

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

**MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA DO Mg E  
DO Mg-Fe NA SÍNTESE DE HIDRETOS PARA ARMAZENAGEM DE  
HIDROGÊNIO**

Flávio José Antiqueira

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**

**MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA DO Mg E  
DO Mg-Fe NA SÍNTESE DE HIDRETOS PARA ARMAZENAGEM DE  
HIDROGÊNIO**

Flávio José Antiqueira

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2017



## **DEDICATÓRIA**

A Deus e a todos os que me incentivaram e me apoiaram nesta jornada instigante e gratificante.

## **VITAE DO ALUNO**

Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal de Uberlândia - UFU (1986)





**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 Flavio José Antiqueira, realizada em 04/03/2017:

---

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa  
UFSCar

---

Prof. Dr. Bruno Gallego  
UNESP



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha existência e às forças que regem o universo nos guiando em jornadas de aprendizado contínuo, compartilhando experiências com tantos que se apresentam ao longo do caminho e nos fazem evoluir.

Ao PPG-CEM, ao DEMa e à UFSCar por esta oportunidade de formação, apoio e suporte material e humano oferecidos, especialmente pela atenção do Marcelo, Fernando, Geraldo e Itame da secretaria do PPGCEM.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Walter José Botta Filho e o Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva, pela oportunidade, compreensão e confiança com que me acolheram, pelas discussões, orientações e ensinamentos acadêmicos, profissionais e pessoais, que em muito elevaram o significado desta tarefa.

Aos Prof. Dr. Tomaz Ishikawa, Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr., Prof. Dr. Guilherme Zepon (DEMa/UFSCar), Prof. Dr. Ricardo Leal (IPEN), Prof. Dr. Ricardo Floriano (FCA/UNICAMP), Dr. Rafael de Araújo Silva e Dr. Juliano Soyama, pelas discussões, orientação e incentivo nas disciplinas do curso e pesquisas do grupo de hidrogênio em materiais.

A todos os técnicos dos laboratórios, os quais colaboraram de forma crucial na realização dos ensaios e experimentos envolvidos neste trabalho. Ao Cândido, Roberto e Rover (no DEMa); ao Manoel, Diego, Vitor, Maria Helena, Ana, Fernando, Michele e Eduardo (no LCE) e ao Augusto e Kayque (no LH<sub>2</sub>M).

Aos amigos que fiz e àqueles continuam em nosso convívio, pelas colaborações em experimentos e discussões durante a pesquisa.

Aos meus familiares, por todo apoio, incentivo e compreensão, e também aos meus amigos de fora do ambiente acadêmico.

A CAPES, pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de mestrado.



## RESUMO

O magnésio é um metal leve com baixo custo relativo. Ele pode formar o hidreto de magnésio ( $MgH_2$ ), interessante para a armazenagem segura do hidrogênio no estado sólido, graças à sua elevada capacidade gravimétrica de 7,6%. A aplicação do Mg é dificultada por sua alta temperatura de absorção/dessorção de  $H_2$  e cinética lenta. A moagem de alta energia (*High Energy Ball Milling - HEBM*) têm sido bem sucedida para preparar nanocompósitos à base de Mg, resultando em rápida cinética em torno de 300 °C. Porém, a contaminação do pó, o tempo de processo e a necessidade de manipulação em atmosfera inerte limitam a HEBM. Para melhorar seu desempenho, o Mg, com ou sem a adição de ferro, foi submetido a duas rotas de processamento. Primeiro executou-se a HEBM como referência para o pó. Em outra rota, o Mg maciço foi processado como lâminas empilhadas, e também, adicionou-se o Fe na forma de fios contínuos, fragmentados ou em pó. Nesta rota, o Mg sofreu deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation - SPD*) a temperatura ambiente, iniciando pela laminação extensiva (*Extensive Cold Rolling - ECR*) e seguida da laminação repetitiva (*Accumulative Roll Bonding - ARB*). Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). As propriedades de armazenagem de  $H_2$  foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e pelo método volumétrico de Sievert. O Mg submetido à HEBM foi superior na ativação, cinética e capacidade de  $H_2$ , comparado ao processado por ECR+ARB. O Mg com adição de Fe, moído por 10 h, apresentou ótima cinética e grande redução da temperatura de dessorção. O Mg processado por ECR+ARB com adição de Fe sob morfologias variadas, resultou em alto nível de deformações e defeitos acumulados, permanência da textura no plano (002) e refino de grãos a nível submicrométrico, refletindo em boa ativação e alta capacidade de armazenamento de  $H_2$ , requerendo ainda mais estudos para superar os melhores resultados obtidos por HEBM.

**Palavras Chave:** Mg; Armazenagem de Hidrogênio; HEBM; SPD.



# HIGH ENERGY BALL MILLING AND SEVERE PLASTIC DEFORMATION OF Mg AND Mg-Fe ON THE SYNTHESIS OF HYDROGEN STORAGE HYDRIDES

## ABSTRACT

Magnesium is a light metal with a relatively low cost. It can form magnesium hydride ( $\text{MgH}_2$ ), which is interesting for the safe storage of hydrogen in the solid state, thanks to its high gravimetric capacity of 7.6%. The Mg application is hampered by its high  $\text{H}_2$  absorption/desorption temperature and slow kinetics. The High energy ball milling (HEBM) has been successful in preparing Mg-based nanocomposites, resulting in rapid kinetics around 300 °C. However, powder contamination, process time and the need for inert atmosphere to its manipulation are limiting the HEBM. In order to improve its performance, Mg, with or without iron addition, was submitted to two main processing routes. First the HEBM was performed as a reference for the milled powder. In another route, bulk Mg was processed as stacked plates, and also, Fe was added in the form of continuous and fragmented wires, or powdered. In this route, Mg was submitted to severe plastic deformation (SPD) at room temperature, starting with the extensive cold rolling (ECR) and followed by the repetitive cold rolling (ARB). The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The  $\text{H}_2$  storage properties were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and the Sievert's volumetric method. The Mg submitted to HEBM was superior in the activation, kinetics and  $\text{H}_2$  storage capacity, compared to the ECR+ARB. The Mg with Fe addition, milled for 10 h, showed optimum kinetics and a large reduction on the desorption temperature. However, the Mg processed by ECR+ARB with Fe addition under varied morphologies, yield a high level of accumulated deformations and defects, permanence of the (002) plane texture and submicrometric grain refinement, reflecting in good activation and high  $\text{H}_2$  storage capacity, which still requires more studies to overcome the better results of the HEBM.

**Keywords:** Mg; Hydrogen Storage; HEBM; SPD.



## PUBLICAÇÕES

1. ANTIQUEIRA, F. J.; LEIVA, D. R. ; ISHIKAWA, T. T. ; JORGE JUNIOR, A. M. ; BOTTA, W. J. ; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S. Avaliação de Rotas de Processamento de Ligas Mg-Fe Severamente Deformadas para Armazenagem de Hidrogênio. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT). **Proceedings...** Natal - RN, Brasil. Novembro, 2016.
2. ANTIQUEIRA, F. J.; LEIVA, D. R. ; ISHIKAWA, T. T. ; JORGE JUNIOR, A. M. ; BOTTA, W. J. Severe Plastic Deformation and Additive Distribution in Mg-Fe to Improve Hydrogen Storage Properties, Materials Research (Artigo submetido via NANOMAT 2017). **Proceedings...** São Carlos - SP, Brasil. Abril, 2017.



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Considerações iniciais.....	3
2.2 Hidretos metálicos .....	4
2.3 Hidretos à base de magnésio.....	6
2.4 Estratégias na superação de obstáculos nos materiais armazenadores de hidrogênio .....	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1 Materiais.....	15
3.2 Análise química.....	16
3.3 Processamento .....	16
3.4 Caracterização microestrutural .....	17
3.5 Determinação das propriedades de armazenamento de H <sub>2</sub> .....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
4.1 Análise química.....	21
4.2 Caracterização por DRX das amostras moídas .....	21
4.2.1 DRX de amostras de Mg moídas em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h21	
4.2.2 DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe moído em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h.....	23
4.3 Caracterização morfológica por MEV das amostras moídas.....	29
4.3.1 MEV de amostras de Mg moídas em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h29	

4.3.2	MEV de amostras de Mg-8 % mol Fe moídas em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h .....	30
4.4	Análise por DSC das amostras moídas.....	32
4.4.1	DSC de amostras de Mg moídas em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h.....	32
4.4.2	DSC de amostras de Mg-8 % mol Fe moídas em atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h e 24 h .....	32
4.5	Medidas de cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> das amostras moídas .....	37
4.5.1	Cinética do Mg e Mg-8 % mol Fe moídos por 10 h.....	37
4.6	Caracterização por DRX das amostras processadas por ECR e ECR+ARB .....	40
4.6.1	DRX de amostras de Mg processadas por ECR e ECR+ARB.....	40
4.6.2	DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT) processadas por ECR e ECR+ARB .....	41
4.6.3	DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (LFRG) processadas por ECR e ECR+ARB .....	42
4.6.4	DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (Pó) processadas por ECR e ECR+ARB .....	43
4.7	Caracterização morfológica por MO das amostras processadas por ECR e ECR+ARB .....	49
4.8	Caracterização morfológica por MEV das amostras processadas por ECR e ECR+ARB .....	50
4.8.1	MEV de amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG, Pó) após processamento por ECR+ARB .....	50
4.8.2	Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB .....	52
4.8.3	Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR+ARB.....	53
4.8.4	Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR+ARB .....	54
4.8.5	MEV de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção de H <sub>2</sub> .....	55

4.8.6	MEV de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> .....	57
4.9	Caracterização morfológica por MET das amostras processadas por ECR+ARB .....	61
4.9.1	MET de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB.....	62
4.9.2	MET de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> .....	65
4.9.3	MET de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB .....	67
4.9.4	MET de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> .....	71
4.10	Análise por DSC das amostras processadas por ECR e ECR+ARB ...	74
4.10.1	DSC de amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe processadas por ECR e ECR+ARB .....	74
4.10.2	DSC de amostras de Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB	76
4.10.3	DSC de amostras de Mg-8 % mol Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB .....	77
4.11	Medidas de cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> das amostras processadas por ECR e ECR+ARB.....	79
4.11.1	Cinética do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB	79
4.11.2	Cinética de 2º ciclo de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> de amostras de Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB .....	84
4.11.3	Cinética de 2º ciclo de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> das amostras de Mg com 8% Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB .....	85
5	CONCLUSÕES.....	89
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95
	APÊNDICE A .....	103



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1. Resultado da análise química para os lingotes de Mg (% em massa).....	21
Tabela 4.2. Parâmetros calculados a partir dos padrões de DRX para a fase $\beta$ -MgH <sub>2</sub> nos compostos à base de Mg moídos por 10 h e 24 h. ....	23
Tabela 4.3. Parâmetros calculados a partir dos padrões de DRX do MgH <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> , Mg e Fe, na moagem de Mg-8 % mol Fe por 10 h e 24 h. ....	24
Tabela 4.4. Detalhes das Curvas de DSC/TG dos compostos à base de Mg moídos.....	35
Tabela 4.5. Resumo dos dados das curvas de cinética a 300 °C e 10 bar H <sub>2</sub> na absorção e vácuo na dessorção dos compostos à base de Mg moídos por 10 h a 30 bar de H <sub>2</sub> . ....	38
Tabela 4.6. Detalhes das curvas de DSC do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB após 3º ciclo de cinética de absorção.....	75
Tabela 4.7. Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo para amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG e Pó) processadas por ECR e ECR+ARB. ....	80



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Curva de energia potencial de Lennard-Jones na ligação do hidrogênio a um metal: (i) fisissorção, (ii) dissociação e quimissorção de superfície, (iii) penetração na superfície e quimissorção sub-superficial, e (iv) difusão [12].	5
Figura 2.2. Representação simples da nucleação da fase $\beta$ do hidreto. Adaptado da referência [10].	6
Figura 2.3. Estrutura do $Mg_2FeH_6$ do tipo $K_2PtCl_6$ [21].	8
Figura 2.4. Diagrama de pressão de dissociação. Adaptado da referência [22].	8
Figura 2.5. Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio a 350°C do nanocompósito Mg–2,5% Pd (em átomos), moído, e laminado a frio. A pressão de absorção foi de 10 bar e a dessorção realizada sob vácuo de 0,1 bar. Adaptado de Dufour e Huot [28,29].	10
Figura 2.6. Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtidos por moagem [20].	11
Figura 2.7. Comparação da cinética de dessorção de hidrogênio a 300 °C de materiais nanoestruturados em diversas rotas de processamento a partir da liga ZK60 [27,38].	12
Figura 4.1. DRX do Mg após a moagem sob atmosfera de $H_2$ por 10 h e 24 h a 30 bar de pressão.	22
Figura 4.2. DRX da mistura de Mg-8 % mol Fe, após a moagem sob atmosfera de $H_2$ por 10 h e 24 h e 30 bar de pressão.	23
Figura 4.3. Micrografias por MEV da morfologia das amostras moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de $H_2$ : (a, b, c) Mg – 10 h (SE – 10 kV); (d, e, f) Mg - 24 h (SE – 25 kV).	30
Figura 4.4. Micrografias por MEV da morfologia das amostras moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de $H_2$ : (a, b, c) Mg-8 % mol Fe – 10 h (SE – 10 kV); (d, e, f) Mg-8 % mol Fe – 24 h (BSE – 25 kV).	31
Figura 4.5. Curvas de DSC dos compostos à base de Mg moídos por 10 h e 24 h sob atmosfera de $H_2$ .	33

Figura 4.6. Curvas de cinética (absorção/dessorção) na mesma temperatura e pressão para o Mg e Mg-8 % mol Fe, moídas sob atmosfera de H <sub>2</sub> por 10 h a 30 bar de pressão.....	37
Figura 4.7. DRX do Mg processado por ECR e ECR+ARB.....	41
Figura 4.8. DRX do Mg-8 % mol Fe (LCNT) processado por ECR e ECR+ARB. ....	42
Figura 4.9. DRX do Mg-8 % mol Fe (LFRG) processado por ECR e ECR+ARB. ....	43
Figura 4.10. DRX do Mg-8 % mol Fe (Pó) processado por ECR e ECR+ARB.	44
Figura 4.11. DRX de amostras em Mg (superior) e Mg-8 % mol Fe (LCNT) (inferior) processadas por ECR (a, c - esquerda) e ECR+ARB (b, d - direita)..	45
Figura 4.12. DRX de amostras em Mg-8 % mol Fe processadas por ECR (esquerda) e ECR+ARB (direita), sendo (a,b – LCNT), (c,d – LFRG) e (e,f – Pó).....	46
Figura 4.13. DRX de amostras em Mg processadas por ECR (inferior) e ECR+ARB (superior), após 3º ciclo de absorção (Abs) a 350 °C e 20 bar de H <sub>2</sub> e dessorção parcial (Des Vac) a vácuo por 3h. ....	47
Figura 4.14. DRX de amostras em Mg-8 % mol Fe (LCNT) processadas por ECR (inferior) e ECR+ARB (superior) após absorção e dessorção de H <sub>2</sub> .....	48
Figura 4.15. Micrografias por MO da morfologia das amostras em Mg e Mg-8 % mol Fe após processamento por ECR+ARB: (a, b) Mg; (c,d,e) Mg + Fe (LCNT); (f,g) Mg + Fe (Pó). ....	49
Figura 4.16. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) da morfologia das amostras em Mg-8 % mol Fe após processamento por ECR+ARB: (a, b, c) Mg + Fe (LCNT); (d, e, f) Mg + Fe (LFRG); (g,h,i) Mg + Fe (Pó).....	51
Figura 4.17. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos em destaque ao redor das partículas de Fe. ....	53

- Figura 4.18. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos em destaque ao redor das partículas de Fe. .... 54
- Figura 4.19. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos e partículas de Fe. .... 55
- Figura 4.20. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/10.1 mm – WD/3.0 – spot) da morfologia da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB, seguida de cinética de absorção de H<sub>2</sub> até o 3<sup>o</sup> ciclo: (a, b) áreas mais escuras representando o MgH<sub>2</sub> em matriz mais clara de Mg; (c) superfície de camada interna de laminação com aparência rugosa (localização em 4.20.b); (d) partículas alongadas e camadas de laminação próximas à trinca superficial (localização em 4.20.b)..... 56
- Figura 4.21. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot ) da morfologia das amostras em Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>: (a, b) após absorção; (c,d,e,f) após dessorção. .... 57
- Figura 4.22. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg, após processamento por ECR+ARB. Nota-se a imagem referente a campo escuro (DF). .... 62
- Figura 4.23. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg, após processamento por ECR+ARB. A figura mostra o mapa de cores da orientação preferencial dos grãos de Mg (a), e mapa de cores codificado e figura de pólo inversa (b). .... 63
- Figura 4.24. Gráfico com a distribuição dos contornos de grãos em relação à sua orientação, calculado para a amostra de Mg após processamento por

- ECR+ARB, a partir da imagem da Fig.4.23, obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR)..... 64
- Figura 4.25. Micrografias obtidas por MET (200 kV) para o Mg processado por ECR+ARB, após absorção de H<sub>2</sub> a 350 °C e 20 bar (3º ciclo) e dessorção parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h. Imagem (a) em campo claro (BF) de região representativa da amostra e respectivo padrão de SAED. Imagens (b,c,d) em campo escuro (DF) da mesma região mostrada em (a). Imagens (e, f) dos padrões de difração de elétrons para o Mg e MgH<sub>2</sub>, respectivamente. Destaque para a microestrutura com grãos de Mg e MgH<sub>2</sub> submicrométricos com alta deformação e textura preferencial em ambos..... 65
- Figura 4.26. Imagens virtuais obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) em seção longitudinal para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Notam-se as imagens referentes a: (a) campo escuro (DF) e (b) campo claro (BF)..... 67
- Figura 4.27. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB vista por ND. A figura mostra um mapa da orientação preferencial dos grãos de Mg por cores (a), e mapa de cores codificado e figura de pólo inversa (b). ..... 68
- Figura 4.28. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Imagem em campo escuro (DF). Os contornos de grãos de alto ângulo são representados por linhas azuis (ângulos de desorientação de 15° a 180°) e os contornos de grãos de baixo ângulo, representados por linhas vermelhas (ângulos de desorientação de 2° a 15°). ..... 69
- Figura 4.29. Figuras de pólo obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB..... 70
- Figura 4.30. Micrografias obtidas por MET (200 kV) em seção longitudinal para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Imagens (a,b) campo claro (BF) e (c,d) campo escuro (DF). Em (a,b) partícula de Fe (escura) na matriz de Mg (clara); (b) Fe rodeado por grãos de Mg com alta concentração de discordâncias..... 71

- Figura 4.31. Micrografias obtidas por MET (200kV) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), processada por ECR+ARB, após cinética de absorção a 350 °C e 20 bar (3º ciclo), e dessorção subsequente parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h. Imagem (a) em campo claro (BF), (b) em campo escuro (DF), (c) SAD das imagens (a,b), (d) indexação da difração da imagem (c). Destaque para microestrutura fortemente deformada constituída tipicamente por grãos/subgrãos submicrométricos separados por paredes densas de discordâncias (DDW)..... 72
- Figura 4.32. Curvas de DSC do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB após 3º ciclo de cinética de absorção. .... 74
- Figura 4.33. Curvas de DSC do Mg processado por HEBM (após moagem em atmosfera de H<sub>2</sub>), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção).. 77
- Figura 4.34. Curvas de DSC do Mg-8 % mol Fe processados por HEBM (após moagem em atmosfera de H<sub>2</sub>), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção). .... 78
- Figura 4.35. Curvas de cinética a 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> na absorção (a) e vácuo na dessorção (b) para amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG e Pó) processadas por ECR e ECR+ARB..... 79
- Figura 4.36. Curvas de cinética de 2º ciclo do Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB. (a) a 300 °C e 10 bar H<sub>2</sub> na absorção para HEBM e 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> para ECR e ECR+ARB e (b) vácuo na dessorção para todas as amostras..... 84
- Figura 4.37. Curvas de cinética de 2º ciclo do Mg-8 % mol Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB. (a) a 300 °C e 10 bar H<sub>2</sub> na absorção para HEBM e 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> para ECR e ECR+ARB e (b) vácuo na dessorção para todas as amostras..... 85



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ARB	Laminação Repetitiva ( <i>Accumulative Roll Bonding</i> ).
BF	Campo Claro ( <i>Bright Field</i> ).
BSE	Elétrons Retroespalhados ( <i>Backscattered Electrons</i> ).
CMT	Capacidade Máxima Teórica de Armazenamento de Hidrogênio (% em massa de H).
DDW	Paredes densas de discordâncias ( <i>Dense dislocation walls</i> ).
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.
DF	Campo Escuro ( <i>Dark Field</i> ).
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos da América ( <i>United States Department of Energy</i> ).
DRX	Difração de Raios-X ( <i>X-Ray Diffraction</i> ).
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ).
$E_A$	Energia de Ativação da Reação.
ECAP	Extrusão em canal angular sob pressão ( <i>Equal Channel Angular Pressing</i> ).
ECR	Laminação Extensiva ( <i>Extensive Cold Rolling</i> ).
EDAX	<i>EDAX International Inc.</i> é uma companhia do grupo <i>AMETEK Inc.</i> e foi fundada em 1962 com o nome <i>Nuclear Diodes</i> , e é proprietária do software de análise de materiais <i>OIM Analysis™</i> .
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> ).
FWHM	Largura a Meia Altura do Pico ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
GIXRD	Difração de Raios-X em Ângulo Rasante ( <i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i> ).
H	Hidrogênio Atômico.
H <sub>2</sub>	Hidrogênio Molecular (gás).
HEBM	Moagem de Alta Energia ( <i>High Energy Ball Milling</i> ).
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio ( <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> ).
HPT	Torsão sob alta pressão ( <i>High Pressure Torsion</i> ).

LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural.
LCNT	Lã de Aço na Forma de Fio Contínuo, apenas desenrolada e compactada.
LFRG	Lã de Aço na Forma de Fio Fragmentado, desenrolada, picotada e compactada.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>Scanning Electron Microscopy – SEM</i> ).
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission Electron Microscopy - TEM</i> ).
MO	Microscopia Óptica ( <i>Optical Microscopy</i> ).
MS	Espectrometria de massas ( <i>Mass Spectrometry</i> ).
Nanomegas-ASTAR	Sistema de mapeamento automatizado de fases e orientação de alta resolução em MET, baseado na coleta de padrões de difração de elétrons de precessão (PED) e comparação de correlação cruzada com intensidades simuladas.
ND	Direção Normal à Superfície ou Plano de Laminação ( <i>Normal Direction</i> ).
OIM	<i>OIM Analysis™</i> é o nome do software de Microscopia por Imagem de Orientação para análise de materiais por EDS ( <i>Orientation Imaging Microscopy</i> ).
PEMFC	Células de Combustível a Membrana Trocadora de Prótons ( <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> ).
SAEDP	Padrão de Difração de Elétrons em Área Seleccionada ( <i>Selected Area Electron Diffraction Pattern</i> ).
SE	Elétrons Secundários ( <i>Secondary Electrons</i> ).
SPD	Deformação Plástica Severa ( <i>Severe Plastic Deformation</i> ).
TG	Termogravimetria ( <i>Thermogravimetry</i> )
WD	Distância de Trabalho ( <i>Working Distance</i> ).
$\alpha$	alfa.
$\beta$	beta.
$\gamma$	gama.
$\Delta H_f$	Variação da Entalpia de Formação do Hidreto.

## 1 INTRODUÇÃO

A escolha do tema baseia-se na situação atual do meio ambiente no Brasil e no mundo, devido aos efeitos adversos da poluição causada pelo uso prolongado de combustíveis fósseis. Estes últimos, mesmo com o progresso científico e tecnológico atual, continuam a serem grandes emissores de gases do efeito estufa, os quais promovem mudanças climáticas que influenciam negativamente na qualidade de vida e condições gerais de sobrevivência no planeta [1].

O hidrogênio apresenta-se como alternativa para gerar uma energia mais limpa e tornar-se o vetor principal da chamada “economia do hidrogênio”. No entanto, para seu uso na geração de energia de forma eficiente como combustível, seja para fins estacionários ou em veículos automotores, torna-se necessário criar soluções tecnológicas para toda a cadeia de produção, distribuição, armazenamento, e também para os utilitários deste tipo de combustível. Uma das grandes restrições ao uso do hidrogênio de forma segura, eficaz e economicamente viável, reside na questão de seu armazenamento e manuseio [2].

Como alternativa, apresenta-se já há vários anos os materiais formadores de hidretos, os quais vêm sendo pesquisados e testados por vários grupos ao redor do mundo. O  $MgH_2$  é um dos hidretos mais atrativos para a aplicação no armazenamento de hidrogênio. No entanto, sua cinética lenta e a presença de óxidos e/ou hidróxidos nas superfícies, dificultam a penetração de hidrogênio [3].

Inúmeros esforços têm sido dedicados para gerar alternativas que superem as limitações citadas, incluindo: (i) a nanoestruturação de materiais; (ii) a utilização de catalisadores/aditivos para reduzir as barreiras cinéticas de absorção/dessorção de  $H_2$ ; (iii) a produção de ligas bimetálicas de Mg ( $Mg_2Ni$ ,  $Mg_2Al$ , e  $Mg_2Si$ ), ou desestabilização química do  $MgH_2$  com a adição de compostos reativos, tais como os boro-hidretos, amidas e alanatos; e (iv) o nanoconfinamento do  $MgH_2$  em carbono poroso ou em polímeros [4].

Dentre as rotas de processamento que possam favorecer a síntese de hidretos, estão a HEBM e mais recentemente a SPD, as quais se apresentam

em diversas formas de aplicação. A HEBM tem sido utilizada com sucesso para preparar nanocompósitos à base de Mg [3]. No entanto, a ocorrência de contaminação da superfície, o tempo de processamento, e a necessidade de manipulação em atmosfera controlada são preocupações que podem limitar o desenvolvimento desta técnica de processamento.

As técnicas de SPD, por sua vez se apresentam como alternativa importante na conversão de metais convencionais com grãos grosseiros para grãos ultrafinos ou até nanocristalinos sob uma pressão hidrostática elevada e temperaturas de deformação relativamente baixas, sem alterações significativas nas dimensões globais da amostra [5]. O processamento por SPD também produz múltiplos defeitos na rede cristalina, tais como as lacunas e discordâncias, o que traz um efeito positivo na cinética da difusão do hidrogênio [5]. Dentre as técnicas de SPD, destacam-se o ECAP [6], o ARB [6] e o HPT [7], as quais têm sido estudadas para processar materiais à base de Mg para aplicações de armazenamento de hidrogênio.

Assim, neste trabalho fixamos como objetivo principal o estudo e comparação de duas rotas principais de processamento do Mg e sua influência na síntese do  $MgH_2$ , ou seja, a HEBM em condições de ambiente inerte e controlado e a SPD ao ar, através do ECR e ECR+ARB, em amostras envelhecidas por exposição ao ar após processamento. Adicionalmente, objetivamos estudar a influência do Fe como aditivo e seu reflexo nas propriedades de armazenamento do  $H_2$ , principalmente devido à sua disponibilidade e baixo custo relativo. Sendo o ECR e o ARB, técnicas de processamento facilmente escaláveis a nível industrial e vantajosas por vários aspectos em relação às técnicas de metalurgia do pó, buscamos identificar e confirmar fatores resultantes dos processos que possam interferir na microestrutura dos materiais e conseqüentemente, auxiliar na ativação e melhoria da cinética de absorção/dessorção do  $H_2$  pelo Mg, tais como as texturas preferenciais no plano basal (002) do Mg, as elevadas quantidades de deformação e densidade de defeitos, e o ótimo refinamento de grãos que podem ser promovidos pelo ECR e ARB.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Considerações iniciais

O fornecimento de energia para a humanidade nos últimos dois séculos tem sido baseado fortemente em combustíveis fósseis. Essa economia contribuiu com o aquecimento global e a sequência de mudanças climáticas devido à liberação crescente de gases de efeito estufa como o CO<sub>2</sub>. A economia do hidrogênio oferece uma solução potencial para as necessidades globais de energia, reduzindo e eventualmente eliminando o CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa e também melhorando a segurança energética. O hidrogênio pode ser produzido através da luz solar e da água por organismos vivos, e também por processamento térmico de biomassa ou de combustíveis fósseis, em processos combinados com a captura de CO<sub>2</sub>, com potencial de produção quase ilimitada de hidrogênio de forma sustentável. O hidrogênio em sua queima libera energia na forma de calor e produz água. Numa célula de combustível, o hidrogênio é convertido em eletricidade e em essência apenas eletricidade e água são produzidas [1].

Há *três grandes obstáculos tecnológicos* para a aplicação integral da economia do hidrogênio nas próximas décadas. Um destes obstáculos é o *custo para a produção segura e eficiente do gás hidrogênio*. Outro *obstáculo é o desenvolvimento das PEMFC* e o *terceiro obstáculo é o armazenamento de hidrogênio* para fornecimento à PEMFC [2].

Existem *três principais tecnologias concorrentes para o armazenamento de hidrogênio*: cilindros de gás comprimido, tanques de hidrogênio líquido e hidretos metálicos. As tecnologias de *gás hidrogênio comprimido e hidrogênio líquido* possuem altos custos e problemas de segurança. No armazenamento do hidrogênio em estado sólido, destacam-se os *hidretos metálicos*, compostos intermetálicos e hidretos complexos (químicos). Estes possuem maior capacidade volumétrica e superam as desvantagens de custos e problemas de segurança do hidrogênio comprimido e líquido [2]. Em 2003, a fim de orientar o desenvolvimento da economia do hidrogênio, o DOE, em seu programa

FreedomCAR, introduziu um guia com metas revisadas periodicamente para os sistemas de armazenamento de hidrogênio a bordo de veículos [8].

Na última década, o principal foco da pesquisa para o armazenamento do hidrogênio em estado sólido tem sido reduzir a temperatura e melhorar as propriedades de cinética na absorção/dessorção dos hidretos [2]. Um requisito importante do DOE para o armazenamento de hidrogênio em veículos é a reversibilidade dos hidretos de estado sólido. Sandrock e coautores [9] apontam ainda para o problema na remoção do calor exotérmico à taxa de reabastecimento requerida pelo DOE. Também importante é o alto custo da construção da infraestrutura para reabastecimento e ainda o fenômeno de fragilização por hidrogênio em tubulações e componentes de aço de uma estação de reabastecimento [8].

## 2.2 Hidretos metálicos

Um hidreto metálico é definido como um composto de fase única formada entre o metal base e o hidrogênio [10]. Hidretos binários podem ser essencialmente classificados em três categorias, dependendo da natureza da ligação entre o hidrogênio e o metal base, ou seja, covalentes, salinos, iônicos, e metálicos. Sais iônicos e hidretos são formados por átomos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, respectivamente, e são caracterizados por ligação iônica entre os átomos de hidrogênio e do metal base ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) [10]. Hidretos covalentes são formados por elementos não-metálicos tais como S, Si, B ou C. Os hidretos metálicos se originam da ligação metálica entre o hidrogênio e um metal de transição, uma terra rara, ou um metal da série dos actínídeos ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{PdH}_{0.6}$ ,  $\text{FeTiH}_2$ ). O grupo IA, IIA, IIIA dos metais leves formam complexos de metal-hidrogênio ( $[\text{AlH}_4^-]$ ,  $[\text{BH}_4^-]$ ), através de ligações covalentes ou iônicas com um cátion, originando hidretos complexos estáveis ( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ), nos quais o hidrogênio normalmente reside nos vértices de um tetraedro, com o boro (B) ou alumínio (Al) ao centro [10]. O  $\text{MgH}_2$  por sua vez consiste em uma mistura de ligações iônicas e covalentes [2].

A absorção de hidrogênio para formar um hidreto metálico consiste em várias etapas que podem ser descritas usando-se os potenciais de Lennard-

Jones de atração de longo alcance e de repulsão de curto alcance como mostrado na Figura 2.1.: (i) a fisissorção para ambos os processos ativados e não ativados, (ii) a dissociação e quimissorção superficial, (iii) a penetração na superfície e quimissorção dos sítios sub-superficiais e (iv) a difusão [11].

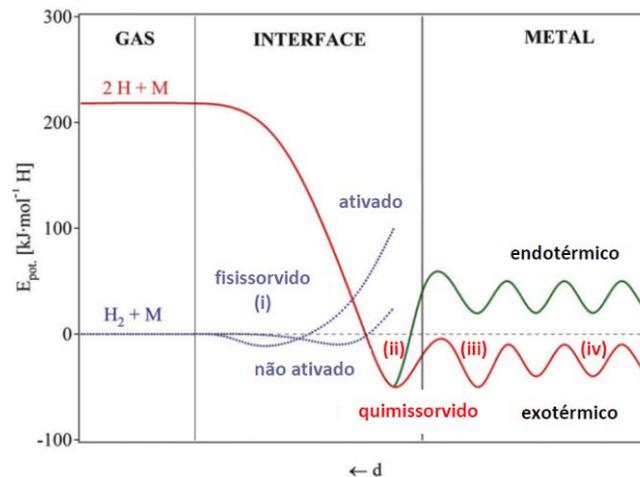


Figura 2.1. Curva de energia potencial de Lennard-Jones na ligação do hidrogênio a um metal: (i) fisissorção, (ii) dissociação e quimissorção de superfície, (iii) penetração na superfície e quimissorção sub-superficial, e (iv) difusão [12].

Conforme o hidrogênio molecular se aproxima da superfície metálica, encontra mínimos sucessivos da curva do potencial correspondente à adsorção molecular, a adsorção atômica e absorção no interior do material. O hidrogênio molecular é primeiro adsorvido na superfície do metal, onde uma molécula adere a uma superfície sem formar uma ligação química, geralmente devido à atração eletrostática ou forças de van der Waals com nível de energia próximo de 1-5 kJ/mol [10]. A fisissorção é um processo reversível, dependente da pressão e da temperatura. Se estas são suficientes, o hidrogênio adsorvido é então dissociado na superfície e torna-se quimissorvido em uma combinação química do hidrogênio com o metal para formar um novo composto, com uma energia de ligação típica acima de 50 kJ/mol [13]. Após a quimissorção superficial, os átomos de hidrogênio se deslocam para sítios abaixo da superfície e difundem-se através do metal. Esta solução de hidrogênio nos metais é referida como fase  $\alpha$  (Figura 2.2.a). À medida que a concentração de

hidrogênio aumenta na fase  $\alpha$ , as interações de hidrogênio entre si tornam-se importantes e nucleiam a fase  $\beta$  que é mais estável, (Figura 2.2.b). A fase  $\beta$  possui densidade maior de hidrogênio e muitas vezes uma estrutura cristalina diferente. A transição de fases é geralmente caracterizada por uma mudança na estrutura cristalina, um calor latente típico de reação, uma expansão de volume e uma barreira de energia de nucleação associada com a expansão de volume e de energia de interface entre as fases.

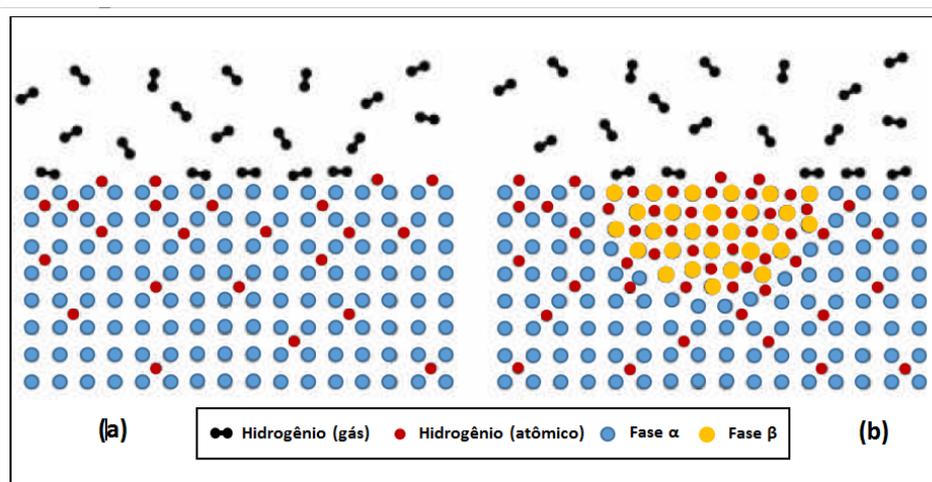


Figura 2.2. Representação simples da nucleação da fase  $\beta$  do hidreto. Adaptado da referência [10].

### 2.3 Hidretos à base de magnésio

Os elementos leves, como o Li, B, C, N, Na, Mg, Al e Si, são naturalmente os principais candidatos ao armazenamento de hidrogênio, pois seus hidretos têm alta densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio. Assim, os hidretos à base de Mg e hidretos complexos, com a densidade de hidrogênio próximas da meta fixada pelo DOE para as aplicações móveis, sendo estas de 7,6 wt.% para o  $MgH_2$  e 18,4 wt.% para o  $LiBH_4$ , respectivamente, tem sido de particular interesse em anos recentes [14]. O hidreto de magnésio tem a maior densidade de energia dentre os hidretos mais aplicáveis para o armazenamento reversível de hidrogênio (9 MJ/kg de Mg) [15]. Além disso, o Li, Na, Mg e Al são relativamente abundantes na natureza, facilitando assim a utilização em larga escala de seus hidretos. Porém, hidretos à base de Mg e

hidretos complexos têm características termodinâmicas desfavoráveis, com origem na forte ligação do hidrogênio com elementos leves. Além disso, a hidrogenação de hidretos complexos é difícil, devido aos vários passos das reações até a sua formação [14].

Várias ligas à base de Mg foram estudadas para o armazenamento reversível de hidrogênio. O  $MgH_2$ , por exemplo, possui a entalpia de formação relativamente alta, em torno de  $75 \text{ kJ/mol.H}_2$  [14]. Assim, as altas entalpias de formação ( $\Delta H_f$ ) e a energia de ativação ( $E_A$ ) para a liberação de hidrogênio do Mg em forma maciça (bulk), pode explicar a temperatura de dessorção elevada dos hidretos à base de Mg ( $> 300^\circ\text{C}$ ). Além das temperaturas operacionais relativamente altas na aplicação dos hidretos à base de Mg no armazenamento de hidrogênio, há também dificuldades quanto as cinéticas lentas das reações com hidrogênio e a alta reatividade do Mg com ar [16,17]. Esta última característica torna favorável a formação de camadas de óxidos e/ou hidróxidos na superfície dos hidretos à base de Mg, dificultando a absorção/dessorção do hidrogênio. Assim, é comum a necessidade de procedimentos de ativação de superfície, considerados demorados e complexos [18,19].

Normalmente, as camadas de óxidos e/ou hidróxidos na superfície metálica não são transparentes para as moléculas de hidrogênio, de modo que estas evitam que moléculas de hidrogênio penetrem no Mg. Para iniciar a absorção de hidrogênio, a camada de óxido ou hidróxido deve ser perfurada ou trincada, o que é a essência da ativação. Esta geralmente consiste em vários ciclos de alta temperatura provocando a ruptura da camada de óxido ou hidróxido com diferentes coeficientes de expansão térmica do Mg, resultando assim em superfícies metálicas nuas expostas ao hidrogênio [20].

Além do  $MgH_2$ , destaca-se também o hidreto complexo,  $Mg_2FeH_6$ , o qual apresenta alta capacidade gravimétrica (5,5 %p de H) devido ao íon  $FeH_6^{4-}$  estar rodeado por oito átomos de Mg em uma configuração cúbica com a melhor razão H/M (Figura 2.3). O  $Mg_2FeH_6$  também possui a maior capacidade volumétrica conhecida, cerca de  $150 \text{ g de H}_2/\text{l}$ , sendo essa mais que o dobro do hidrogênio líquido ( $71 \text{ g de H}_2/\text{l}$ ) e excedendo o  $MgH_2$  em até

40% [21]. Seus componentes, o Mg e o Fe são relativamente baratos. Além disso, o  $Mg_2FeH_6$  apresenta uma pressão de dissociação menor que a do  $MgH_2$  (Figura 2.4), o que é favorável do ponto de vista técnico e econômico, uma vez que os recipientes necessários ao armazenamento sob calor seriam menos custosos e a taxa de fuga de hidrogênio seria reduzida [22,23].

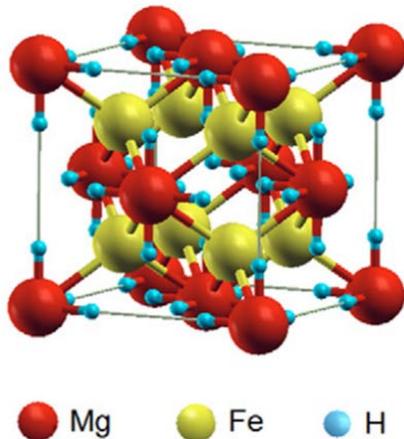


Figura 2.3. Estrutura do  $Mg_2FeH_6$  do tipo  $K_2PtCl_6$  [21].

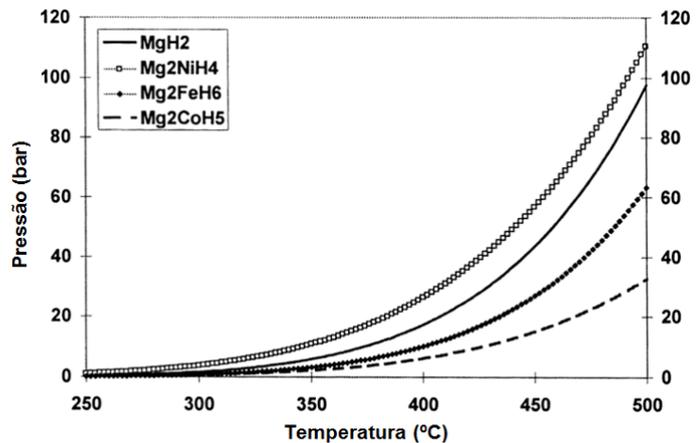


Figura 2.4. Diagrama de pressão de dissociação. Adaptado da referência [22].

Antes da descoberta do  $Mg_2FeH_6$ , o Fe era adicionado ao Mg para catalisar a hidrogenação e formação do  $MgH_2$  e também como aditivo para prevenir a aglomeração das partículas de Mg durante a moagem ou sinterização [23]. O  $MgH_2$  sintetizado na presença de Fe exibe menor energia de ativação na dessorção de hidrogênio comparado ao  $MgH_2$  sem Fe. O Fe também diminui a barreira energética na decomposição [24]. O  $MgH_2$  com Fe pode apresentar uma diminuição de mais de 100°C na temperatura de dessorção [24]. A adição de Fe ao  $MgH_2$  mostrou melhora na estabilidade cíclica comparado aos hidretos à base de Mg não dopados com Fe. O  $Mg_2FeH_6$  também apresenta excelente estabilidade cíclica, mesmo em condições severas, isso devido à inabilidade do Fe e Mg de formarem liga sob essas condições, e só se combinarem durante a hidrogenação [22,23]. Porém, as entalpias de absorção e dessorção de hidrogênio para o  $Mg_2FeH_6$  são - 55 e 98 kJ/mol de  $H_2$ , respectivamente, o que significa que são requeridas

temperaturas altas na absorção e dessorção, excedendo as do  $Mg_2CoH_5$  (86 kJ/mol  $H_2$ ),  $Mg_2NiH_4$  e  $MgH_2$  [21].

## **2.4 Estratégias na superação de obstáculos nos materiais armazenadores de hidrogênio**

Obstáculos importantes a serem superados na utilização dos hidretos como armazenadores de  $H_2$  de forma eficiente, constituem-se na estabilidade termodinâmica caracterizada pela maior  $\Delta H_f$  do hidreto, o que normalmente significa maior temperatura de dessorção sob certa pressão de  $H_2$ . Por outro lado, a barreira cinética representada pela alta  $E_A$  da reação conduz a uma baixa taxa de reação e temperatura de reação alta [14]. Assim, pelo ajuste desses dois parâmetros intrínsecos da reação de absorção/dessorção de  $H_2$ , podem estar as chaves para melhorar o desempenho dos materiais armazenadores de hidrogênio. Considerando os obstáculos citados, estes normalmente estão relacionadas à microestrutura, a qual pode ser controlada pelo processo de fabricação [18,25].

Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos, com foco principal em: (i) modificações na composição e estrutura dos hidretos e a busca de novos materiais; (ii) obtenção de hidretos nanocristalinos, nanoconfinados ou nanocompósitos à base de hidretos; (iii) catálise da reação de hidrogenação e desidrogenação por dopagem com vários aditivos; (iv) alteração nos caminhos das reações e indução de efeitos sinérgicos na reação de absorção/dessorção de  $H_2$ , através da concepção de sistemas de compósitos [14].

Muitas ligas pesquisadas e comentadas anteriormente foram processadas por HEBM, na qual as partículas de pó são repetidamente soldadas e fraturadas, e a extensão destes micro-processos conduz a uma substancial redução dos tamanhos de partículas e de grãos [26], sendo possível produzir ligas nanocristalinas ou nanocompósitos a partir de misturas de materiais na forma de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda a partir de pós de ligas [25].

Em trabalhos mais recentes, mostrou-se que rotas de processamento envolvendo a SPD também são promissoras na preparação de ligas de Mg

para armazenagem de hidrogênio [26]. As vantagens em relação à HEBM estão na maior resistência dos materiais em relação à ação de impurezas presentes no ar devido a menor área superficial; na incorporação de impurezas em nível reduzido, e na possibilidade de processamento em tempos menores. Huot e Dufour [28,29] prepararam Mg contendo 2,5% at. Pd utilizando a HEBM por 2 h e diversos passes de laminação a frio de folhas empilhadas de Mg e Pd. O material laminado apresentou um tempo de ativação para absorção de H<sub>2</sub> muito menor que a amostra moída. A cinética na absorção e dessorção é comparável entre os materiais laminado e moído, como mostra a figura 2.5.

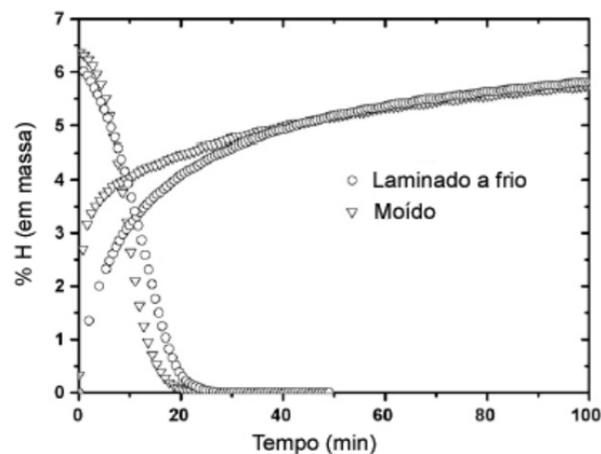


Figura 2.5. Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio a 350°C do nanocompósito Mg–2,5% Pd (em átomos), moído, e laminado a frio. A pressão de absorção foi de 10 bar e a dessorção realizada sob vácuo de 0,1 bar. Adaptado de Dufour e Huot [28,29].

Ainda na busca de outros materiais que possam ser promissores como armazenadores de hidrogênio estão as ligas de Mg comerciais, as quais podem ser processadas por HEBM e também por SPD. Várias ligas de magnésio contendo alumínio, estão disponíveis em aplicações na indústria automobilística, aeronáutica, aeroespacial, etc. [30,31]. Algumas destas ligas já possuem trabalhos de pesquisa desenvolvidos a partir dos dois processos citados e possuem adição predominante de alumínio, tais como AZ91D, MRI153, AXJ530 e ZAEX10430 [32,33].

A pesquisa de ligas metálicas nanocristalinas para armazenagem de hidrogênio baseia-se no fato destas apresentarem maior área superficial e

maior densidade de contornos de grão. Essas características estruturais favorecem a absorção/dessorção e difusão do hidrogênio conforme a Figura 2.6 [34]. Por outro lado, o estudo de compósitos para armazenagem de hidrogênio baseia-se na sinergia entre seus componentes, ou seja, o compósito deve possuir melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio que a simples mistura de seus componentes individuais. Em geral, eles são formados por dois componentes e possuem alta fração volumétrica de contornos com a ação de catalisadores de superfície tornando atrativas suas propriedades de armazenagem de hidrogênio [35].

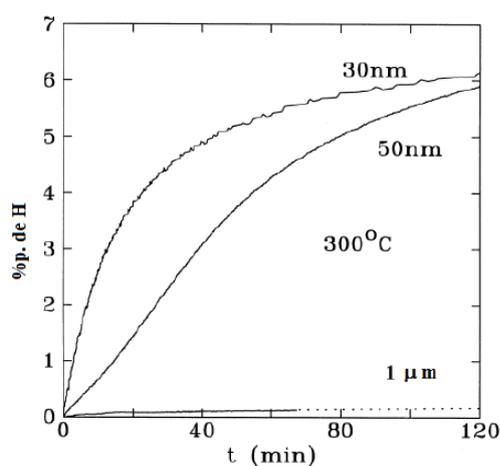


Figura 2.6. Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtidos por moagem [20].

O recente progresso no campo de materiais nanocristalinos oferece novas perspectivas para que a restrição termodinâmica para o armazenamento de hidrogênio no Mg possa ser superada [14]. A densidade e defeitos nos sólidos nanocristalinos pode ser tão elevada que uma fração considerável de todos os átomos do sólido pode estar localizada no núcleo dos defeitos com a coordenação distorcida, tal como, nos contornos de grãos de alto ângulo e nas linhas de discordâncias [36]. Os parâmetros de interação de tais átomos com o hidrogênio devem ser diferentes daqueles dos átomos que estejam no volume perfeito. Evidenciou-se experimentalmente que um hidreto nanoestruturado de Mg dessorve hidrogênio a uma taxa mais elevada do que o Mg com granulação grosseira [16,20,37]. Skripnyuk e coautores [27] utilizaram o SPD como

alternativa para melhorar as propriedades termodinâmicas de materiais para o armazenamento de hidrogênio. Eles observaram um aumento acentuado na taxa de dessorção de hidrogênio em liga ZK60 à base de Mg processada por ECAP (Figura 2.7).

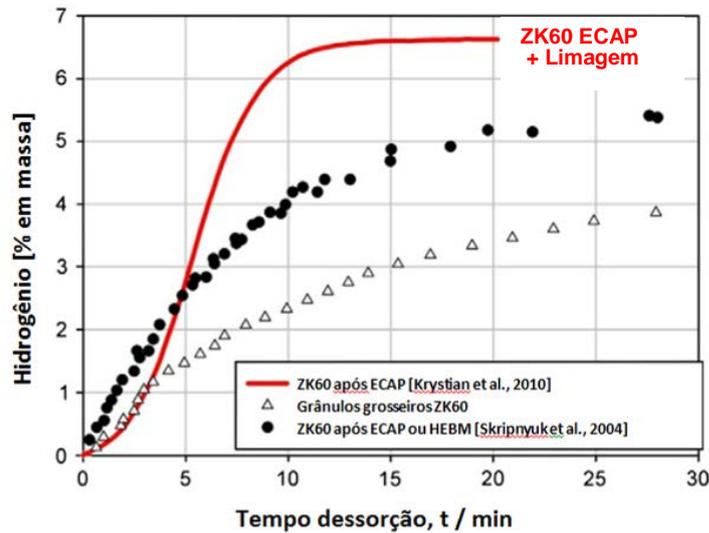


Figura 2.7. Comparação da cinética de dessorção de hidrogênio a 300 °C de materiais nanoestruturados em diversas rotas de processamento a partir da liga ZK60 [27,38].

Em 2007, Skrypniuk e coautores [39] aplicaram a SPD a uma liga fundida de Mg-Ni com composição eutética através do processo ECAP. Em diversos passes, os grãos de Mg e Mg<sub>2</sub>Ni foram reduzidos à escala submicrométrica e a liga apresentou excelente cinética de dessorção de hidrogênio, liberando 5 %p H<sub>2</sub> em 5 min, a uma temperatura inferior a 300°C [39]. Em 2011, Krystian e coautores aplicaram o ECAP por quatro passes à liga de Mg comercial ZK60, alcançando um tamanho de grão de menos de 250 nm. Antes da hidrogenação, as amostras foram limadas. A liga apresentou uma capacidade de armazenamento de hidrogênio de 6,6 %p H e dessorção em 12 min, a 300°C [40].

A laminação também tem sido estudada como alternativa para melhorar as propriedades de armazenamento de hidrogênio pelos materiais sólidos. O efeito da laminação a frio sobre as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio foi investigado ao menos para dois sistemas: compostos à base de

Mg e ligas à base de Ti. Zhang e coautores estudaram o efeito das deformações no comportamento de sorção de hidrogênio na liga de Ti-27Nb-22Al [41]. Eles verificaram que a primeira hidrogenação (ativação) da liga laminada a frio era muito mais rápida que nas amostras não laminadas. Em estudo mais recente do sistema Ti-Al-Nb, Patselov e coautores observaram que uma deformação de engenharia de 28% por laminação a frio resultou em aumento de 25% na capacidade de H<sub>2</sub> em relação a liga fundida de mesma composição [41]. A hidrogenação foi realizada com hidrogênio de alta pureza e as amostras foram ativadas por tratamento térmico a vácuo para a pressão de 0,1 Pa e aquecidas a 500 °C por 15 a 30 minutos, antes da exposição ao hidrogênio. Para o Ti-6 at.% Al-42 at.% Nb, o hidrogênio máximo absorvido foi de  $H / M = 1,88$  (2,81 % p H) formando hidreto a uma temperatura de 500 °C e 1,2 MPa.

Saito e coautores propuseram o ARB, o qual é um processo por SPD, como alternativa ao ECAP, HPT e outros, visando a fabricação de materiais maciços, especialmente laminados, com alta produtividade [42]. Este processo pode introduzir uma “ultra-alta” deformação ilimitada, pois o número de repetições é virtualmente infinito [42]. Ueda e coautores foram os primeiros a tentar sintetizar um composto intermetálico (Mg<sub>2</sub>Ni) usando laminação repetitiva a frio a partir de elementos puros, seguido por tratamento térmico, sendo que a amostra foi completamente hidrogenada resultando no Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [41]. Dufour e Huot estudaram o efeito da adição de 2,5% de Pd ao Mg também por laminação repetitiva a frio e por HEBM [28]. O paládio distribuiu-se uniformemente em ambas as amostras, mas o tamanho de partícula foi quase uma ordem de magnitude maior no composto laminado do que no material moído. Porém, a primeira hidrogenação (ativação) da amostra laminada é mais rápida e mostra um tempo de incubação quase inexistente em relação a amostra moída [41].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Um dos lingotes de magnésio puro utilizado foi fornecido pela empresa RIMA Industrial S/A. Este lingote foi utilizado na geração de material de partida para HEBM. Para gerar os corpos de prova para o processo de laminação, foi utilizado outro lingote de magnésio puro fornecido pela empresa NORMAG.

Os materiais de partida para a HEBM foram as limalhas ou cavacos resultantes do corte de serra manual de porções extraídas do lingote. Também foi utilizado para a mistura com os dois materiais citados, o ferro em pó #22 Mesh - Puratronic com 99,998% de pureza, fornecido pela empresa Alfa Aesar. Ainda para a preparação e durante a moagem reativa, foram utilizados o argônio e hidrogênio, respectivamente, ambos com especificação 5.0 (analítico). Os materiais em pó foram manipulados e mantidos após a moagem na "glove box", marca MBraun, modelo Labmaster 130, em atmosfera inerte com argônio e baixos teores de umidade e oxigênio ( $H_2O < 0,1$  ppm,  $O_2 < 0,1$  ppm).

Amostras de Mg comercial fundido foram cortadas na direção do comprimento do lingote e usinadas com dimensões de 11 x 11 x 65 mm em forma de paralelepípedo para o processamento por ECR e ECR+ARB. Em seguida, lâminas com 1,5 x 11 x 32 mm foram novamente cortadas em máquina "cut-off" a partir das amostras usinadas e então lixadas manualmente para padronizar as dimensões e a planicidade. A adição de ferro foi feita utilizando-se lã de aço comercial (fio com diâmetro de 0,03 mm), na forma de lã contínua desenrolada (LCNT) e lã contínua fragmentada (LFRG) por corte do fio de forma randômica. As duas formas de lã foram compactadas em prensa hidráulica com 2 Tf e depois cortadas e pesadas na proporção de 8 % molar em relação ao Mg. Foi utilizado ainda o Fe em pó com as mesmas características utilizadas para a HEBM para inserir em furo apropriado em corpo de prova usinado sob a forma tubular com 8 x 32 mm (diâmetro externo x comprimento) a partir do corpo de prova com formato de paralelepípedo citado anteriormente.

### 3.2 Análise química

A análise química foi realizada a partir de corpos de prova extraídos da região central de seção transversal dos lingotes de magnésio puro no laboratório do CCDM da UFSCar em aparelho com Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, modelo Vista, da marca Varian.

### 3.3 Processamento

Para o *processamento por HEBM* das limalhas de magnésio puro e pó de ferro como aditivo foram utilizados o moinho centrífugo de alta energia do tipo planetário, marca Fritsch, modelo Pulverisatte 6, do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M) na UFSCar. Uma cuba para moagem com volume interno de 160 ml, em aço inoxidável foi utilizada sob atmosfera controlada de H<sub>2</sub> ou Ar. O poder de moagem ou a razão da massa de esferas para a de material foi fixa em 40:1. A velocidade de rotação do moinho foi de 600 rpm, e o sentido de rotação foi alternado a cada 1 hora de moagem com intervalo de repouso de 1 minuto. Os materiais foram pesados e inseridos na cuba de moagem dentro da “glove box”.

O *processamento a frio por ECR ou ECR+ARB* foi feito ao ar e teve como objetivo principal o refino dos grãos do material e a redução na espessura das amostras de magnésio puro com adições de Fe. No processamento as amostras foram empilhadas na sequência: (i) Mg e (ii) Mg + 8% molar Fe (16,6% em peso Fe) + Mg; e inseridas entre duas placas de aço inoxidável AISI 304 com 0,8 mm de espessura cada e processadas à temperatura ambiente na posição horizontal, em laminador duo-reversível convencional (FENN / 55DC02-02A), com rolos de 111 mm de diâmetro e rotação fixa de 51 rpm. A amostra com corpo de prova tubular teve a adição de Fe em (Pó) com as duas extremidades achatadas para o fechamento, e em seguida foi compactada levemente na mesma prensa e com mesma carga citada anteriormente. Logo depois, a amostra foi inserida entre as duas placas de aço inoxidável e então processada por ECR e ECR+ARB. A laminação foi executada sempre na posição horizontal em cerca de 6 passes por ECR e 4

passes adicionais por ARB. Entre cada passe por ARB, as superfícies das amostras foram lixadas com lixa de grana # 240 e em seguida limpas com álcool isopropílico PA (99,5%). A redução em cada passe por ARB foi de 50% da espessura inicial. Ao final de cada passe, as amostras resultantes foram cortadas ao meio em seu comprimento e então empilhadas e novamente limpas e laminadas, atingindo uma espessura final de 0,15 – 0,20 mm.

### 3.4 Caracterização microestrutural

A técnica de caracterização por DRX foi utilizada para verificar as fases formadas durante as etapas de processamento dos materiais e possibilitar o cálculo de tamanhos médios de cristalito. Para as análises de DRX foi utilizado um difratômetro marca Siemens, modelo D5005 e um difratômetro marca Rigaku, modelo Geigerflex, ambos operando com cátodo de cobre e monocromador de grafite. Foi utilizada a radiação Cu-K $\alpha$ , com comprimento de onda 1,54056 Ångstron e a varredura de 2 graus/minuto (0,032 graus/s) com ângulo de difração ( $2\theta$ ) variando entre 5 a 90 graus. A posição das amostras laminadas foi sempre com o feixe incidente dirigido sobre o plano de laminação. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando fichas do Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). A partir das medidas de alargamento de picos nos padrões de DRX obtidos, também foram calculados os tamanhos médios de cristalitos pelo método de Scherrer. O procedimento de cálculo utilizado no presente trabalho baseia-se na correção de Warren descrito no apêndice A, e é baseado na descrição de Lu e Lai [43].

A análise e caracterização por *Microscopia Óptica (MO)* dos materiais após processamento foi realizada com auxílio de microscópio óptico marca Olympus, modelo BX41M/2ED com filtro polarizador. As amostras foram preparadas por embutimento, lixamento e polimento automático, utilizando-se resina polimérica, lixas # 1200 e # 2000, e pasta de diamante  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. As superfícies foram limpas com álcool metílico em jato de ar quente. A posição das amostras para análise foi sempre visualizando-se o plano de laminação (ND).

A *análise e caracterização morfológica por MEV* dos materiais moídos e laminados foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Inspect S50 acoplado com um sistema de microanálise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) e também o modelo XL-30 FEG / Philips (LCE-DEMa-UFSCar). Os aspectos principais analisados foram a homogeneidade da mistura, o tamanho e superfície dos aglomerados de partículas e a composição química local. A posição das amostras para análise foi sempre visualizando-se o plano de laminação (ND).

A *análise e caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)* foi realizada apenas nas amostras de ECR e ECR+ARB. Foi utilizado o microscópio de alta resolução FEI TECNAI G2 F20 e o FEI TECNAI G2 S-TWIN, LaB6, 200kV+ASTAR (LCE-DEMa-UFSCar). Estas análises forneceram informações da microestrutura e subestrutura do material, das regiões interfaciais e dos contornos de grãos e subgrãos, bem como das suas dimensões, além de permitir mapear regiões de interesse como a distribuição de aditivos e outros aspectos após o processamento. Foi utilizado o software da EDAX, "Orientation Imaging Microscopy" (OIM™) Data Analysis para processamento das imagens obtidas pelo sistema "ASTAR". A posição das amostras para análise foi sempre visualizando-se o plano de laminação (ND).

### **3.5 Determinação das propriedades de armazenamento de H<sub>2</sub>**

Para a *análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC)*, *termogravimétrica (TG)* e *por espectrometria de massas (MS)* foi utilizado o calorímetro modelo STA-449/Jupiter acoplado com Espectrômetro de Massa Quadrupolo modelo QMS-403C/Aeolos, fabricados pela Netzsch GMBH. O material foi aquecido, com taxa constante de 10°C/min sobre o fluxo de argônio, até a temperatura de 500°C. Cerca de 10 a 15 mg de amostra foi colocada em cadinho de alumina. As análises térmicas de DSC foram utilizadas para caracterizar as transformações de fases e as temperaturas de início e de pico de dessorção de hidrogênio. Pela análise de TG, obtida durante os ensaios no STA-449, foi possível observar a capacidade em massa dessorvida

de hidrogênio. Pela análise de espectrometria no QMS-403C foi possível observar os gases liberados durante o aquecimento.

*As medidas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio* foram realizadas em um dispositivo volumétrico ou aparato tipo Sievert do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M – UFSCar). As medidas foram nas temperaturas de 300 °C para o pó e 350 °C para os materiais laminados. A pressão de hidrogênio na absorção foi de 10 bar (material em pó), 20 bar (material laminado) e 0,4 bar na dessorção. As amostras tiveram massa aproximada de 150 mg. O gás utilizado no processo de absorção-dessorção foi o hidrogênio com grau 4.5 de pureza (99,995 %)<sup>1</sup>. O armazenamento das amostras processadas por ECR e ECR+ARB, por se tratarem de amostras maciças foram feitas ao ar e deixadas por 30 dias no ambiente normal do laboratório sem controles especiais. As amostras em pó da HEBM foram armazenadas e manuseadas no interior da “glove box”.

---

<sup>1</sup> O primeiro dígito da classificação de grau de pureza indica "número de noves". Assim, 3.0 = 99,9% de pureza. O segundo dígito é o número a seguir aos últimos nove. Por exemplo, hélio com 4.6 tem um nível de pureza mínima garantida de 99,996% [44].



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química

A análise química dos corpos de prova de magnésio puro foi realizada e os resultados compilados: (a) Lingotes Mg / RIMA e (b) Lingotes Mg / NORMAG). A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos em porcentagem em massa e os respectivos elementos com relação à referência para o Mg conforme a norma ASTM92/9980 – Grade 9980A (c) em valores máximos.

Tabela 4.1. Resultado da análise química para os lingotes de Mg (% em massa).

Liga	Composição (%p)							
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
<b>Mg (a)</b>	0,0120	0,0010	0,0099	0,0036	0,0017	< LQ	0,023	balanço
<b>Mg (b)</b>	0,0110	0,0049	0,0095	$\begin{matrix} < \\ 0,125 \end{matrix}$	0,0013	0,0012	0,018	balanço
<b>Referência (c)</b>	0,0100	0,0100	0,1000	0,1000	0,0200	0,0010	0,050	balanço

Pode-se observar que os valores para a composição química nos lingotes utilizados (Tabela 4.1) (a) e (b) estão próximos dos valores máximos especificados em (c) para cada elemento químico, exceto para o Al e Ni que estão ligeiramente acima.

### 4.2 Caracterização por DRX das amostras moídas

#### 4.2.1 DRX de amostras de Mg moídas em atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h e 24 h

A figura 4.1 mostra os difratogramas da amostra de Mg após a moagem sob atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h e 24 h a 30 bar de pressão.

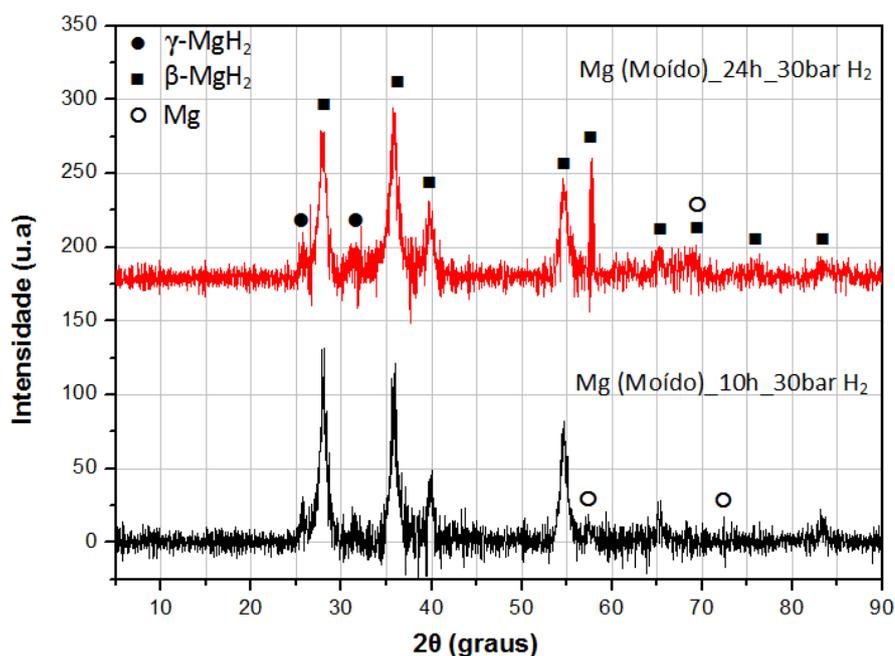


Figura 4.1. DRX do Mg após a moagem sob atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h e 24 h a 30 bar de pressão.

Observa-se que durante o processamento, o Mg (JCPDS 35-0821) transformou-se parcialmente nas fases  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> (tetragonal, JCPDS 12-0697) e na fase metaestável  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> (ortorrômbica, JCPDS 35-1184) em menor quantidade. Nota-se também que para o processamento de 10 h ou 24 h, a intensidade e frequência dos picos de Mg é de difícil identificação, indicando assim pequena quantidade após processamento. Na moagem de 24 h do Mg parece intensificar-se a presença da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e permanece quase inalterada a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> em relação à moagem de 10 h.

O tamanho médio de cristalito, o FWHM e a microdeformação foram calculados e são apresentados na tabela 4.2. Observa-se um alargamento sutil dos picos da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> no processamento de 24 h, tomando-se por base o FWHM do pico principal desta fase ( $2\theta$  (graus) = 27,943; Intensidade relativa (u.a) = 100%). Este alargamento sugere uma redução de tamanho de cristalito de 19 para 15 nm. Nota-se também que a microdeformação aumenta de 0,76 para 0,93 em 24 h de moagem.

Tabela 4.2. Parâmetros calculados a partir dos padrões de DRX para a fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  nos compostos à base de Mg moídos por 10 h e 24 h.

Parâmetros	$\beta$ - $\text{MgH}_2$	
	10 h	24 h
Tamanho médio (nm)	19	15
FWHM (rad)	0,634	0,768
Microdeformação (%)	0,76	0,93

#### 4.2.2 DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe moído em atmosfera de $\text{H}_2$ por 10 h e 24 h

A figura 4.2 mostra os difratogramas da mistura de Mg-8 % mol Fe, após a moagem sob atmosfera de  $\text{H}_2$  por 10 h e 24 h a 30 bar de pressão.

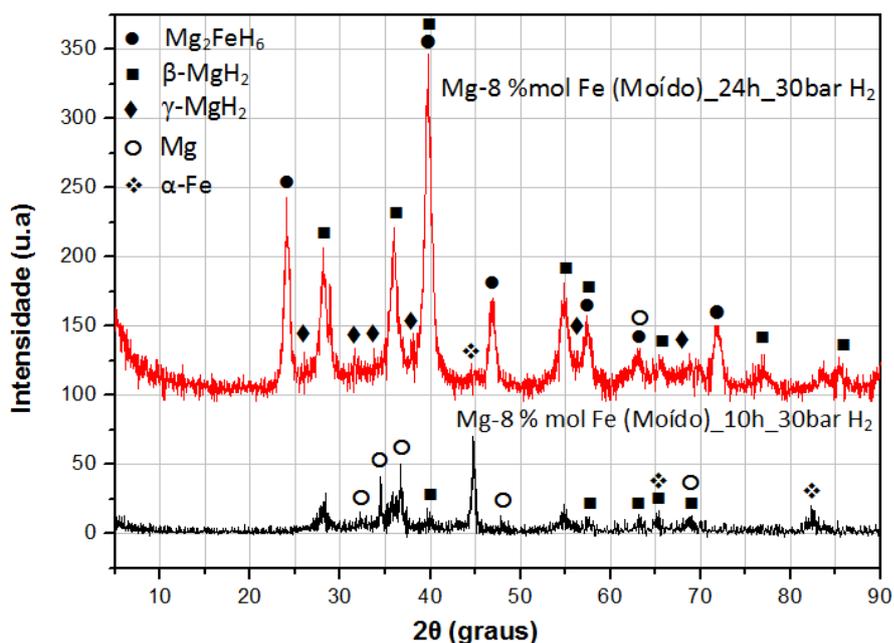


Figura 4.2. DRX da mistura de Mg-8 % mol Fe, após a moagem sob atmosfera de  $\text{H}_2$  por 10 h e 24 h e 30 bar de pressão.

Observa-se que durante o processamento de 10 h, o Mg transformou-se parcialmente nas fases  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  (tetragonal) restando ainda Mg e Fe (JCPDS 06-0696) sem reagir. No entanto, na moagem por 24 h houve a formação da fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  coexistindo com o hidreto ternário complexo, o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . O Mg, o

$\alpha$ -Fe e a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> existentes na moagem por 10 h quase não são identificáveis na moagem por 24 h.

O tamanho médio de cristalito, o FWHM e a microdeformação são apresentados na tabela 4.3. Nota-se que para 24 h de moagem houve um aumento no tamanho dos cristalitos da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> com relação a moagem de 10 h, o que é sugerido também pela diminuição do FWHM tomando-se por base o pico principal desta fase ( $2\theta$  (graus) = 27,943; Intensidade relativa (u.a) = 100%). Nota-se ainda que a microdeformação da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> diminuiu para 24 h de moagem.

Tabela 4.3. Parâmetros calculados a partir dos padrões de DRX do MgH<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg e Fe, na moagem de Mg-8 % mol Fe por 10 h e 24 h.

Parâmetros	Moagem							
	$\beta$ -MgH <sub>2</sub>		Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>		Mg		$\alpha$ -Fe	
	10 h	24 h	10 h	24 h	10 h	24 h	10 h	24 h
Tamanho médio (nm)	11	30	-	40	30	-	19	-
FWHM (rad)	0,77	0,50	-	0,32	0,29	-	0,48	-
Microdeformação (%)	0,92	0,86	-	0,37	0,25	-	0,35	-

Conforme os resultados de DRX dos compostos à base de Mg (Fig.4.1) e do Mg-8 % mol Fe (Fig.4.2), moídos sob atmosfera de H<sub>2</sub>, pode-se notar que em todos os casos houve a formação do MgH<sub>2</sub>, principalmente da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> (tetragonal) e apenas no caso da moagem do Mg (Fig.4.1), houve a formação adicional da fase metaestável  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> (ortorrômbica) [45]. O aparecimento desta fase metaestável de alta pressão durante a moagem reativa foi relatado inicialmente por Gennari e coautores [45]. Eles relataram que a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> é formada no período inicial de moagem, ou seja, durante as primeiras 15 horas. Sua presença é mais evidente após 35 horas de moagem pelo aumento da intensidade relativa dos dois picos principais conforme o DRX. Houve também aumento do FWHM destes picos indicando assim um decréscimo no tamanho

de cristalito. Mg residual também foi detectado até 50 horas de moagem em atmosfera de  $H_2$ . Ainda neste estudo, segundo os autores, a fase metaestável  $\gamma$ - $MgH_2$  foi sintetizada devido a defeitos estruturais e deformações mecânicas produzidas durante a moagem. As observações em nosso trabalho sobre a moagem do Mg sob atmosfera de  $H_2$  estão de acordo com o relatado na referência [45].

Porém, em todos os casos de moagem por 10 h, seja do Mg (Fig.4.1) e do Mg-8 % mol Fe (Fig.4.2) houve a presença de Mg residual. Em estudo de Leiva [46], comparou-se a moagem do Mg em atmosfera de hidrogênio feita em moinho centrífugo (menos energético) e moinho planetário (mais energético). Com 12h de moagem no moinho planetário, ainda existe Mg remanescente na mistura, o qual é consumido completamente na formação dos hidretos com a continuação da moagem até o tempo total de 24 h. Já no moinho centrífugo com parâmetros semelhantes de processamento, os resultados da moagem mostram que o Mg comercialmente puro não foi completamente hidrogenado com tempos de moagem de até 48 h. A maior eficiência na síntese do  $MgH_2$  pode ser explicada pela maior energia específica de impacto das bolas obtida com o moinho planetário, devido ao movimento adicional de rotação, comparativamente ao moinho centrífugo no qual existe apenas um movimento de translação [47].

Estes resultados [47] estão de acordo com o modelo apresentado por Bab e Mendoza-Zélis para a cinética de reações gás-sólido assistidas mecanicamente [48,49], segundo o qual a energia transferida para os pós durante seu processamento mecânico tem um papel similar ao de outras formas de energia comumente empregadas para induzir transformações químicas e físicas.

Assim, sendo o moinho planetário usado no presente trabalho para moagem por 10 h e 24 h, tendo este maior capacidade de transferência de energia associada aos parâmetros de moagem escolhidos, evidencia-se que para a moagem do Mg, houve maior eficiência na conversão do Mg e na síntese da fase  $\beta$ - $MgH_2$ , principalmente para 24 h de moagem. Infere-se que também houve condições propícias quanto à geração de defeitos e de energia

de deformação acumulada favorecendo a síntese da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, tanto para 10 h quanto para 24 h de moagem.

No caso do difratograma para Mg-8 % mol Fe moído por 10 h (Fig.4.2), nota-se a presença de picos de Fe, o qual não reage durante a moagem para formar outros compostos, agindo somente como catalisador da reação entre o Mg e o hidrogênio [50]. A introdução de Fe junto ao Mg em misturas de Mg-Fe moídas sob H<sub>2</sub>, sendo o primeiro o componente dúctil no sistema, este favorece a ocorrência de soldagem a frio e a aglomeração das partículas metálicas, ocasionando um menor nível de transformação do Mg em seus hidretos durante o processamento, apesar da conhecida atividade catalítica do Fe na absorção e dessorção de H<sub>2</sub> pelo Mg [51,52]. De acordo com resultados apresentados por Bobet e coautores [50], pequenas adições de Fe à moagem reativa do magnésio não promovem maior transformação de Mg para MgH<sub>2</sub>. No entanto, Zaluska e coautores [51] testaram a atividade de outros metais na cinética das reações de absorção ou dessorção de hidrogênio pelo Mg, e recomendaram a utilização de nanopartículas de Fe, devido aos bons resultados encontrados.

Baum e coautores [53] estudaram diferentes misturas de Mg e Fe em pó com 2, 3, 10, 20 e 33 % at. de Fe, moídas em moinho oscilatório horizontal a 32 Hz com pressão de H<sub>2</sub> a 0,28 MPa e uma relação de massa de bolas/massa de amostra em 15:1. As corridas de moagem típicas duraram 15 h. Este estudo confirma a ação catalítica do Fe na reação de formação de MgH<sub>2</sub> assistida por trabalho mecânico. Neste caso, seu efeito é limitado pela formação simultânea do hidreto ternário Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, que aparece, em todas as concentrações de Fe estudadas, em amostras moídas até a saturação, ou seja, o máximo de moles de H<sub>2</sub> absorvido por mol de Mg metálico. Devido à sua maior estabilidade, o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> pode reduzir a capacidade efetiva de toda a amostra a temperaturas moderadas. No entanto, em eventuais aplicações, pode-se desejar produzir o hidreto ternário propriamente dito, e para isso, a composição ideal seria  $x = 0,20$  (20 % at. de Fe), o que corresponde a (63,5 % Mg e 36,5 % Fe em massa), com quase todos os átomos de Fe incluídos nessa fase. Quando o teor inicial de Fe é modificado, a fração relativa de cada hidreto no produto

final, muda. Para  $x = 0,10$  (79,7 % Mg e 20,3 % Fe em massa), a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> ou  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> corresponde a 82% e para  $x = 0,03$  (93,4 % Mg e 6,6 % Fe em massa), esta fração aumenta até 99%, na qual a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> predomina. Assim, com relação à formação do hidreto simples MgH<sub>2</sub>, a ação catalítica do Fe parece ser otimizada para uma baixa concentração de Fe ( $x = 0,03$ , por exemplo).

No mesmo trabalho [53], em estudo detalhado de amostras com  $x = 0,03$  e sob tempos de moagem crescentes, foi possível estabelecer uma correlação entre as diferentes fases da curva de cinética de absorção de H<sub>2</sub>, a microestrutura da amostra e o teor de cada fase. O primeiro passo é lento e caracterizado pela formação da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, e o Fe remanescente permanece quase constante. Sob maior tempo de moagem uma taxa de reação mais elevada é atingida tornando-se evidente a formação da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> e uma pequena fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, detectadas pela técnica de espectroscopia de Mössbauer, enquanto a fração de Fe remanescente diminui. Gennari e coautores [24] também relataram sobre a síntese do hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir de uma mistura de 2Mg-Fe envolvendo somente o processo de moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio de 10 a 60 horas de moagem. A formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> compreende duas etapas que envolvem MgH<sub>2</sub> como um composto intermediário. Porém, o mesmo não ocorre na decomposição do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, a qual consiste em apenas uma etapa e não segue a rota inversa.

Leiva e coautores [54] também estudaram sistematicamente a influência dos principais parâmetros de processamento envolvidos na moagem reativa sob atmosfera de H<sub>2</sub> em misturas de 2Mg-Fe, visando alcançar uma síntese direta de alto rendimento do hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. As conclusões foram que o rendimento de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> obtido a um determinado tempo de moagem depende principalmente da intensidade de moagem, ou seja, da energia transferida para os reagentes. Assim, os parâmetros como tipo de moinho e poder de moagem são muito importantes para definir a quantidade do hidreto complexo formado e a cinética envolvida. A pressão do hidrogênio é o fator mais importante quando se usam moinhos menos energéticos. A formação de Mg como subproduto durante a síntese de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> foi confirmada. O estudo detalhado dos efeitos

dos principais parâmetros de processamento possibilitaram a preparação do nanocompósito com alto rendimento de  $Mg_2FeH_6$  por moagem reativa de misturas de 2Mg-Fe (79%), atingido com o tempo de moagem relativamente baixo de 12 h.

Asselli e coautores [55] também estudaram sobre a moagem reativa sob atmosfera de  $H_2$ , a partir da mistura de 3Mg-Fe (56,6 % Mg e 43,4 % Fe em massa) à temperatura ambiente. A proporção de reagentes baseia-se no mecanismo de formação de  $Mg_2FeH_6$  proposto por Gennari e coautores [24], objetivando uma reação completa dos elementos metálicos e uma maior densidade gravimétrica de hidrogênio devido à presença de  $MgH_2$ . A síntese e as propriedades de absorção/dessorção de  $H_2$  do nanocompósito à base de  $Mg_2FeH_6$ - $MgH_2$  preparado a partir da mistura de 3Mg-Fe foram comparadas com a mistura de 2Mg-Fe processada na mesma condição. O pó de 3Mg-Fe apresentou uma cor esverdeada enquanto que o 2Mg-Fe tinha uma cor preta/cinza escuro. Uma cor esverdeada também foi relatada quando o processo de sinterização foi usado para sintetizar  $Mg_2FeH_6$  de uma composição de 2Mg-Fe [21,56,57].

Outra diferença foi verificada nos padrões de DRX das amostras de 3Mg-Fe e 2Mg-Fe [55]. Após 48 h de moagem o pó de 3Mg-Fe é constituído principalmente pela fase  $Mg_2FeH_6$ , tendo um tamanho médio de cristalito de 13 nm. A fase  $\beta$ - $MgH_2$  foi também identificada no padrão de DRX. Sua presença é esperada devido à relação estequiométrica dos reagentes (3Mg-Fe) e a pressão de 30 bar de  $H_2$  utilizada no processo de moagem. O resultado mais interessante foi que a fase  $\alpha$ -Fe foi detectada com intensidade muito baixa, indicando alto rendimento na síntese de  $Mg_2FeH_6$ . Em outros artigos referentes à síntese de  $Mg_2FeH_6$  a partir de uma composição de 3Mg-Fe ou 3MgH<sub>2</sub>-Fe, através de moagem em moinho de bolas [58-60], a fase  $\alpha$ -Fe é facilmente identificada nos padrões DRX. Além disso, em todos estes estudos os tempos de moagem foram superiores a 60 h.

Assim, no presente trabalho, conforme já mencionado, também se utilizou o moinho planetário para a mistura de Mg com 8% molar (83,4 % Mg e 16,6 % Fe em massa) para 10 h e 24 h de moagem. Tendo este tipo de moinho

uma maior capacidade de transferência de energia em relação a moinhos centrífugos, esta se evidencia na moagem de 24 h, a qual produziu o hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  coexistindo com a fase  $\beta$ - $MgH_2$ , sem haver evidências claras da presença da fase  $\alpha$ -Fe, o que conforme trabalhos mencionados nos parágrafos anteriores, é sinal de alto rendimento na síntese de  $Mg_2FeH_6$ .

### **4.3 Caracterização morfológica por MEV das amostras moídas**

#### **4.3.1 MEV de amostras de Mg moídas em atmosfera de $H_2$ por 10 h e 24 h**

A figura 4.3 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras de Mg moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de  $H_2$ .

Na sequência (a, b, c) (Fig.4.3) estão as imagens para o Mg moído por 10 h. O tamanho de partículas predominante mostra-se numa distribuição de partículas mais finas e partículas maiores em menor quantidade [45]. A faixa de tamanho das partículas foi estimada visualmente a partir da escala das imagens (a, b, c) e está entre 0,8 e 24  $\mu m$ .

Na sequência (d, e, f) (Fig.4.3) estão as imagens para o Mg moído por 24 h. Após 24 h de moagem observa-se formação de aglomerados de partículas com grãos finos com grande aspereza sobre a superfície [45]. A faixa de tamanho das partículas foi estimada visualmente a partir da escala das imagens (d, e, f) e está entre 0,8 e 50  $\mu m$ .

Para o Mg moído por 10 h (Fig.4.3.a,b,c), a primeira etapa de moagem se desenvolve sobre o Mg dúctil. No entanto, após 10 h de moagem a fase  $\beta$ - $MgH_2$  foi detectada e há também uma diminuição significativa no tamanho das partículas, sendo esta uma consequência da fragilização associada à formação de hidretos, como observado nos padrões de DRX (Fig.4.1). Há redução do tamanho de partículas e consequente aumento da área específica, o que pode beneficiar a absorção de hidrogênio [45].

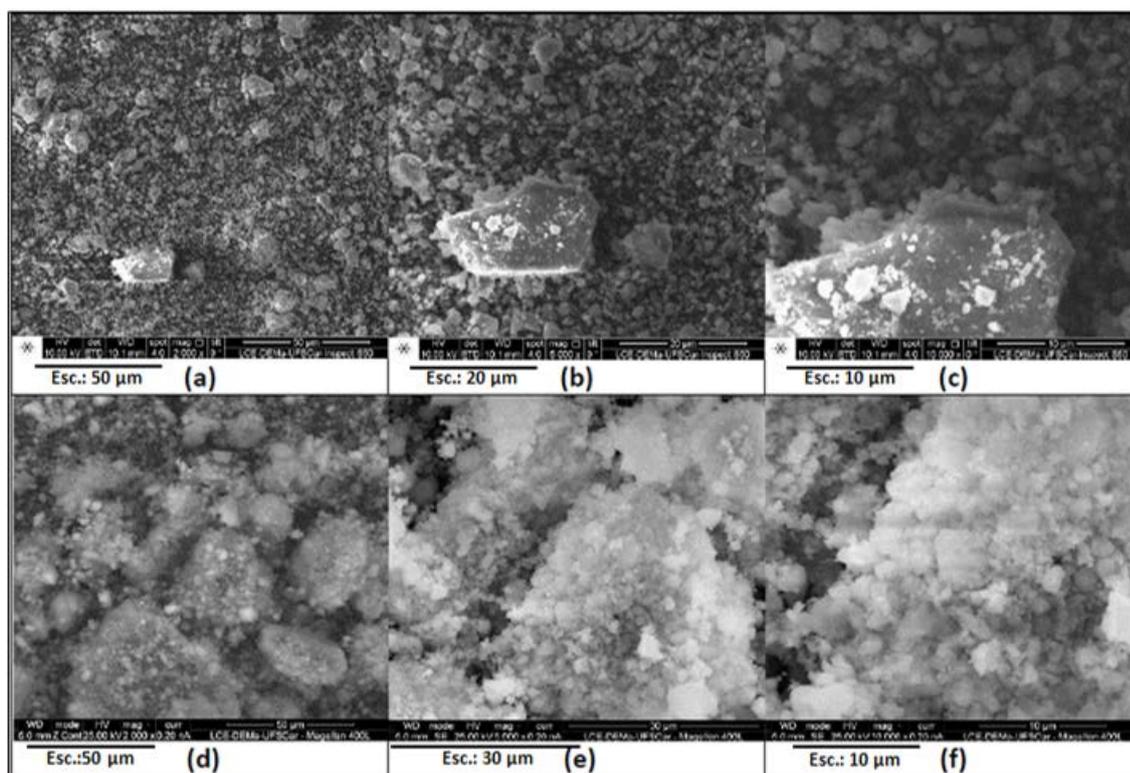


Figura 4.3. Micrografias por MEV da morfologia das amostras moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de H<sub>2</sub>: (a, b, c) Mg – 10 h (SE – 10 kV); (d, e, f) Mg - 24 h (SE – 25 kV).

Comparando-se o Mg moído por 24 h (Fig.4.3.d,e,f) com o processado por 10 h (Fig.4.3.a,b,c), há uma tendência característica da moagem do Mg por tempos mais longos, ou seja, ocorre a formação de aglomerados de partículas com grãos ultrafinos com grande aspereza caracterizando a superfície, o que também aumenta a área específica para a absorção de hidrogênio [45].

#### 4.3.2 MEV de amostras de Mg-8 % mol Fe moídas em atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h e 24 h

A figura 4.4 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras de Mg-8 % mol Fe moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de H<sub>2</sub>.

Na sequência (a, b, c) (Fig.4.4) estão as imagens para o Mg-8 % mol Fe moído por 10 h. Pode-se notar grandes grânulos de Mg com pequenas partículas claras incorporadas de Fe. O material mais escuro que constitui a

maior parte dos grânulos grandes é predominantemente composto por Mg. As partículas brilhantes representam o Fe disperso pelo Mg [61]. A faixa de tamanho das partículas foi estimada visualmente a partir da escala das imagens (a, b, c) e está 1,5 e 13  $\mu\text{m}$ .

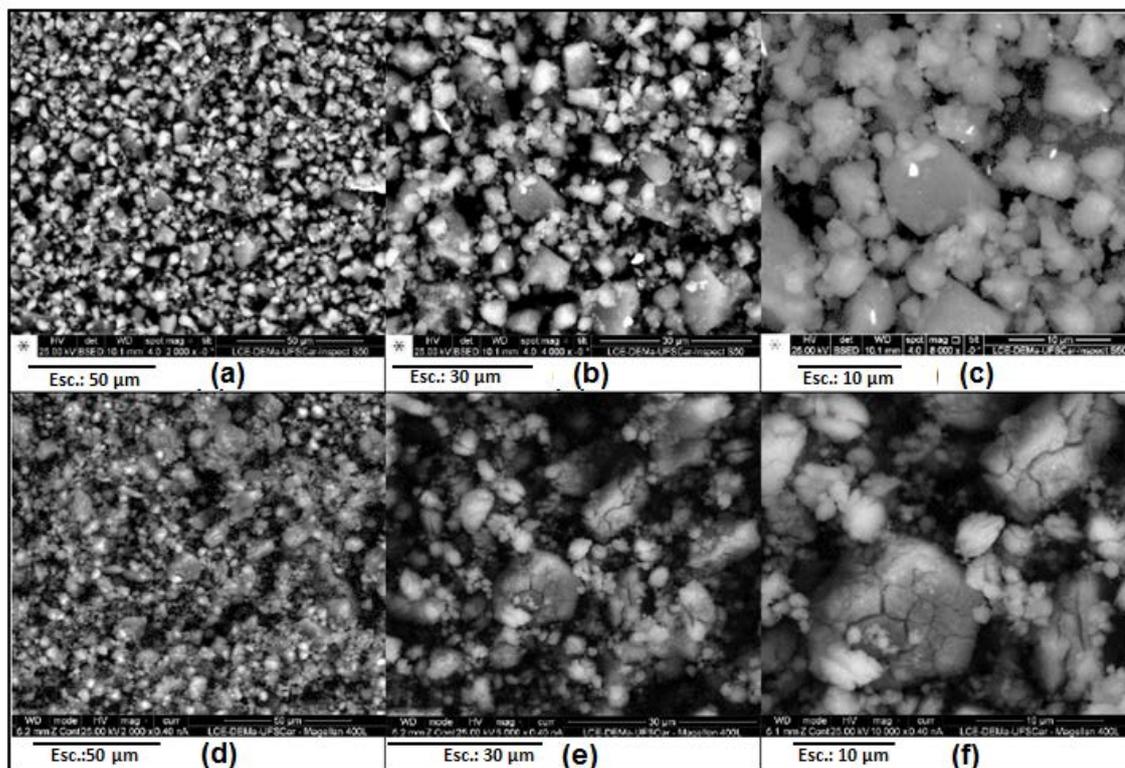


Figura 4.4. Micrografias por MEV da morfologia das amostras moídas por 10 h e 24 h sob 30 bar de  $\text{H}_2$ : (a, b, c) Mg-8 % mol Fe – 10 h (SE – 10 kV); (d, e, f) Mg-8 % mol Fe – 24 h (BSE – 25 kV).

Na sequência (d, e, f) (Fig.4.4) estão as imagens para o Mg-8 % mol Fe moído por 24 h. Pode-se notar partículas mais claras e menores e outras maiores um pouco mais escuras com formas ligeiramente arredondadas e com muitas microtrincas superficiais. Apesar da diferença entre partículas mais claras e escuras, não é possível identifica-las com esta técnica e nem discernir visualmente o Fe na forma de partículas livres, embora na sondagem por EDS no MEV (não mostrado aqui) seja possível identificar o Mg e o Fe em várias regiões guardando a proporção em porcentagem molar de 92% : 8% respectivamente. A faixa de tamanho das partículas foi estimada visualmente a partir da escala das imagens (d, e, f) e está entre 0,7 e 15  $\mu\text{m}$ .

Para o Mg-8 % mol Fe moído por 10 h (Fig.4.4.a, b, c), o material mais escuro que constitui a maior parte dos grânulos grandes é predominantemente o  $MgH_2$ . Os metais de transição como o Fe ou inclusões ricas em Fe são as partículas brilhantes nas imagens de MEV e estão dispersas por toda a mistura. Isto indica que o Fe aparentemente não reagiu com o Mg para formar outra fase [61].

Para o Mg-8 % mol Fe moído por 24 h (Fig.4.4.d, e, f), notam-se partículas mais claras e menores e outras maiores um pouco mais escuras com formas ligeiramente arredondadas e com muitas microtrincas superficiais. No entanto, não foi possível discernir a composição de cada tipo de partícula com a técnica de EDS pelo MEV. Assim, seria necessário buscar técnica alternativa para esta identificação em um trabalho futuro.

#### **4.4 Análise por DSC das amostras moídas**

##### **4.4.1 DSC de amostras de Mg moídas em atmosfera de $H_2$ por 10 h e 24 h**

Na figura 4.5, dentre as curvas de DSC das amostras moídas pode-se observar a curva do Mg moído por 10 h sob atmosfera de hidrogênio desde os 225 °C até 475 °C. Nota-se uma sobreposição parcial de dois picos endotérmicos. A temperatura de início da primeira transformação é de 355 °C e a de início da segunda é de 375 °C, sendo a temperatura de pico de 408 °C (tabela 4.4). A mesma característica é observada para a moagem do Mg por 24 h, exceto que as temperaturas de transformação são um pouco menores, ou seja, o início da primeira transformação é aos 346 °C e a de início da segunda é de 368 °C, sendo a temperatura de pico de 406 °C (tabela 4.4).

##### **4.4.2 DSC de amostras de Mg-8 % mol Fe moídas em atmosfera de $H_2$ por 10 h e 24 h**

Ainda na figura 4.5, dentre as curvas de DSC das amostras de Mg-8 % mol Fe moídas sob atmosfera de hidrogênio, pode-se observar a curva da mistura moída por 10 h desde os 225 °C até 475 °C, na qual aparentemente há um único estágio de transformação e um único pico endotérmico. A

temperatura de início da transformação é de 264 °C e a de pico aos 302 °C (tabela 4.4). A mesma característica de pico endotérmico único é observada na moagem da mistura por 24 h, exceto que as temperaturas de transformação são maiores, ou seja, o início da primeira transformação está em 367 °C e o pico em 390 °C (tabela 4.4).

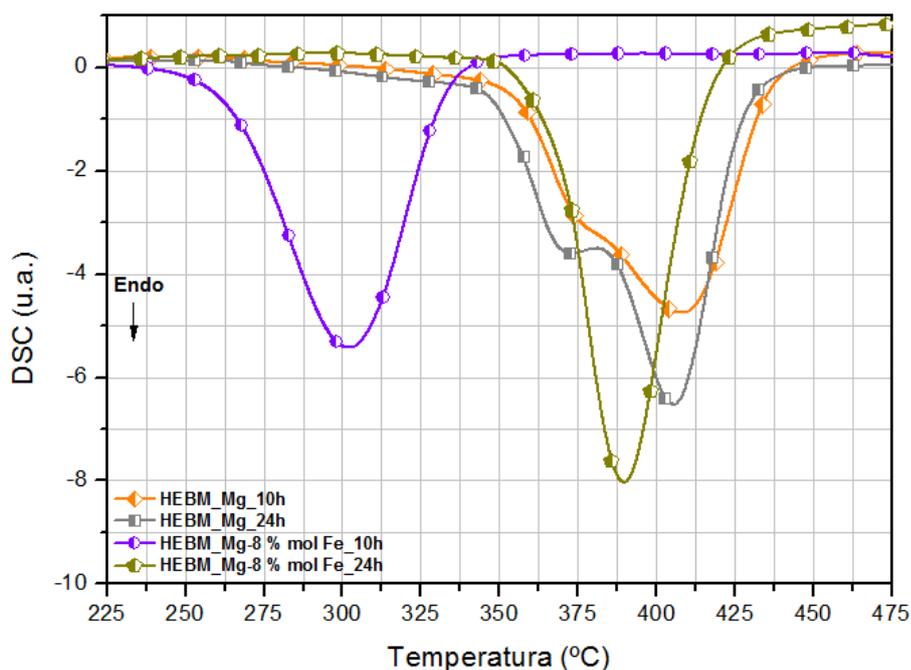


Figura 4.5. Curvas de DSC dos compostos à base de Mg moídos por 10 h e 24 h sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

No presente trabalho, para o Mg moído por 10 h e 24 h, conforme já observado nas curvas de DSC, tem-se uma sobreposição parcial de dois picos endotérmicos, associados à decomposição dos hidretos  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> e  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> presentes na mistura (Fig.4.5). Em estudo realizado por Gennari e coautores [45], as curvas de DSC para amostras de Mg moídas entre 30 e 50 h sob atmosfera de H<sub>2</sub> possuem dois picos endotérmicos, sendo um de baixa temperatura e outro de temperatura mais elevada. Esse comportamento mostra que dois processos com cinéticas diferentes estão ocorrendo. Da semelhança entre o pico endotérmico único e pontiagudo, e o pico de temperatura mais elevada para o caso de dois picos sobrepostos, os autores atribuíram este último pico à decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Eles notaram também uma

correlação entre a presença da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> e o aparecimento do pico de baixa temperatura. A fase  $\gamma$  começa a ser detectada a partir de 35 h de moagem. A porcentagem em peso da fase MgH<sub>2</sub> é quase constante a partir de 50 h de moagem e somente são introduzidas alterações estruturais internas significativas, tais como defeitos, micro-tensões e imperfeições locais. Entre 35 e 50 h de moagem sob pressão de H<sub>2</sub>, a formação da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> ocorre simultaneamente, e ambos os processos são competitivos.

Foi relatado anteriormente em outro trabalho por Huot e coautores [62] que a fase  $\gamma$  é formada pela transformação de  $\beta \rightarrow \gamma$  durante a moagem sob atmosfera de argônio. Porém pelos resultados do estudo de Gennari e coautores [45] não foi possível estabelecer se a fase  $\gamma$  foi formada pela transformação  $\beta \rightarrow \gamma$  e/ou por síntese direta a partir do Mg. A fase  $\gamma$  é a primeira que se decompõe gerando deformações elásticas na mistura devido ao decréscimo de volume ocasionado pela saída de hidrogênio. Como as fases  $\gamma$  e  $\beta$  estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> que se encontra em contato com a fase  $\gamma$ , diminuindo assim sua temperatura de dessorção. Esta sinergia entre duas fases também foi observada por Zaluska e colaboradores [35] na mistura de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Assim, o moinho planetário usado no presente trabalho propiciou maior eficiência na síntese da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, principalmente para 24 h de moagem do Mg. Infere-se que também houve energia de deformação acumulada na geração de defeitos suficientes para a síntese da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, tanto para 10 h quanto para 24 h de moagem.

Ainda, no presente trabalho, nas curvas de DSC para o Mg-8 % mol Fe moídos por 10 h e 24 h, aparentemente há um único estágio de transformação e um único pico endotérmico (Fig.4.5). Os valores de temperaturas das transformações com a adição de Fe são inferiores aos medidos para o Mg. Especificamente para a mistura de Mg-8 % mol Fe, moída por 10 h, as temperaturas de início e de pico de decomposição são cerca de 91 °C e 106 °C mais baixas que o Mg moído por 10 h (tabela 4.4), respectivamente. Conforme mencionado anteriormente, Gennari e coautores [24] estudaram a síntese do hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir de uma mistura de 2Mg-Fe envolvendo somente o

processo de moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. A estabilidade térmica do material foi analisada em função do tempo de moagem. Observou-se que a presença do Fe tem um efeito sobre a estabilidade térmica do  $MgH_2$ . Para tempos de moagem mais curtos, o Fe atua como catalisador no processo de dessorção, reduzindo cerca de 100 °C a temperatura de decomposição do  $MgH_2$ . Este efeito também foi demonstrado por uma redução na energia de ativação do  $MgH_2$ , sendo de  $168\pm 36$  kJ/mol para o Mg moído sem Fe e de  $110\pm 10$  kJ/mol para o  $MgH_2$ -Fe moído.

Hanada e coautores [63] processaram uma mistura de  $MgH_2$  com nanopartículas de Fe através de HEBM e verificaram uma redução na temperatura de início da dessorção de  $H_2$ , indo de 360 °C, para o  $MgH_2$  moído, até 300 °C para o hidreto moído com 1% molar de Fe. Assim, a redução de temperaturas de início e pico da decomposição apresentada no presente trabalho (tabela 4.4) para o Mg-8 % mol Fe moído por 10 h sugere consistência com o apresentado nos trabalhos aqui referenciados, mostrando um forte efeito catalítico do Fe como partícula livre sem reagir formando outras fases. Isso se deu em função de um menor tempo de moagem e conseqüentemente menor quantidade de energia transferida à mistura, quando comparado à amostra de Mg-8 % mol Fe moído por 24 h.

Tabela 4.4. Detalhes das Curvas de DSC/TG dos compostos à base de Mg moídos.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo Moagem (h)</b>	<b>Onset (°C) (*)</b>	<b>Pico (°C) (*)</b>	<b>End (°C) (*)</b>	<b>Area (J/g) (*)</b>	<b>% H (**)</b>
<b>Mg</b>	10	356	408	436	1751	6,3
	24	346	406	428	1961	6,4
<b>Mg8%Fe</b>	10	264	302	334	1516	5,3
	24	367	390	416	1744	5,7

(\*) Medidas do DSC; (\*\*) medidas de TG.

Para o Mg-8 % mol Fe moído sob atmosfera de  $H_2$  por 24 h, a análise térmica simultânea das curvas de DSC, reflete o aumento do tempo de moagem, o qual promove a formação da fase  $Mg_2FeH_6$  enquanto a fração da

fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> diminui. Devido à maior estabilidade termodinâmica da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em comparação com a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, o início e pico da reação de liberação de hidrogênio são deslocados em direção a temperaturas maiores. Os resultados da curva de TG feitas após a moagem, indicam que a amostra perdeu cerca de 5,7 % em massa durante o aquecimento, confirmando assim que essa reação endotérmica refere-se à dessorção de hidrogênio a partir da decomposição das fases de hidreto presentes, ou seja, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> respectivamente.

Asselli e coautores [64] estudaram o comportamento na dessorção das misturas de 2Mg-Fe moídas sob atmosfera de H<sub>2</sub> durante diferentes tempos de moagem (6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 h). Tempos de moagem mais longos do que 6 horas promoveram uma conversão mais elevada do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir de MgH<sub>2</sub> e  $\alpha$ -Fe, e conseqüentemente o pico de DSC é deslocado para temperaturas mais elevadas até 24 horas de moagem. Devido à presença de MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, os autores alteraram a proporção dos reagentes para 3Mg : Fe. Esta composição foi moída durante 48 horas sob pressão de H<sub>2</sub> utilizando as mesmas condições aplicadas às misturas de 2Mg-Fe. As curvas de análise térmica simultânea mostraram que a dessorção de hidrogênio iniciou-se a uma temperatura inferior a 200 °C e atingiu o seu pico a 338 °C. Foram identificados os hidretos Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e MgH<sub>2</sub> através do DRX. No entanto, apenas um pico endotérmico foi encontrado na curva de DSC, o que representa a decomposição dos dois hidretos. Este comportamento térmico indica que os picos endotérmicos da reação se sobrepõem e é explicado pelo fato de o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> poder reduzir a estabilidade estrutural do MgH<sub>2</sub> e melhorar ainda mais suas propriedades de desidrogenação.

Assim, neste trabalho, a moagem do Mg-8 % mol Fe, por 24 h, à pressão de 30 bar de H<sub>2</sub> mostrou que a quantidade de reagentes (Mg e Fe) na mistura, e o uso do moinho de planetário associado, propiciaram a formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> juntamente com o MgH<sub>2</sub>. Remanescentes de Mg e Fe sem reagir não foram identificados, revelando assim um bom rendimento da reação.

## 4.5 Medidas de cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> das amostras moídas

### 4.5.1 Cinética do Mg e Mg-8 % mol Fe moídos por 10 h

As curvas de cinética (absorção/dessorção) escolhidas foram as de segundo ciclo, conforme a figura 4.6 para o Mg e mistura de Mg-8 % mol Fe, moídas sob atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h a 30 bar de pressão. A temperatura de absorção/dessorção foi de 300 °C e pressão de absorção em 10 bar e dessorção em vácuo. Não foram realizados os levantamentos das curvas de cinética do Mg e mistura de Mg-8 % mol Fe para moagem por 24 h.

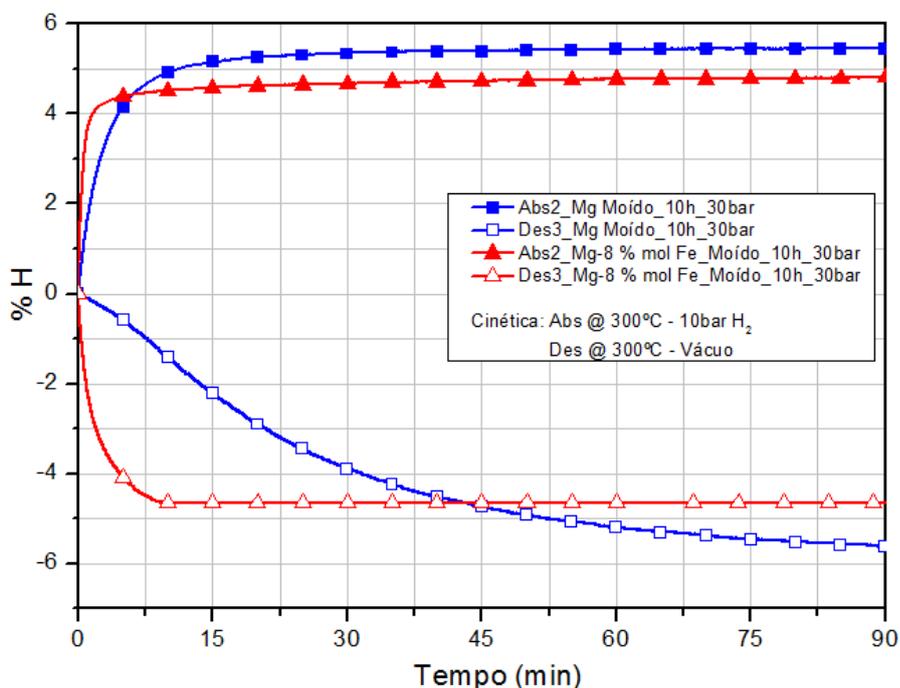


Figura 4.6. Curvas de cinética (absorção/dessorção) na mesma temperatura e pressão para o Mg e Mg-8 % mol Fe, moídas sob atmosfera de H<sub>2</sub> por 10 h a 30 bar de pressão.

De forma resumida apresentamos as capacidades máximas alcançadas na absorção e dessorção de H<sub>2</sub> de acordo com a tabela 4.5.

Tabela 4.5. Resumo dos dados das curvas de cinética a 300 °C e 10 bar H<sub>2</sub> na absorção e vácuo na dessorção dos compostos à base de Mg moídos por 10 h a 30 bar de H<sub>2</sub>.

Amostra	Reação	Temperatura (°C)	CMT (% H)	Capacidade Máx. Alcançada (% H)	Tempo (min)
Mg	Absorção 2	300	7,5	5,5	60
	Dessorção 3			6,0	180
Mg-8%Fe	Absorção 2		6,5	4,9	150
	Dessorção 3			4,7	10

Os resultados das curvas de cinética para o Mg moído por 10 h mostram capacidades elevadas para o segundo ciclo, porém inferiores a CMT de 7,5% em massa de H<sub>2</sub>. Na “dessorção 3” temos liberação máxima de 6,0% em massa de H<sub>2</sub> alcançada em 180 min (3 h) aproximadamente, o que representa 80% da CMT. Já a “absorção 2” alcançou o máximo de 5,5% em massa de H<sub>2</sub> em 60 min (1 h), representando 73% da CMT.

Comparando-se a capacidade máxima da “dessorção 3” da tabela 4.5 para o Mg moído por 10 h (6,0% massa de H) com o valor da tabela 4.4 para o resultado da análise térmica por DSC (6,3% massa de H), nota-se que os resultados estão próximos e geralmente, o valor alcançado pela cinética de dessorção representa uma condição mais real sobre a capacidade reversível do composto do que se compararmos ao valor alcançado na absorção. Uma possível explicação para esta capacidade inferior de armazenagem de H<sub>2</sub> pelo MgH<sub>2</sub> em relação ao seu valor teórico foi apresentada por Varin e coautores [2]. Eles submeteram o pó de MgH<sub>2</sub> a moagem por 100 h em argônio e em seguida foi dessorvido em aparelho do tipo Sieverts em três temperaturas: 350, 375 e 400 °C. O resultado foi que aparentemente, por qualquer motivo, o processo de decomposição do hidreto de MgH<sub>2</sub> moído em moinho de esferas não prosseguiu até à sua conclusão, mesmo a uma temperatura tão elevada. Alguns fatores relevantes foram considerados. Em primeiro lugar, inevitavelmente, a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> é normalmente formada durante a moagem devido à transformação fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. No entanto, durante a subsequente

dessorção ou ciclagem a altas temperaturas, esta fase de hidreto ortorrômbico desaparece rapidamente.

De acordo com Gennari e coautores [45], a decomposição inicial da fase  $\gamma$  produz efeitos sinérgicos durante a dessorção do hidrogênio, estimulando a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> ao criar uma contração de volume, que, por sua vez, gera tensões atuando na fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Pode-se argumentar que se a fase  $\gamma$  se decompõe muito rapidamente, e então, a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> pode se tornar estável demais e pequenas quantidades dela podem persistir mesmo até altas temperaturas de dessorção. Em segundo lugar, durante a dessorção de um pó de MgH<sub>2</sub> moído e a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, ocorre sempre um crescimento simultâneo de nanogrãos de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Uma vez que o tamanho de partícula não é alterado durante a dessorção, pode-se supor que o crescimento de nanogrãos dentro de uma partícula de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> possa de alguma forma desacelerar a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Assim, entendemos que os resultados da cinética para o Mg moído por 10 h sob atmosfera de H<sub>2</sub>, embora sendo analisado em seu segundo ciclo de absorção e dessorção, este apresentou resultado de capacidade de armazenagem de H<sub>2</sub> inferior ao teórico, com possível justificativa proposta pelas referências [2,45].

Por sua vez, os resultados das curvas de cinética para o Mg-8 % mol Fe, moído por 10 h mostram capacidades menores para o segundo ciclo e inferiores a CMT de 6,5% em massa de H<sub>2</sub>. Na “dessorção 3” temos liberação máxima de 4,7% em massa de H<sub>2</sub> alcançada em apenas 10 min aproximadamente, o que representa 72% da CMT. Já a “absorção 2” alcançou o máximo de 4,9% em massa de H<sub>2</sub> em 150 min (2,5 h), representando 75% da CMT. Pode ser ressaltada ainda, a velocidade muito maior de absorção e dessorção de H<sub>2</sub> desta, comparada ao Mg.

Em análise por DRX do Mg-8 % mol Fe moído por 10 h (Fig.4.2), verificou-se que o Fe não reagiu durante a moagem para formar outros compostos e atuou somente como catalisador da reação entre o Mg e o hidrogênio [50]. Este fato provavelmente explica a maior taxa de absorção e dessorção na cinética do Mg-8 % mol Fe moído por 10 h, comparado à moagem por 24h. Conforme mencionado anteriormente, em misturas de Mg-Fe

moídas sob  $H_2$ , a introdução de Fe junto ao Mg pode favorecer a ocorrência de soldagem a frio e a aglomeração das partículas metálicas, ocasionando um menor nível de transformação do Mg em seus hidretos durante o processamento, apesar da atividade catalítica do Fe na absorção e dessorção de  $H_2$  pelo Mg [51,52]. Apesar da dificuldade na detecção do Mg pelo DRX, notou-se que há um residual sem reagir. Este fato também pode ter colaborado para diminuir a capacidade máxima alcançada nos testes de cinética e na análise térmica da decomposição da mistura.

Logo, no processamento por ECR e ECR+ARB a ser apresentado a seguir, propusemos utilizar o percentual de 8% molar de Fe (16,6% em massa) na mistura, considerando que este na forma de partículas grosseiras, poderia ser eficiente na deformação da matriz de Mg sem provocar a síntese do  $Mg_2FeH_6$ . No entanto, partículas grosseiras de Fe poderiam prejudicar sua distribuição e diminuir sua ação como catalisador em reações de absorção/dessorção de  $H_2$  no material maciço, fato que será verificado.

#### **4.6 Caracterização por DRX das amostras processadas por ECR e ECR+ARB**

##### **4.6.1 DRX de amostras de Mg processadas por ECR e ECR+ARB**

A figura 4.7 mostra os difratogramas das amostras de Mg após processamento por ECR e ECR+ARB.

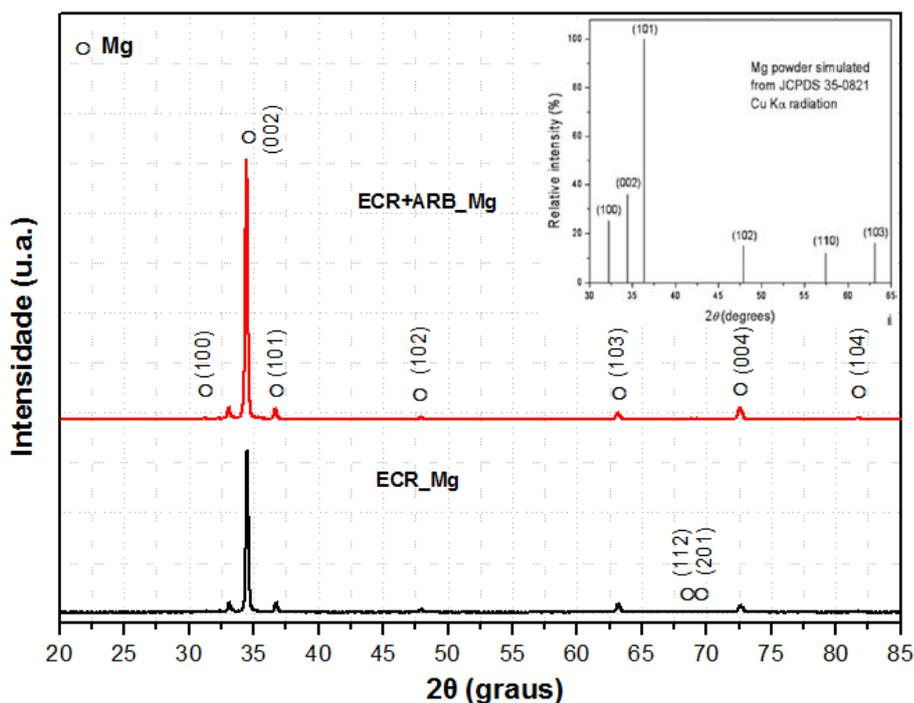


Figura 4.7. DRX do Mg processado por ECR e ECR+ARB.

Observa-se que durante o processamento do Mg por ECR e ECR+ARB, não se detecta a formação de nenhuma outra fase, além do Mg elementar (JCPDS 35-0821). Houve ainda a formação de elevada densidade de textura correspondente à orientação do plano basal (002) e refletida através das intensidades relativas dos picos em  $2\theta = 34,397$  graus.

#### 4.6.2 DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT) processadas por ECR e ECR+ARB

A figura 4.8 mostra os difratogramas das amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR e ECR+ARB.

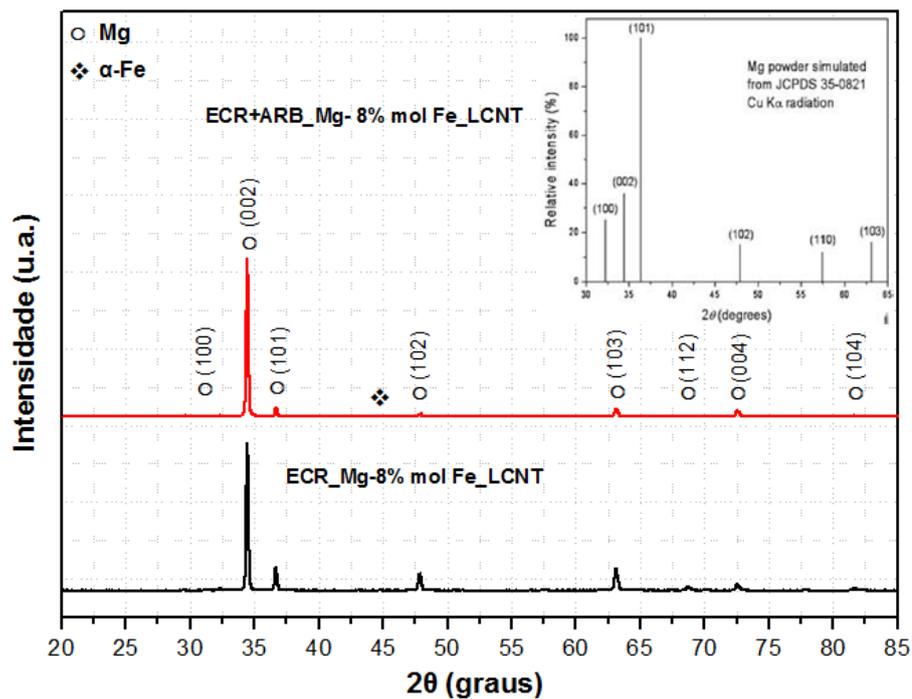


Figura 4.8. DRX do Mg-8 % mol Fe (LCNT) processado por ECR e ECR+ARB.

Observa-se que durante o processamento do Mg-8 % mol Fe (LCNT) por ECR e ECR+ARB, não se detecta a formação de nenhuma outra fase, além do Mg e Fe (JCPDS 06-0696) elementares. Houve também a formação de elevada densidade de textura correspondente à orientação do plano basal (002) e refletida através das intensidades relativas dos picos em  $2\theta = 34,397$  graus.

#### 4.6.3 DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (LFRG) processadas por ECR e ECR+ARB

A figura 4.9 mostra os difratogramas das amostras de Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR e ECR+ARB.

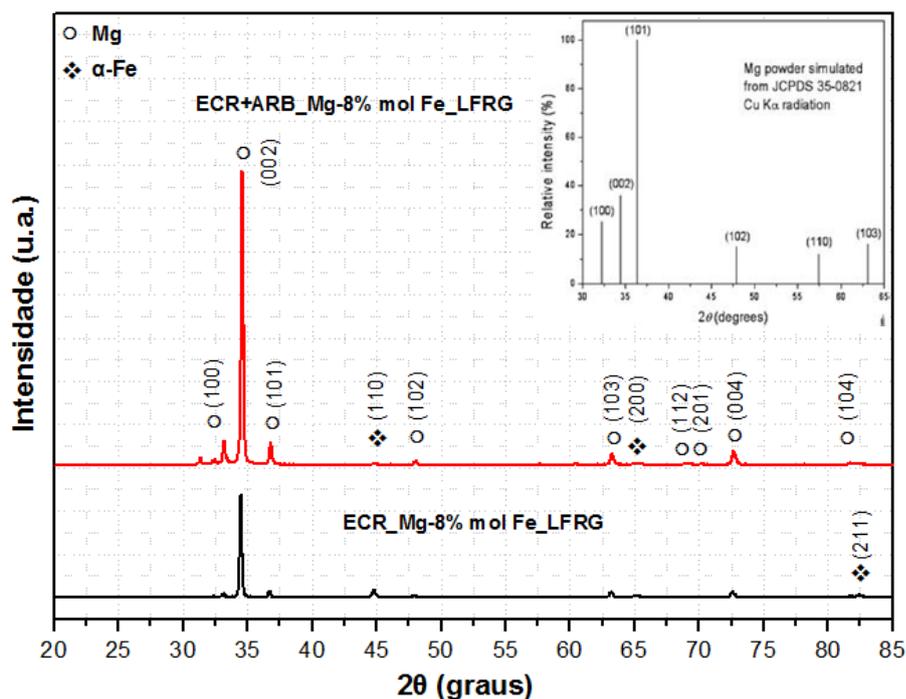


Figura 4.9. DRX do Mg-8 % mol Fe (LFRG) processado por ECR e ECR+ARB.

Observa-se que durante o processamento do Mg-8 % mol Fe (LFRG) por ECR e ECR+ARB, também não se detecta a formação de nenhuma outra fase, além do Mg e Fe elementares. Houve também a formação de elevada densidade de textura correspondente à orientação do plano basal (002) e refletida através das intensidades relativas dos picos em  $2\theta = 34,397$  graus.

#### 4.6.4 DRX de amostras de Mg-8 % mol Fe (Pó) processadas por ECR e ECR+ARB

A figura 4.10 mostra os difratogramas das amostras de Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR e ECR+ARB.

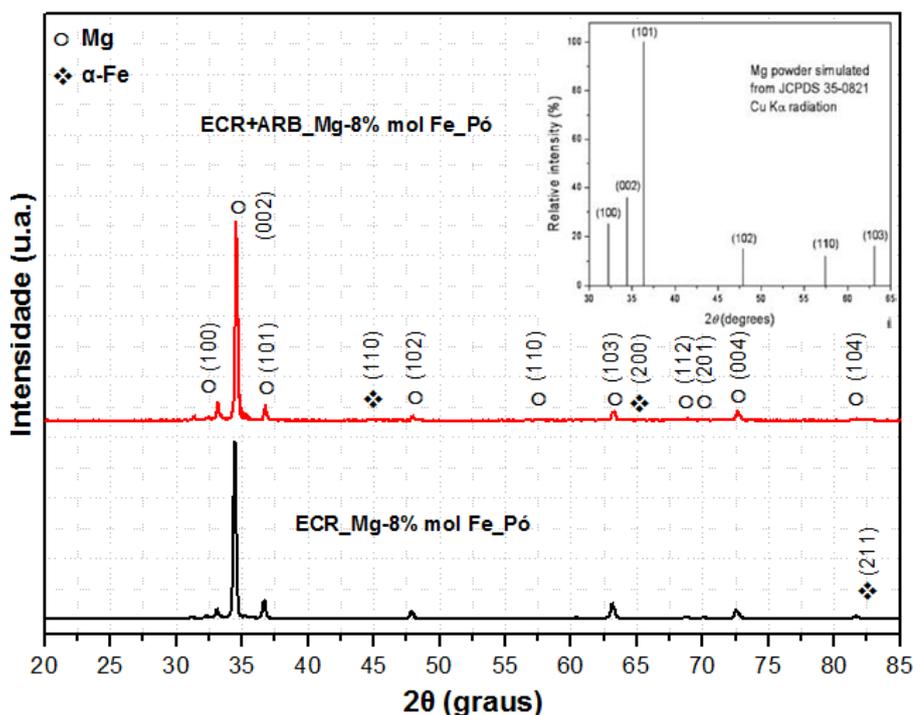


Figura 4.10. DRX do Mg-8 % mol Fe (Pó) processado por ECR e ECR+ARB.

Observa-se que durante o processamento do Mg-8 % mol Fe (Pó) por ECR e ECR+ARB, tal como nas amostras com Fe (LCNT) e (LFRG), não se detecta a formação de nenhuma outra fase, além do Mg elementar. Também houve a formação de elevada densidade de textura correspondente à orientação do plano basal (002) e refletida através das intensidades relativas dos picos em  $2\theta = 34,397$  graus.

Como na análise dos difratogramas individuais das amostras do Mg e Mg com 8% de Fe (LCNT, LFRG, Pó) processadas por ECR e ECR+ARB, houve evidência na formação de elevada densidade de textura correspondente à orientação do plano basal (002), resolvemos aprofundar a observação desta característica conforme as figuras 4.11 e 4.12, cujos picos de difração foram normalizados relativamente aos três picos principais do  $\alpha$ -Mg.

Na figura 4.11 nota-se claramente a existência de densidade elevada de textura no plano basal (002) nas amostras processadas apenas por ECR, o que é típico deste processo [3].

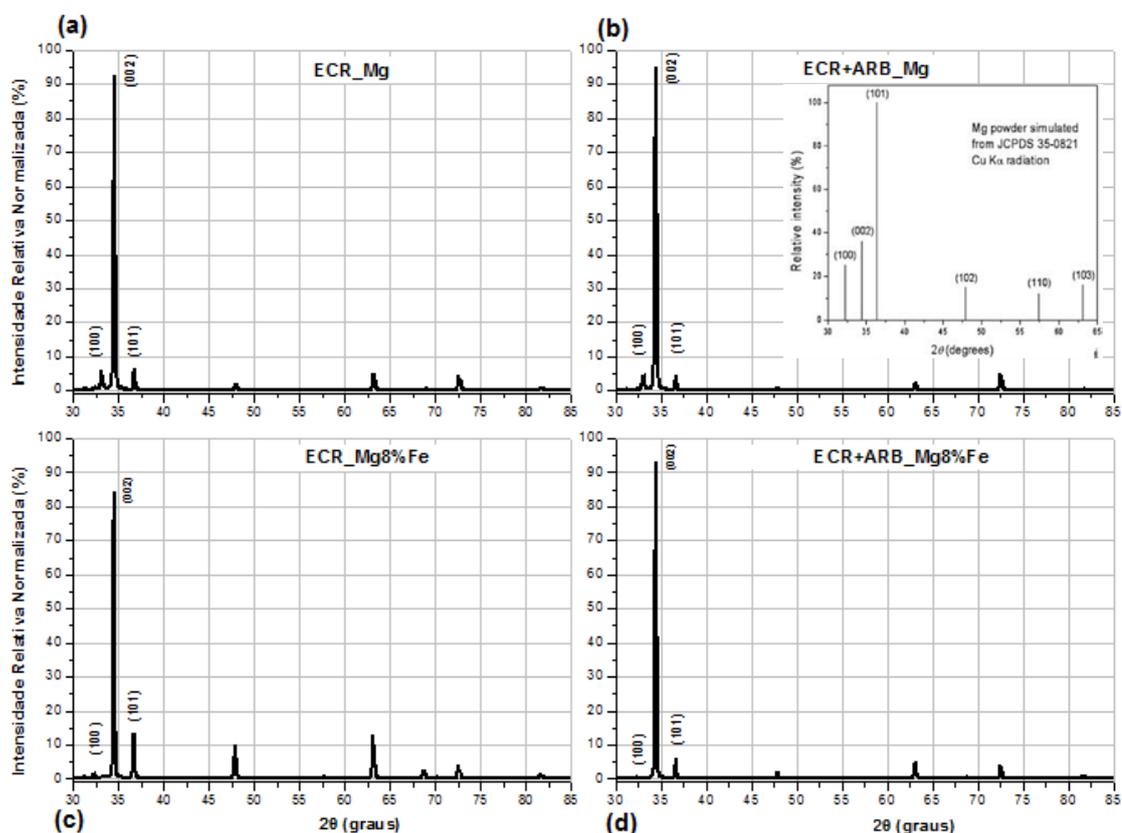


Figura 4.11. DRX de amostras em Mg (superior) e Mg-8 % mol Fe (LCNT) (inferior) processadas por ECR (a, c - esquerda) e ECR+ARB (b, d - direita).

Pode-se notar ainda figura 4.11, que após o processamento posterior por ARB, houve um pequeno aumento na intensidade relativa da textura correspondente à orientação do plano basal (002) em detrimento da diminuição dos demais picos, o que conforme estudos disponíveis, deve favorecer a maior absorção de hidrogênio [3,5,65,66]. A proporção das intensidades relativas da textura correspondente à orientação do plano basal (002), seja para a amostra de Mg ou para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) são similares após o processamento adicional por ARB em poucos passes e indicam que aparentemente não há perda da textura correspondente à orientação do plano (002), ao contrário, esta se acentua sutilmente.

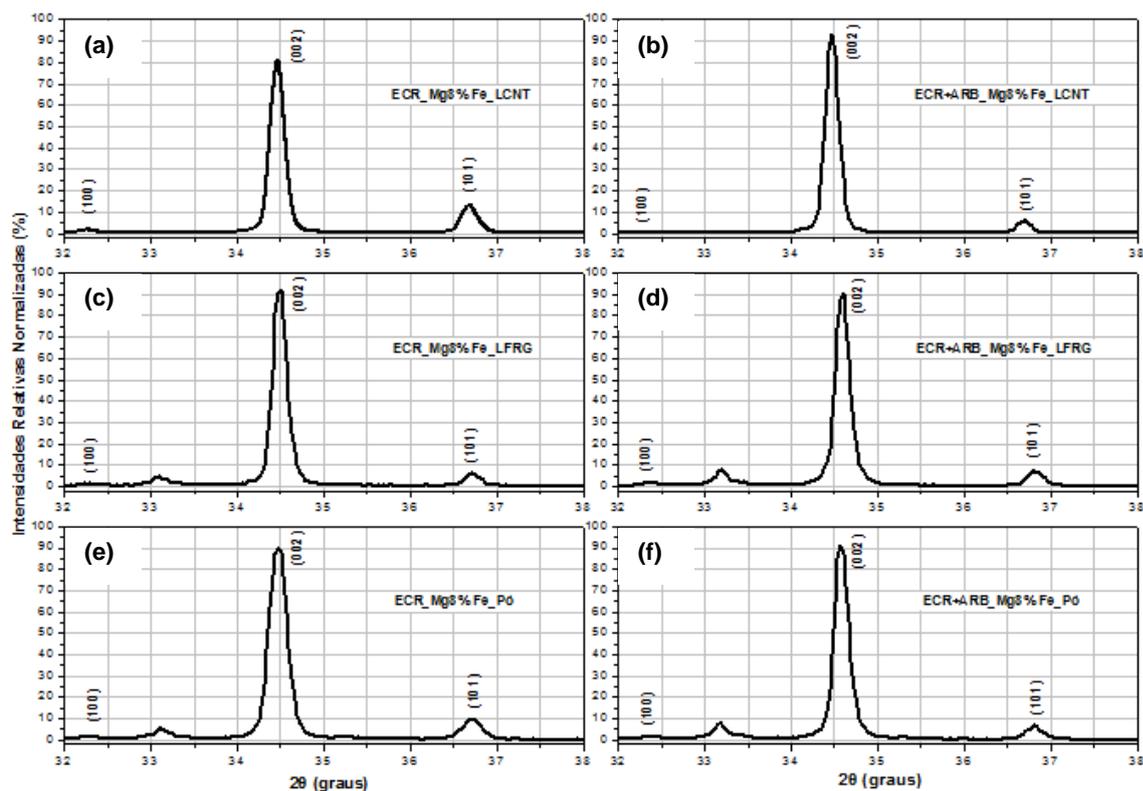


Figura 4.12. DRX de amostras em Mg-8 % mol Fe processadas por ECR (esquerda) e ECR+ARB (direita), sendo (a,b – LCNT), (c,d – LFRG) e (e,f – Pó).

Na figura 4.12 nota-se novamente a existência de elevada densidade de textura correspondente ao plano basal (002) nas amostras processadas apenas por ECR. Porém, após o processamento posterior por ARB houve um pequeno aumento na intensidade relativa da textura no plano (002) para o Mg-8 % mol Fe (LCNT) em detrimento da diminuição do pico no plano (101) com maior ênfase.

Nas demais amostras, isto é, Mg-8 % mol Fe (FRG) e (Pó), a densidade de textura correspondente ao plano (002) permanece elevada e praticamente inalterada após o processamento por ARB, devendo favorecer a maior absorção de hidrogênio conforme observação anterior [3,5,65,66].

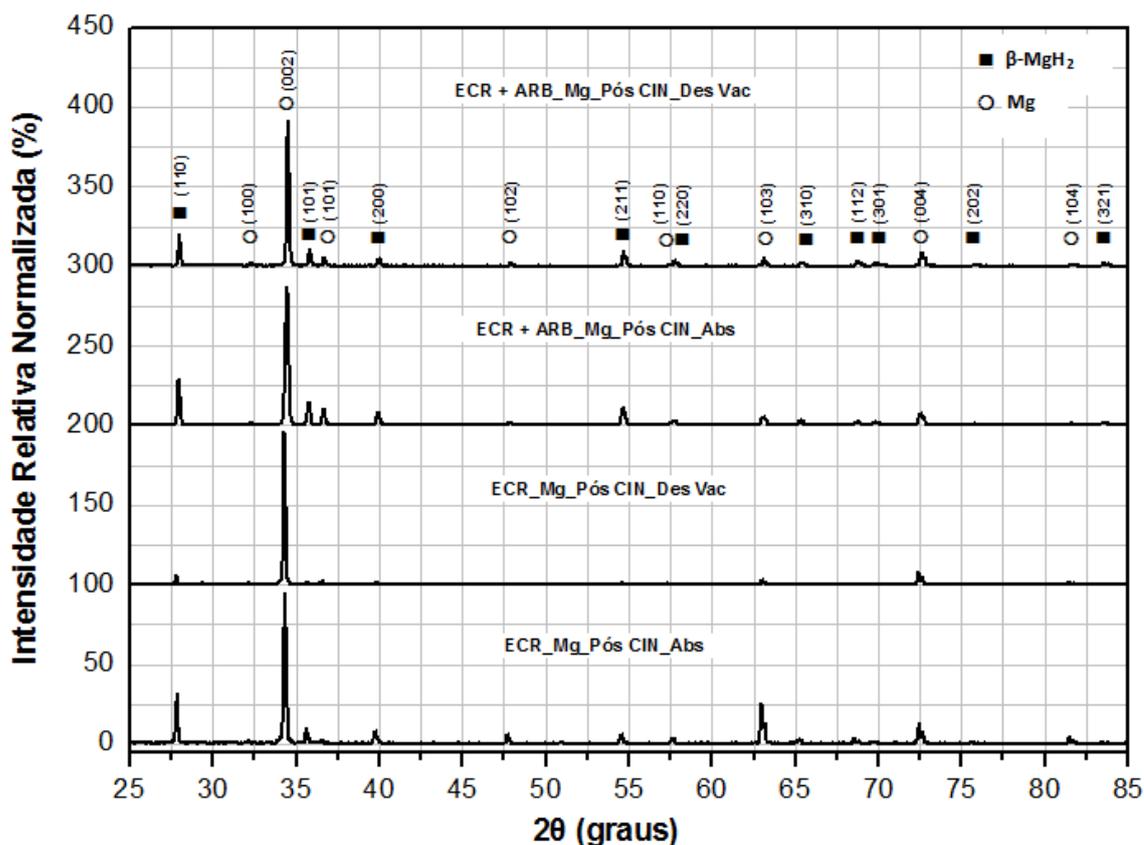


Figura 4.13. DRX de amostras em Mg processadas por ECR (inferior) e ECR+ARB (superior), após 3º ciclo de absorção (Abs) a 350 °C e 20 bar de H<sub>2</sub> e dessorção parcial (Des Vac) a vácuo por 3h.

Nota-se que nas amostras processadas apenas por ECR (fig.4.13-inferior), a absorção parcial do H<sub>2</sub> promoveu a formação do hidreto β-MgH<sub>2</sub> (JCPDS 12-0697) com uma textura de maior intensidade no plano (110) e persiste a existência em intensidade elevada da textura no plano basal (002) da fase α-Mg (JCPDS 35-0821) em porção remanescente sem reagir.

Após a dessorção parcial do hidrogênio, todos os demais picos do hidreto β-MgH<sub>2</sub> decrescem em valores mínimos e volta a aumentar e a prevalecer a intensidade da textura no plano (002) do α-Mg, mostrando uma íntima relação de orientação preferencial entre os dois planos citados durante as reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> [3]. Após o ECR+ARB (fig.4.13 superior) e absorção parcial de H<sub>2</sub>, notam-se um deslocamento do pico do α-Mg referente aos planos (002) e de forma mais sutil também do (004), na

direção de um ângulo  $2\theta$  maior. Após a dessorção, ambos os picos deslocam-se um pouco mais na direção de um ângulo  $2\theta$  maior e há um pequeno aumento na intensidade de ambos, mesmo existindo  $\beta\text{-MgH}_2$  remanescente. Conforme Ungár [67], estes deslocamentos podem estar relacionados com os diferentes tipos de tensões internas e falhas planares acumuladas, provavelmente introduzidos pela transformação do  $\beta\text{-MgH}_2$  e pelo processamento adicional por ARB ao ECR, já que o mesmo não ocorre com o Mg processado apenas por ECR.

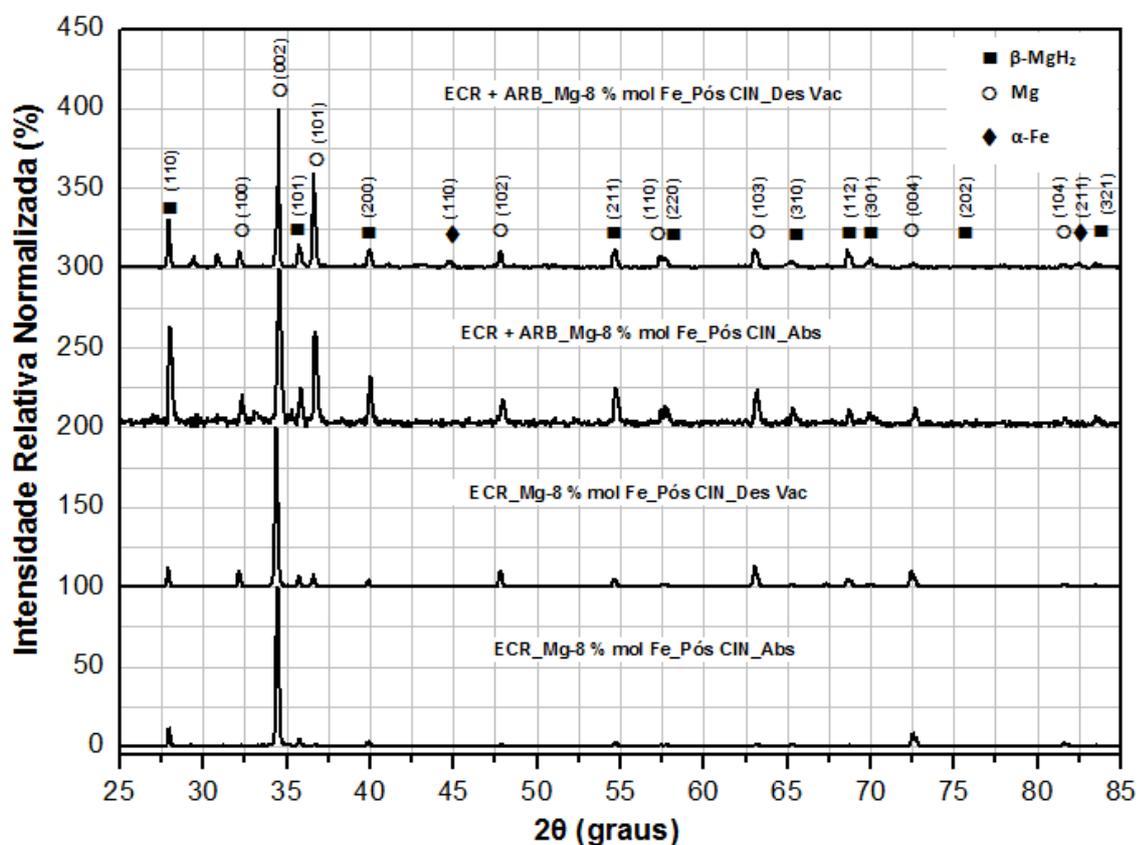


Figura 4.14. DRX de amostras em Mg-8 % mol Fe (LCNT) processadas por ECR (inferior) e ECR+ARB (superior) após absorção e dessorção de  $\text{H}_2$ .

A figura 4.14 mostra comportamento análogo à figura 4.13 para o Mg, cabendo aqui os mesmos comentários. Porém, não é possível discernir de forma conclusiva sobre alguma influência relacionada à presença do Fe.

#### 4.7 Caracterização morfológica por MO das amostras processadas por ECR e ECR+ARB

A figura 4.15 mostra as micrografias obtidas por MO das amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe após processamento por ECR+ARB. Todas as imagens foram obtidas a partir das amostras preparadas até o polimento mecânico.

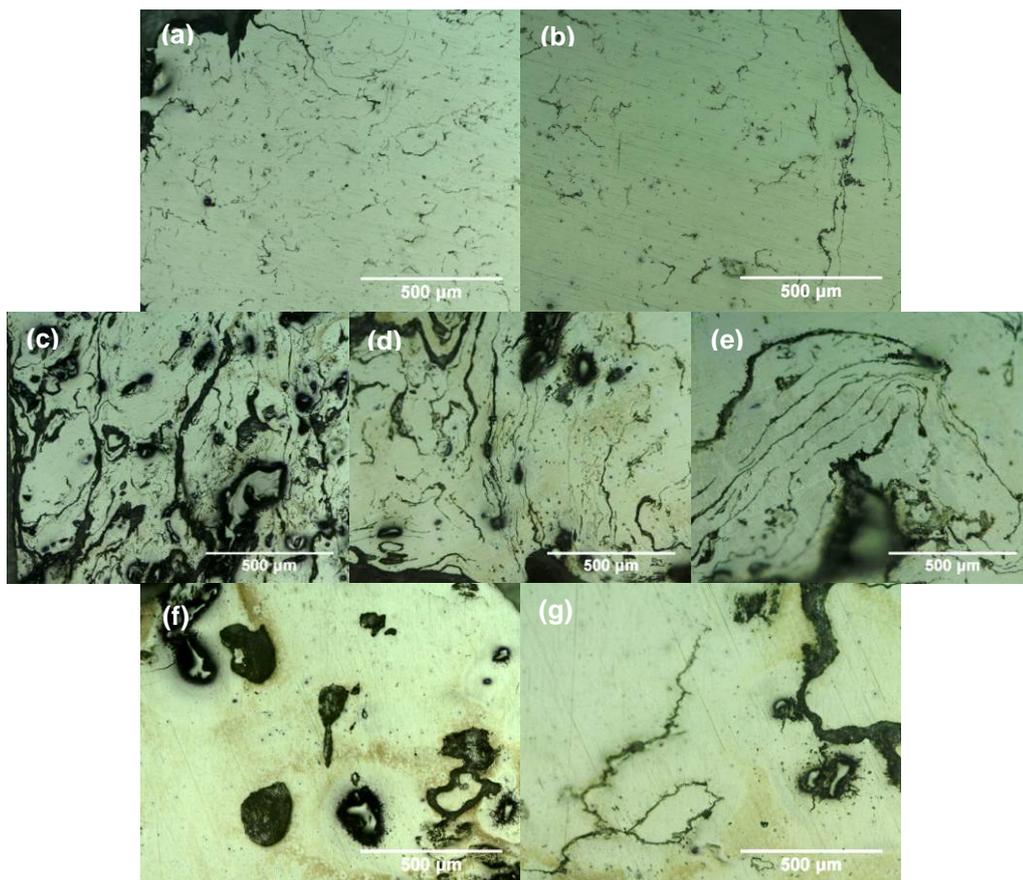


Figura 4.15. Micrografias por MO da morfologia das amostras em Mg e Mg-8 % mol Fe após processamento por ECR+ARB: (a, b) Mg; (c,d,e) Mg + Fe (LCNT); (f,g) Mg + Fe (Pó).

Na sequência das amostras de Mg (Fig.4.15) estão as imagens com aumento progressivo de 100x (a) e 200x (b). Notam-se quantidades moderadas de interfaces e trincas expostas na superfície, provenientes do processamento por ECR+ARB. Estas interfaces representam as superfícies de contato entre as diversas camadas de material laminado sobrepostas durante o processamento

por ECR e ECR+ARB, as quais se movimentaram e dobraram sobre si mesmas em diferentes direções.

Na sequência para as amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT) (Fig.4.15) estão as imagens com aumento progressivo de 100x (c), 200x (d) e 500x (e). Notam-se grandes quantidades de interfaces e trincas expostas na superfície em meio a partículas grosseiras e fragmentadas de Fe, provenientes do processamento por ECR+ARB.

Na sequência para as amostras de Mg-8 % mol Fe (Pó) (Fig.4.15) estão as imagens com aumento progressivo de 100x (f) e 200x (g). Nota-se pouquíssima quantidade de interfaces e trincas expostas na superfície em meio a partículas grosseiras de Fe pouco fragmentadas, provenientes do processamento por ECR+ARB.

As imagens obtidas em MO (Fig.4.15) mostram grande diferença na morfologia das superfícies das amostras, destacando-se as grandes quantidades de interfaces e trincas expostas na superfície no caso da amostra de Mg. Tais características parecem mais acentuadas na amostra com Fe (LCNT), na qual aparecem partículas grosseiras e fragmentadas de Fe dispersas pela matriz de Mg, provenientes do processamento por ECR+ARB. No caso da amostra com Fe (Pó), não parece haver a mesma quantidade de interfaces disponíveis na superfície e a fragmentação e dispersão das partículas de Fe parece ser menor. Estas características do estado de deformação podem ser de grande influência na ativação e cinética de absorção e dessorção de H<sub>2</sub>.

#### **4.8 Caracterização morfológica por MEV das amostras processadas por ECR e ECR+ARB**

##### **4.8.1 MEV de amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG, Pó) após processamento por ECR+ARB**

A figura 4.16. mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG, Pó) após processamento por ECR+ARB.

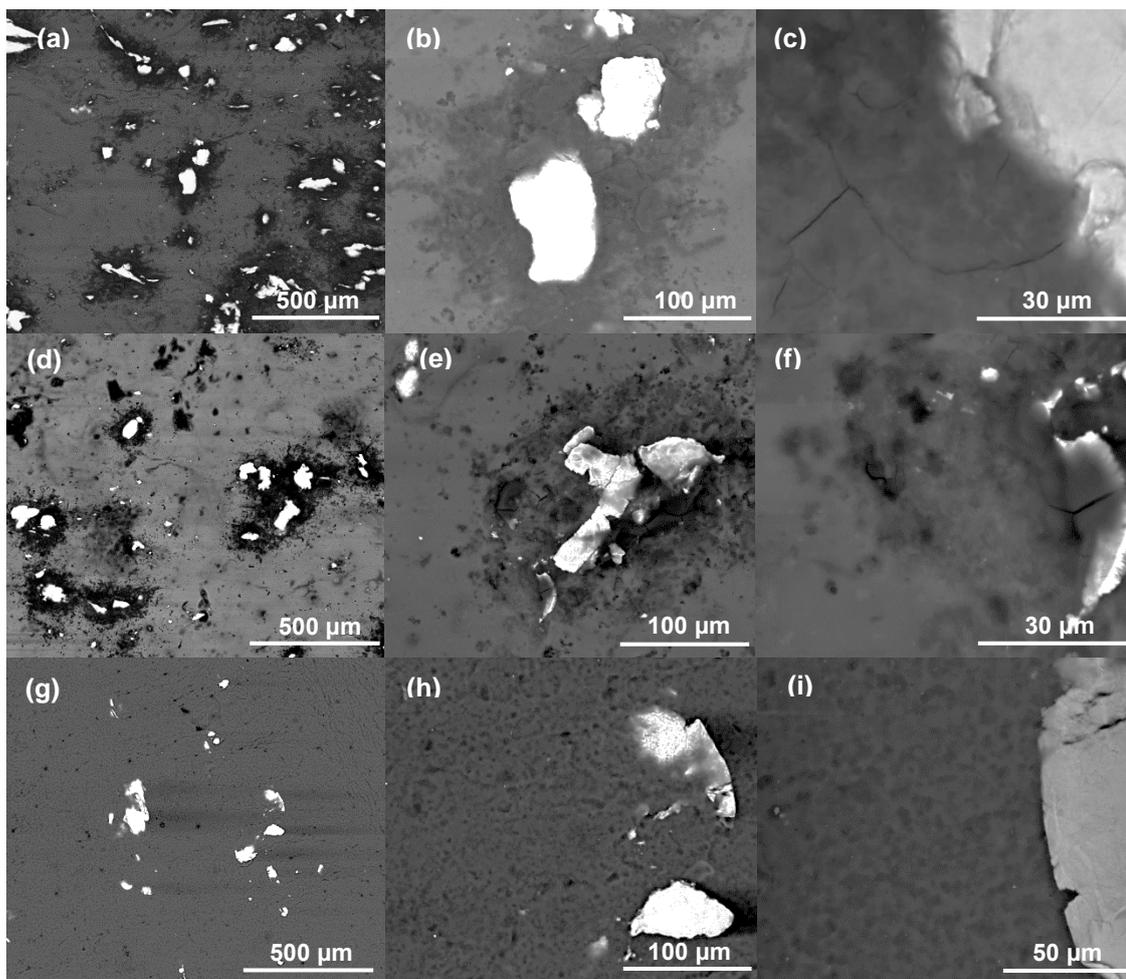


Figura 4.16. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) da morfologia das amostras em Mg-8 % mol Fe após processamento por ECR+ARB: (a, b, c) Mg + Fe (LCNT); (d, e, f) Mg + Fe (LFRG); (g,h,i) Mg + Fe (Pó).

Na sequência (a, b, c) para o Mg-8 % mol Fe (LCNT) pode-se notar interfaces de processo idênticas as identificadas por MO, as quais emanam na superfície da matriz de Mg. Há também partículas de Fe grosseiras e fragmentadas, dispersas pela matriz de Mg de forma heterogênea (Fig.4.16.a). Há um campo mais escuro circundando as partículas de Fe e avançando pela matriz de Mg de forma limitada (Fig.4.16.a e b), provavelmente originário de um processo de corrosão. Notam-se também trincas irradiando das partículas de Fe para a matriz de Mg (Fig.4.16.c).

Na sequência (d,e,f) (Fig.4.16) para o Mg-8 % mol Fe (LFRG) pode-se notar menor quantidade de interfaces de processo emanando na superfície da matriz de Mg em relação a amostra de Mg-8 % mol Fe (CNT). Notam-se ainda partículas de Fe grosseiras e um pouco menos fragmentadas, e dispersas forma heterogênea pela matriz de Mg, porém um pouco mais concentradas (Fig.4.16.d). Há também um campo mais escuro circundando as partículas de Fe e avançando pela matriz de Mg, porém aparentando menor intensidade (Fig.4.16.d e e). Notam-se também menos trincas irradiando das partículas de Fe para a matriz de Mg (Fig.4.16.f).

Na sequência (g,h,i) (Fig.4.16) para o Mg-8 % mol Fe (Pó) pode-se notar menor quantidade de interfaces de processo emanando na superfície da matriz de Mg em relação a amostra de Mg-8 % mol Fe (CNT) e (FRG). Notam-se ainda partículas de Fe grosseiras menos fragmentadas, e dispersas de forma heterogênea pela matriz de Mg, porém mais concentradas, (Fig.4.16.g). Neste caso não se consegue distinguir o campo mais escuro circundando as partículas de Fe e avançando pela matriz de Mg (Fig.4.16.g,h,i). Também não é possível distinguir trincas grosseiras irradiando das partículas de Fe para a matriz de Mg (Fig.4.16.h e i).

#### **4.8.2 Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB**

A figura 4.17 mostra as micrografias obtidas por MEV do mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB. Na sequência notam-se: (a) imagem utilizada para identificação dos elementos por EDS; (b) imagem das partículas de Fe; (c) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg; (d) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg e circundadas por óxidos/hidróxidos. Nota-se que a concentração de óxidos/hidróxidos se dá de forma mais intensa sobre as partículas de Fe.

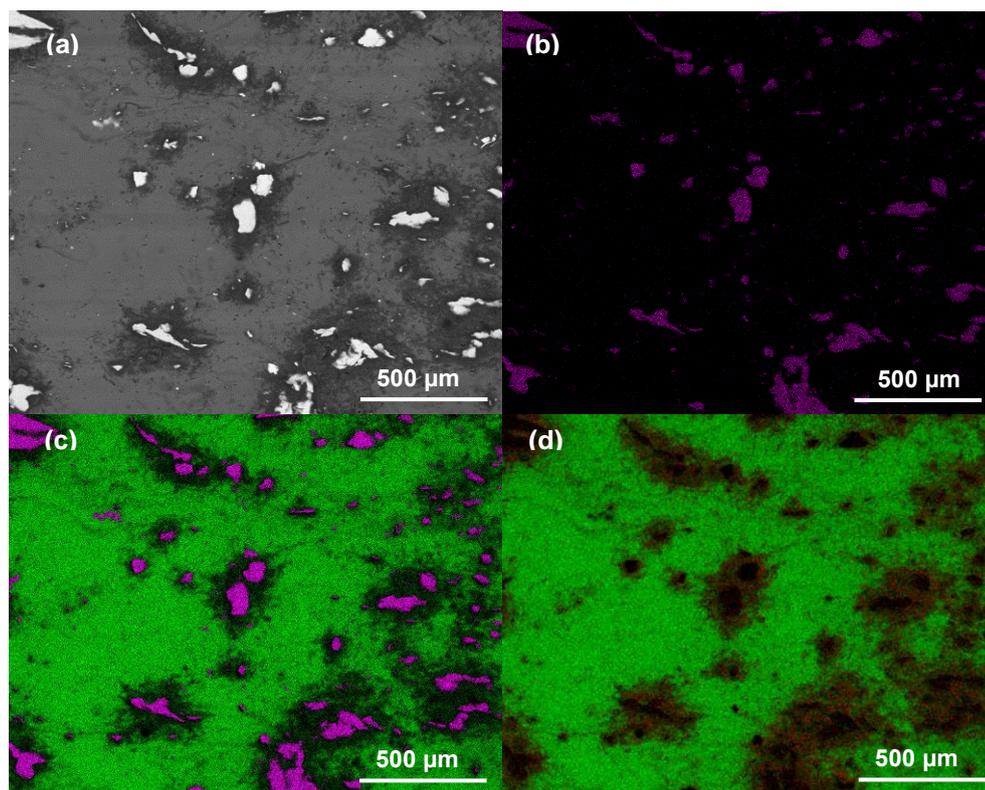


Figura 4.17. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos em destaque ao redor das partículas de Fe.

#### 4.8.3 Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR+ARB

A figura 4.18 mostra as micrografias obtidas por MEV do mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR+ARB. Na sequência notam-se: (a) imagem utilizada para identificação dos elementos por EDS; (b) imagem das partículas de Fe; (c) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg; (d) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg e circundadas por óxidos/hidróxidos. Nota-se que também nesta amostra, a concentração de óxidos/hidróxidos se dá de forma mais intensa sobre as partículas de Fe.

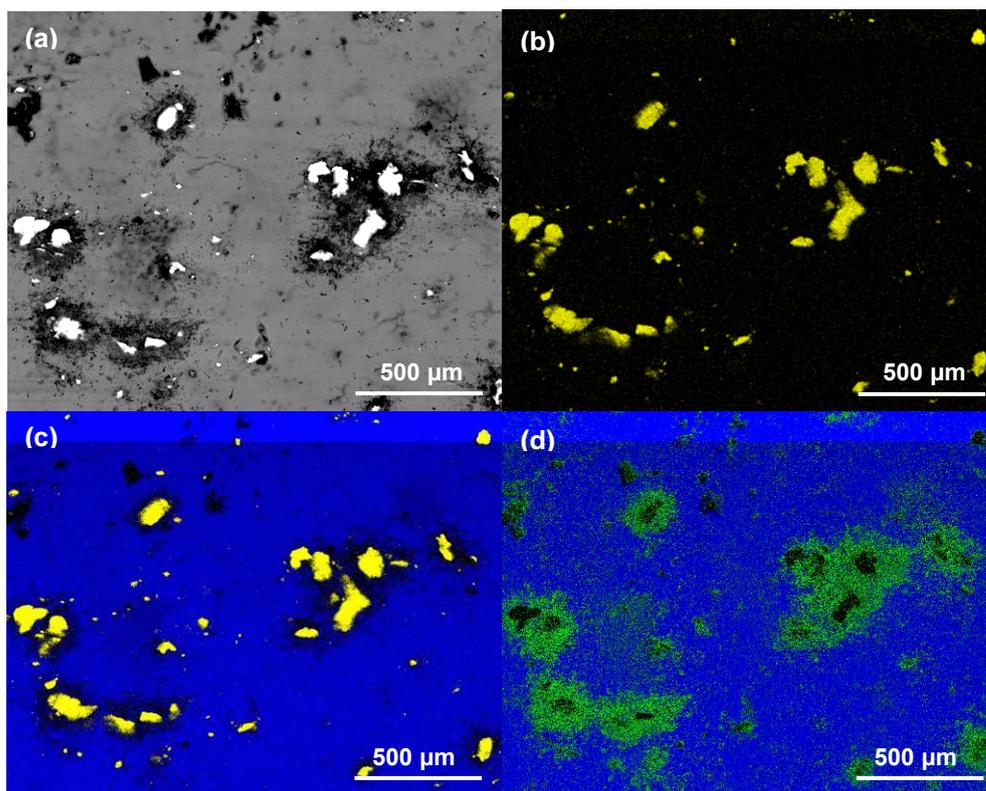


Figura 4.18. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (LFRG) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos em destaque ao redor das partículas de Fe.

#### 4.8.4 Mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR+ARB

A figura 4.19 mostra as micrografias obtidas por MEV do mapeamento elementar por EDS da amostra de Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR+ARB. Na sequência notam-se: (a) imagem utilizada para identificação dos elementos por EDS; (b) imagem das partículas de Fe; (c) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg; (d) imagem das partículas de Fe sobre a matriz de Mg e óxidos/hidróxidos dispersos por toda a matriz de Mg. Nota-se que nesta amostra, a concentração de óxidos/hidróxidos não se dá preferencialmente sobre as partículas de Fe, ou seja, elas estão dispersas por toda a matriz de Mg.

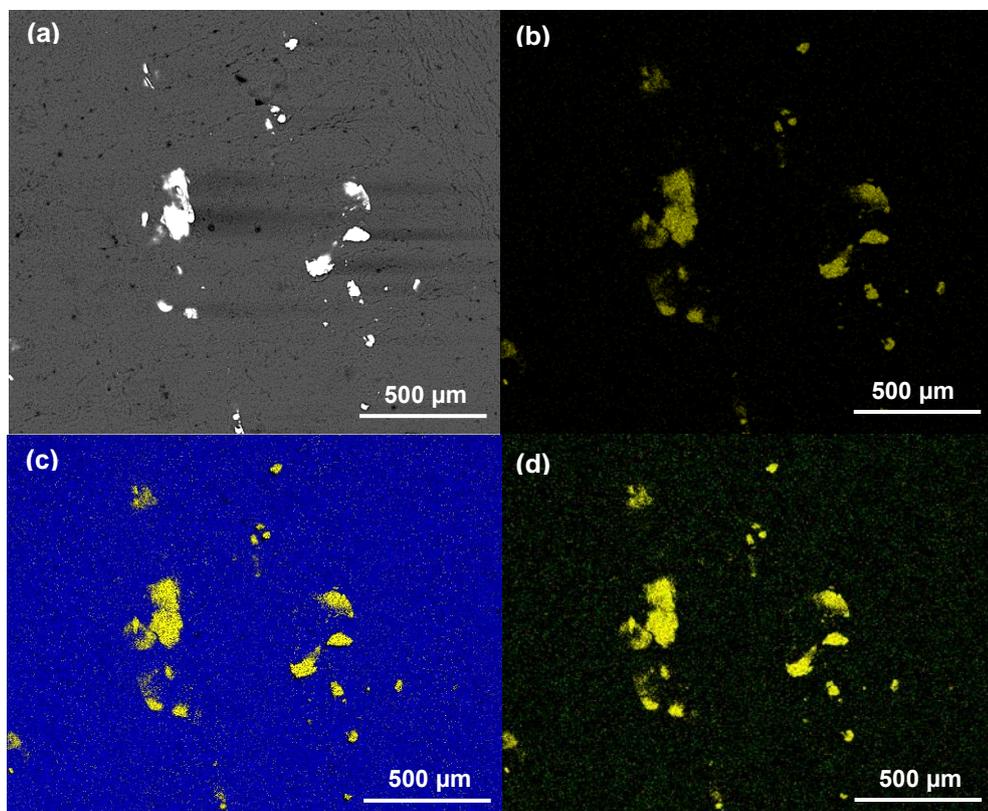


Figura 4.19. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot) do mapeamento por EDS da morfologia da amostra em Mg-8 % mol Fe (Pó) após processamento por ECR+ARB: (a) imagem geral do mapeamento, (b) distribuição do Fe, (c) matriz de Mg (Fundo) com partículas Fe, (d) matriz de Mg (Fundo) com óxidos/hidróxidos e partículas de Fe.

#### 4.8.5 MEV de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção de $H_2$

A figura 4.20 mostra as micrografias obtidas por MEV da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e após 3<sup>o</sup> ciclo de absorção de  $H_2$ . Na sequência (a,b) notam-se áreas escuras próximas a trincas e interfaces expostas na superfície, as quais supomos serem de  $MgH_2$  sobre a matriz de Mg (áreas claras), conforme [68]. A intensidade destas áreas escuras não é grande no Mg, o que corrobora com os dados obtidos nos ensaios de cinética

de absorção, os quais indicam somente 3 %p H absorvido, restando ainda Mg sem reagir. A superfície rugosa (e) de uma camada que estava interna à amostra processada por ARB não mostra grande facilidade na distinção quanto ao  $MgH_2$ . Por outro lado, na área próxima a trinca superficial (f) pode-se verificar detalhes de partículas alongadas aparentando estarem se destacando da matriz e camadas de laminação da amostra sobrepostas durante o processamento por ECR+ARB. Nesta região em especial pode-se supor uma fragilização pela presença de  $H_2$  em vários ciclos.

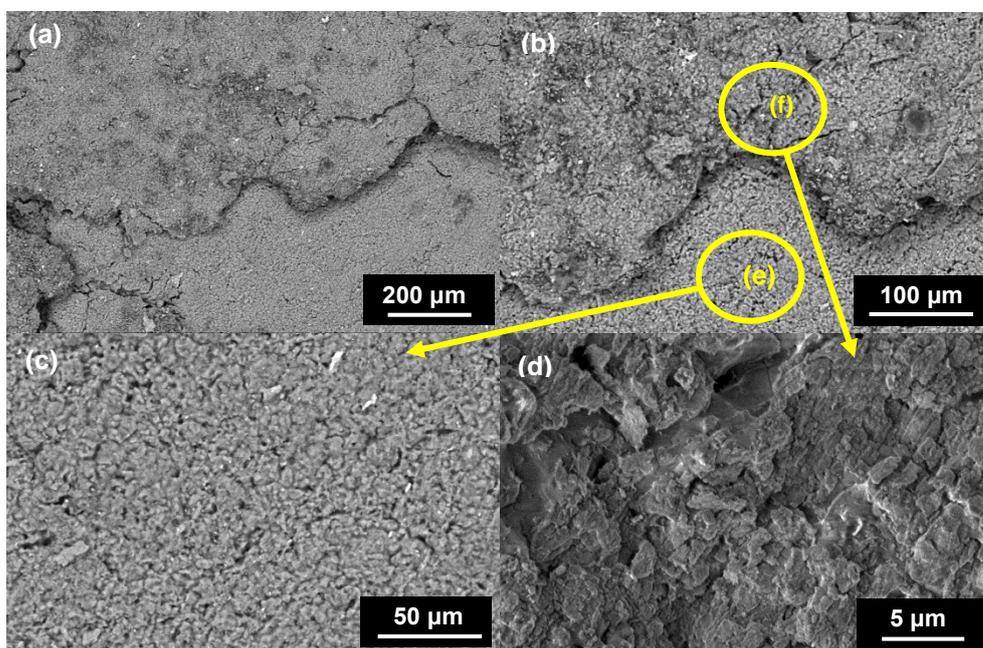


Figura 4.20. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/10.1 mm – WD/3.0 – spot) da morfologia da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB, seguida de cinética de absorção de  $H_2$  até o 3º ciclo: (a, b) áreas mais escuras representando o  $MgH_2$  em matriz mais clara de Mg; (c) superfície de camada interna de laminação com aparência rugosa (localização em 4.20.b); (d) partículas alongadas e camadas de laminação próximas à trinca superficial (localização em 4.20.b).

#### 4.8.6 MEV de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>

A figura 4.21 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e medidas de cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>.

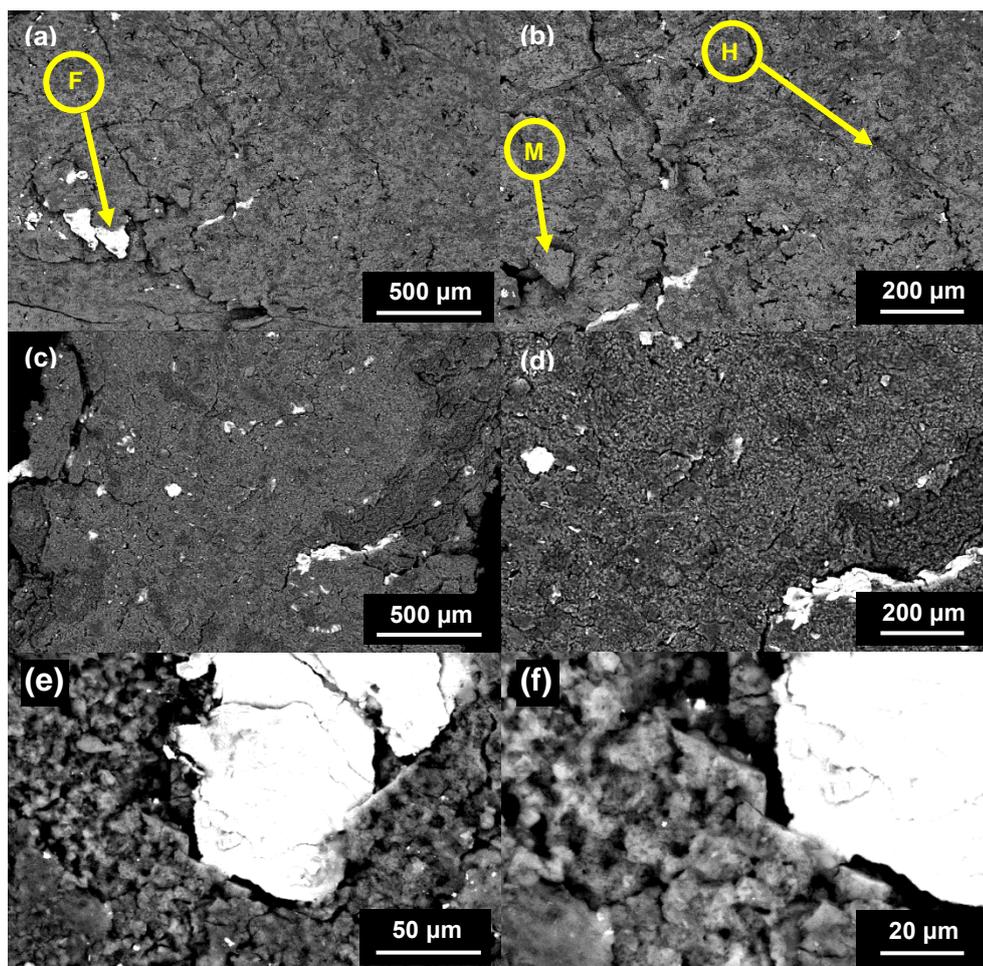


Figura 4.21. Micrografias por MEV (BSE/25 kV/9.8 mm – WD/5.0 - spot ) da morfologia das amostras em Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>: (a, b) após absorção; (c,d,e,f) após dessorção.

Na sequência de imagens referentes à amostra absorvida de H<sub>2</sub> (Fig.4.21.a,b), pode-se notar a presença de partículas fragmentadas de Fe (cor branca - F), a matriz de Mg com tom intermediário (cinza claro - M) e a

presença do  $MgH_2$  com tom mais escuro (cinza escuro - H) concentrando-se nas regiões de interfaces de processamento e trincas expostas na superfície. Em (c,d), (Fig.4.21) da amostra dessorvida, pode-se notar ainda a presença das mesmas áreas citadas em (a,b) (Fig.4.21), porém as áreas mais escuras pertencentes ao  $MgH_2$  estão mais reduzidas e concentram-se mais próximas às grandes trincas superficiais e ao redor de partículas mais grosseiras de Fe. Nas imagens (e,f) (Fig.4.21), pode-se notar detalhe de partícula de Fe rodeada por uma matriz mais rugosa com partículas aparentando muitos espaços entre si, supostamente partículas de  $MgH_2$  e Mg e trincas entre si e a partícula de Fe.

Nas imagens por MEV das amostras em Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG) após processamento por ECR+ARB (Fig.4.16), nota-se boa quantidade de interfaces de processo e trincas emanando na superfície da matriz de Mg. Há também partículas de Fe grosseiras e fragmentadas, porém dispersas pela matriz de Mg com heterogeneidade. Das partículas de Fe também irradiam trincas para a matriz de Mg. Comparando-se com a amostra de Mg-8 % mol Fe (Pó), há menor quantidade de interfaces de processo e quase não se identificam trincas na superfície da matriz de Mg. As partículas de Fe são menos grosseiras e menos fragmentadas. Estas estão dispersas também com heterogeneidade pela matriz de Mg, porém mais concentradas. Neste caso, não se consegue distinguir o campo mais escuro circundando as partículas de Fe e avançando pela matriz de Mg. Assim, pode-se distinguir uma participação sinérgica do processamento adicional por ARB e também da presença de partículas de Fe como uma fase dura na matriz de Mg, a qual durante o processamento sofre fragmentação e ambos, pela quantidade de defeitos produzidos, podem auxiliar na ativação e na cinética de absorção/dessorção de  $H_2$  pelo material [68].

Com relação ao campo mais escuro circundando as partículas de Fe, nota-se pelas imagens por MEV (Fig.4.16) e também pelo mapeamento elementar por EDS (Figs.4.17, 4.18 e 4.19), que estes estão presentes mais intensamente nas amostras de Mg com 8% Fe (LCNT) e (LFRG), o que não ocorre com a amostra de Mg com 8% Fe (Pó). Pode-se verificar que as partículas de Fe estão circundadas por óxidos/hidróxidos, principalmente no

caso do Mg com 8% Fe (LCNT) e (LFRG). Nota-se que a concentração de óxidos/hidróxidos se dá de forma mais intensa sobre as partículas de Fe. Destacam-se que as amostras que foram objeto do presente estudo permaneceram expostas ao ar por 30 dias, no ambiente de laboratório e sem controles específicos. Somente na preparação para aquisição de imagens em geral, as amostras foram polidas mecanicamente, porém ainda permaneceram em dessecador por alguns dias até serem coletadas as imagens. Deste modo, uma possível explicação para este campo escuro pode se dar pela ação de corrosão localizada ao redor das partículas de Fe avançando pela matriz de Mg.

Hanawalt e colaboradores [69] elucidaram os efeitos de diferentes impurezas no Mg, tais como o Fe, Cu e Ni, sobre a corrosão resultante. Eles definiram limites de tolerância, que são concentrações de impurezas acima das quais a taxa de corrosão de Mg aumenta drasticamente. Os valores encontrados foram de 170 ppm para o Fe, 1000 ppm para o Cu e 5 ppm para o Ni [69].

McIntyre e coautores [70] estudaram sobre as impurezas na superfície do Mg quando exposto às condições de ambiente normais. Uma superfície limpa e desprotegida de Mg exposta a ambientes internos ou externos, desenvolverá, eventualmente, uma película detectável a olho nu a qual não protege completamente o metal de mais ataques. Se o filme é denso e aderente, ele diminui a taxa de um ataque adicional. A corrosão do Mg aumenta com a umidade relativa. A 10% de umidade, nem o Mg, nem muitas das suas formas de pureza mais baixas revelam sinais de corrosão superficial após 18 meses [70]. No entanto, a 30% de umidade, é evidente uma pequena quantidade de óxido visível na superfície e uma ligeira corrosão, enquanto que a 80% de umidade, uma fase amorfa está presente em cerca de 30% da superfície, o que apresenta uma corrosão considerável [70]. O  $Mg(OH)_2$  cristalino pode se formar apenas quando a umidade relativa é igual ou superior a 93%.

No entanto, acredita-se que a oxidação superficial do Mg em atmosfera ambiente envolvam o hidróxido ou hidrato fortemente ligados [70]. A evidência da oxidação localizada ocorrendo em torno das inclusões de Fe foi mostrada

através de imagem de SIMS por no estudo de McIntyre e coautores [70]. Esta reatividade local, intensificada na vizinhança das inclusões é atribuída ao acoplamento galvânico na presença de água adsorvida.

Hoche e coautores [64] estudaram o efeito da re-deposição de Fe na corrosão de Mg contendo impurezas. Pela primeira vez, a evolução do hidrogênio foi correlacionada com a possível re-deposição eletroquímica de uma película de Fe fino (adesivo) na superfície do Mg. A re-deposição acelera a reação de evolução de hidrogênio (HER) em condições adequadas e se torna o processo determinante após um período inicial.

A formação de Fe re-depositado foi confirmada por resultados de GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) in situ e também pela aplicação de ferrofluidos de acordo com o método de decoração de Bitter [71]. Especificamente no estudo dos padrões de difração GIXRD medidos durante o crescimento das áreas escuras, Hoche e coautores [71] verificaram um sinal forte de  $Mg(OH)_2$  como esperado. A forma dos picos de hidróxido foi alargada devido aos efeitos do tamanho do cristal (nanocristalinidade). Porém, além da esperada fase  $\alpha$ -Mg e o padrão do hidróxido, ocorreram sinais de fundo fracos, que podem estar relacionados com fases ricas em Fe. Devido às condições de formação de fases que conduzem a uma película muito fina (nanocristalina) e pela baixa concentração de Fe, apenas os sinais fracos e alargados ocorrem. Existem indicações da formação de lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), a hematita ( $Fe_2O_3$ ), ou a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), as quais não podem ser confirmadas de forma indubitável, devido à sobreposição de picos e ao limite de detecção. A observação de que o sinal mais forte relacionado ao Fe ocorre a um ângulo de  $0,91^\circ$  do feixe incidente indica que as fases ricas em Fe estão localizadas abaixo do hidróxido de Mg, o que se encaixa muito bem não apenas pelos resultados das pesquisas recentes de Hoche [71], mas também aos estudos de Curioni [71] e Yang [71].

As micrografias obtidas por MEV da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e após 3º ciclo de absorção de  $H_2$  (Fig.4.21.a,b) mostram áreas escuras próximas a trincas e interfaces expostas na superfície, as quais se supõe serem de  $MgH_2$  sobre a matriz de Mg (áreas claras). Estes locais de

trincas e interfaces de processamento aparentam serem locais preferenciais para a nucleação e crescimento do  $MgH_2$  [68]. No Mg com 8% Fe (LCNT), no estado de amostra com  $H_2$  absorvido (Fig.4.21.a,b), nota-se que a presença do  $MgH_2$  (cinza escuro) também concentra-se nestas regiões. Em amostra dessorvida (Fig.4.21.c,d,e,f), nota-se ainda a presença do  $MgH_2$  residual, o qual está aparentemente reduzido e concentrando-se próximo a grandes trincas superficiais e ao redor de partículas mais grosseiras de Fe.

Conforme Danaie e coautores [68], há adicionalmente, outros locais preferenciais para a nucleação do  $MgH_2$ , ou seja, na vizinhança das partículas incorporadas como aditivos, próximos a fissuras, no contato de interfaces e outros locais de defeitos no interior da matriz de Mg, e também na superfície externa livre do composto. Ainda conforme esta referência [68], em amostras com maior teor de aditivo, parece haver maior concentração de grãos do hidreto na vizinhança desta segunda fase dura, enquanto que para cargas inferiores de aditivo as contribuições dos vários locais de nucleação tendem a serem mais bem distribuídas.

Assim, no presente trabalho podemos observar uma maior incidência do  $MgH_2$  nestes locais preferenciais citados anteriormente, mostrando o efeito benéfico do processamento por ARB adicionalmente ao ECR, e também pela presença sinérgica do Fe em morfologia adequada à formação de locais com estado de tensão elevado e defeitos em geral.

#### **4.9 Caracterização morfológica por MET das amostras processadas por ECR+ARB**

Nesta seção, para fins comparativos buscou-se analisar mais profundamente as características morfológicas das amostras de Mg e de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB.

Como referência, o tamanho médio de grão, medido em amostra da lâmina de Mg (não apresentado aqui), antes do processamento por ECR ou ECR+ARB é de cerca de 960  $\mu m$ .

#### 4.9.1 MET de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB

A figura 4.22 apresenta uma imagem virtual obtida por MET usando o sistema NanoMEGAS ASTAR) da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB. Pode-se notar que o tamanho de grão médio calculado pelo software da EDAX, “Orientation Imaging Microscopy” (OIM™) Data Analysis está em cerca de 2,5  $\mu\text{m}$ , o que mostra um refino de grão da ordem de 380 vezes em relação ao tamanho médio antes do processamento.

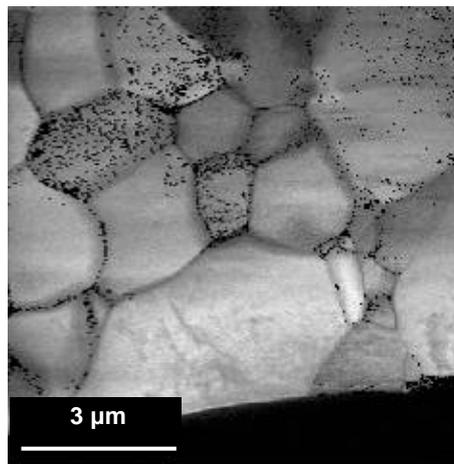


Figura 4.22. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg, após processamento por ECR+ARB. Nota-se a imagem referente a campo escuro (DF).

A figura 4.23 mostra a imagem obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg após processamento por ECR+ARB.

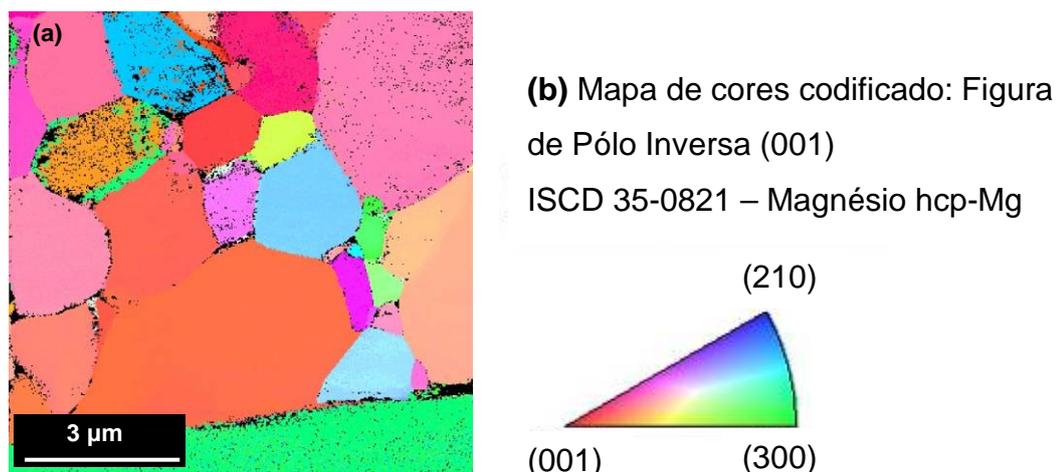


Figura 4.23. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg, após processamento por ECR+ARB. A figura mostra o mapa de cores da orientação preferencial dos grãos de Mg (a), e mapa de cores codificado e figura de pólo inversa (b).

Conforme a Fig.4.23 pode-se notar pelo mapa de orientação dos grãos (a), mapa de cores codificado e figura de pólo inversa (b), calculado pelo software da EDAX (OIM™), que há uma distribuição da orientação dos grãos de Mg mais concentrada na região de próximo da cor vermelho/laranja, conforme a textura do plano (001).

A figura 4.24 mostra um gráfico com a distribuição dos contornos de grãos em relação à sua orientação para a amostra de Mg após processamento por ECR+ARB, a partir da imagem da Fig.4.23, obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR).

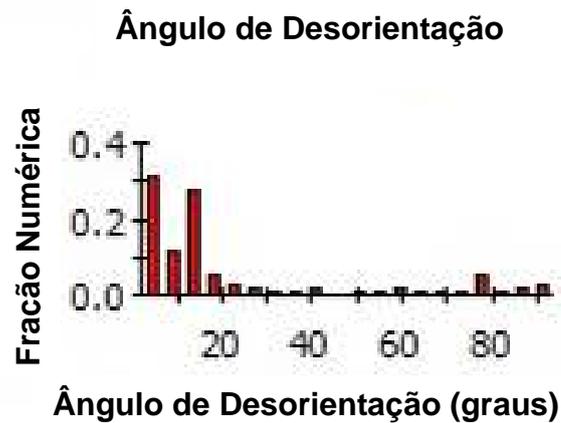


Figura 4.24. Gráfico com a distribuição dos contornos de grãos em relação à sua orientação, calculado para a amostra de Mg após processamento por ECR+ARB, a partir da imagem da Fig.4.23, obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR).

Os valores da Fig.4.24 foram calculados pelo software da EDAX, OIM™, no qual nota-se uma fração de ~ 0,7 para orientação dos contornos de grãos de baixo ângulo ( $2^{\circ}$  -  $15^{\circ}$ ) e ~ 0,3 para orientação dos contornos de grãos de alto ângulo (acima de  $15^{\circ}$ ).

#### 4.9.2 MET de amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>

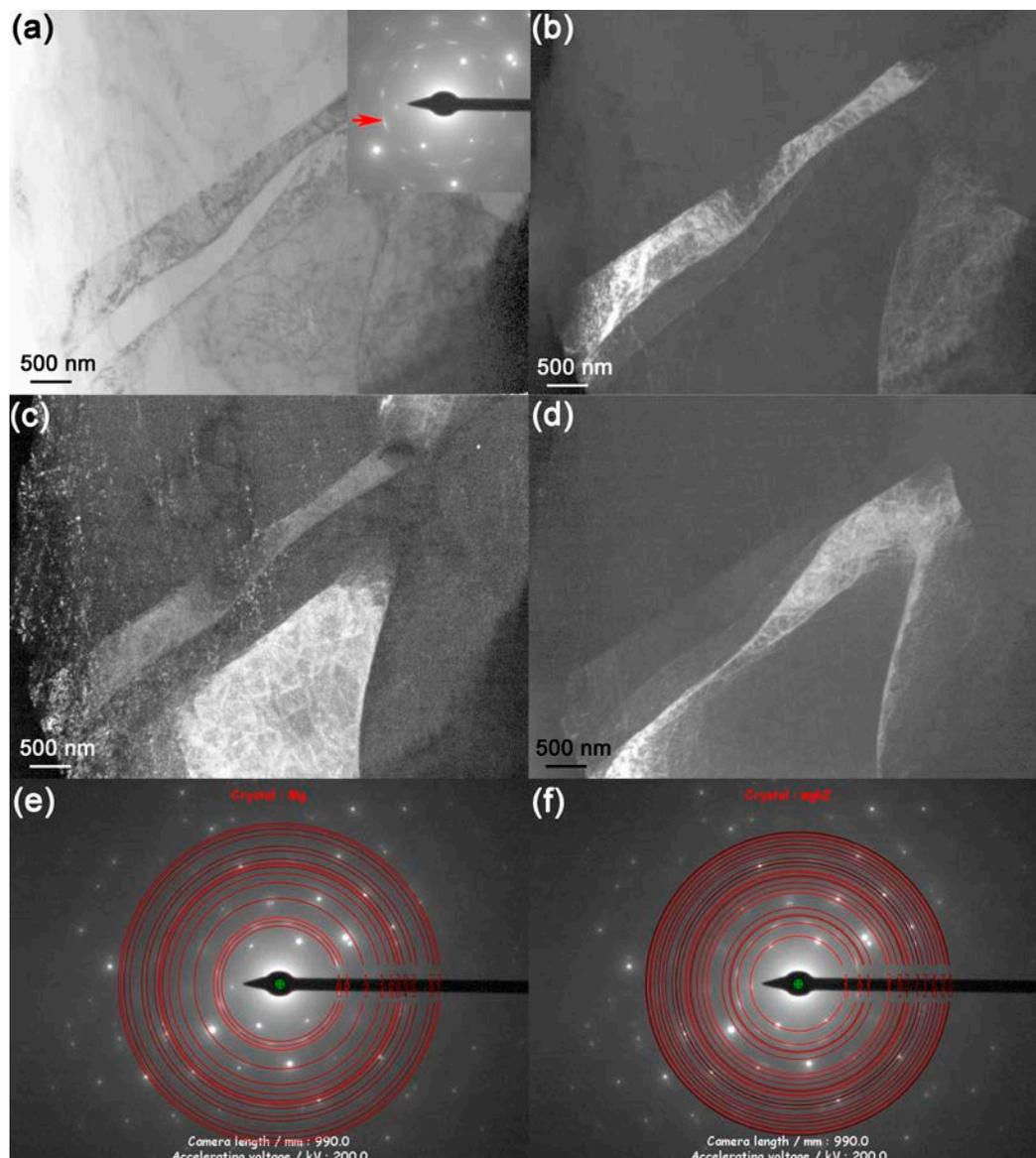


Figura 4.25. Micrografias obtidas por MET (200 kV) para o Mg processado por ECR+ARB, após absorção de H<sub>2</sub> a 350 °C e 20 bar (3º ciclo) e dessorção parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h. Imagem (a) em campo claro (BF) de região representativa da amostra e respectivo padrão de SAED. Imagens (b,c,d) em campo escuro (DF) da mesma região mostrada em (a). Imagens (e, f) dos padrões de difração de elétrons para o Mg e MgH<sub>2</sub>, respectivamente. Destaque para a microestrutura com grãos de Mg e MgH<sub>2</sub> submicrométricos com alta deformação e textura preferencial em ambos.

A figura 4.25 apresenta micrografias obtidas por MET em campo claro (BF) e escuro (DF) da amostra de Mg após processamento por ECR+ARB e após cinética de absorção a 350 °C e 20 bar (3º ciclo) e subsequente dessorção parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h.

Na imagem em BF da Fig.4.25 (a) apresenta-se uma região representativa da amostra de Mg. Na mesma figura observa-se também no canto superior direito um padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) para a mesma área. As figuras 4.25.(b,c,d) referem-se a imagens em campo escuro (DF) da mesma região da figura 4.25.(a), que foram obtidas a partir de vários spots do padrão de difração inserido na figura 4.25 (a). Estas imagens em DF revelam que a amostra continua deformada mesmo após dessorção parcial de H<sub>2</sub> em seu 3º ciclo. Esta deformação pode ser confirmada pela presença de um anel de difração em forma de faixa descontínua (inglês “*streaking*”) [75], como indica a seta vermelha no SAEDP inserido na figura 4.25 (a). Este tipo de informação confirma que o Mg continua com deformação acumulada mesmo após a dessorção. A indexação do padrão de difração da figura 4.25 (a), apresentada nas figuras 4.25 (e) e (f), indica a presença de Mg e MgH<sub>2</sub>, respectivamente. A figura 4.25 (e) pode-se observar que o Mg apresenta uma forte textura na direção do plano (002) (2º anel do centro para a borda), indicado pela seta na figura 4.25 (a), pois os anéis referentes aos planos (100) e (101) não estão presentes.

Na figura 4.25 (f) referente ao SAEDP do MgH<sub>2</sub>, pode-se observar que existe uma textura referente ao plano (110) (1º anel do centro para a borda). Este anel apresenta spots de difração de alta intensidade, e ainda, o 2º anel referente ao plano (101) se apresenta na forma de faixa descontínua, revelando que o MgH<sub>2</sub> não dessorvido está também fortemente deformado. É possível distinguir ainda nas figuras 4.25.(a,b,c,d) que há alguns contornos de grãos sugerindo tamanhos micrométricos. Porém, também é possível visualizar subgrãos no interior daqueles grãos, mostrando assim que a microestrutura, mesmo após dessorção parcial, continua altamente deformada.

As considerações em relação à figura 4.25 se assemelham com a análise realizada por DRX da mesma amostra (fig.4.13), na qual após a

dessorção parcial de  $H_2$ , ainda há picos do hidreto  $\beta\text{-MgH}_2$  mostrando uma textura no plano (110) e também no plano (002) do  $\alpha\text{-Mg}$ , mostrando uma íntima relação de orientação preferencial entre estes planos durante as reações de absorção/dessorção de  $H_2$  [3]. Após a dessorção, pode haver diferentes tipos de tensões internas e falhas planares acumuladas [67], provavelmente introduzidos pela transformação do  $\beta\text{-MgH}_2$  e pelo processamento adicional por ARB ao ECR, já que o mesmo não ocorre com o Mg processado apenas por ECR.

#### 4.9.3 MET de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB

A figura 4.26 mostra as imagens virtuais obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB.

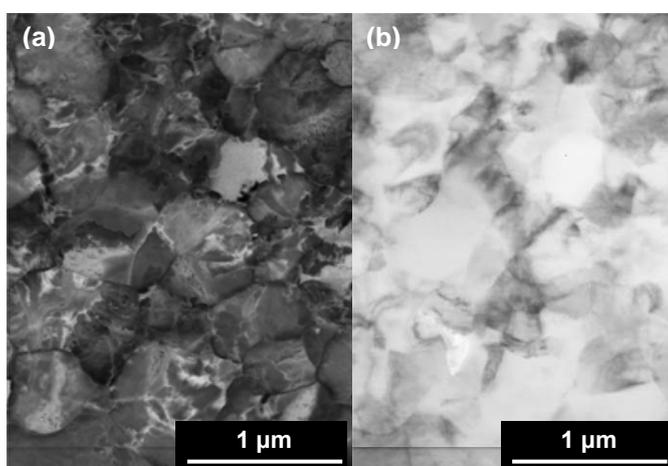


Figura 4.26. Imagens virtuais obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) em seção longitudinal para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Notam-se as imagens referentes a: (a) campo escuro (DF) e (b) campo claro (BF).

Pode-se notar que o tamanho de grão médio calculado pelo software da EDAX, OIM™ está em cerca de  $1\mu\text{m}$ , o que mostra um refino de grão da ordem de 960 vezes em relação ao tamanho médio antes do processamento.

A figura 4.27 mostra a imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB. Pode-se notar no mapa de orientação preferencial de grãos por cores (Fig.4.27.a), calculado pelo software da EDAX, OIM™, que há uma predominância da orientação dos grãos de Mg próximos da cor vermelho/laranja, conforme a textura do plano (001).

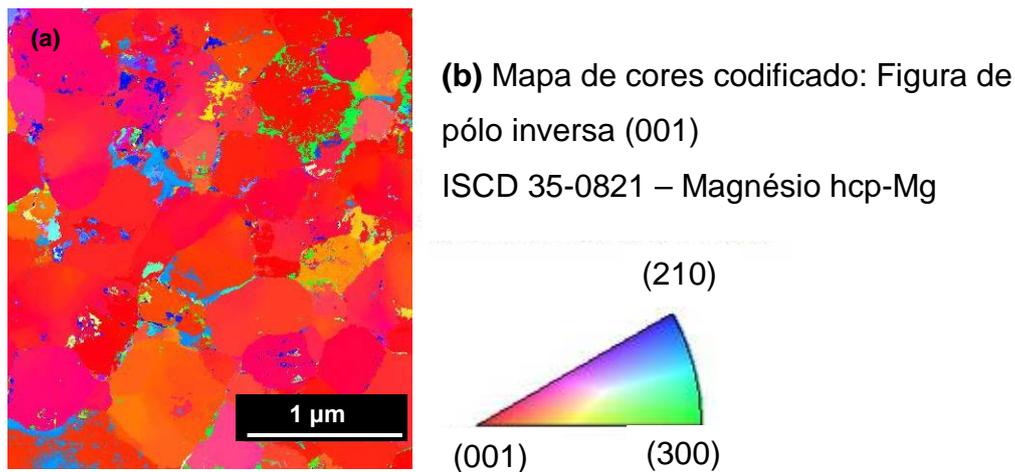
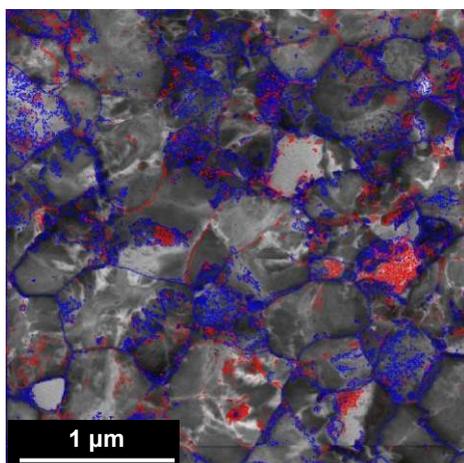


Figura 4.27. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB vista por ND. A figura mostra um mapa da orientação preferencial dos grãos de Mg por cores (a), e mapa de cores codificado e figura de pólo inversa (b).

A figura 4.28 mostra a micrografia obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB. Esta mostra uma estatística dos contornos de grãos em relação à sua orientação. Os valores foram calculados pelo software da EDAX, OIM™, no qual nota-se principalmente a predominância da orientação dos contornos de grãos de alto ângulo representando uma fração de ~ 0,7.



Contornos de Grãos: Ângulo de Rotação			
	Min.	Máx.	Fração
	2°	15°	0,309
	15°	180°	0,691

Figura 4.28. Imagem virtual obtida por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Imagem em campo escuro (DF). Os contornos de grãos de alto ângulo são representados por linhas azuis (ângulos de desorientação de 15° a 180°) e os contornos de grãos de baixo ângulo, representados por linhas vermelhas (ângulos de desorientação de 2° a 15°).

A figura 4.29 mostra as figuras de pólo obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB. Nas figuras de pólo calculadas pelo software da EDAX, OIM™, nota-se uma tendência para uma forte textura (~16 vezes o valor aleatório) no plano preferencial (001), favorável a absorção/dessorção de H<sub>2</sub>. Esta é uma tendência também observada no padrão de DRX nas Fig. 4.8 e 4.11 (d).

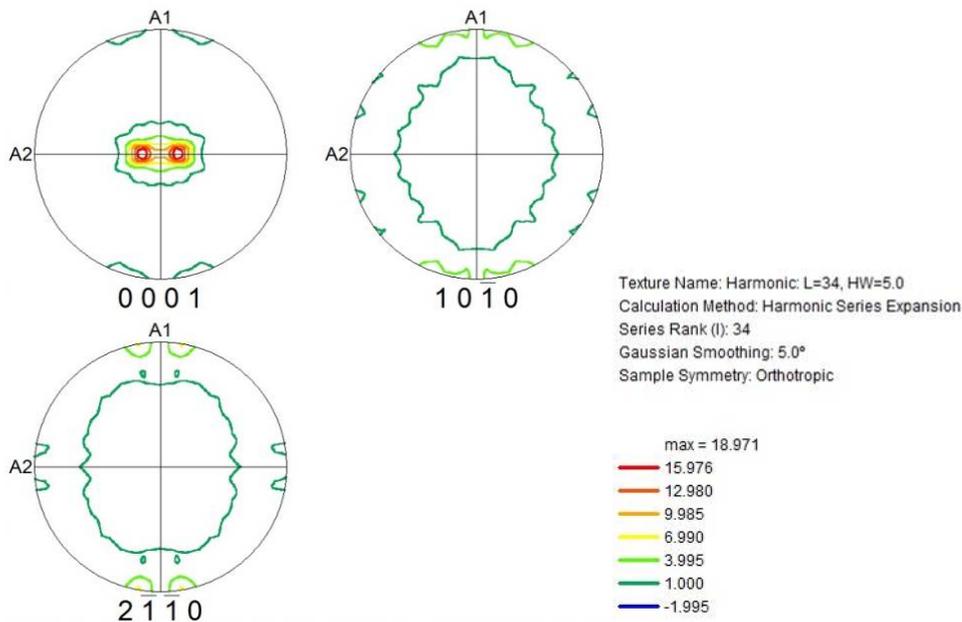


Figura 4.29. Figuras de pólo obtidas por MET (sistema NanoMEGAS-ASTAR) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB.

A figura 4.30 mostra as micrografias obtidas por MET da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB. Nota-se que há uma distribuição não homogênea de grãos de Mg, coexistindo grãos grandes,  $> 1 \mu\text{m}$ , e também quantidade razoável de grãos menores,  $< 1 \mu\text{m}$ . Além disso, pode-se identificar na fig.4.30.b, uma grande concentração de discordâncias ao redor da partícula de Fe. Este fato corrobora com a provável participação sinérgica do processamento adicional por ARB e também da presença de partículas de Fe como uma fase dura na matriz de Mg, a qual durante o processamento sofre fragmentação e ambos podem auxiliar na ativação e melhoria da cinética de absorção/dessorção de  $\text{H}_2$  do material [68].

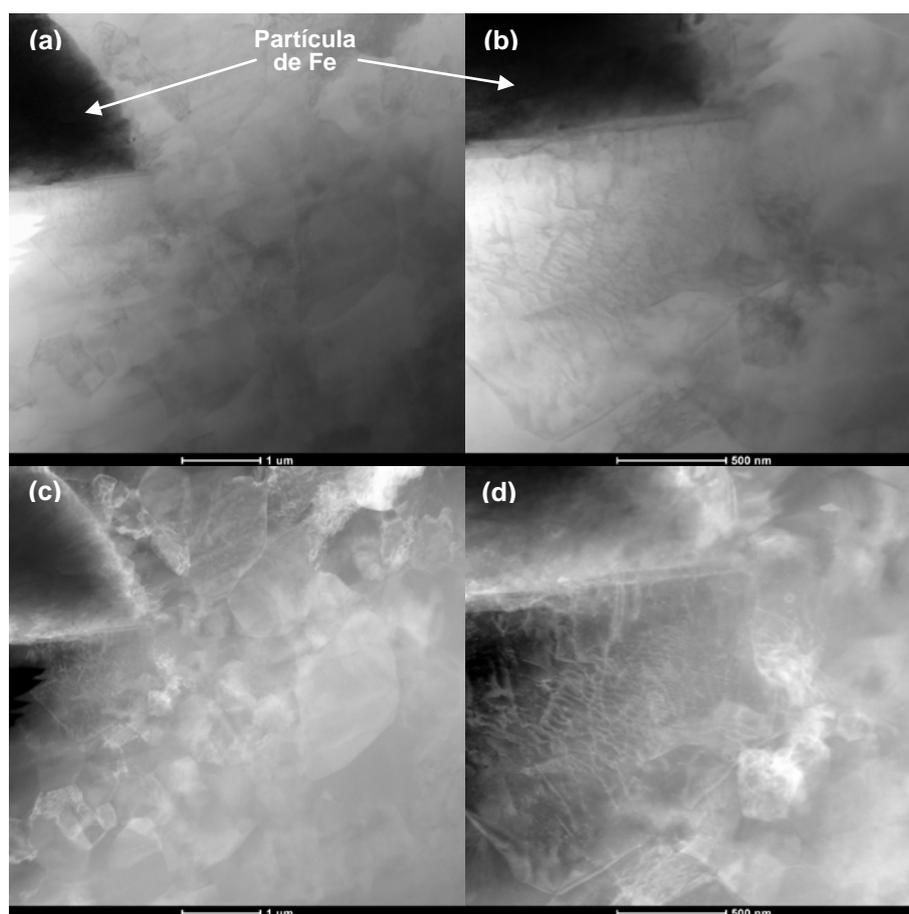


Figura 4.30. Micrografias obtidas por MET (200 kV) em seção longitudinal para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), após processamento por ECR+ARB. Imagens (a,b) campo claro (BF) e (c,d) campo escuro (DF). Em (a,b) partícula de Fe (escura) na matriz de Mg (clara); (b) Fe rodeado por grãos de Mg com alta concentração de discordâncias.

#### 4.9.4 MET de amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>

A figura 4.31 mostra micrografias obtidas por MET da amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) após processamento por ECR+ARB e após cinética de absorção a 350 °C e 20 bar (3º ciclo), e subsequente dessorção parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h.

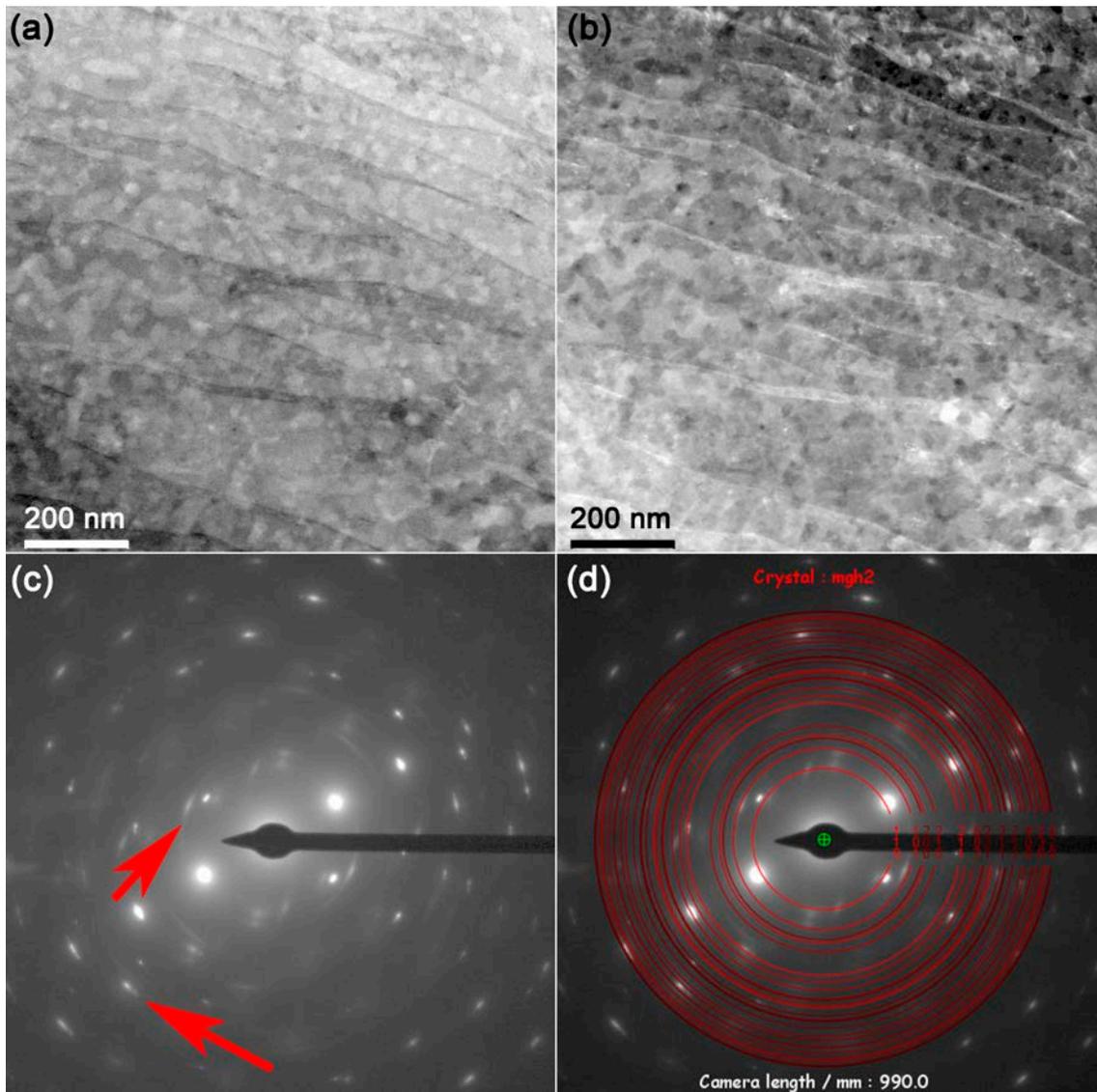


Figura 4.31. Micrografias obtidas por MET (200kV) para a amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT), processada por ECR+ARB, após cinética de absorção a 350 °C e 20 bar (3º ciclo), e dessorção subsequente parcial a vácuo, a 350 °C por 3 h. Imagem (a) em campo claro (BF), (b) em campo escuro (DF), (c) SAD das imagens (a,b), (d) indexação da difração da imagem (c). Destaque para microestrutura fortemente deformada constituída tipicamente por grãos/subgrãos submicrométricos separados por paredes densas de discordâncias (DDW).

Pode-se observar pelas imagens da fig.4.31.(a) campo claro (BF) e fig.4.31.(b) campo escuro (DF), que há uma microestrutura formada

tipicamente por grãos/subgrãos submicrométricos separados por paredes densas de discordâncias (DDW) [72,73]. Estas DDWs não são totalmente paralelas e mostram uma forma ligeiramente curvilínea, o indicando que a observação da amostra não foi exatamente paralela ao plano basal [74]. O tamanho de grão/subgrão estimado pelas imagens da fig.4.31.a e b está na ordem de 30-70 nm. Observa-se ainda através dos SAEDPs (fig.4.31.c e d) que a microestrutura, mesmo em estado de dessorção parcial de  $H_2$ , continua altamente deformada. Esta característica é expressa pelos sinais de difração de elétrons em forma de faixas descontínuas ou “*streakings*” (vide setas indicativas) [75], e identificadas apenas para o  $MgH_2$  na indexação da imagem por SAEDP da figura 4.31.d. Nesta imagem, também é possível identificar uma forte textura no plano (110) para o  $MgH_2$ , corroborando com o resultados encontrados por DRX, conforme a figura 4.14, que é caracterizado pelos spots bastante intensos nesta direção.

Como a estrutura mostrada nas imagens da figura 4.31 referem-se ao estado do Mg-8 % mol Fe (LCNT) processado por ECR+ARB e com absorção/dessorção de  $H_2$  em seu 3º ciclo, inferimos que esta estrutura se modificou durante o aquecimento a 350 °C e posteriores ciclos de absorção e dessorção de  $H_2$  em relação à estrutura inicial com grãos de tamanho médio em torno de 1  $\mu m$ , conforme figura 4.26 (a,b). Ainda, conforme a figura 4.28, podemos afirmar que há uma grande concentração de grãos de alto ângulo (~70 %) na estrutura inicial e também, na figura 4.30, nota-se alta quantidade de discordâncias nos grãos de Mg próximos às partículas de Fe e em outros grãos mais dispersos. Assim, supomos que as condições de alto teor de deformações acumuladas na estrutura inicial, promovidas pelo processamento por ECR+ARB com a presença do Fe, e também a entrada e saída de  $H_2$  da microestrutura, de alguma maneira influenciaram na mudança ocorrida na microestrutura após os diversos ciclos subseqüentes de absorção e dessorção de  $H_2$ , resultando em Mg e  $MgH_2$  com elevado nível de deformação e textura predominando nos planos (001) e (110), respectivamente.

#### 4.10 Análise por DSC das amostras processadas por ECR e ECR+ARB

##### 4.10.1 DSC de amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe processadas por ECR e ECR+ARB

A figura 4.32 mostra as curvas DSC do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB após 3º ciclo de cinética de absorção.

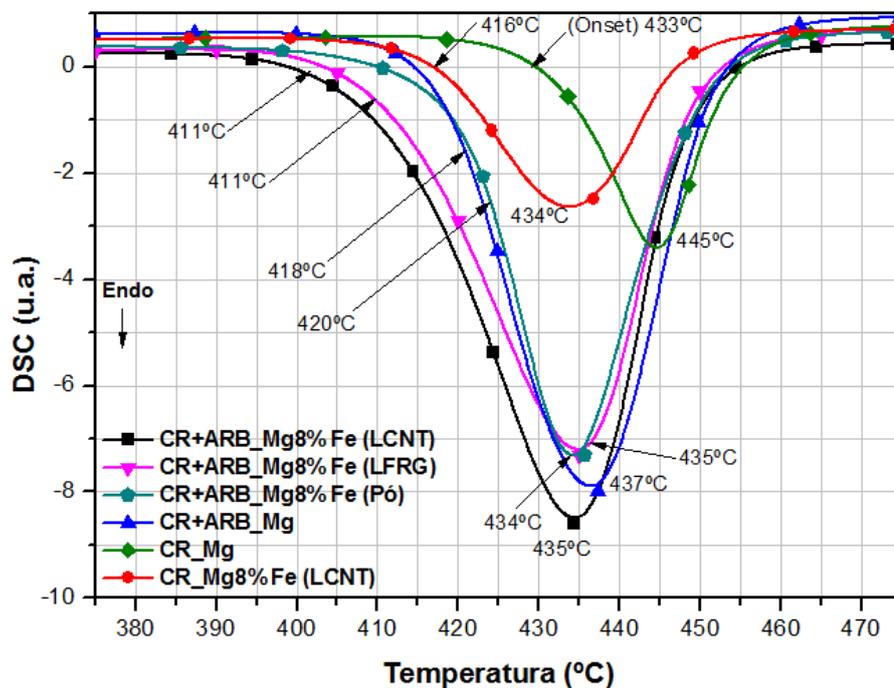


Figura 4.32. Curvas de DSC do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB após 3º ciclo de cinética de absorção.

Na figura 4.32 nota-se que todas as curvas são compostas por picos endotérmicos únicos. Percebem-se perturbações sutis do lado esquerdo, durante o aquecimento do Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG) processado por ECR+ARB.

O Mg processado apenas por ECR (Fig.4.32 / Tabela 4.6) apresenta a maior temperatura de início e de pico de dessorção, sendo estas de 433 °C e 445 °C, respectivamente. Este também apresenta a menor quantidade de H<sub>2</sub> dessorvido (0,95 %p H). Por outro lado, o processamento adicional por ARB

para o Mg fez com que sua curva de DSC tivesse a temperatura de início e de pico de dessorção diminuídas para 418 °C e 437 °C, respectivamente, e aumento na quantidade de H<sub>2</sub> dessorvida para 3,08 %p de H.

Por outro lado, todas as amostras com adição de Fe (Fig.4.32 / Tabela 4.6), sejam processadas por ECR ou ECR+ARB tiveram temperaturas de início e de pico de dessorção de H<sub>2</sub> mais baixas que o Mg processado por ECR ou ECR+ARB, com destaque para o Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG), cujas temperaturas de início e pico foram idênticas e respectivamente de 411 °C e 435 °C, ou seja, menores em 7 °C e 2 °C que o Mg processado por ECR+ARB, mostrando assim um efeito adicional do processamento por ECR+ARB com a presença do Fe nas morfologias LCNT e LFRG. Este efeito também se refletiu na melhor capacidade de dessorção das amostras, ou seja, 4,53 % e 3,70% p H para as amostras com Fe (LCNT) e (LFRG), respectivamente, embora estas capacidades estejam diretamente ligadas ao teor de H<sub>2</sub> absorvido anteriormente por cada amostra em seu 3<sup>o</sup> ciclo.

Tabela 4.6. Detalhes das curvas de DSC do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB após 3<sup>o</sup> ciclo de cinética de absorção.

Amostra	Processo	Onset (°C) (*)	Pico (°C) (*)	End (°C) (*)	Area (J/g) (*)	% H (**)
Mg	ECR	433	445	454	387	0,95
	ECR+ARB	418	437	452	1166	3,08
Mg8%Fe (LCNT)	ECR	416	434	448	420	0,99
	ECR+ARB	411	435	449	1312	4,53
Mg8%Fe (LFRG)	ECR+ARB	411	435	449	1133	3,70
Mg8%Fe (Pó)	ECR+ARB	420	434	450	967	3,07

(\*) Medidas do DSC; (\*\*) medidas de TG.

O Mg processado apenas por ECR apresentou a maior temperatura de início e de pico de dessorção e também a menor quantidade de H<sub>2</sub> dessorvido. No entanto, é provável que o processo adicional por ARB tenha feito com que sua curva de DSC tivesse a temperatura de início e de pico de dessorção

diminuídas, além do aumento na quantidade de  $H_2$  desorvida, mostrando assim a efetividade do ARB na melhora da cinética de desorção do Mg.

Todas as amostras com adição de Fe, processadas por ECR ou ECR+ARB, tiveram temperaturas de início e de pico de desorção de  $H_2$  mais baixas que o Mg processado por ECR ou ECR+ARB, com destaque para o Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG). Este resultado, conforme será mencionado na discussão da cinética de desorção, provavelmente seja devido às deformações, trincas e defeitos diversos resultantes do processamento adicional por ARB e da presença do Fe como uma fase dura na matriz de Mg [62]. No entanto, não ficou evidente o efeito químico do Fe na queda das temperaturas de início e de pico de desorção de  $H_2$ .

#### **4.10.2 DSC de amostras de Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB**

A figura 4.33 mostra as curvas de DSC do Mg processado por HEBM (após moagem em atmosfera de  $H_2$ ), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção). Pode-se notar que para o Mg, a HEBM por 24 h é a rota de processamento do pó que proporciona a menor temperatura de início e pico de desorção de  $H_2$ , seguida da rota ECR+ARB e por fim a rota por ECR do material maciço. Conforme já mencionado, a provável explicação para o melhor resultado do Mg processado por HEBM por 24 h é a formação das fases  $\gamma$  e  $\beta$ - $MgH_2$ , conforme Gennari e coautores [45]. A fase  $\gamma$  é a primeira que se decompõe gerando deformações elásticas na mistura devido ao decréscimo de volume ocasionado pela saída de hidrogênio. Como as fases  $\gamma$  e  $\beta$  estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto  $\beta$ - $MgH_2$  que se encontra em contato com a fase  $\gamma$ , diminuindo assim sua temperatura de desorção. Este fato pode também justificar a posição do Mg processado por ECR+ARB, o qual junto ao ECR possuem pico único e simétrico, indicando que não houve a formação de outra fase que pudesse auxiliar na decomposição, exceto pela quantidade de defeitos e deformação, mostrando assim alguma efetividade do ARB na melhora da cinética de desorção do Mg.

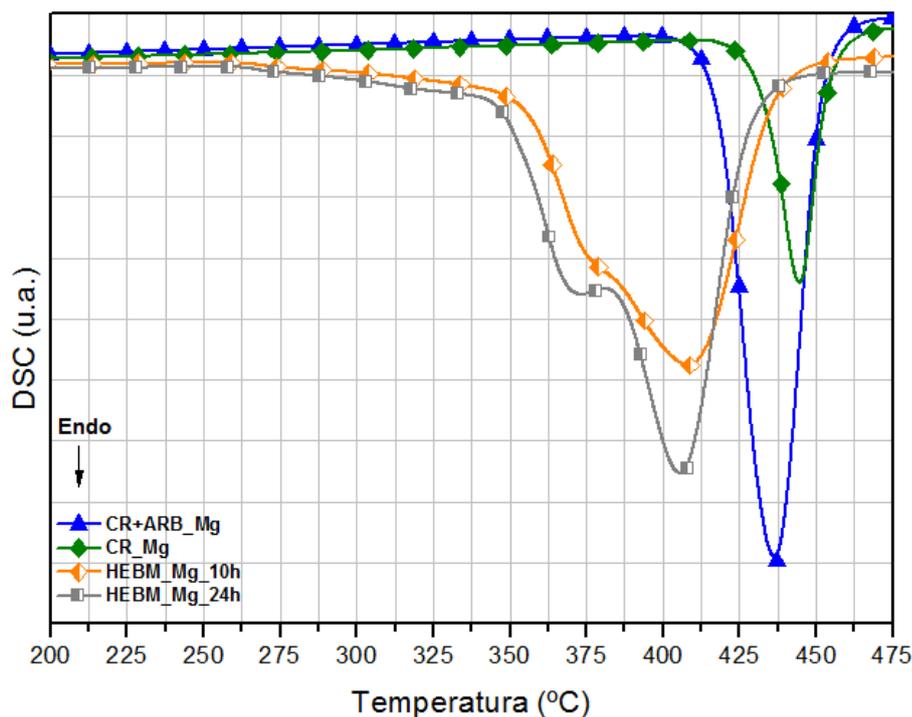


Figura 4.33. Curvas de DSC do Mg processado por HEBM (após moagem em atmosfera de  $H_2$ ), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção).

#### 4.10.3 DSC de amostras de Mg-8 % mol Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB

A figura 4.34. mostra as curvas de DSC do Mg-8 % mol Fe processado por HEBM (após moagem em atmosfera de  $H_2$ ), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção). Pode-se notar que para o Mg com adição de Fe, a HEBM por 10 h é a rota de processamento do pó que proporciona a menor temperatura de início e pico de desorção de  $H_2$ , seguida da rota HEBM por 24 h, ECR+ARB (LCNT), (LFRG), (Pó) e por fim a rota por ECR dos materiais maciços.

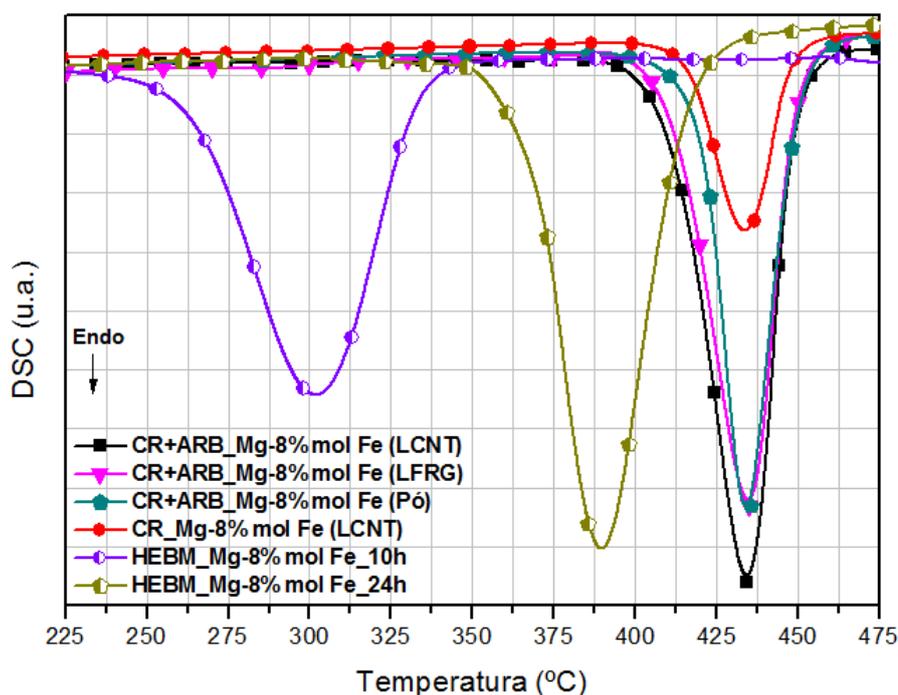


Figura 4.34. Curvas de DSC do Mg-8 % mol Fe processados por HEBM (após moagem em atmosfera de  $H_2$ ), ECR e ECR+ARB (após 3º ciclo de cinética de absorção).

Conforme já mencionado [24], a presença do Fe tem um efeito sobre a estabilidade térmica do  $MgH_2$ , o que para tempos mais curtos de moagem, traz reduções significativas na temperatura de decomposição do  $MgH_2$ , ficando claro o papel do Fe como catalisador na HEBM por 10 h.

No entanto, embora a HEBM por 24 h tenha favorecido a formação dos hidretos  $\beta$ - $MgH_2$  junto ao  $Mg_2FeH_6$ , houve elevação da temperatura de dessorção do  $H_2$ . A presença do Fe no Mg maciço sob as morfologias LCNT, LFRG e Pó traz uma melhoria na cinética, provavelmente devido às deformações, trincas e defeitos diversos resultantes do processamento adicional por ARB e da presença do Fe como uma fase dura na matriz de Mg [68], não ficando evidente o efeito químico do Fe na queda das temperaturas de início e de pico de dessorção de  $H_2$ .

#### 4.11 Medidas de cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> das amostras processadas por ECR e ECR+ARB

##### 4.11.1 Cinética do Mg e Mg-8 % mol Fe processados por ECR e ECR+ARB

As curvas de cinética escolhidas foram as de primeiro ciclo (absorção/dessorção), a 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> na absorção e vácuo na dessorção, conforme mostradas na figura 4.35 para o Mg e Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG e Pó) processadas por ECR e ECR+ARB.

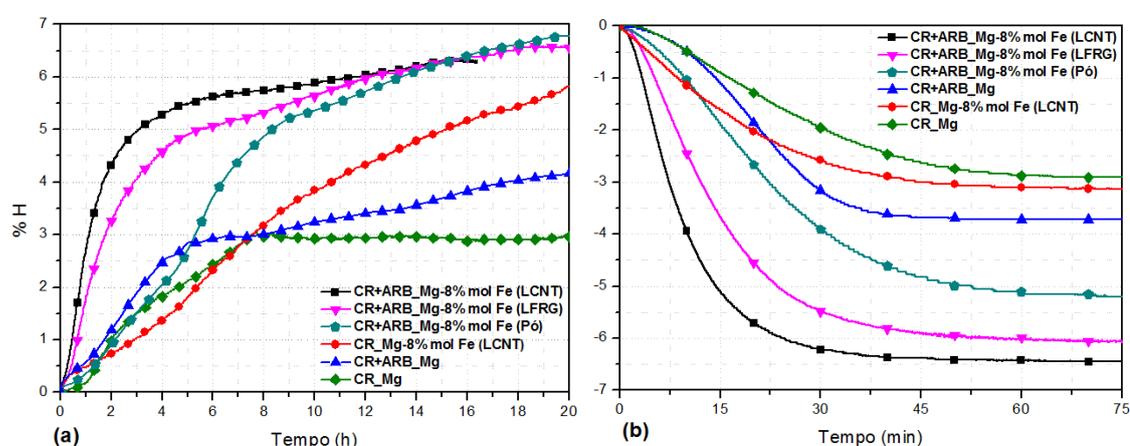


Figura 4.35. Curvas de cinética a 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> na absorção (a) e vácuo na dessorção (b) para amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG e Pó) processadas por ECR e ECR+ARB.

Os resultados das curvas de cinética para o Mg processado por ECR e ECR+ARB, conforme Fig.4.35 e Tabela 4.7, mostram capacidades baixas para absorção no primeiro ciclo (ativação). O melhor resultado é para o Mg processado por ECR+ARB atingindo 4,2 %p H (56% da CMT) em cerca de 20 h, sendo de 7,5 % a porcentagem em massa de H<sub>2</sub> para o Mg. Nota-se que a amostra de Mg processada apenas por ECR inicia sua absorção com um tempo de incubação em torno de 20 min, o que não acontece com o Mg processado por ECR+ARB, o qual reage imediatamente com alta taxa de absorção. Esta taxa cai um pouco até atingir um patamar a 3,0 %p H em 6,5 h aproximadamente, voltando a crescer após 8 h do início da absorção. Assim, aparentemente o Mg processado por ECR+ARB além de eliminar o tempo de

incubação, possui ainda maior taxa inicial de absorção e também maior capacidade de armazenagem para o mesmo tempo limite de 20 h estabelecido para o ensaio comparado ao Mg processado apenas por ECR.

Tabela 4.7. Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo para amostras de Mg e Mg-8 % mol Fe (LCNT, LFRG e Pó) processadas por ECR e ECR+ARB.

Amostra	Reação	Capacidade Máx. Teórica (CMT) (% H)	Capacidade Máx. Alcançada (% H)	Tempo (h – abs / min – des)	Fração da Cap. Teórica (%)
<b>Mg (ECR)</b>	Absorção 1	7,5	3,0	7,5	40,0
	Dessorção 1		2,9	65,5	38,7
<b>Mg (ECR+ARB)</b>	Absorção 1	7,5	4,2	20	56,0
	Dessorção 1		3,8	90	50,7
<b>Mg8%Fe (LCNT) (ECR)</b>	Absorção 1	6,5	5,8	20	89,2
	Dessorção 1		3,1	67	47,7
<b>Mg8%Fe (LCNT) (ECR+ARB)</b>	Absorção 1	6,5	6,3	15,3	96,9
	Dessorção 1		6,4	49	98,4
<b>Mg8%Fe (LFRG) (ECR+ARB)</b>	Absorção 1	6,5	6,5	18,2	100
	Dessorção 1		6,1	90	93,8
<b>Mg8%Fe (Pó) (ECR+ARB)</b>	Absorção 1	6,5	6,5	19,5	100
	Dessorção 1		5,2	73	80

A absorção das amostras com adição de Fe, conforme Fig.4.35 e Tabela 4.7, sejam elas processadas apenas por ECR ou por ECR+ARB, foi sempre superior quanto à capacidade máxima de armazenamento de H<sub>2</sub>. No entanto, as taxas de reação foram variadas, porém dependentes da rota de processamento e da morfologia do Fe adicionado. Um resultado interessante foi alcançado pela amostra de Mg-8 % mol Fe (LCNT) processada apenas por ECR. Sua capacidade máxima chegou a 5,8 %p H (89,2 % da CMT) em 20 h, a qual com adição de 8% molar de Fe poderia atingir um máximo teórico de 6,5 %p H. Esta capacidade é bastante superior ao Mg processado por ECR ou por

ECR+ARB. Nota-se, no entanto, que a absorção foi imediata, porém com taxa crescente e relativamente constante, mas decaindo comparativamente ao Mg processado por ECR ou ECR+ARB até o limite de 7,5 h quando então o Mg foi ultrapassado. Outro fator interessante a ser destacado refere-se à amostra de Mg-8 % mol Fe (Pó) processada por ECR+ARB. Esta atingiu a maior capacidade para 20 h de ensaio, ou seja, 6,5 %p H (100 % da CMT) enquanto a dessorção subsequente mostrou apenas 5,2 %p H (80 % da CMT). Sua taxa de absorção foi alta desde o início, mas bastante similar à amostra de Mg processada apenas por ECR. Não houve na amostra Mg-8 % mol Fe (Pó) a mesma resposta imediata daquelas processadas por ECR+ARB, tal como nas amostras Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG), as quais tiveram as mais altas taxas de absorção e capacidades máximas também elevadas. Assim, há uma contribuição complementar entre a rota de processamento por ECR+ARB e a morfologia inicial do Fe adicionado. As capacidades máximas alcançadas em 20 h de ensaio pelas amostras Mg-8 % mol Fe (LCNT) e (LFRG) foram de 6,3 %p H (96,9 % da CMT) e 6,5 %p H (100% da CMT), respectivamente.

Na dessorção em primeiro ciclo, conforme Fig.4.35 e Tabela 4.7, temos resultados bem mais rápidos que na absorção. Os materiais processados por ECR ou por ECR+ARB liberam sua capacidade absorvida em cerca de 1 h. As amostras mais lentas foram aquelas com Mg processadas por ECR ou ECR+ARB e também a amostra Mg-8 % mol Fe (LCNT) processada apenas por ECR, sendo que as primeiras mostram um pequeno tempo de incubação antes de iniciar a dessorção. Já as amostras Mg-8 % mol Fe (LCNT), (LFRG) e (Pó) processadas por ECR+ARB, considerando as capacidades absorvidas, foram as mais rápidas, dessorvendo 6,4 %p H em 49 min, 6,1 %p H em 90 min e 5,2 %p H em 73 min, respectivamente. Na dessorção, destaca-se a influência das amostras processadas por ECR+ARB com a adição de Fe e com a morfologia LCNT. O grau de influência vai gradativamente diminuindo em termos de tempo e capacidade de dessorção considerando o Fe nas morfologias da LFRG e Pó, respectivamente.

Na absorção, conforme Fig.4.35 e Tabela 4.7, o Mg processado por ECR+ARB além de eliminar o tempo de incubação, possui ainda uma taxa

inicial superior e também maior capacidade de armazenamento de  $H_2$  comparado ao Mg processado apenas por ECR. Em trabalho sobre a ativação do Mg processado somente por ECR, mostrou-se que conforme o número de passes aumenta, a ativação torna-se mais rápida. Isto significa que a laminação a frio tem um efeito positivo sobre o comportamento de ativação e poderia ser explicado pela diminuição de tamanho de cristalitos e aumento na quantidade de defeitos conforme o número de passes aumenta [7]. Em outro estudo, para uma amostra única de Mg processada somente por ARB, a absorção de  $H_2$  começou quase imediatamente. No entanto, a reação atingiu saturação após alcançar 30% da CMT do Mg. A capacidade limitada da amostra está relacionada à sua morfologia, principalmente sua espessura. Após a hidrogenação, uma camada de  $MgH_2$  seria preferencialmente formada na superfície da chapa laminada. Como esta camada cresce, torna-se uma barreira para a absorção de  $H_2$ , já que a difusão do átomo de H no  $MgH_2$  é muito mais lenta do que no interior do Mg. Assim, com esta barreira e o longo caminho de difusão do  $H_2$ , o núcleo da chapa laminada pode não ser hidrogenado completamente [6]. Assim, fica claro que na absorção de  $H_2$ , o processamento adicional ao ECR por ARB para o Mg contribui na ativação da amostra, eliminando o tempo de incubação e aumentando a taxa de absorção [6].

Já na dessorção em primeiro ciclo, conforme Fig.4.35 e Tabela 4.7, os resultados são bem mais rápidos que na absorção para os materiais processados por ECR ou por ECR+ARB, liberando sua capacidade absorvida de  $H_2$  em cerca de 1 h. As amostras mais lentas foram aquelas com Mg processadas por ECR ou ECR+ARB também mostrando um pequeno tempo de incubação antes de iniciar a dessorção. Esta reação de decomposição do  $MgH_2$  durante a dessorção foi abordada recentemente por Crivello e coautores [76]. Sabe-se que durante a dessorção, o Mg em si tem que ser nucleado e os átomos de hidrogênio têm que se difundir para regiões sub-superficiais, depois para a superfície, e então se recombinar aí com as moléculas de hidrogênio para retornar a fase gasosa. A cinética geral de absorção/dessorção do hidrogênio é determinada pelo passo mais lento nesta cadeia de reação [76].

Embora a constante de difusão do hidrogênio em Mg tenha sido determinada em cerca de  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s a 300 K, a difusão de H no MgH<sub>2</sub> é estimada em pelo menos três ordens de magnitude menor [76]. Assim, espera-se que durante a hidrogenação após a formação inicial de uma camada de hidreto em torno das partículas de Mg, a hidrogenação diminua significativamente. Por outro lado, para a dessorção foi proposto um modelo de evolução do hidrogênio a partir do MgH<sub>2</sub> o qual foi descrito com sucesso por dados de estudo de espectroscopia de dessorção térmica [76]. O modelo mostra dois passos: (1) formação dos núcleos da fase metálica (Mg), seguido por (2) evolução do hidrogênio através da superfície das ilhas metálicas de Mg então formadas. O último estágio é um passo limitante do processo global e determina a taxa de dessorção do hidrogênio. No mesmo estudo, para o Mg parcialmente hidrogenado, a primeira fase estava ausente, suportando assim o mecanismo proposto do processo de dessorção.

Em geral, há um número de locais preferenciais para a nucleação do MgH<sub>2</sub>, nomeadamente, na vizinhança das partículas incorporadas como aditivos, próximos a fissuras, no contato de interfaces e outros locais de defeitos no interior da matriz de Mg, e também na superfície externa livre do composto. Em amostras com maior teor de aditivo, parece haver maior concentração de grãos do hidreto na vizinhança desta segunda fase dura, enquanto que para cargas inferiores de aditivo as contribuições dos vários locais de nucleação tendem a serem mais bem distribuídas [68]. Em outro estudo da mesma fonte sugere-se que as regiões próximas do campo de deformação induzido pela fase secundária dura é o mais favorável na nucleação e crescimento do MgH<sub>2</sub> [68]. Uma grande densidade de defeitos (discordâncias e maclas) pode diminuir a barreira de nucleação da nova fase e facilitar a maior difusividade do hidrogênio. Esses defeitos aparentam também serem crucialmente importantes na melhora da cinética de dessorção no MgH<sub>2</sub>. Trincas e contatos de interfaces podem ser considerados igualmente bastante favoráveis [68]. O aumento da população da fase dura, em nosso caso o Fe, aumenta a ocorrência dos campos de deformação localizados na matriz macia,

em nosso caso o Mg, os quais são acompanhados por um aumento na cinética de ativação [68].

No presente trabalho, evidenciou-se através das imagens de MO e MEV, as interfaces expostas superficialmente, provenientes do processamento multicamada, trincas superficiais e grande fragmentação (“necking”) das partículas de Fe na matriz de Mg, percebendo-se uma maior severidade destes fenômenos nas amostras processadas por ECR+ARB com adição de Fe (LCNT), porém atenuando-se para as adições do Fe (LFRG) e Fe (Pó), o que pode estar diretamente ligado ao melhor efeito da adição de Fe (LCNT).

#### 4.11.2 Cinética de 2º ciclo de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> de amostras de Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB

Conforme a figura 4.36, as curvas de cinética para o Mg mostram a vantagem do processamento por HEBM por 10 h em relação ao ECR e ECR+ARB.

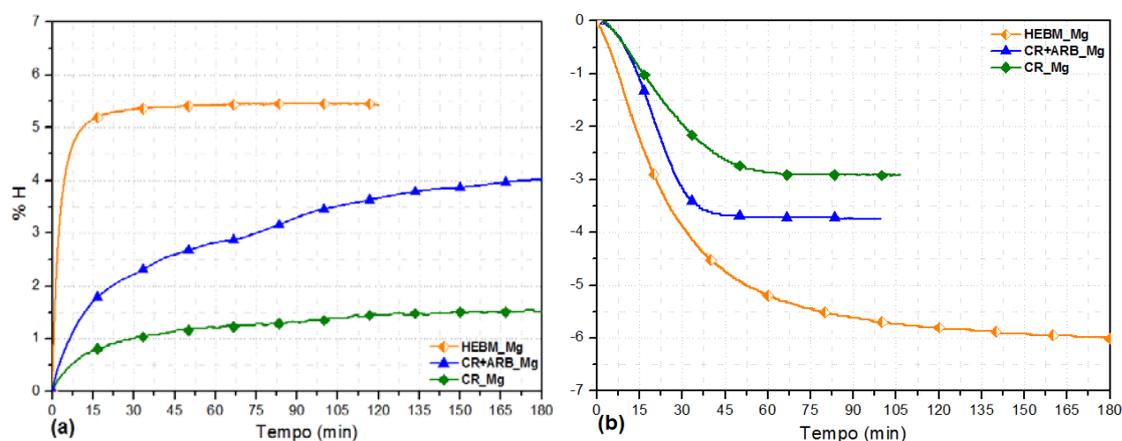


Figura 4.36. Curvas de cinética de 2º ciclo do Mg processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB. (a) a 300 °C e 10 bar H<sub>2</sub> na absorção para HEBM e 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> para ECR e ECR+ARB e (b) vácuo na dessorção para todas as amostras.

Tanto a taxa de reação na absorção e dessorção são maiores para a rota HEBM, como quanto à capacidade máxima de H<sub>2</sub> armazenada. Isso mostra que o Mg em pó moído possui características favoráveis, tais como uma

maior área superficial específica em relação ao volume de material. Já o material maciço, possui relação inversa, aumentando assim as distâncias de difusão e consequentemente diminuindo a taxa e eficiência na absorção ou dessorção [76].

#### 4.11.3 Cinética de 2º ciclo de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> das amostras de Mg com 8% Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB

Conforme a figura 4.37, as curvas de cinética para o Mg-8 % mol Fe mostram a vantagem do processamento por HEBM por 10 h em relação ao ECR e ECR+ARB. A taxa de reação na absorção e dessorção em 2º ciclo são maiores para a rota HEBM, mas a capacidade máxima de H<sub>2</sub> armazenada é ligeiramente inferior ao melhor resultado em processamento por ECR+ARB do Mg-8 % mol Fe (LCNT).

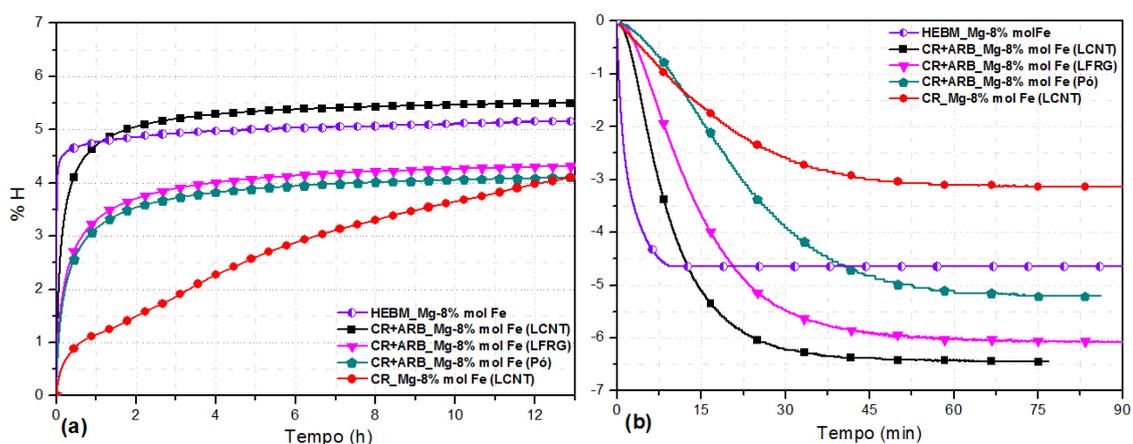


Figura 4.37. Curvas de cinética de 2º ciclo do Mg-8 % mol Fe processadas por HEBM, ECR e ECR+ARB. (a) a 300 °C e 10 bar H<sub>2</sub> na absorção para HEBM e 350 °C e 20 bar H<sub>2</sub> para ECR e ECR+ARB e (b) vácuo na dessorção para todas as amostras.

Apesar dos resultados favoráveis obtidos na análise térmica e na cinética para os materiais moídos, conforme a tabela 4.4 e 4.5, respectivamente, nota-se que há redução nas capacidades máximas de armazenamento de H<sub>2</sub> a cada ciclo de absorção/dessorção. O fator determinante para este comportamento não foi investigado no presente

trabalho. Porém, algumas hipóteses foram levantadas como causa para estas reduções de capacidades nos materiais em pó.

De acordo com Gennari e coautores [45], a decomposição inicial da fase  $\gamma$  durante a dessorção do hidrogênio estimula a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> ao criar uma contração de volume, a qual gera tensões atuando na fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Se a fase  $\gamma$  se decompõe muito rapidamente, então, a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> pode se tornar estável demais e pequenas quantidades dela podem persistir mesmo até altas temperaturas de dessorção. Outro fato a se considerar é que durante a dessorção do pó de MgH<sub>2</sub> moído e a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, ocorre sempre um crescimento simultâneo de nanogrãos de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Uma vez que o tamanho de partícula não se altera durante a dessorção, então o crescimento de nanogrãos dentro de uma partícula de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> poderia desacelerar a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e reduzir a capacidade de absorção/ dessorção de H<sub>2</sub> [45].

Adicionalmente, a diminuição de capacidade de armazenagem de H<sub>2</sub> foi investigada por Vincent e coautores [77]. Na moagem e laminação a frio executadas ao ar em MgH<sub>2</sub> comercial em pó, sob diferentes tempos, concluiu-se que a maior consequência é a redução de capacidade devido a formação de óxido. Em outro estudo, Fu e coautores [78] citam sobre a queda na capacidade de armazenagem de H<sub>2</sub> em MgH<sub>2</sub> policristalino e nanocristalino, devido a impurezas como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, presentes no gás hidrogênio utilizado.

Em relação resultados das análises de cinética e térmica para os materiais maciços, conforme a tabela 4.7 e 4.6, respectivamente, nota-se que também há queda nas capacidades máximas de H<sub>2</sub> armazenado a cada ciclo de absorção/dessorção. Este comportamento, por questões de complexidade e tempo para realização, também deixou de ser investigado no presente trabalho. No entanto, algumas causas para este comportamento são sugeridas a seguir.

Conforme Asselli e coautores [6], a capacidade limitada da amostra está relacionada à sua morfologia, principalmente sua espessura. Após a hidrogenação, uma camada de MgH<sub>2</sub> se forma preferencialmente na superfície da chapa laminada. Esta camada cresce e torna-se uma barreira para a absorção de H<sub>2</sub>, já que a difusão do átomo de H no MgH<sub>2</sub> é muito mais lenta do

que no interior do Mg. Assim, com esta barreira e o longo caminho de difusão do  $H_2$ , o núcleo da chapa laminada pode não ser hidrogenado completamente.

Zhou e coautores [79, 80] estudaram o  $MgH_2$  em pó moído catalisado com  $TiH_2$ ,  $TiMn_2$  e  $VTiCr$ . Eles concluíram que a perda de capacidade de armazenagem de hidrogênio pode estar relacionada à presença da fase de  $MgH_2$  que não reagiu na amostra desidrogenada, o que indica que a transição na desidrogenação não foi completamente alcançada durante a ciclagem. Apesar de o enfoque da citação acima ser para o material em pó, acredita-se que este possa ser adequado também ao material maciço.



## 5 CONCLUSÕES

5.1. A moagem do Mg por 24 h em moinho planetário, resultou em maior transferência de energia e maior eficiência na síntese da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Houve também a geração de energia de deformação e defeitos suficientes para a síntese da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, benéfica para a cinética de absorção /dessorção de H<sub>2</sub>.

5.2. O Mg moído por 10 h, apresentou capacidade de armazenagem de H<sub>2</sub> inferior à teórica. É possível que a decomposição inicial rápida da fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, em sinergia com a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, não estando a primeira presente em ciclos subsequentes, pode ter tornado a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> mais estável, restando porções desta sem se decompor, mesmo a altas temperaturas. Pode ter ocorrido ainda o crescimento de nanogrãos nas partículas de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, desacelerando sua decomposição. Também é possível que a redução de capacidade tenha ocorrido pela formação de óxido/hidróxido na superfície das amostras devido a impurezas presentes no gás hidrogênio utilizado.

5.3. Houve redução acentuada das temperaturas de início e pico de decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> para o Mg-8 % mol Fe moído por 10 h, devido ao menor tempo de moagem e menor energia transferida à mistura. Tal fato é relevante e destaca o papel significativo do Fe como catalisador, principalmente na decomposição do MgH<sub>2</sub>, estando o Fe como partícula livre na mistura, sem formar novas fases.

5.4. Na cinética do Mg-8 % mol Fe moído por 10 h, mesmo em 2º ciclo, houve uma taxa de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> muito maior que o para Mg, evidenciando novamente a ação catalítica do Fe. Houve, porém redução de capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub>, provavelmente devido a resíduos de Mg sem reagir pela presença do Fe, o qual pode favorecer a soldagem a frio durante a moagem. Adicionalmente podem ter ocorrido os fatores apresentados no item 5.2 destas conclusões.

5.5. A moagem do Mg-8 % mol Fe por 24 h em moinho planetário, resultou na síntese do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  coexistindo com a fase  $\beta$ - $MgH_2$ , sem evidências da presença do  $\alpha$ -Fe livre, o que mostra bom rendimento na síntese do  $Mg_2FeH_6$ .

5.6. O processamento do Mg e do Mg-8 % mol Fe por ECR ou ECR+ARB, mostrou que as intensidades da textura no plano (002) são similares, indicando que esta aparentemente se mantém após o processamento, o que deve favorecer a ativação, melhorar a cinética, baixar as temperaturas de dessorção e melhorar a capacidade de armazenamento de  $H_2$ .

5.7. O processamento por ECR+ARB em multicamadas promove a formação de defeitos, tais como discordâncias e maclas, trincas e contatos de interfaces na superfície do Mg, além de grande fragmentação (“necking”) das partículas de Fe (fase dura) na matriz de Mg (fase macia) quando em misturas, aumentando assim a ocorrência de campos de deformação na matriz. Ressalta-se aqui um possível efeito da morfologia do Fe adicionado, principalmente na forma de fios de lã de aço contínuos (LCNT) e fragmentados (LFRG), podendo ser mais ou menos eficiente na deformação e geração de defeitos, os quais podem ajudar a diminuir a barreira de nucleação do  $MgH_2$ , facilitar a difusividade do hidrogênio e melhorar a ativação e cinética na absorção/dessorção do  $H_2$ .

5.8. O processamento por ECR+ARB em multicamadas, mesmo em poucos passes sob ARB, também promoveu um ótimo refino de grão a nível submicrométrico, sendo mais acentuado no Mg-8 % mol Fe (LCNT), o que deve auxiliar na ativação e cinética na absorção/dessorção do  $H_2$ .

5.9. Apesar dos resultados promissores na ativação e cinética de absorção/dessorção de  $H_2$ , mostrados pelo Mg e Mg-Fe processados por SPD, ou seja, ECR+ARB ao ar e sob condições de envelhecimento, eles não superaram os resultados obtidos pelos materiais moídos. Mais estudos ainda

são necessários para verificação da estabilidade cíclica dos materiais processados por ECR+ARB.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

6.1. Investigar o comportamento de ativação, cinética e ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$  do Mg com ou sem adição de Fe, processados por ECR+ARB com menor e maior tempo de exposição ao ambiente.

6.2. Investigar se outros aditivos com baixa ou nenhuma solubilidade no Mg poderiam promover níveis similares de deformações e defeitos, e também influenciar na melhora da ativação, cinética e ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$ , quando processados por ECR+ARB.

6.3. Investigar se ligas comerciais de Mg com ou sem adição de Fe poderiam promover níveis similares de deformações e defeitos e também influenciar na melhora da ativação, cinética e ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$ , quando processados por ECR+ARB.

6.4. Verificar o comportamento do nível de deformação e da estrutura de defeitos promovida no Mg, com ou sem adição de Fe, através do processamento por ECR+ARB, antes e após a ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$ .



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JÖRISSEN, L. Prospects of hydrogen as a future energy carrier. In: Fuel cells in the waste-to-energy chain. **Springer London**, p. 189-203, 2012.
- [2] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. **Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage**. Springer Science & Business Media, 2009.
- [3] JORGE, A. M. et al. 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.
- [4] JIA, Y. et al. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 289–303, 2015.
- [5] JORGE, A. M. et al. 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.
- [6] ASSELLI, A. et al. 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.
- [7] LANG, J.; HUOT, J. A new approach to the processing of metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. L18-L22, 2011.
- [8] KLEBANOFF, L. E. et al. Accelerating the understanding and development of hydrogen storage materials: A review of the five-year efforts of the three DOE hydrogen storage materials centers of excellence. **Metallurgical and Materials Transactions E**, v. 1, n. 2, p. 81-117, 2014.
- [9] SANDROCK, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. **Journal of Alloys and compounds**, v. 293, p. 877-888, 1999.
- [10] BÉRUBÉ, V. Thermodynamic properties of metal hydride nanostructures. 2008. **Tese** (Doutorado). Massachusetts Institute of Technology.
- [11] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.
- [12] ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. **Materials Today**, v. 6, n. 9, p. 24-33, 2003.

- [13] YAVARI, A. R. et al. Structural evolution and metastable phase detection in MgH<sub>2</sub>–5% NbH nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, n. 1, p. 246-251, 2003.
- [14] WANG, H. et al. Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems – A review of recent progress. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 280-300, 2016.
- [15] PISTIDDA, C. et al. Hydrogen storage systems from waste Mg alloys. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 554-563, 2014.
- [16] SCHULZ, R. et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies, **Materials Science and Engineering A**. v. 267, p. 240-245, 1999.
- [17] SAKINTUNA, B., LAMARI-DARKRIMB, F., HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1121-1140, 2007.
- [18] ZALUSKI, L. et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub> and FeTi. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 217, p. 295-300, 1995.
- [19] WANG, X. L.; SUDA, S. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, p.380-386, 1995.
- [20] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM–OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, n. 1, p. 217-225, 1999.
- [21] DIDISHEIM, J. J. et al. Dimagnesium iron (II) hydride, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, containing octahedral FeH<sub>6</sub><sup>4-</sup> anions. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 13, p. 1953-1957, 1984.
- [22] REISER, A.; BOGDANOVIC, B.; SCHLICHTE, K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 25, p. 425-430, 2000.
- [23] BOGDANOVIC, B. et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 345, p. 77-89, 2002.

- [24] GENNARI, F. C., CASTRO, F. J. and GAMBOA, A. Synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, p. 261-267, 2002.
- [25] AKIBA, E. Hydrogen-absorbing alloys. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, p. 267-272, 1999.
- [26] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [27] SKRIPNYUK, V. M. et al. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 405-414, 2004.
- [28] 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, p. L5-L7, 2007.
- [29] DUFOUR, J.; HUOT, J. Study of  $Mg_6Pd$  alloy synthesized by cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 147-151, 2007.
- [30] ROKHLIN L., IVANCHENKO V. Light metal systems. Part 3, vol. 11A3, Landolt–Bornstein, Group IV, physical chemistry, chapter Al–H–Mg (Aluminium–Hydrogen–Magnesium). **Springer Berlin Heidelberg**; p.64–70. 2005.
- [31] ANDREASEN, A. Hydrogenation properties of Mg–Al alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 24, p. 7489-7497, 2008.
- [32] HUOT, J. et al. Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012114, 2014.
- [33] AMIRA, S.; HUOT, J. Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 287-294, 2012.
- [34] LIANG, G.; SCHULZ, R. Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1593-1598, 2001.

- [35] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM–OLSEN, J. O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 289, p.197-206, 1999.
- [36] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.
- [37] HUOT, J. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, 293, 495-500, 1999.
- [38] ESTRIN, Y.; VINOGRADOV, A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. **Acta Materialia**, v.61, n.3, p.782–817, 2013.
- [39] SKRIPNYUK, V. et al. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1, p. 99-106, 2007.
- [40] KRYSTIAN, M. et al. Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. SUPPL. 1, p. S449-S455, 2011.
- [41] HUOT, J. Nanocrystalline Metal hydrides obtained by severe plastic deformations. **Metals**, v. 2, n. 1, p. 22–40, 2012.
- [42] SAITO, Y. et al. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. **Acta Materialia**, v. 47, n. 2, p. 579-583, 1999.
- [43] LU, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. EUA: Kluwer Academic Publishers, 1998, 296 p.
- [44] SCHOEN, H. **Handbook of Purified Gases**. Springer, 2015.
- [45] GENNARI, F. C.; CASTRO, F. J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 321, n. 1, p. 46-53, 2001.
- [46] LEIVA, D. R. Síntese e processamento mecânico de nanocompósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio. **Tese** (Doutorado em

Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 134 p., 2009.

[47] MIO, H. et al. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. **Materials Science and Engineering A**, v. 332, p. 75-80, 2002.

[48] BAB, M. A.; MENDOZA-ZÉLIS, L.; DAMONTE, L. C. Nanocrystalline HfN produced by Mechanical Milling: Kinetics Aspects. **Acta Materialia**, v. 49, p. 4205-4213, 2001.

[49] BAB, M. A.; MENDOZA-ZÉLIS, L. A model for the kinetics of mechanically assisted gas–solid reactions. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 99-104, 2004.

[50] BOBET, J. L. et al. Study of Mg-M (M= Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying - Hydrogen sorption properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 10, p. 987-996, 2000.

[51] ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM–OLSEN, J. O. Nanocrystalline metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 70-79, 1997.

[52] LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, p. 247–252, 1999.

[53] BAUM, L. A.; MEYER, M.; MENDOZA ZÉLIS, L. A. The role of Fe during hydride formation in the Mg-Fe system: A Mössbauer investigation. **Hyperfine Interactions**, v. 179, n. 1–3, p. 61–65, 2007.

[54] LEIVA, D. R. et al. High-yield direct synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> from the elements by reactive milling. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications, 2011. p. 259-262.

[55] ASSELLI, A. A. C. et al. Synthesis and hydrogen sorption properties of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>–MgH<sub>2</sub> nanocomposite prepared by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S250–S254, 2012.

[56] SELVAM, P.; YVON, K. Synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> by high-pressure sintering of the elements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 9, p. 615-617, 1991.

- [57] HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E. Preparation of the hydrides  $Mg_2FeH_6$  and  $Mg_2CoH_5$  by mechanical alloying followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 248, n. 1-2, p. 164-167, 1997.
- [58] SHANG, C. X.; BOUOUDINA, M.; GUO, Z. X. Direct mechanical synthesis and characterisation of  $Mg_2Fe(Cu)H_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356, p. 626-629, 2003.
- [59] PUSZKIEL, J. A.; LAROCLETTE, P. A.; GENNARI, F. C. Hydrogen storage properties of  $Mg_xFe$  (x: 2, 3 and 15) compounds produced by reactive ball milling. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 1, p. 185-193, 2009.
- [60] WANG, Y. et al. Preparation and characterization of nanocrystalline  $Mg_2FeH_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, n. 2, p. 554-558, 2010.
- [61] HOLTZ, R. L.; IMAM, M. A. Hydrogen storage characteristics of ball-milled magnesium-nickel and magnesium-iron alloys. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 11, p. 2655-2663, 1999.
- [62] HUOT, J. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293, p. 495-500, 1999.
- [63] HANADA, N., ICHIKAWA, T., FUJII, H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride  $MgH_2$  prepared by mechanical milling. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7188-7194, 2005.
- [64] ASSELLI, A. A. C. et al.  $Mg_2FeH_6$ -based nanocomposites with high capacity of hydrogen storage processed by reactive milling. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 229-235, 2012.
- [65] 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.
- [66] LANG, J. et al. Microstructure of cold rolled magnesium and magnesium hydrides for hydrogen storage applications. **Chemistry for Sustainable Development**, v.21, p. 545-552, 2013.
- [67] UNGÁR, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 777-781, 2004.

- [68] DANAIE, M. et al. 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.
- [69] THOMAS, S. et al. Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 85–94, 2015.
- [70] MCINTYRE, N. S.; CHEN, C. Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions. **Corrosion Science**, v. 40, n. 10, p. 1697-1709, 1998.
- [71] HÖCHE, D. et al. The effect of iron re-deposition on the corrosion of impurity-containing magnesium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 2, p. 1279-1291, 2016.
- [72] DULY, D. et al. Microstructure and local crystallographic evolution in an Al-1 wt% Mg alloy deformed at intermediate temperature and high strain-rate. **Acta Materialia**, v. 44, n. 7, p. 2947-2962, 1996.
- [73] BAY, B. et al. Overview no. 96 evolution of fcc deformation structures in polyslip. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 2, p. 205-219, 1992.
- [74] AGNEW, S. R. et al. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. **International Journal of Plasticity**, v. 21, n. 6, p. 1161-1193, 2005.
- [75] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. 2009.
- [76] CRIVELLO, J.-C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. **Applied Physics A**, v. 122, n. 2, p. 97, 2016.
- [77] VINCENT, S. et al. Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 19, p. L175-L179, 2011.
- [78] FU, Y. et al. The cycle stability of Mg-based nanostructured materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1, p. 374-376, 2008.
- [79] ZHOU, C. et al. Stability of Catalyzed Magnesium Hydride Nanocrystalline During Hydrogen Cycling. Part I: Kinetic Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 39, p. 22261-22271, 2015.

[80] ZHOU, C. et al. Stability of catalyzed magnesium hydride nanocrystalline during hydrogen cycling. Part II: microstructure evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 39, p. 22272-22280, 2015.

## APÊNDICE A

### Método de cálculo de tamanhos de cristalitos e deformação interna utilizados no presente trabalho<sup>2</sup>.

Para separar a contribuição ao alargamento dos picos devido a fatores estruturais do alargamento devido a fatores instrumentais, admitiu-se a correção de Warren,

$$B_m^2 = B^2 + B_i^2 \quad (\text{A.1})$$

em que  $B_m$  é a largura a meia-altura do pico que está sendo medido,  $B$  é a largura devido ao pequeno tamanho de cristalito e deformação interna do material (fatores estruturais), e  $B_i$  é a largura devido às condições experimentais (fatores instrumentais).

Para obter a contribuição  $B_i$  ao alargamento dos picos de difração, foram feitas medidas de larguras de picos de uma amostra de referência, de quartzo, isenta de deformações e com tamanho de cristalito maior que 100 nm.

No caso das fases frágeis, o tamanho médio de cristalito  $t$  foi obtido desconsiderando a deformação interna e utilizando o alargamento do pico principal de difração na fórmula de Scherrer,

$$t = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{A.2})$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $K\alpha$  do cobre (0,1542 nm).

No caso do Fe nanocristalino, que é dúctil, a deformação interna também foi considerada. Neste caso, a largura  $B$  tem duas componentes:  $B_t$  (devido ao pequeno tamanho de cristalito) e  $B_d$  (devido à deformação interna), tal que:

$$B = B_t + B_d \quad (\text{A.3})$$

O alargamento devido à deformação pode ser escrito como:

---

<sup>2</sup> Baseado na descrição apresentada por Lu e Lai [43].

$$B_d = C \operatorname{tg} \theta \quad (\text{A.4})$$

em que C é a deformação interna do material.

Substituindo as equações A.1 e A.4 na equação A.3, segue que t é dado por:

$$B \cos \theta = C \operatorname{sen} \theta + \frac{0,94\lambda}{t} \quad (\text{A.5})$$

Assim, a deformação e o tamanho de cristalito podem ser obtidos a partir da análise de um gráfico de  $B \cos \theta$  versus  $\operatorname{sen} \theta$  (gráfico de Hall-Williamson), que resulta em uma reta de coeficiente angular igual à deformação interna C, e coeficiente linear  $0,94\lambda/t$ .