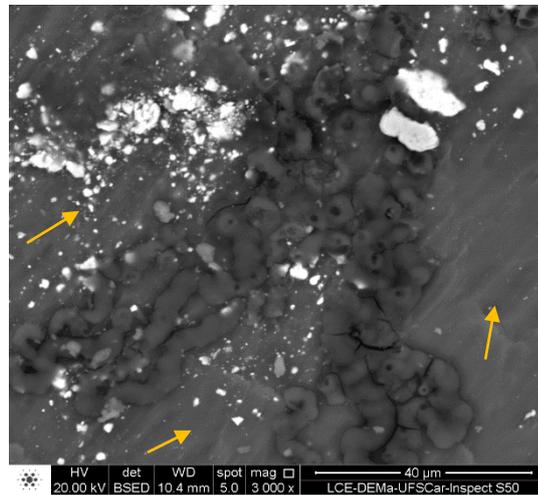
A exposição ao ar para a liga Mg-Zr não resulta na mesma modificação superficial do magnésio puro. Após o envelhecimento, algumas regiões se destacam por não apresentarem oxidação aparente, apontadas pelas setas na Figura 4.29. Contudo, partículas grosseiras de contaminantes são formadas em regiões localizadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.29: Sistema Mg-8%p.Zr processado por laminação a frio. (a) MEV-SE como processado, (b) MEV-SE após 15 dias de exposição ao ar e (c) MEV-BSE após 15 dias de exposição ao ar.

A exposição do magnésio puro ao ar, sem controle de umidade e à temperatura ambiente propicia a formação de óxidos e/ou hidróxidos em sua superfície [74]. No caso da liga Mg-Zr, que apresenta uma distribuição de zircônio na matriz de magnésio, pode ocorrer corrosão galvânica, visto que os potenciais de oxidação destas fases são diferentes [75]. Neste tipo de corrosão, as reações de redução (reações catódicas) que ocorrem no processo de corrosão concentram-se na superfície da fase com o maior potencial de redução (ou menor potencial de oxidação), fazendo com que a reação de oxidação ocorra preferencialmente na fase com o menor potencial de redução,

como exemplificado na Figura 4.30. Os potenciais padrões de redução do Mg e do Zr puros, a 25 °C, encontrados na literatura são [76]:

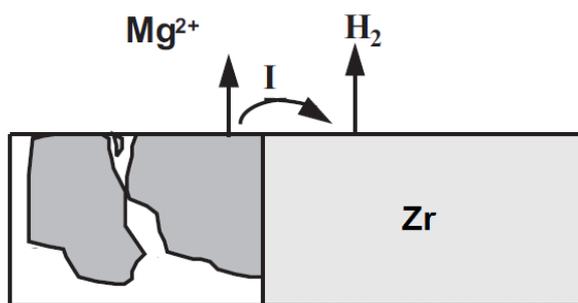


Figura 4.30: Ilustração do processo de corrosão galvânica. Adaptado de [63].

Com isso, pode-se verificar que na liga Mg-Zr a corrosão (oxidação) ocorrerá preferencialmente no Mg. Através da análise da Figura 4.9.c, pode-se observar que, de fato, a camada de óxido/hidróxido está concentrada sobre a matriz de magnésio, com as partículas de Zr descobertas. Além disso, verifica-se que as camadas de óxido/hidróxido concentram-se nas proximidades das regiões ricas em zircônio, o que pode ser uma consequência direta da formação do par galvânico Zr/Mg [75].

Basicamente, a ativação consiste em um processo sob alta pressão de H_2 e alta temperatura que possui como um dos estágios a quebra de filmes de óxidos e/ou hidróxidos presentes na superfície do material. Em síntese, a formação de contaminantes pode prejudicar significativamente o comportamento de absorção de hidrogênio, uma vez que dificultam a adsorção, dissociação e posterior difusão do hidrogênio pela massa metálica. A ativação da liga Mg-Zr exposta ao ar não apresenta diferenças substanciais quando comparada à amostra recém processada, o que não ocorreu para o magnésio puro. A influência dos mecanismos de oxidação para o magnésio puro e a liga Mg-Zr (par galvânico) pode estar afetando diretamente a cinética de ativação dos materiais expostos ao ar. Os resultados encontrados por microscopia eletrônica de varredura apontam para a formação de um filme homogêneo por

toda a superfície do magnésio puro. Já para a liga, isto não ocorre e apenas algumas regiões apresentam formação grosseira de óxidos.

Estes resultados indicam que a formação de um par galvânico Mg-Zr pode favorecer a oxidação de maneira menos homogênea sobre a superfície da amostra, deixando regiões livres (ou com menor quantidade) de contaminantes, que favorece as etapas de adsorção e absorção de hidrogênio. Entretanto, para uma avaliação mais completa da influência dos mecanismos de corrosão (oxidação), da presença e da distribuição de óxidos/hidróxidos sobre as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio, métodos eletroquímicos e/ou métodos de análise de superfície (como XPS, por exemplo) devem ser utilizados em combinação com as técnicas de volumetria.

5 CONCLUSÕES

Amostras volumosas da liga Mg-8%p.Zr e de Mg puro foram produzidos por solidificação rápida em forno do tipo melt-spinning e laminação a frio extensiva, com o objetivo de avaliar a influência da adição de Zr ao magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Verifica-se que para ambas as rotas de processamento adotadas, a adição de Zr não apresenta efeito catalítico benéfico nas propriedades de absorção de hidrogênio, apresentando comportamento semelhante ao magnésio puro.
- A cinética de dessorção da liga foi significativamente mais rápida em relação a amostra de magnésio. Reduzindo o tempo de reação para, aproximadamente 12 minutos, enquanto no metal puro, este tempo foi superior a sessenta minutos. Tal desempenho pode ser comparado aos materiais processados por moagem de alta energia, reportados na literatura como os materiais de melhor desempenho. Essa característica foi relacionada às interfaces internas entre matriz de hidreto e aditivo, que ativam sítios de nucleação heterogênea e promovem melhor difusão de hidrogênio pelo material.
- A adição de Zr no material processado por solidificação rápida apresenta efeito deletério durante a ativação. Um tratamento térmico ou mecânico das fitas faz com que a liga apresente comportamento de ativação semelhante à fita de magnésio puro como processada. Para a amostra de ativada termicamente associa-se esse comportamento principalmente à introdução de trincas. Já na amostra laminada, este comportamento pode estar relacionado principalmente a forte presença de textura do tipo fibra em relação ao plano basal.
- Após um período de quinze dias de exposição ao ar, tanto a liga quanto o magnésio puro apresentaram cinética de ativação piorada em relação ao material como processado. Todavia, este comportamento ficou mais

evidente no magnésio puro. Este fenômeno pode estar associado à formação de contaminantes de superfície como óxidos ou hidróxidos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Devido a boa cinética de dessorção das amostras de Mg-Zr processadas por melt-spinning, sugere-se, avaliar a variação de temperatura na cinética de dessorção de tais amostras.
- A formação de trincas em regiões de contornos após o tratamento térmico chamou bastante atenção. Este efeito pode estar intrinsicamente relacionado às melhorias na ativação. Desta forma, sugere-se estudar mais a fundo este efeito, incluindo variações nos parâmetros de tratamento e caracterização microestrutural mais aprofundada.
- Outro fator que se destacou em ambas as rotas de processamento foi a relação entre textura cristalográfica durante a rota de ativação. Por conseguinte, o estudo mais avançado da relação entre rota de processamento, introdução de textura cristalográfica em (002) e as implicações na ativação é apontado como sugestão para futuros trabalhos.
- Estudar a formação de contaminantes na superfície do material através de métodos eletroquímicos, e as implicações destes contaminantes nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.

7 REFERÊNCIAS

[1] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007.

[2] Schulz, R., Huot, J., Liang, G., Boily, S., Lalande, G., Denis, M., Dodelet, J.. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Materials Science and Engineering: A*, v. 267, n. 2, p. 240–245, 1999.

[3] Cesario Asselli, A.A., Bourbeau Hébert, N., Huot, J. The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 24, p. 12778–12783, 2014.

[4] Asselli, A.A.C., Santos, S.F., Huot, J. Hydrogen storage in fine grained magnesium. v. 687, p. 586–594, 2016.

[5] Leiva, D.R., Chanchetti, L.F., Floriano, R., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Exploring several different routes to produce Mg- based nanomaterials for Hydrogen storage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 63, p. 12115, 2014.

[6] Jorge, A.M., Ferreira De Lima, G., Martins Triques, M.R., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Nogueira, R.P., Yavari, A.R., Langdon, T.G. Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 8, p. 3810–3821, 2014.

[7] 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, n. 1–2, p. 2006–2008, 2007.

[8] Danaie, M., Mauer, C., Mitlin, D., Huot, J. Hydrogen storage in bulk Mg–Ti and Mg–stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 4, p. 3022–3036, 2011.

[9] Zepon, G., Leiva, D.R., Kaufman, M.J., Figueroa, S.J.A., Floriano, R.,

Lamas, D.G., Asselli, A.A.C., Botta, W.J. Controlled mechanochemical synthesis and hydrogen desorption mechanisms of nanostructured Mg₂CoH₅. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 3, p. 1504–1515, 2015.

[10] Liang, G., Huot, J., Boily, S., Neste, A. Van, Schulz, R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂–Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 292, n. 1–2, p. 247–252, 1999.

[11] Oelerich, W., Klassen, T., Bormann, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 315, n. 1–2, p. 237–242, 2001.

[12] Bazzanella, N., Checchetto, R., Miotello, A. Atoms and nanoparticles of transition metals as catalysts for hydrogen desorption from magnesium hydride. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, 2011.

[13] Bystrzycki, J., Czujko, T., Varin, R.A. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg + X (X = Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404–406, n. SPEC. ISS., p. 507–510, 2005.

[14] Zaluska, a., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, v. 72, n. 2, p. 157–165, 2001.

[15] Varin, R.A., Li, S., Calka, A. Environmental degradation by hydrolysis of nanostructured gamma-MgH₂ hydride synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) of Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 376, n. 1–2, p. 222–231, 2004.

[16] Floriano, R., Leiva, D.R., Carvalho, J. a., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 10, p. 4959–4965, 2014.

[17] Jorge, A.M., Prokofiev, E., Ferreira De Lima, G., Rauch, E., Veron, M., Botta, W.J., Kawasaki, M., Langdon, T.G. An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 20, p. 8306–8312,

2013.

[18] Asselli, A.A.C., Leiva, D.R., Cozentino, G.H., Floriano, R., Huot, J., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, n. S1, p. S719–S724, 2014.

[19] Lang, J., Huot, J. A new approach to the processing of metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 3, p. 18–22, 2011.

[20] Kalinichenka, S., Röntzsch, L., Kieback, B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 18, p. 7749–7755, 2009.

[21] Swanson, H.E., Tatge, E. Standard x-ray diffraction patterns. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 46, n. 4, p. 318, 1951.

[22] Bortz, M., Bertheville, B., Bottger, G., Yvon, K. Structure of the high pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 287, p. L4–L6, 1999.

[23] Zhou, S., Zhang, X., Li, T., Wang, N., Chen, H., Zhang, T., Yu, H., Niu, H., Liu, D. Nano-confined magnesium for hydrogen storage from reactive milling with anthracite carbon as milling aid. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 25, p. 13628–13633, 2014.

[24] Kabutomori, T.; Ohnishi, K.; Site, H.; Sketches, B. *METAL HYDRIDES The Japan Steel Works, Ltd. 1-1, Nikko-Machi, Fuchuu, 183-8503, Japan.*

[25] Meyland, A.D. Хранение водорода для автомобильного транспорта - обзор и апробация “O Armazenamento de Hidrogênio para o Transporte Rodoviário - Revisão e Validação”. *International scientific journal for alternative energy and ecology*, n. 1, p. 1–12, 2002.

[26] Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., Friedrichs, O. Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 368, n. 1923, p. 3329–3342, 2010.

[27] Schlapbach, L., Züttel, a Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v. 414, n. 6861, p. 353–358, 2001.

[28] J.A. Kennelley , J.W. Varwig, H.W.M. Magnesium hydrogen relation.

Journal of the American Chemical Society, v. 64, p. 703–704, 1960.

[29] Vigeholm, B., Kjoller, J., Larsen, B., Pedersen, A.S. Formation and Decomposition of Magnesium Hydride. *Journal of the less-common metals*, v. 89, n. 1, p. 135–144, 1982.

[30] Stepura, G., Rosenband, V., Gany, A. A model for the decomposition of titanium hydride and magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 513, p. 159–164, 2012.

[31] Wang, P., Wang, A., Wang, Y., Zhang, H., Hu, Z. Decomposition behavior of MgH₂ prepared by reaction ball-milling. *Scripta materialia*, v. 43, p. 83–87, 2000.

[32] Perryman, L.J., Goodhew, P.J. Cavity growth mechanism maps for reactor materials. *Journal of Nuclear Materials*, v. 165, n. 2, p. 110–121, 1989.

[33] Nogita, K., Tran, X.Q., Yamamoto, T., Tanaka, E., McDonald, S.D., Gourlay, C.M., Yasuda, K., Matsumura, S. Evidence of the hydrogen release mechanism in bulk MgH₂. *Scientific Reports*, v. 5, p. 8450, 2015.

[34] Friedlmeier, G., Groll, M. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253–254, p. 550–555, 1997.

[35] J. Töpler, H. Buchner, e H.S. Measurements of the Diffusion of Hydrogen Atoms in Magnesium and Mg₂Ni by Neutron Scattering. *J. less-common Met.*, v. 88, p. 397 – 404, 1982.

[36] Pelletier, J.F., Huot, J., Sutton, M., Schulz, R., Sandy, A.R., Lurio, L.B., Mochrie, S.G.J. Hydrogen desorption mechanism in MgH₂-Nb nanocomposites. *Physical Review B*, v. 63, n. 5, p. 52103, 2001.

[37] Yavari, A.R., Vaughan, G., Castro, F.R. De, Georgarakis, K., Jorge, A.M., Nuta, I., Botta, W.J. A synchrotron X-ray diffraction study of hydrogen storage and enhanced sorption kinetics in a mini-tank of Mg with crystalline and amorphous catalytic particle additions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 540, p. 57–61, 2012.

[38] Ponthieu, M., Cuevas, F., Fernandez, J.F., Laversenne, L., Porcher, F., Latroche, M. Structural Properties and Reversible Deuterium Loading of MgD₂-TiD₂ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013.

[39] Srinivasan, S., Magusin, P.C.M.M., Kalisvaart, W.P., Notten, P.H.L., Cuevas, F., Latroche, M., Santen, R.A. van Nanostructures of Mg_{0.65}Ti_{0.35}Dx studied with x-ray diffraction, neutron diffraction, and magic-angle-spinning 2H NMR spectroscopy S. *Physical Review B*, v. 81, n. 5, p. 54107, 2010.

[40] Antisari, M.V., Montone, A., Aurora, A., Mancini, M.R., Gattia, D.M., Pilloni, L. Scanning electron microscopy of partially de-hydrogenated MgH₂ powders. *Intermetallics*, v. 17, n. 8, p. 596–602, 2009.

[41] Zaluski, L., Zaluska, A., Tessier, P., Ström-Olsen, J.O., Schulz, R. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, n. 2, p. 295–300, 1995.

[42] Pozzo, M., Street, G., Kingdom, U., Street, G., Kingdom, U., Street, G., Kingdom, U., Kingdom, U. Hydrogen Dissociation and Diffusion on Transition Metal(=Ti,Zr,V,Fe,Ru,Co,Rh,Ni,Pd,Cu,Ag)-doped Mg(0001) Surfaces. n. 1,

[43] Howard E. Swanson, R.K.F. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. II, n. 15, p. 65, 1953.

[44] Kearns, J.J. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, v. 43, n. 3, p. 330–338, 1972.

[45] Okamoto, H. Mg-Zr (Magnesium-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria*, v. 23, n. 2, p. 198–199, 2002.

[46] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B. The Mg-Zr (Magnesium-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 6, n. 3, p. 246–250, 1985.

[47] Arroyave, R., Shin, D., Liu, Z.K. Modification of the thermodynamic model for the Mg-Zr system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 29, n. 3, p. 230–238, 2005.

[48] Varich N.I., L.B.N. Study of Mg–Mn and Mg–Zr Alloys Quenched from the Melt. *The Physics of Metals and Metallography*, v. 16, n. 4, p. 29–32, 1963.

[49] Kyoj, D., Sakai, T., Kitamura, N., Ueda, A., Tanase, S. Synthesis of FCC Mg-Ta hydrides using GPa hydrogen pressure method and their hydrogen-

desorption properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 463, n. 1–2, p. 306–310, 2008.

[50] Goto, Y., Hayashi, T., Kataoka, R., Kakuta, H., Kamegawa, A., Takamura, H., Okada, M. High-Pressure Synthesis of Novel Hydrides in Mg–TM Systems (TM = Zr, Nb and Mo). *Materials Transactions*, v. 46, n. 8, p. 1798–1801, 2005.

[51] Edalati, K., Emami, H., Ikeda, Y., Iwaoka, H., Tanaka, I., Akiba, E., Horita, Z. New nanostructured phases with reversible hydrogen storage capability in immiscible magnesium-zirconium system produced by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, v. 108, p. 293–303, 2016.

[52] Zhang, P., Wang, B.-T., He, C.-H., Zhang, P. First-principles study of ground state properties of ZrH₂. *Computational Materials Science*, v. 50, n. 12, p. 3297–3302, 2011.

[53] Majer, G., Renz, W., Barnes, R.G. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 6, p. 2935–2942, 1999.

[54] Renner, J. & Grabke, H.J. (1978). Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei der Hydrierung von Legierungen. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 69[10], 639–642.

[55] Leiva, D.R., Costa, H.C.D.A., Huot, J., Pinheiro, T.S., Jorge Junior, A.M., Ishikawa, T.T., Botta Filho, W.J. Magnesium-Nickel alloy for hydrogen storage produced by melt spinning followed by cold rolling. *Materials Research*, v. 15, n. 5, p. 813–817, 2012.

[56] Botta, W.J., Jorge, A.M., Veron, M., Rauch, E.F., Ferrie, E., Yavari, A.R., Huot, J., Leiva, D.R. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, n. SUPPL1, p. S187–S191, 2013.

[57] Soyama, J., Floriano, R., Leiva, D.R., Guo, Y., Jorge Junior, A.M., Pereira Da Silva, E., Pinto, H.C., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Botta, W.J. Severely deformed ZK60 + 2.5% Mg alloy for hydrogen storage produced by two different processing routes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 26, p. 11284–11292, 2016.

[58] Botta, W.J., Leiva, D.R., Jr, A.M.J., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Ishikawa, T.T., Huot, J., Federal, U., Carlos, D.S., Carlos, S. Hydrogen storage properties in bulk Mg and Mg-based hydrides processed by severe plastic deformation. p. 2–5,

[59] Wu, Y., Lototsky, M. V., Solberg, J.K., Yartys, V.A. Effect of microstructure on the phase composition and hydrogen absorption-desorption behaviour of melt-spun Mg-20Ni-8Mm alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 2, p. 1495–1508, 2012.

[60] Duwez, P. Metastable Phases Obtained by Rapid Quenching From the Liquid State. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 3, p. 377–400, 1976.

[61] Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 288, n. 1–2, p. 217–225, 1999.

[62] Botta, W.J., Jorge, A.M., Veron, M., Rauch, E.F., Ferrie, E., Yavari, A.R., Huot, J., Leiva, D.R. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, n. SUPPL1, p. 187–191, 2013.

[63] Leiva, D.R., Floriano, R., Huot, J., Jorge, A.M., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Ishikawa, T.T., Botta, W.J. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. SUPPL. 1, p. S444–S448, 2011.

[64] Léon, A., Knystautas, E.J., Huot, J., Schulz, R. Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films. *Thin Solid Films*, v. 496, n. 2, p. 683–687, 2006.

[65] Britton, T.B., Jiang, J., Guo, Y., Vilalta-Clemente, A., Wallis, D., Hansen, L., Winkelmann, A., Wilkinson, A.J. Tutorial: Crystal orientations and EBSD — Or which way is up? *Materials Characterization*, v. 117, p. 113–126, 2016.

[66] Zuttel, A. Materials for hydrogen storage. *Mater. Today*, v. 6, n. 9, p. 24–33, 2003.

[67] Ungár, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, v. 51, n. 8 SPEC. ISS., p. 777–781, 2004.

[68] Qian, M., Das, A. Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains. *Scripta Materialia*, v. 54, n. 5, p. 881–886, 2006.

[69] Pérez-Prado, M.T., Ruano, O.A. Texture evolution during annealing of magnesium AZ31 alloy. *Scripta Materialia*, v. 46, n. 2, p. 149–155, 2002.

[70] Hu, H. Texture of Metals. *Texture*, v. 1, n. 4, p. 233–258, 1974.

[71] Valle, J.A. del, Pérez-Prado, M.T., Ruano, O.A. Texture evolution during large-strain hot rolling of the Mg AZ61 alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 355, n. 1–2, p. 68–78, 2003.

[72] Westerwaal, R.J., Broedersz, C.P., Gremaud, R., Slaman, M., Borgschulte, A., Lohstroh, W., Tschersich, K.G., Fleischhauer, H.P., Dam, B., Griessen, R. Study of the hydride forming process of in-situ grown MgH₂ thin films by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 12, p. 4351–4359, 2008.

[73] Huot, J., Skryabina, N.Y., Fruchart, D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties. *Metals*, v. 2, n. 3, p. 329–343, 2012.

[74] Shaw, B. Corrosion Resistance of Magnesium Alloys. *ASM Handbook, Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, v. 13, p. 692–696, 2003.

[75] Song, G.-L., Atrens, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, v. 1, n. 1, p. 11–33, 1999.

[76] Bratsch, S.G. Standard electrode potential and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 18, n. 1, 1989.