

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

PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DO
INTERMETÁLICO TiFe PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
LAMINAÇÃO A FRIO SOB ATMOSFERA CONTROLADA

Luis Esteban Romero Vega

SÃO CARLOS

2017

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

PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DO
INTERMETÁLICO TiFe PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
LAMINAÇÃO A FRIO SOB ATMOSFERA CONTROLADA

Luis Esteban Romero Vega

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

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

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

À minha mãe Habit Vega Padilla e à minha namorada Dina Peña Villadiego, por sempre me darem forças nesta difícil caminhada.

CURRICULUM VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade de Córdoba – Colômbia (2014).

FOLHA DE APROVAÇÃO



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 Luis Esteban Romero Vega, realizada em 27/03/2017:

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto
IPEN

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Habit Vega Padilla, pelo apoio incondicional e por sempre me dar forças. À minha amada Dina Peña Villadiego, pela compreensão e apoio nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Aos professores Dr. Daniel Rodrigo Leiva e Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, pela orientação, confiança, amizade e apoio.

Ao Dr. Rafael Silva, pelo treinamento nos equipamentos do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH2M), o que possibilitou o desenvolvimento experimental do presente trabalho, a todo o grupo de pesquisa do Laboratório de Hidrogênio em Metais e ao pessoal do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).

Ao PPGCEM, ao DEMa e à UFSCar pela formação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa de mestrado.

RESUMO

O TiFe é um material de interesse prático para armazenagem de hidrogênio, devido à sua capacidade de absorção de até 1,9 % p. H₂ à temperatura ambiente e ao relativo baixo custo de seus elementos constituintes. Entretanto, este intermetálico precisa de um processo de ativação térmica para absorver H₂, de forma a superar os efeitos deletérios da contaminação do material pelo oxigênio atmosférico. Os processos de ativação térmica podem ser longos e complexos. Na tentativa de evita-los, neste estudo foram projetadas duas rotas de processamento: (1) elaboração mecânica para obter TiFe a partir dos pós constituintes, e (2) laminação a frio sob atmosfera controlada do intermetálico TiFe elaborado por fusão a arco. Na rota de elaboração mecânica do TiFe, poucas vezes é relatada na literatura a aderência de material no meio de moagem. Neste estudo foi investigada uma nova estratégia de processamento: pré-moagem dos pós de Ti e Fe com o objetivo de preparar superficialmente a cuba e depois uma nova moagem destes elementos na presença de ácido esteárico. Esta estratégia proporcionou boa recuperação de material após 2 horas de moagem e baixa contaminação por oxigênio. Além disso, obteve-se, sem uso de ativação térmica, capacidades de armazenagem de 0,9; 1,0; 1,1 e 1,2 % p. H₂ à temperatura ambiente e pressão de 20 bar, para os tempos de moagem 2, 6, 10 e 20 h respectivamente. Por outro lado, após laminação a frio sob atmosfera controlada do intermetálico TiFe processado por fusão a arco, foi observada rápida absorção de hidrogênio à temperatura ambiente e pressão de 20 bar, sem uso de um processo de ativação térmica, obtendo-se capacidades de absorção de: 1,4 % p. H₂ no pó e na lâmina após 20 passes e 1,4 % p. H₂ no pó e 1,3 % p. H₂ na lâmina após 40 passes.

Palavras-chaves: Moagem de alta energia; laminação a frio sob atmosfera controlada; armazenagem de hidrogênio; TiFe.

HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF ALLOY TiFe PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING AND COLD ROLLING UNDER INERT ATMOSPHERE

ABSTRACT

TiFe is a material of practical interest for hydrogen storage due to its absorption capacity of ~ 1.9 wt. % H at room temperature and the relative low cost of its constituent elements. However, this intermetallic requires a process of thermal activation to absorb hydrogen, in order to overcome the deleterious effects of the contamination of the material by atmospheric oxygen. Thermal activation processes can be long and complex. In order to avoid them, in this study two processing routes were designed: (1) mechanical alloying to obtain TiFe from the constituent powders, and (2) Cold Rolling under inert atmosphere of the intermetallic TiFe processed by arc melting. In this study, a new processing strategy was investigated: pre-milling Ti and Fe powders with the purpose of preparing superficially the milling vial and then a new milling of these elements in the presence of stearic acid. This strategy generated good material recovery after 2 hours of milling and low oxygen contamination. In addition to that, H-absorption capacities of 0.9; 1.0; 1.1 and 1.2 wt. % H₂ (room temperature and 20 bar of H₂), were obtained for processing times of 2, 6, 10 and 20 h, respectively, without using a thermal activation process. On the other hand, after cold rolling under inert atmosphere of the intermetallic TiFe processed by arc melting, it was observed a fast absorption of hydrogen (room temperature and 20 bar of H₂) without the use of a thermal activation process, obtaining absorption capacities of: 1.4 wt. % H₂ in the powder and in the flake after 20 passes and 1.4 wt. % H₂ in the powder and 1.3 wt. % H₂ in the flake after 40 passes.

Keywords: High energy ball milling; Cold rolling under inert atmosphere; Hydrogen storage; TiFe.

PUBLICAÇÕES

L.E.R. Vega; D.R. Leiva; R.M. Leal Neto; W.B. Silva; R.A. Silva; T.T. Ishikawa; C.S. Kiminami; W.J. Botta. Mechanical Activation of TiFe for Hydrogen Storage by Cold Rolling under Inert Atmosphere. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY** (2017).

Vega, L.E.R.; Leiva, D.R.; Silva, W.B.; Leal Neto, R.M.; Ishikawa, T.T.; Botta, W.J. Elaboração mecânica do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio. **22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**. 5048-5058. Natal – RN. Novembro, 2016.

ÍNDICE

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. Objetivo geral.....	5
2.2. Objetivos específicos.....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
3.1. Hidrogênio.....	7
3.2. Tecnologias para armazenagem de hidrogênio.....	8
3.2.1. Cilindros de gás comprimido.....	8
3.2.2. Tanques de hidrogênio líquido.....	8
3.2.3. Hidretos metálicos.....	8
3.3. TiFe para armazenagem de hidrogênio.....	11
3.4. Métodos de processamento de hidretos.....	12
3.4.1. Moagem de alta energia.....	12
3.4.1.1. Elaboração mecânica de ligas.....	13
3.4.1.2. Moagem mecânica.....	15
3.4.1.3. Moagem reativa.....	15
3.4.2. Deformação plástica severa.....	16

3.5.	Obtenção do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio	24
3.5.1.	Moagem de alta energia do TiFe para armazenagem de hidrogênio.	24
3.5.2.	Deformação plástica severa do TiFe para armazenagem de hidrogênio	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1.	Moagem de alta energia do intermetálico TiFe	41
4.2.	Laminação a frio do intermetálico TiFe sob atmosfera controlada	42
4.3.	Caracterização estrutural	43
4.4.	Medição do teor de oxigênio e área superficial	43
4.5.	Análise de calorimetria diferencial de varredura.....	44
4.6.	Determinação da capacidade de armazenagem de hidrogênio	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	Elaboração mecânica reativa dos elementos Ti e Fe	45
5.2.	Elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe.....	46
5.2.1.	Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe obtido por elaboração mecânica.....	51
5.3.	Moagem mecânica reativa do intermetálico TiFe obtido por elaboração mecânica.....	55
5.4.	Laminação a frio em atmosfera controlada do intermetálico TiFe obtido por fusão a arco	56
5.4.1.	Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe submetido à laminação a frio sob atmosfera controlada.....	61
5.4.2.	Hidrogênio retido no intermetálico TiFe submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada	64
5.5.	Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e laminação a frio sob atmosfera controlada	69

6.	CONCLUSÕES	71
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
8.	REFERÊNCIAS.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Compostos intermetálicos armazenadores e algumas de suas características.	11
Tabela 3.2 Principais referências bibliográficas do TiFe processado por elaboração e moagem mecânica nos últimos 10 anos.	36
Tabela 5.1 Rendimento do intermetálico TiFe após as moagens.	48
Tabela 5.2 Composição química do intermetálico TiFe analisada por EDS.....	51
Tabela 5.3 Área superficial e teor de oxigênio das amostras de TiFe.....	52
Tabela 5.4 Capacidades de absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica obtidas neste estudo comparadas com as observadas na literatura.	53
Tabela 5.5 Tamanhos de cristalito estimados para as amostras de pó e lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.	58
Tabela 5.6 Capacidades de absorção de hidrogênio do TiFe submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada obtidas neste estudo comparadas com as observadas na literatura.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Modelo de uma estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos interstícios. Do lado esquerdo é representado o hidrogênio adsorvido no metal e do lado direito a dissociação da molécula de água. Adaptado de [5]. ...	9
Figura 3.2 Colisão Bola - pó - bola durante o processo de elaboração mecânica. Adaptado de [37].	14
Figura 3.3 Representação esquemática do processo de torção sob alta pressão. Adaptado de [45].	17
Figura 3.4 Representação esquemática do processo de extrusão em canal angular. Adaptado de [47].	18
Figura 3.5 Representação esquemática do processo de laminação. Adaptado de [22].	18
Figura 3.6 Cinética de absorção/dessorção de hidrogênio a 350 °C, para as amostras de MgH ₂ após CR e CF, e de MgH ₂ + 5 % Fe após CF. Adaptado de [48].	19
Figura 3.7 Curva de ativação (A); cinética de absorção/dessorção de hidrogênio (B), a 350 °C do Mg + Pd 2,5 % at. moído e laminado. Adaptado de [49].	20
Figura 3.8 Cinética de absorção de hidrogênio (A); cinética de dessorção de hidrogênio (B), a 350 °C do MgH ₂ : laminado 5 vezes, moído por 20 minutos e laminado e moído. Adaptado de [50].	21
Figura 3.9 Cinética de ativação do LaNi ₅ a 50 °C: absorção sob 1500 kPa de hidrogênio. Adaptado de [51].	22
Figura 3.10 Curva cinética de ativação (A); cinética de dessorção de hidrogênio (B); cinética de absorção de hidrogênio (C), a 350 °C do Mg laminado e Mg laminado + moído. Adaptado de [25].	23
Figura 3.11 Difractogramas de raios-X do MgH ₂ submetido a diferentes passes de laminação sob atmosfera controlada. Adaptado de [26].	23
Figura 3.12 Cinética de absorção de hidrogênio do MgH ₂ submetido a diferentes passes de laminação (A); cinética de absorção de hidrogênio do	

MgH ₂ submetido a 35 passes de laminação com diferentes frequências de rotação dos cilindros (B). Adaptado de [26].	24
Figura 3.13 Difrátogramas da liga Ti ₅₀ Fe ₅₀ antes e depois de várias horas de moagem (A); comparação das curvas PCI da liga Ti ₅₀ Fe ₅₀ amorfa e cristalina (B). Adaptado de [10].	26
Figura 3.14 Difrátogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados (A); difratogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados com aberturas intermediárias para extrair amostra (B); curvas PCI do TiFe amorfo, nanocristalino e preparado por fusão a arco (C). Adaptado de [11].	27
Figura 3.15 Difrátogramas do intermetálico TiFe moído pelos tempos indicados (A); curva PCI do TiFe moído por 20 horas (B). Adaptado de [12].	28
Figura 3.16 Difrátogramas: das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados, TiFe submetido a compactação, TiFe após absorção e TiFe compactado após absorção (A); curvas PCI do TiFe processado por elaboração mecânica por 2 horas e após compactação (B). Adaptado de [15].	29
Figura 3.17 Difrátogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados (A); curvas PCI do TiFe processado por 10 e 40 horas (B); difratogramas do TiFe moído por 5 horas e recozido a diferentes temperaturas (C); curvas PCI do TiFe recozido a diferentes temperaturas (D). Adaptado de [13].	30
Figura 3.18 Curvas PCI (A); cinética de absorção de hidrogênio (B), do TiFe processado por 90 horas de elaboração mecânica e após fusão a arco; curvas PCI (C); cinética de absorção de hidrogênio (D), do TiFe processado por 2 horas de moagem mecânica e após fusão a arco. Adaptado de [14].	31
Figura 3.19 Difrátogramas de raios-X do TiFe processado por moagem mecânica pelos tempos indicados (A); curva PCI do TiFe moído por 36 horas (B). Adaptado de [18].	32
Figura 3.20 Curvas PCI do TiFe processado por elaboração mecânica por 2 horas e obtido via fusão a arco. Adaptado de [16].	33

Figura 3.21 Cinética de absorção de hidrogênio do TiFe processado por moagem mecânica pelos tempos indicados (A); cinética de absorção de hidrogênio do TiFe moído por 1,8 ks e exposto ao ar (B). Adaptado de [17]. ...	34
Figura 3.22 Difrátogramas do TiFe processado por fusão a arco, submetido a HPT e após absorção de hidrogênio (A); curva PCI do TiFe submetido a HPT com N=10 (B). Adaptado de [23].	38
Figura 3.23 Curva PCI do intermetálico TiFe submetido a laminação com cilindros ranhurados para N= 4 passes. Adaptado de [24].	39
Figura 4.1 Rotas de processamento do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio.	41
Figura 5.1 Difrátogramas de raios-X das misturas de Ti e Fe processadas por elaboração mecânica reativa pelos tempos indicados.	45
Figura 5.2 DSC, TG e QMS das misturas de Ti e Fe após 2 h de elaboração mecânica reativa.	46
Figura 5.3 Difrátogramas de raios-X das misturas de Ti e Fe processadas por moagem de alta energia na presença de ácido esteárico pelos tempos indicados.	47
Figura 5.4 Difrátogramas das misturas de Ti e Fe processadas por elaboração mecânica pelos tempos indicados.	48
Figura 5.5 Morfologia das amostras de TiFe: MA 2 h (A, B), MA 6 h (C, D) MA 10 h (E, F) e MA 20 h (G, H).	49
Figura 5.6 MET do TiFe moído por 2 h (A) padrão de difração de elétrons, (B) imagem de campo claro, (C) imagem de campo escuro de uma parte do anel de difração correspondente ao plano (110) do TiFe.	50
Figura 5.7 Cinéticas da primeira absorção de hidrogênio (20 bar) à temperatura ambiente e sem a aplicação de ativação térmica do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica pelos tempos indicados.	51
Figura 5.8 Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio da amostra TiFe MA 6 h após exposição ao ar por 5 h, depois da aplicação de ativação térmica.	54

Figura 5.9 Difractogramas de raios-X do intermetálico TiFe: obtido por elaboração mecânica e submetido a moagem mecânica reativa pelos tempos indicados.	56
Figura 5.10 Difractogramas de raios-X do intermetálico TiFe: obtido por fusão a arco, pó e lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.	57
Figura 5.11 Morfologia do TiFe processado por: fusão a arco (A), e após 20 (B, C) e 40 passes de laminação (D, E, F).....	59
Figura 5.12 MET do TiFe CR40 em pó. (A) padrão de difração de elétrons, (B) imagem de campo claro, (C) imagem de campo escuro de uma parte do anel de difração correspondente ao plano (110) do TiFe.	60
Figura 5.13 Cinética da primeira absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe: em pó e em lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.	61
Figura 5.14 Cinética da segunda absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe: em pó e em lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.	64
Figura 5.15 Cinética da primeira e segunda absorção de hidrogênio do pó de TiFe após 20 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.	65
Figura 5.16 DSC, TG e QMS do TiFe CR20 pó, após dessorção no aparato volumétrico de Sievert e armazenagem na Glove Box: 1 dia (A); e 30 dias (B).	66
Figura 5.17 Difractogramas de raios-X do TiFe CR20 pó e após dessorção no aparato volumétrico de Sievert e armazenagem na Glove Box: 1 dia (A); e 30 dias (B)	67
Figura 5.18 Ciclagem do TiFe CR40 pó + lâmina.....	68
Figura 5.19 Curvas cinéticas da primeira absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e laminação a frio sob atmosfera controlada.	69

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial do petróleo (4.331,3 milhões de toneladas), gás natural (3.135,2 milhões de toneladas) e carvão (3.839,2 milhões de toneladas) alcançou níveis históricos no ano 2015 (~ 86% do consumo mundial de energia), evidenciando com estes valores a grande dependência energética da humanidade sobre os combustíveis fósseis, e como consequência, o notável crescimento das emissões de CO₂ (33508,40 milhões de toneladas) [1].

Na tentativa de diminuir o consumo destes combustíveis poluidores, o uso do hidrogênio como vetor energético pode ser uma solução. O H₂ apresenta valores de energia química por unidade de massa, pelo menos três vezes maior que a de outros combustíveis químicos [2]. Além disso, o único subproduto de sua reação com o oxigênio é a água, evitando a produção de CO₂ [3].

Apesar destas características favoráveis do hidrogênio em relação aos combustíveis fósseis, ainda é difícil o seu uso em grande escala, devido à necessidade de desenvolver mais pesquisas (produção, armazenagem, distribuição e utilização) visando o seu uso tecnológico como forma de energia [4].

Em condições normais de pressão e temperatura, o hidrogênio apresenta baixa densidade, ocupando um volume de 11 m³/kg. Para superar este inconveniente, diferentes tecnologias tem sido desenvolvidas, como: a armazenagem em cilindros de gás comprimido, apresentando como consequência preocupações de segurança pelo seu armazenamento sob alta pressão [5], e a armazenagem de hidrogênio na fase líquida, exigindo a manutenção de um sistema criogênico, que pode ter custo elevado [6].

Dentro desse cenário, tem-se optado por desenvolver tecnologias de armazenagem no estado sólido baseadas em hidretos metálicos ou complexos, os quais em comparação às tecnologias de armazenagem já mencionadas de hidrogênio na forma gasosa e líquida, alcançam uma maior densidade volumétrica e não apresentam problemas de segurança pelas baixas pressões usadas [5].

Sistemas de armazenamento usando hidretos metálicos tem sido desenvolvidos, com destaque para os compostos intermetálicos AB (TiFe), por apresentarem capacidade de absorção de até 1,9 % p. H₂ à temperatura ambiente e baixo custo relativo dos elementos constituintes [7].

Desde os anos 70, existem pesquisas sobre a absorção de hidrogênio no intermetálico TiFe, identificando que este ao reagir com hidrogênio pode formar dois tipos de hidretos, TiFeH e TiFeH₂, sendo necessário o uso de um processo de ativação térmica [8, 9]. Diferentes rotas tem sido investigadas para a produção do TiFe, tais como: elaboração mecânica de ligas (*MA, mechanical alloying*) a partir dos pós elementares de Ti e Fe, com o interesse de formar o intermetálico em curto tempo com elevado refinamento de grão [10-16]; moagem mecânica (*MM, mechanical milling*) de TiFe processado por fusão a arco e previamente reduzido a pó, produzindo, diminuição do tamanho de partícula, incremento da área superficial e refinamento de grão [11, 14, 17, 18].

Contudo, apesar da ativação mecânica esperada pelo processo de moagem de alta energia (*HEBM, high energy ball milling*), os trabalhos anteriores sempre indicam a necessidade do uso de um tratamento térmico ou ciclagem para absorção de hidrogênio e assegurar o estado ativado, ou seja, o comportamento reproduzível durante a reação com o hidrogênio.

Uma possível explicação para essa necessidade dos processos térmicos de ativação, é o nível de oxigênio presente durante o processo de moagem de alta energia, o qual tem impacto direto na reatividade do TiFe com o H₂ [11]. Além disso, na busca por ativar mecanicamente o TiFe através do processo de moagem de alta energia, um problema adicional é encontrado: grande parte do material fica aderida no meio de moagem. Entretanto, poucos autores têm relatado este problema do processo, que tem grande impacto tendo vista as aplicações [13, 19, 20]. Em alguns casos, são utilizados métodos para melhorar a quantidade de material recuperado, como o uso de agentes controladores do processo [18, 20, 21] ou ainda a realização de uma moagem preliminar [19].

Para processar o intermetálico TiFe, com baixa contaminação de oxigênio e capacidade de absorver hidrogênio sem ativação térmica, técnicas baseadas

em deformação plástica severa (*SPD, severe plastic deformation*), como torção sob alta pressão (*HPT, high-pressure torsion*), extrusão em canal angular (*ECAP, equal channel angular pressing*) e laminação (*CR, cold rolling*) poderiam ser uma alternativa. Estes processos podem produzir estruturas altamente refinadas ou até mesmo nanocristalinas, assim como aumentar a consideravelmente a densidade de defeitos, os quais são efeitos atrativos para a síntese de hidretos metálicos [22].

Recentes estudos mostraram que o intermetálico TiFe submetido a torção sob alta pressão e laminação com cilindros ranhurados (*GR, groove rolling*) ao ar, teve boa capacidade de absorção de hidrogênio, porém antes deste processo foi necessário o uso de tratamento térmico [23, 24]. Para evitar a necessidade de procedimentos de ativação térmica antes da absorção de hidrogênio, associados à interação do material com oxigênio durante o processamento, a utilização de uma atmosfera controlada no processo de deformação plástica poderia ser uma possível solução [25, 26].

Tendo estes aspectos em conta, foram definidas duas estratégias efetivas de trabalho: (1) sínteses mecânica do intermetálico TiFe através da estratégia de processamento: moagem preliminar dos elementos Ti e Fe para preparar superficialmente o meio de moagem e posteriormente nova moagem dos elementos com um agente controlador do processo (ácido esteárico); (2) Processamento do intermetálico TiFe por fusão a arco seguido de laminação a frio sob atmosfera controlada, rota ainda não explorada no TiFe. A través destas estratégias procurou-se cumprir dois objetivos: (1) No processo de moagem de alta energia, boa recuperação de material, redução dos níveis de oxigênio, eliminação da necessidade de ativação térmica e boas propriedades de armazenagem de hidrogênio; (2) No processo de laminação a frio sob atmosfera controlada, refinamento homogêneo do tamanho de cristalito e em menor tempo em relação ao processo de moagem de alta energia, níveis mínimos de oxigênio e absorção de hidrogênio sem uso de um processo de ativação térmica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- ✓ Avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio no intermetálico TiFe processado por moagem de alta energia e laminação a frio sob atmosfera controlada.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Elaborar uma estratégia no processo de moagem de alta energia, visando: a obtenção do intermetálico TiFe com boa recuperação de material e absorção de hidrogênio sem uso de um processo de ativação térmica.
- ✓ Obter o intermetálico TiFe por fusão a arco para depois submetê-lo a laminação a frio sob atmosfera controlada, visando: níveis mínimos de incorporação de oxigênio, e absorção de hidrogênio sem uso de um processo de ativação térmica.
- ✓ Interpretar a relação microestrutura/propriedades de armazenagem de hidrogênio no intermetálico TiFe processado por moagem de alta energia e laminação a frio sob atmosfera controlada.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples da tabela periódica, com apenas um elétron de valência. Existe como gás na forma molecular H_2 , é liquefeito a -252 °C e se solidifica a -259 °C . É também o elemento mais abundante no universo (75 at. %). Encontra-se apenas em pequenas quantidades no ar [3]. Apresenta uma energia química por massa (142 MJ/Kg) que é ao menos três vezes maior que a de outros combustíveis químicos (por exemplo, hidrocarbonetos líquidos - 47 MJ/Kg) [2]; esta energia química do hidrogênio é aproveitada por meio de sua conversão direta em energia elétrica, a qual se faz através do uso do dispositivo denominado célula a combustível, capaz de transformar por meios eletroquímicos a energia química do hidrogênio em energia elétrica. Neste processo, não existe o passo intermediário do acionamento térmico de um ciclo de potência, superando-se as limitações impostas pelo rendimento de Carnot e assim alcançando elevados rendimentos [27].

Outra forma de aproveitar a energia química contida no hidrogênio é por meio da sua combustão com oxigênio (reação química exotérmica), gerando-se como subproduto apenas água e evitando a produção de CO_2 , concedendo-lhe as características de vetor energético regenerativo e amigável com o meio ambiente. Quando o ar é utilizado para a combustão do hidrogênio, pequenas quantidades de NO_x podem ser produzidas, porém quando são usadas pequenas misturas de H_2 -ar a formação de NO_x é evitada [3].

Todas as características descritas anteriormente sobre o hidrogênio o tornam uma alternativa interessante para substituir os combustíveis fósseis nas aplicações móveis e estacionárias.

3.2. Tecnologias para armazenagem de hidrogênio

3.2.1. Cilindros de gás comprimido

É a tecnologia mais simples para armazenar hidrogênio, variando desde cilindros com pressão máxima de 200 bar até cilindros construídos a partir de compostos leves capazes de suportar pressões de até 800 bar, alcançando uma densidade volumétrica de 36 kg/m³. Apresenta inconvenientes como: preocupações de segurança pelas altas pressões utilizadas, custos da pressurização, queda de pressão durante o uso e problemas de fragilização dos recipientes quando o hidrogênio é armazenado em cilindros metálicos [5].

3.2.2. Tanques de hidrogênio líquido

Esta tecnologia é usada para armazenar hidrogênio líquido a uma temperatura de -251,8 °C em tanques criogênicos, alcançando uma densidade volumétrica de 70,8 Kg/m³. A desvantagem do armazenamento de hidrogênio na fase líquida, é a grande quantidade de energia necessária para a liquefação. Além disso, outra desvantagem é a perda de hidrogênio ao longo do tempo de armazenagem através da evaporação, a qual ocorre especialmente em tanques pequenos [6].

3.2.3. Hidretos metálicos

Vários fenômenos estão envolvidos na reação metal-hidrogênio. Inicialmente, as moléculas de H₂ se dissociam em átomos de hidrogênio, que por sua vez, são adsorvidos na superfície do metal. A seguir, o hidrogênio se difunde para o interior do material, formando os hidretos metálicos. Este processo é conhecido como absorção de hidrogênio e é reversível. Assim, em condições favoráveis de temperatura e pressão, o hidrogênio difunde-se pelo interior do metal e chega à superfície, podendo se recombinar e formar a

molécula do hidrogênio (dessorção) ou, na presença de oxigênio, formar a água, conforme esquematizado na Figura 3.1.

Os hidretos metálicos apresentam uma maior densidade volumétrica (até 150 kg/m^3), em comparação às tecnologias de armazenagem no estado gasoso ou líquido já mencionadas, e não oferecem problemas de segurança, pelas baixas pressões usadas e pelo fato da liberação de hidrogênio ocorrer através de um processo endotérmico [5].

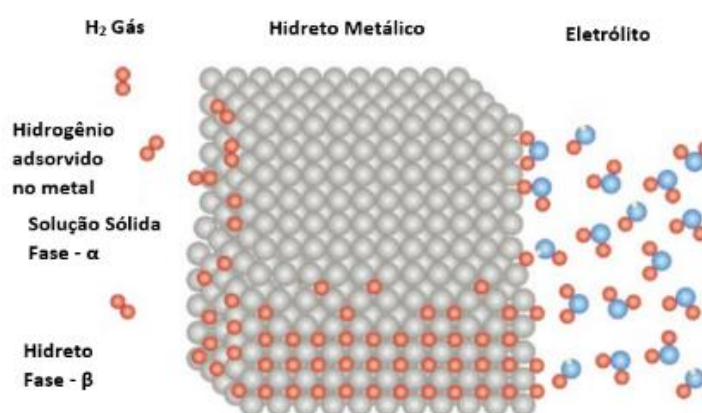


Figura 3.1 Modelo de uma estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos interstícios. Do lado esquerdo é representado o hidrogênio adsorvido no metal e do lado direito a dissociação da molécula de água. Adaptado de [5].

Para possibilitar as aplicações práticas de hidretos reversíveis, tem sido necessário combinar elementos formadores de hidreto (A), com elementos com baixa afinidade pelo hidrogênio (B), para assim formar ligas, e em particular compostos intermetálicos, que possuem as afinidades termodinâmicas intermediárias desejadas para o hidrogênio.

Tendo isso em conta, existe uma variedade de compostos intermetálicos que reagem com o hidrogênio para formar hidretos metálicos, com bom potencial de aplicação, encontrando-se compostos intermetálicos dos tipos AB_5 , AB_2 , A_2B e AB [7].

Os compostos intermetálicos AB_5 geralmente têm estrutura cristalina hexagonal compacta e se caracterizam por ter grande variedade de ligas, já que muitos elementos diferentes podem substituir A (geralmente lantanídeos) e

B (Ni e outros elementos). O LaNi_5 é um exemplo de um composto intermetálico AB_5 , o qual forma facilmente um hidreto (LaNi_5H_6) sob pressão (2 bar) de hidrogênio moderada e à temperatura ambiente. O LaNi_5H_6 tem entalpia de formação de $-15,7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}$, entalpia de decomposição de $-15,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}$ e permite uma capacidade gravimétrica reversível na faixa de 1,25 % p. [28]. De maneira geral, os intermetálicos AB_5 mostram propriedades de ciclagem boas, excelente resistência à contaminação por impurezas, e boa estabilidade mesmo com grande número de ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio e uma elevada densidade volumétrica de armazenagem [29].

Os compostos AB_2 podem apresentar dois tipos de estruturas cristalinas, hexagonal ou cúbica). Os elementos A são do Grupo IVA (Ti, Zr, Hf) ou terras raras, e os elementos B são constituídos por metais de transição (V, Cr, Mn, Fe). O ZrV_2 é um exemplo de um composto intermetálico AB_2 , o qual forma o hidreto $\text{ZrV}_2\text{H}_{5,5}$, com capacidade de absorção de 3,01 % p. H_2 . Em comparação aos compostos AB_5 , as ligas ou compostos AB_2 apresentam: capacidade de armazenagem de hidrogênio similar no platô principal, maior capacidade de armazenamento por aumento da pressão e temperatura, mas sem nenhuma vantagem significativa no custo de fabricação e difícil ativação [7].

Os compostos intermetálicos A_2B estão constituídos do elemento A, composto pelo Grupo IVA (Ti, Zr, Hf) e o elemento B formado por um metal de transição (Ni) [7]. Outra família dos compostos intermetálicos A_2B , está baseada no Mg_2Ni , descoberto na década de 1960, o qual apresenta capacidade de hidrogênio e custo atrativos, porém oferece pouco na faixa de aplicações móveis (0 - 100 °C, 1 - 10 atm.), devido a sua temperatura de dessorção muito alta (255 °C) [30].

Os compostos intermetálicos AB foram evidenciados pela primeira vez com o composto intermetálico ZrNi . Porém o hidreto ZrNiH_3 apresentou a 1 atm. liberação de hidrogênio a uma temperatura de 300 °C, a qual pode ser muito elevada para as aplicações [31]. Apenas o TiFe (estrutura cristalina cúbica simples, do tipo CsCl), parece despertar interesse prático para armazenagem de hidrogênio, devido ao alcance de uma capacidade

gravimétrica máxima de 1,9 % p. H₂ com uma capacidade reversível de 1,5 % p. H₂ à temperatura ambiente [7].

Na Tabela 3.1 mostram-se alguns dos principais intermetálicos usados para o armazenamento de hidrogênio.

Tabela 3.1 Compostos intermetálicos armazenadores e algumas de suas características.

Tipo	Intermetálico	Hidreto	% p.	P _{eq} , T	Estrutura
A₂B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	1 bar, 282 °C	P6222
AB	FeTi	FeTiH ₂	1,89	5 bar, 30 °C	Pm3m
AB₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01	10 ⁻⁸ bar, 50 °C	Fd3m
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,37	2 bar, 25 °C	P6/mmm

Pode-se observar que os intermetálicos **AB₅**, **AB₂**, **AB** oferecem as melhores condições de propriedades pressão - composição - temperatura (PCT - *Pressure - Composition - Temperature*) e os intermetálicos **AB₂** e **AB** oferecem as melhores combinações de boa capacidade de armazenagem de hidrogênio e baixo custo de matérias primas [7].

3.3. TiFe para armazenagem de hidrogênio

Os elementos ferro e titânio formam dois compostos intermetálicos conhecidos: TiFe, o qual é amplamente reconhecido como um candidato interessante para o armazenamento seguro do H₂ e TiFe₂, que não absorve hidrogênio. O intermetálico TiFe forma hidretos de composição aproximada TiFeH e TiFeH₂. O TiFeH começa a sua formação no platô de pressão 4 bar, apresenta estrutura ortorrômbica e uma densidade de 5,88 g/cm³. O TiFeH₂ começa a sua formação no platô de pressão 10 bar, apresenta estrutura cúbica e uma densidade de 5,47 g/cm³ [8].

É conhecido que o TiFe, sofre decrepitação severa depois de vários ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio [32]. Para evitá-la, usa-se o intermetálico na forma amorfa, o qual durante a absorção de hidrogênio fragiliza, mas não

decrepita. Neste caso o platô de pressão desaparece, deixando um aumento de pressão de hidrogênio com a concentração absorvida e diminuindo significativamente a capacidade utilizável de armazenamento [11].

O hidrogênio não reage com o TiFe sem tratamento à temperatura ambiente, este tratamento é chamado de ativação [32]. Este termo 'ativação', é utilizado por alguns autores para referir-se à primeira absorção de hidrogênio de uma liga ou o processo (térmico, mecânico, químico) necessário para que um metal possa absorver hidrogênio.

Diferentes autores têm tentado ativar o composto intermetálico TiFe através de: (i) processo térmico, realizando um certo número de ciclos de aquecimento/resfriamento ou ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio [8]; (ii) processo mecânico, através de moagem de alta energia [10-18] ou deformação plástica severa [23, 24], e (iii), processo químico, utilizando aditivos para a substituição parcial de átomos de Ti ou Fe por outros elementos [33-35].

Embora a natureza do processo de ativação não seja ainda compreendida em detalhes, os mecanismos propostos estão agrupados em torno de duas categorias. Na primeira, o tratamento de ativação do TiFe gera a precipitação de partículas ricas em Fe próximas à superfície, os quais catalisam a decomposição molecular do hidrogênio. Na segunda categoria, o tratamento de ativação origina mudanças estruturais e morfológicas na superfície do material, ou seja, a formação de superfícies metálicas livre de óxidos e, portanto, mais reativas [8, 9].

3.4. Métodos de processamento de hidretos

3.4.1. Moagem de alta energia

A moagem de alta energia é uma técnica eficaz usada na síntese e processamento de materiais. Consiste em eventos repetidos de transferência de energia, promovidos pelos choques com as ferramentas de moagem (cadinho e bolas) ao pó moído. Durante a moagem, as partículas de pó se

cominuem, superfícies limpas são produzidas, acelera-se a difusão dos átomos, levando à sua mistura íntima. Como consequência da moagem prolongada, a energia transferida durante o processamento pode ser suficiente para superar a barreira de ativação e promover a ocorrência de reações químicas [36, 37].

Os principais processos associados à HEBM são: elaboração mecânica de ligas, moagem mecânica e a moagem reativa (*RM, reactive milling*). Estes processos têm a característica de serem ativados mecanicamente, em comparação aos processos convencionais que são termicamente ativados.

3.4.1.1. Elaboração mecânica de ligas

A elaboração mecânica permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por um intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes, possibilitando a produção de microestruturas homogêneas; ligas nanocristalinas, em que a dispersão de fases e o refino de grão pode alcançar o nível manométrico; ligas amorfas, controle de adições de segundas fases ou endurecimento por precipitação; dispersão de fases insolúveis e adição de elementos de liga reativos.

No processo de elaboração mecânica, ocorrem diversas etapas: na primeira, o impacto das bolas faz que os pós metálicos sejam deformados e ocorra encruamento. Na segunda etapa, uma pequena quantidade de pó fica presa na colisão entre as bolas (Figura 3.2) e as partículas achatadas ficam soldadas umas nas outras. Na terceira etapa, as partículas que sofreram encruamento fraturam. Estes eventos competitivos de soldagem a frio (deformação plástica e formação de aglomerados) e fratura (redução do tamanho de partícula) continuam durante todo o período de moagem. Por último na quarta etapa, se produz uma estrutura refinada e homogênea [37].

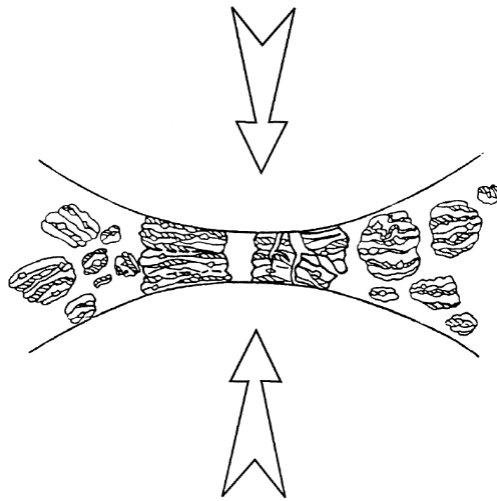


Figura 3.2 Colisão Bola - pó - bola durante o processo de elaboração mecânica. Adaptado de [37].

Pode ser realizada MA para três tipos de diferentes combinações de metais e ligas: sistemas dúctil/dúctil, dúctil/frágil e frágil/frágil.

Na primeira etapa do mecanismo de elaboração mecânica de dois componentes dúcteis, os componentes ficam achatados, adotando uma forma de placa pelo processo de microforjamento. Na segunda etapa, começa a soldagem a frio das partículas achatadas e se formam estruturas lamelares dos elementos constituintes. Na terceira etapa, com o aumento do tempo de moagem os componentes sofrem encruamento, a dureza e a fragilidade aumentam e as partículas fraturam gerando partículas equiaxiais. Na quarta etapa, lamelas com orientação aleatória se desenvolvem dentro das partículas, gerando a liga pela difusão atômica entre as lamelas e pelo aumento de defeitos. Na quinta etapa, a dureza e o tamanho de partícula tendem a atingir um valor de saturação ou processamento em estado estacionário [38].

Na etapa inicial do mecanismo de elaboração mecânica dos componentes dúctil/frágil, as partículas de pó do metal dúctil são achatadas por colisões bola - pó - bola, enquanto as partículas frágeis são fraturadas e tendem a ficarem presas nas partículas dúcteis. Com o aumento do tempo de processamento, as partículas de pó dúctil encruam e a estrutura lamelar é refinada. A estrutura lamelar é ainda mais refinada com o passar do tempo, diminui o espaçamento

interlamelar e as partículas frágeis são dispersadas na matriz dúctil, caso não ocorra a formação de solução sólida [36, 39].

A partir de um ponto de vista intuitivo, parece improvável a formação de uma liga por elaboração mecânica dos componentes frágil/frágil devido à ausência de um componente dúctil para produzir soldagem a frio, porém durante a elaboração mecânica dos componentes frágil/frágil tem-se observado que o componente mais duro (mais frágil) é fragmentado e disperso pelo componente mais macio (menos frágil) [37].

3.4.1.2. Moagem mecânica

Um método particular da moagem de alta energia é a moagem mecânica, em que se aplica uma força intensa ao material (metal, composto intermetálico, componente sólido) com a finalidade de dispersá-lo em finas partículas, podendo alcançar dimensões nanométricas. Na moagem mecânica, só é necessário a redução do tamanho de partícula e o aumento da área superficial, e não o realinhamento dos átomos. Embora o tempo de moagem seja geralmente curto, este é suficiente para fraturar os revestimentos finos da superfície quimicamente passivos (superfícies oxidadas) deixando o material com superfícies mais livres de óxidos, quimicamente limpas, ativando a superfície do metal. Este tipo de moagem pode aumentar a densidade de defeitos nos componentes sólidos, gerando um aumento da atividade química dos elementos moídos [37].

3.4.1.3. Moagem reativa

No contexto de materiais armazenadores de hidrogênio, moagem reativa é o processo no qual se produz o hidreto metálico ou complexo através da moagem de alta energia dos elementos ou compostos puros que constituem a liga ou compósito, realizada sob atmosfera de hidrogênio [40-43]. Na moagem reativa, gera-se: diminuição do tamanho de partícula, formação de hidreto no

processamento, material em estado ativado e por último, maior quantidade de material recuperado depois da moagem.

Além do processo de moagem reativa, têm sido investigadas rotas alternativas para o processamento de hidretos nanoestruturados: **Elaboração Mecânica Reativa (RMA, reactive mechanical alloying)**, a qual combina a síntese do intermetálico nanoestruturado e a sua hidrogenação em uma etapa única, através da elaboração mecânica dos pós elementares diretamente na atmosfera de hidrogênio; **Moagem mecânica reativa (RMM, reactive mechanical milling)**, na qual compostos intermetálicos pré-ligados podem ser moídos diretamente em atmosfera de hidrogênio, com a finalidade de obter o hidreto intermetálico nanoestruturado como produto final [44].

3.4.2. Deformação plástica severa

A deformação plástica severa tem sido desenvolvida para produzir materiais de grãos ultrafinos, ou seja, na escala submicrométrica, com tamanho médio mínimo entre 200 e 300 nm. Nesta técnica, os materiais são submetidos a altas deformações, sem a introdução de alteração significativa nas dimensões globais do material. Os processos mais conhecidos de SPD são: Torção sob alta pressão, Extrusão em canal angular e Laminação a frio.

A deformação plástica severa apresenta algumas vantagens sobre outros métodos de síntese, por exemplo: síntese de materiais de grão ultrafino com contornos de grão de alto ângulo, baixa porosidade devido à natureza densa e volumosa das amostras, e tamanho de grão bastante uniforme em toda a estrutura. As suas limitações vão desde o fato de haver um limite para refino de grão e até não poder em alguns casos sintetizar fases metaestáveis [37].

Um resultado comum entre os processos de moagem e SPD é a possibilidade de formação de estruturas nanocristalinas e amorfas, assim como a formação de defeitos e o aumento de contornos de grão no material, gerando melhorias nas suas propriedades mecânicas e químicas. Os defeitos introduzidos no material podem atuar como pontos de nucleação para uma reação química, tal como a hidrogenação, enquanto que os contornos de grão

são um caminho para acelerar a difusão, por esta razão as técnicas SPD são particularmente atrativas para a síntese e preparação de hidretos metálicos [22].

A torção sob alta pressão é uma técnica na qual uma amostra geralmente na forma de um fino disco é submetida a deformação por torsão sob uma alta pressão hidrostática. Na Figura 3.3 pode-se observar inicialmente o disco localizado em uma cavidade ajustada entre dois punções, o giro de um dos punções resulta na deformação plástica e a cavidade ajustada permite a aplicação da pressão hidrostática [45].

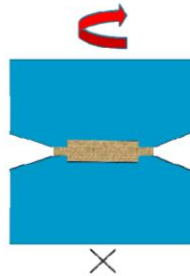


Figura 3.3 Representação esquemática do processo de torção sob alta pressão. Adaptado de [45].

A extrusão em canal angular é uma técnica na qual uma forte deformação plástica é introduzida em um material quando o mesmo é forçado com um punção através de uma matriz, que por sua vez consiste de dois canais de igual seção transversal, que se intersectam segundo um ângulo Φ entre 90° e 120° (Figura 3.4). A deformação do material ocorre em uma estreita zona localizada na intersecção entre os dois canais da matriz, sob condições de cisalhamento [46].

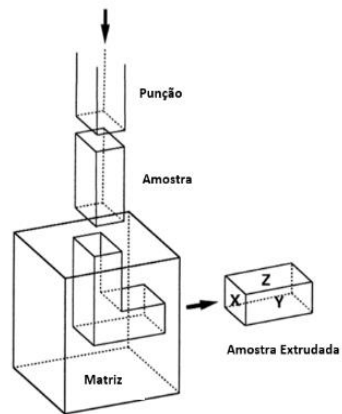


Figura 3.4 Representação esquemática do processo de extrusão em canal angular. Adaptado de [47].

A laminação é uma técnica na qual uma chapa metálica é introduzida entre dois rolos que giram (Figura 3.5), resultando em uma certa quantidade de deformações que determinam a dureza, textura, refinamento de grão e outras características do produto final.

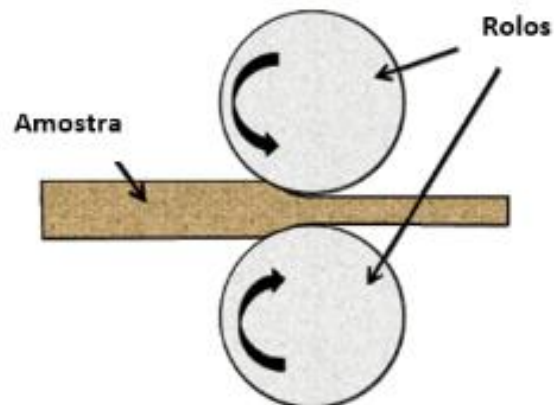


Figura 3.5 Representação esquemática do processo de laminação. Adaptado de [22].

Geralmente a laminação é classificada de acordo com a temperatura de processamento em comparação com a temperatura de recristalização do material: Na laminação a quente, o processo é conduzido a uma temperatura

superior à temperatura de recristalização do material, e na laminação a frio, utiliza-se uma temperatura inferior à temperatura de recristalização [22].

Embora na literatura disponível até o momento não se tenha informação da comparativa das propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por moagem de alta energia e laminação a frio sob atmosfera controlada, neste projeto apresenta-se a comparativa destes processamentos com relação a outros compostos intermetálicos, com a finalidade de conhecer as suas diferenças e os seus efeitos nas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Um destes estudos, consistiu no processamento de misturas à base de MgH_2 por laminação e forjamento a frio (*CF, cold forging*). Após estes processos foi observado um refinamento de grão significativo, diminuição da área superficial e uma boa resistência à oxidação superficial. A capacidade de armazenagem de hidrogênio das amostras foi de aproximadamente 5 % p. H_2 com uma pequena melhoria na laminação (Figura 3.6), também foi notada no começo uma rápida dessorção na amostra $MgH_2 + 5\%$ at. Fe processada por forjamento, porém o tempo total de dessorção foi basicamente o mesmo da amostra de MgH_2 processada por laminação [48].

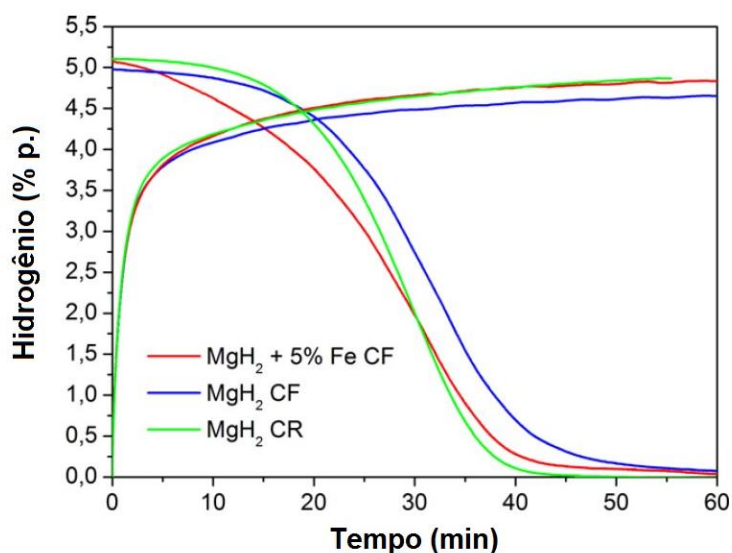


Figura 3.6 Cinética de absorção/dessorção de hidrogênio a 350 °C, para as amostras de MgH_2 após CR e CF, e de $MgH_2 + 5\%$ Fe após CF. Adaptado de [48].

As propriedades de armazenagem de hidrogênio também foram avaliadas para a liga Mg + Pd 2,5 % at. laminada ao ar, e comparadas com as obtidas para o mesmo material moído em atmosfera controlada. Foi observada que a amostra laminada apresentou um tempo mais curto de ativação e uma boa resistência à oxidação (Figura 3.7A) em relação à amostra moída, sendo que após a ativação, tanto a amostra laminada como moída apresentaram cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio similares (Figura 3.7B) [49].

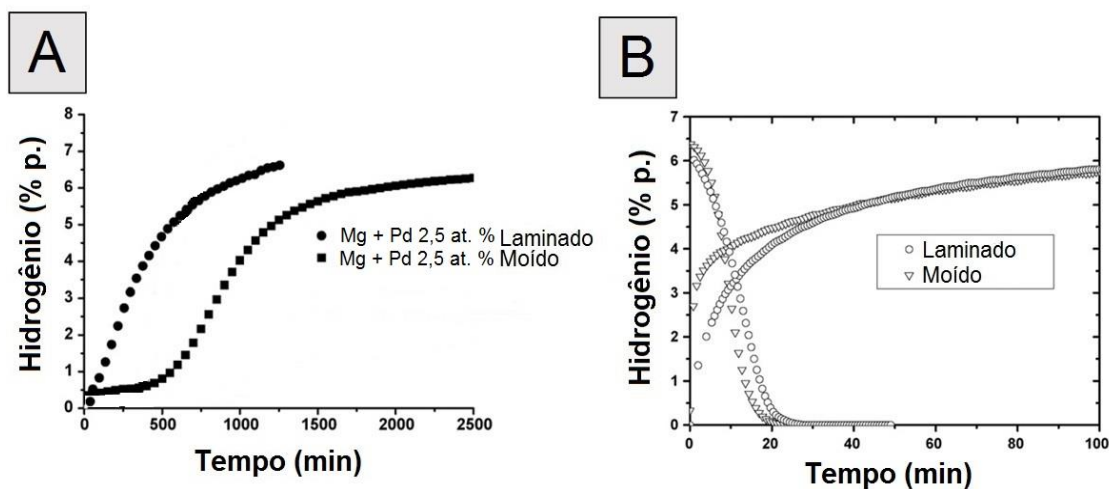


Figura 3.7 Curva de ativação (A); cinética de absorção/dessorção de hidrogênio (B), a 350 °C do Mg + Pd 2,5 % at. moído e laminado. Adaptado de [49].

Em outro trabalho da literatura, mostrou-se que o MgH_2 submetido a laminação ao ar, moagem de alta energia e à combinação de laminação seguida por moagem de alta energia por curto tempo, pode levar a boas propriedades de absorção/dessorção, com capacidades de armazenagem ao redor de 5,3 % p. H_2 . As amostras apresentaram cinéticas mais rápidas de absorção/dessorção na seguinte ordem: moagem de alta energia, combinação de laminação seguido por moagem de alta energia por curto tempo e laminação [50] conforme mostrado na Figura 3.8.

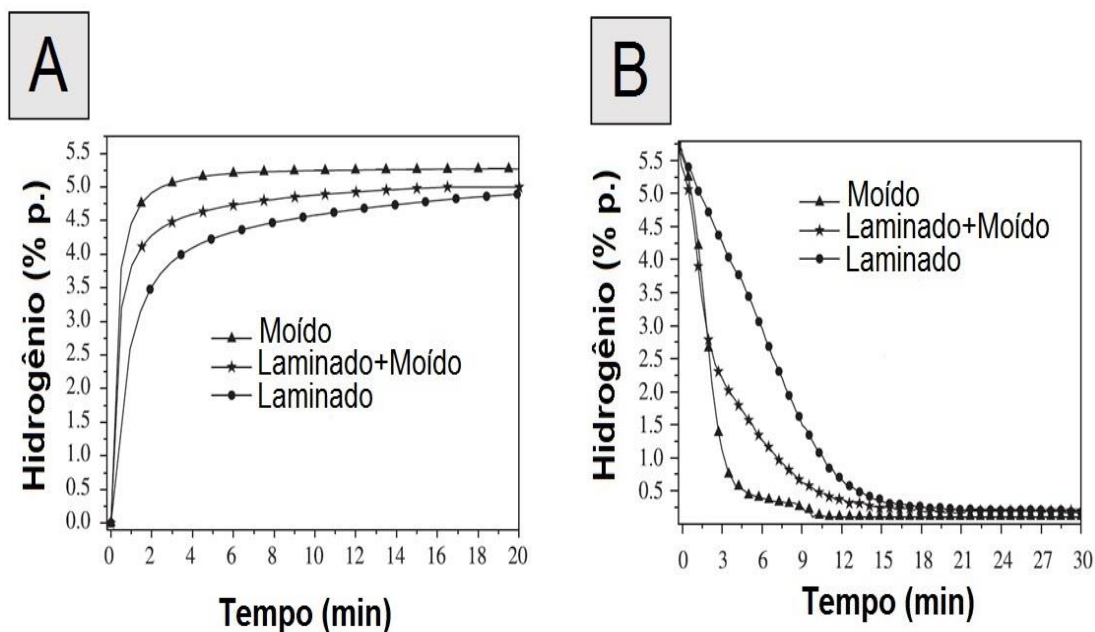


Figura 3.8 Cinética de absorção de hidrogênio (A); cinética de dessorção de hidrogênio (B), a 350 °C do MgH_2 : laminado 5 vezes, moído por 20 minutos e laminado e moído. Adaptado de [50].

As propriedades de armazenagem de hidrogênio do $LaNi_5$ processado por laminação (5, 12 e 25 passes) e moagem de alta energia (15 e 60 minutos de moagem) sob atmosfera de argônio também foram avaliadas de forma comparativa, figura 3.9. A amostra processada por laminação (5 passes) teve uma cinética de ativação melhorada e obtenção em pouco tempo da sua máxima capacidade de hidrogênio em relação à amostra como recebida. A amostra moída (15 minutos de moagem) teve menor tempo de ativação, mas sua capacidade de hidrogênio foi baixa. Foi observada também uma diminuição na capacidade de absorção de hidrogênio para a amostra moída por 60 minutos, o que, segundo os autores, pode ser atribuído à contaminação da amostra com o ferro das ferramentas de moagem. A amostra submetida a laminação apresentou uma importante redução do tamanho de partícula e cristalito [51].

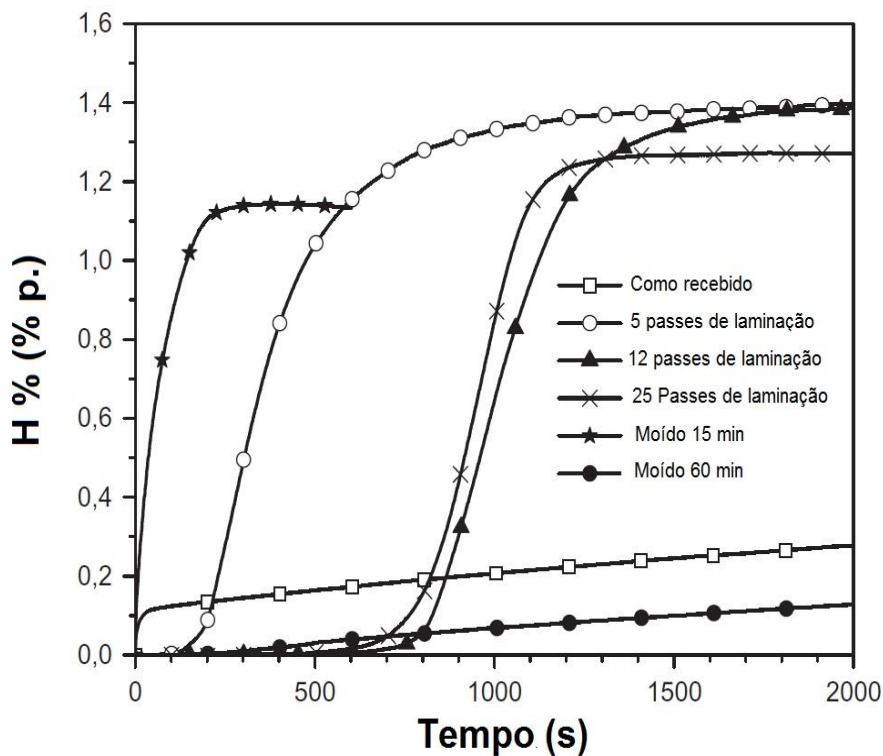


Figura 3.9 Cinética de ativação do LaNi₅ a 50 °C: absorção sob 1500 kPa de hidrogênio. Adaptado de [51].

Seguindo o uso da atmosfera controlada no processo de laminação, o Mg foi processado por laminação e combinação de laminação seguida por moagem de alta energia por curto tempo. O Mg laminado apresentou uma cinética de ativação lenta com capacidade de hidrogênio 1,2 % p. depois de 12 horas, enquanto a amostra laminada seguida de moagem de alta energia apresentou cinética mais rápida com capacidade 5,7 % p. H₂ depois de 3 horas (Figura 3.10A), mostrando que o processo de moagem por curto tempo tem efeito positivo. Observou-se que as curvas cinéticas de absorção não apresentaram tempo de incubação (Figura 3.10C), devido ao uso da atmosfera controlada que deixam as amostras virtualmente livres de uma camada superficial de contaminantes [25].

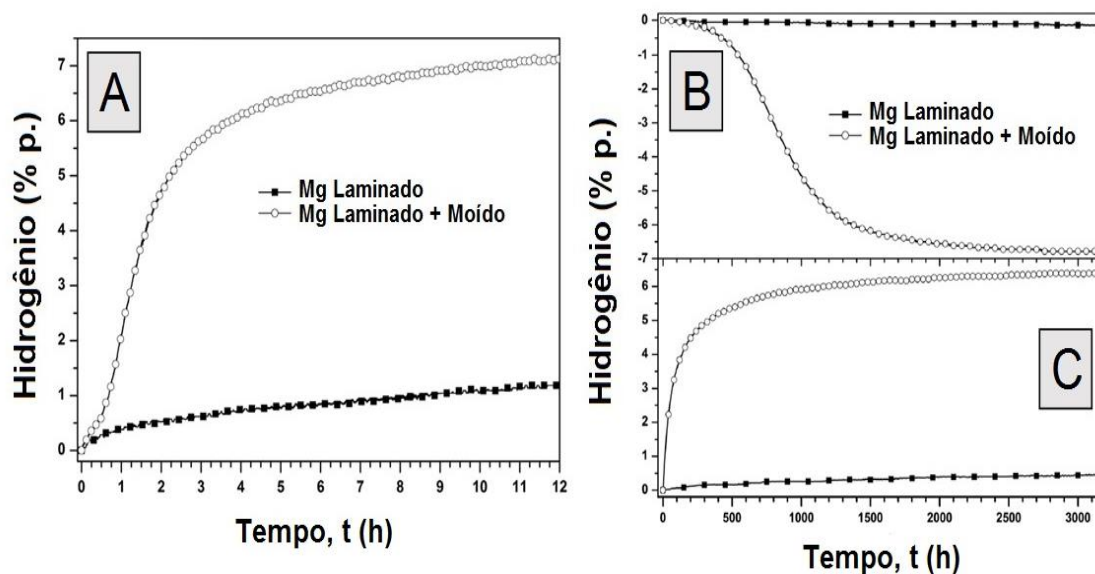


Figura 3.10 Curva cinética de ativação (A); cinética de dessorção de hidrogênio (B); cinética de absorção de hidrogênio (C), a 350 °C do Mg laminado e Mg laminado + moído. Adaptado de [25].

Ainda na continuação do uso da atmosfera controlada no processo de laminação, foram pesquisados dois importantes parâmetros de processamento de laminação no MgH_2 : número de passes e frequência de rotação dos rolos. Encontrando-se: MgH_2 livre de óxidos até depois de 50 passes de laminação (Figura 3.11).

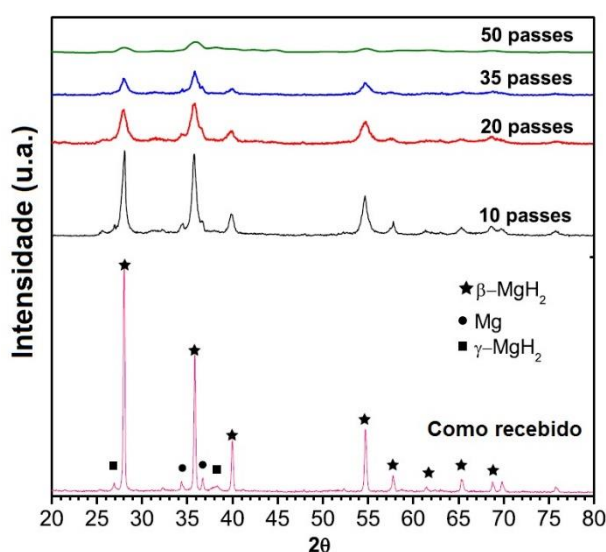


Figura 3.11 Difratomogramas de raios-X do MgH_2 submetido a diferentes passes de laminação sob atmosfera controlada. Adaptado de [26].

Foram observadas melhorias consideráveis nas propriedades de armazenagem de hidrogênio para maior número de passes (Figura 3.12A) e elevada frequência de rotação dos rolos (Figura 3.12B) [26].

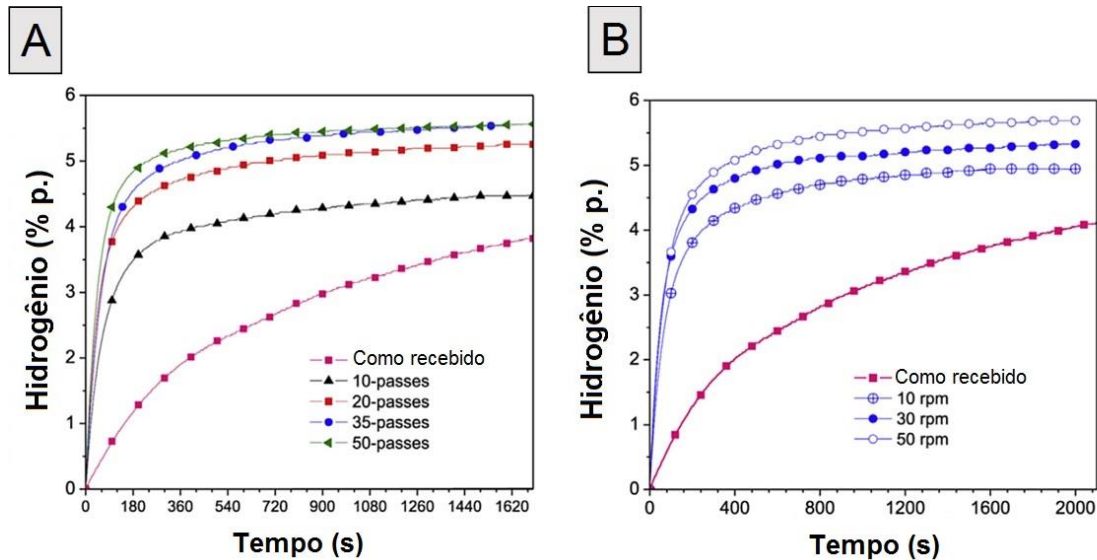


Figura 3.12 Cinética de absorção de hidrogênio do MgH₂ submetido a diferentes passes de laminação (A); cinética de absorção de hidrogênio do MgH₂ submetido a 35 passes de laminação com diferentes frequências de rotação dos cilindros (B). Adaptado de [26].

Concluiu-se que a laminação do MgH₂ sob atmosfera controlada, em comparação à moagem de alta energia, é muito mais simples, tem menor consumo de tempo e energia, sendo uma técnica com grande potencial para aplicações práticas [48].

3.5. Obtenção do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio

3.5.1. Moagem de alta energia do TiFe para armazenagem de hidrogênio

Diferentes rotas têm sido utilizadas para obter o TiFe através da moagem de alta energia: elaboração mecânica a partir dos pós elementares Ti e Fe [10-

16, 52] e moagem mecânica do TiFe obtido por fusão a arco e previamente reduzido a pó **[11, 14, 17, 18, 52]**.

Uma rota alternativa de síntese do intermetálico TiFe consistiu em submeter os pós de TiH₂ e Fe a moagem de alta energia, seguido de tratamento térmico (600 °C). Foi observado através de difração de raios-X, que após o processo de moagem, se mantiveram ainda os picos de TiH₂ e Fe, porém após o tratamento térmico gerou-se o intermetálico TiFe **[53]**.

Na busca por hidrogenar o intermetálico TiFe por moagem de alta energia, o composto TiFe obtido por fusão a arco e previamente reduzido a pó, foi processado por moagem reativa. Encontrando-se, absorção de hidrogênio de 0,88 (H/M) em 24 horas (sem tratamento de ativação, devido à formação de superfícies livres de óxidos durante o processo de moagem), mas com a sua decomposição em TiFe residual, TiH_{1,924} e Fe **[54]**.

No processo de moagem de alta energia para obter TiFe, diferentes autores encontraram que o aumento do tempo de moagem resulta no refinamento do grão e diminuição do tamanho de partícula **[11 12, 17, 18, 52]**. Indicou-se que a taxa de absorção de hidrogênio aumenta, porque a área superficial do pó incrementa devido ao acréscimo do tempo de moagem **[17]**.

Diversos problemas podem acontecerem no processo de moagem de alta energia para obter o intermetálico TiFe. Um deles raramente é mencionado na literatura e consiste em que o rendimento de material na produção de TiFe diminui, devido à aderência dos pós na superfície da cuba e bolas de moagem **[13]**. Para melhorar o rendimento de material, alguns autores têm utilizado agentes controladores de processo **[18, 20, 21]** ou moagem preliminar dos elementos Ti e Fe **[19]**.

Outro problema que pode encontrar-se na síntese do TiFe por moagem de alta energia é a sua contaminação por oxigênio. Foi encontrado na rota de elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe que: a exposição sucessiva do material a um conteúdo de oxigênio maior a 3 % at. (aberturas do copo de moagem ao longo do processo de moagem) gerou (após 22 h de moagem) TiFe amorfo com conteúdo final de oxigênio de 3,6 % at., o que acarreta a necessidade de ativação térmica para absorver hidrogênio. A exposição do

material a um conteúdo de oxigênio maior a 10 % at. gerou $\text{Fe}_{34}\text{Ti}_{66}$ (após 13 h de moagem) com conteúdo final de oxigênio de 5,3 % at. Além disso, encontrou-se na rota de moagem mecânica do intermetálico TiFe, que um conteúdo de oxigênio maior a 10 % at. resulta em oxidação seletiva do Ti e decomposição do TiFe em TiO e Fe com conteúdo final de oxigênio de 5,1 % at. [11]. Também foi observado na rota de elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe, que a sua exposição a uma pequena quantidade de oxigênio, gerou TiO_2 e Fe após 100 h de moagem. Pelo que foi concluído, que uma pequena quantidade de oxigênio presente durante o processo de moagem de alta energia tem um significativo efeito na formação do intermetálico TiFe [52].

Diversos estudos na literatura mencionam que o TiFe obtido por moagem de alta energia antes da absorção de hidrogênio precisa de um processo de ativação térmica. Um destes estudos mencionou que as amostras de TiFe amorfas processadas por elaboração mecânica em tempos de 25 e 40 horas (Figura 3.13A) não absorveram hidrogênio à temperatura ambiente, requerendo um tratamento de ativação que consistiu em aquecer as amostras até 300 °C sob uma pressão de hidrogênio de 7 ou 10 atm por uma hora e na sequência deixar resfriar até à temperatura ambiente.

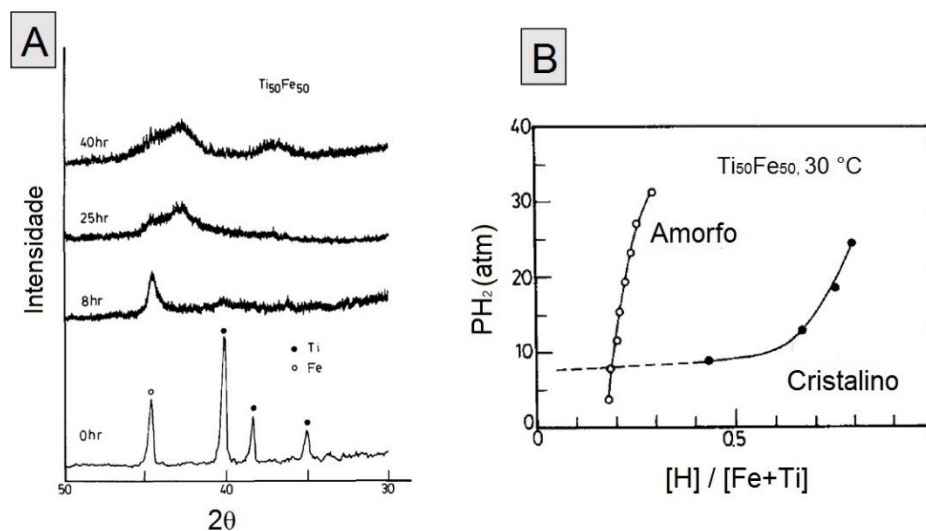


Figura 3.13 Difratomogramas da liga $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ antes e depois de várias horas de moagem (A); comparação das curvas PCI da liga $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ amorfa e cristalina (B). Adaptado de [10].

Foi observado que as propriedades de absorção de hidrogênio das amostras processadas após 25 e 40 horas de moagem foram essencialmente as mesmas, porém, quando foram comparadas com as do TiFe nanocristalino (Figura 3.13B) resultaram serem bem menores [10].

Outra pesquisa, também expôs que o intermetálico TiFe nanocristalino (tamanho de cristalito 5 nm) obtido por elaboração mecânica (após 68 h de moagem) em atmosfera de oxigênio com conteúdo menor a 3 % at., (Figura 3.14A), e o TiFe amorfo também obtido por elaboração mecânica (após 22 h de moagem) com conteúdo final de oxigênio 3,6 % at., (Figura 3.14B), precisavam antes de absorver hidrogênio, de um processo de ativação térmica.

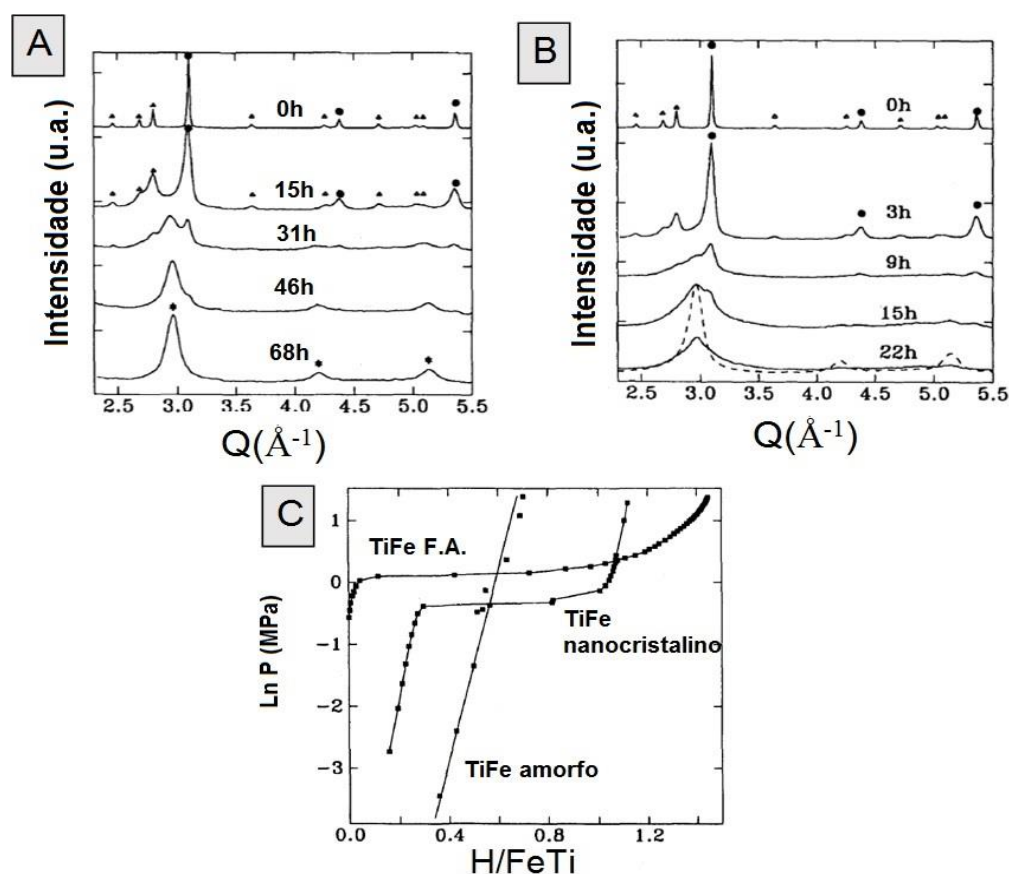


Figura 3.14 Difrátogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados (A); difratogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados com aberturas intermediárias para extrair amostra (B); curvas PCI do TiFe amorfo, nanocristalino e preparado por fusão a arco (C). Adaptado de [11].

Após este processamento, foi notado (Figura 3.14C) que: o TiFe amorfo teve uma capacidade de absorção de hidrogênio menor em relação ao TiFe nanocristalino, assim como um contínuo acréscimo da pressão. O TiFe nanocristalino apresentou absorção de hidrogênio com capacidade aproximadamente de $H/FeTi = 1,1$ a uma pressão maior que 2,7 MPa e o TiFe processado via fusão arco mostrou o platô de pressão a 1 MPa [11].

Seguindo o uso do processo de ativação térmica, também foi mencionado na literatura que o intermetálico TiFe processado por 20 horas (Figura 3.15A) de elaboração mecânica (tamanho de cristalito menor a 10 nm) antes do processo de absorção de hidrogênio necessitava ativação (tratamento térmico a 300 °C durante 2 horas sob vácuo colocando 15 MPa de H₂ por 5 vezes). Observou-se que, o primeiro platô de pressão apareceu a 0,5 MPa de 0,5 a 0,9 % massa de hidrogênio e o segundo platô de pressão a 25 MPa (foi muito maior do que o produzido por processo de fusão convencional), alcançando uma capacidade de armazenagem de 1,3 % p. H₂ a 20 °C (figura 3.15B) [12].

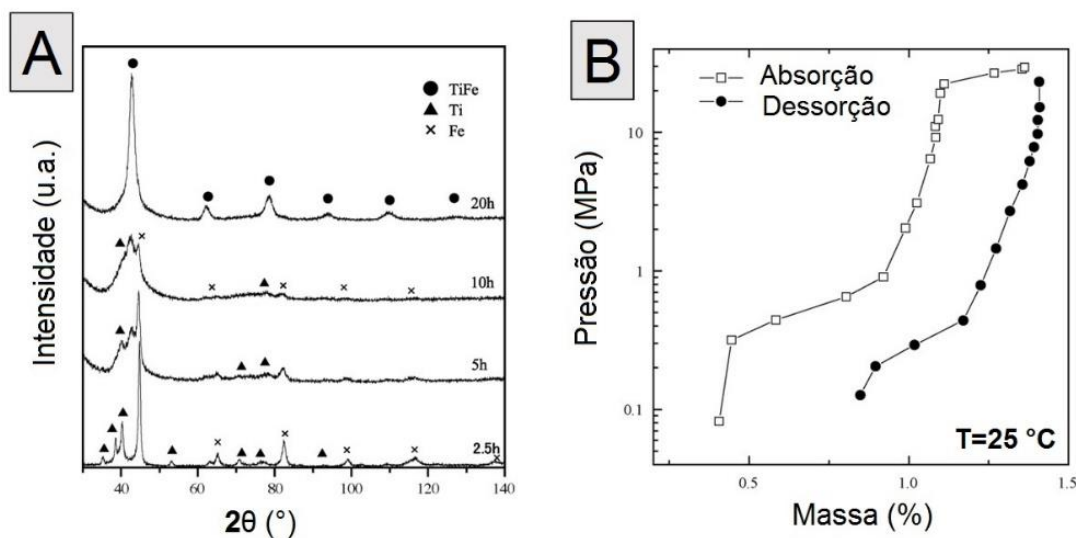


Figura 3.15 Difratomogramas do intermetálico TiFe moído pelos tempos indicados (A); curva PCI do TiFe moído por 20 horas (B). Adaptado de [12].

Ainda no uso do processo de ativação térmica, foi informado, que para o TiFe processado por elaboração mecânica (Figura 3.16A) por 2 horas (tamanho de cristalito entre 8 - 10 nm), além de ser submetido a compactação

e recozimento (tamanho de cristalito entre 12 - 15 nm), foi necessário um processo de ativação (desgaseificação das amostras, seguido de aquecimento em atmosfera de hidrogênio a 1 MPa e temperatura de 400 °C por 30 minutos, resfriamento das amostras a temperatura ambiente e aumento da pressão de hidrogênio a 5 MPa). Os autores observaram, que o primeiro platô de pressão surgiu a 0,3 - 0,4 MPa, e nos dois materiais obteve-se uma capacidade de armazenagem de 1,4 % p. H₂ à temperatura ambiente (Figura 3.16B) em um platô que foi localizado a pressões muito mais elevadas (40 MPa) em comparação com o TiFe produzido por fusão a arco [15].

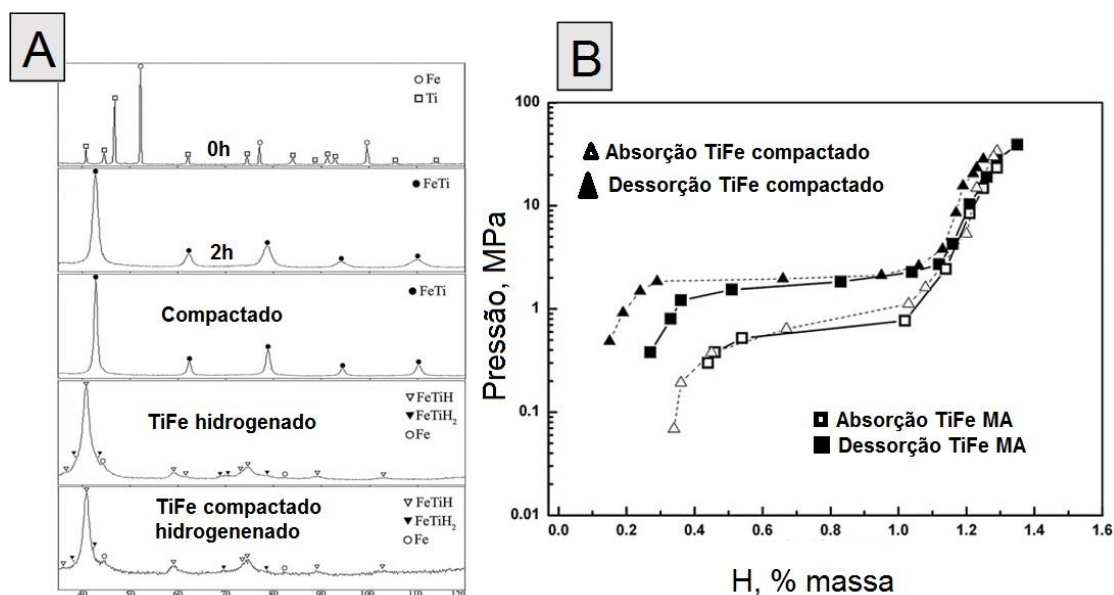


Figura 3.16 Difratomogramas: das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados, TiFe submetido a compactação, TiFe após absorção e TiFe compactado após absorção (A); curvas PCI do TiFe processado por elaboração mecânica por 2 horas e após compactação (B). Adaptado de [15].

Assim como diferentes estudos citam que é necessário fazer um processo de ativação antes do processo de absorção do intermetálico TiFe obtido por moagem de alta energia, outros expuseram que é necessário fazer um tratamento térmico:

Indicou-se que o intermetálico TiFe processado por 10 e 40 horas de elaboração mecânica (Figura 3.17A) e depois de aquecido a 300 °C por 3 horas sob vácuo (< 10 Pa), seguido de resfriamento à temperatura ambiente,

absorveu hidrogênio rapidamente. Os autores mencionaram, que o TiFe processado por 10 horas absorveu hidrogênio sob o platô de pressão de aproximadamente 0,4 MPa e teve capacidade de absorção de 1,09 % p. H₂ a uma pressão de 5 MPa de hidrogênio. Por outro lado, o TiFe processado por 40 horas absorveu hidrogênio sob o platô de pressão de aproximadamente 0,2 MPa e teve capacidade de absorção de 0,9 % p. H₂ a uma pressão de 2 MPa de hidrogênio (Figura 3.17B). Na busca pelas melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio, o composto resultante da moagem de 5 horas foi submetido a um recozimento por 3 horas a diferentes temperaturas (Figura 3.17C). Após este processo, as amostras absorveram hidrogênio sem processo adicional de ativação à temperatura ambiente, alcançado uma capacidade máxima de absorção de 1,25 % p. H₂ a uma pressão de 5 MPa de hidrogênio (Figura 3.17D) [13].

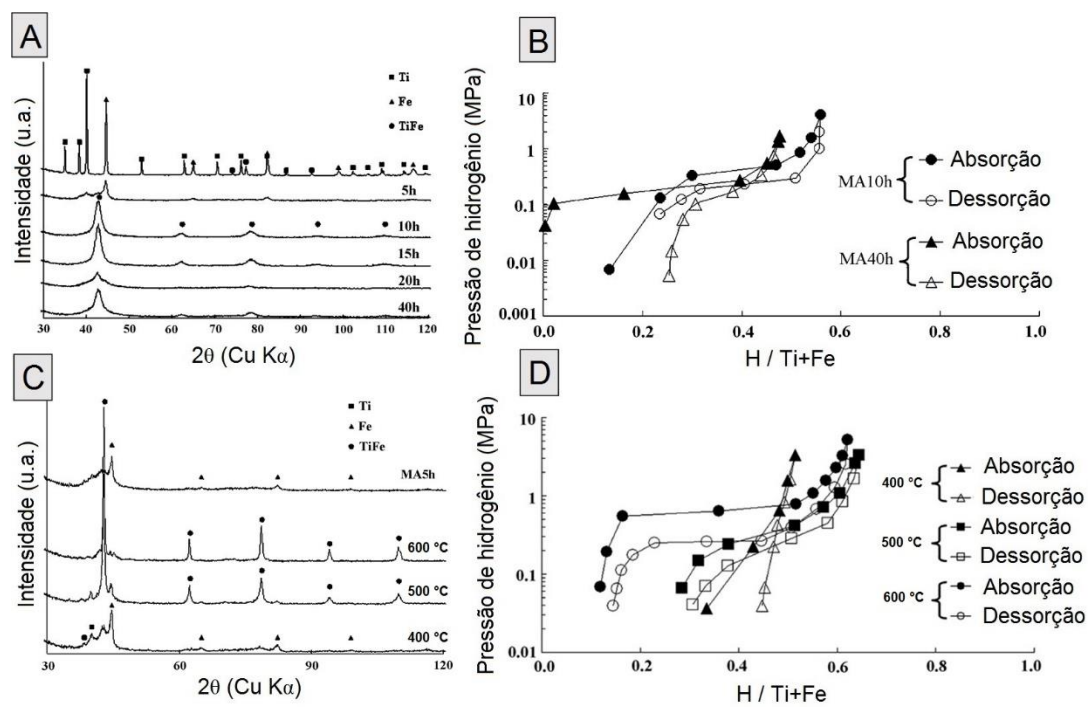


Figura 3.17 Difratogramas das misturas de Ti e Fe moídas pelos tempos indicados (A); curvas PCI do TiFe processado por 10 e 40 horas (B); difratogramas do TiFe moído por 5 horas e recozido a diferentes temperaturas (C); curvas PCI do TiFe recozido a diferentes temperaturas (D). Adaptado de [13].

Foi reportado na literatura uma comparação das propriedades de absorção de hidrogênio das amostras de TiFe obtidas por 2 h de MM e 90 h de MA, pelo qual foi feito um tratamento térmico a 300 °C por 2 horas sob vácuo antes de cada exposição ao gás, encontrando-se que: a amostra de 90 horas por MA apresentou capacidade de absorção de hidrogênio $H/FeTi = 1,3$ a uma pressão de 5 MPa (Figura 3.18A).

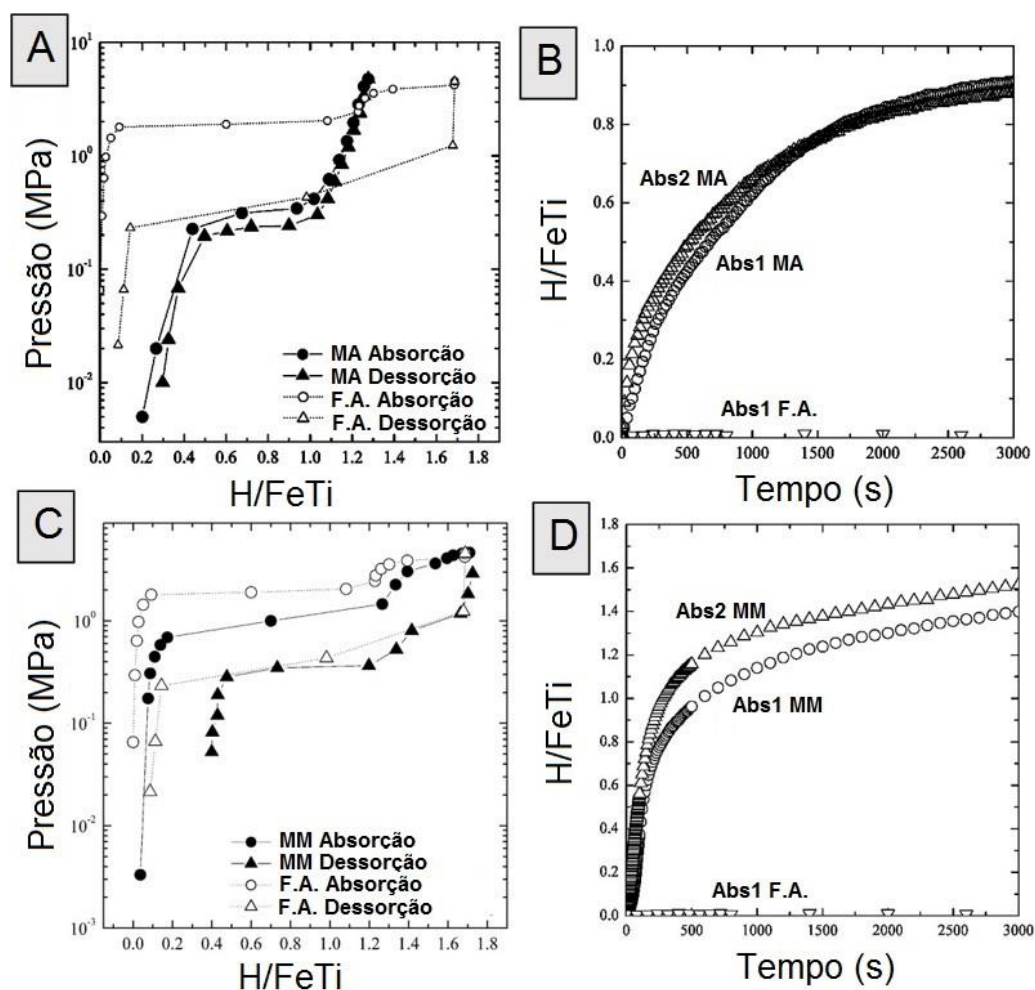


Figura 3.18 Curvas PCI (A); cinética de absorção de hidrogênio (B), do TiFe processado por 90 horas de elaboração mecânica e após fusão a arco; curvas PCI (C); cinética de absorção de hidrogênio (D), do TiFe processado por 2 horas de moagem mecânica e após fusão a arco. Adaptado de [14].

O intermetálico TiFe foi exposto a uma pressão de hidrogênio de 0,5 MPa e apresentou uma alta taxa inicial de absorção de hidrogênio (Figura 3.18B),

mas com uma diminuição na capacidade de armazenagem de hidrogênio ($H/FeTi \sim 0,9$ em 3000 s). Enquanto que, a amostra de processada por 2 horas de MM apresentou capacidade de absorção de hidrogênio $H/FeTi = 1,7$ a uma pressão de 5 MPa (Figura 3.18C). Quando o material foi exposto a uma pressão de hidrogênio de 0,5 MPa, exibiu uma alta taxa de absorção (Figura 3.18D) sem significativa diminuição na capacidade de armazenagem de hidrogênio ($H/FeTi \sim 1,5$ em 3000 s) [14].

No uso da rota de moagem mecânica, foi encontrado que o lingote de TiFe previamente reduzido a pó, submetido a moagem por 36 horas (Figura 3.19A) e deixado exposto ao ar por 1 mês, também teve que ser aquecido antes da absorção de hidrogênio (150 °C por 2 h sob vácuo). No primeiro ciclo observou-se (Figura 3.19B) que o conteúdo de hidrogênio aumentou ligeiramente (0,1 % p.) em uma faixa de pressão de 0,3 - 0,8 MPa. Com a continuação da hidrogenação, um platô de pressão foi formado a ~ 1 MPa e a capacidade incrementou a $\sim 1,1$ % p., correspondendo à fase β com composição TiFeH. Por último, a pressões mais altas que 1 MPa um segundo platô foi formado, alcançando uma capacidade de hidrogênio de 1,5 % p., correspondendo à fase γ com composição TiFeH₂ [18].

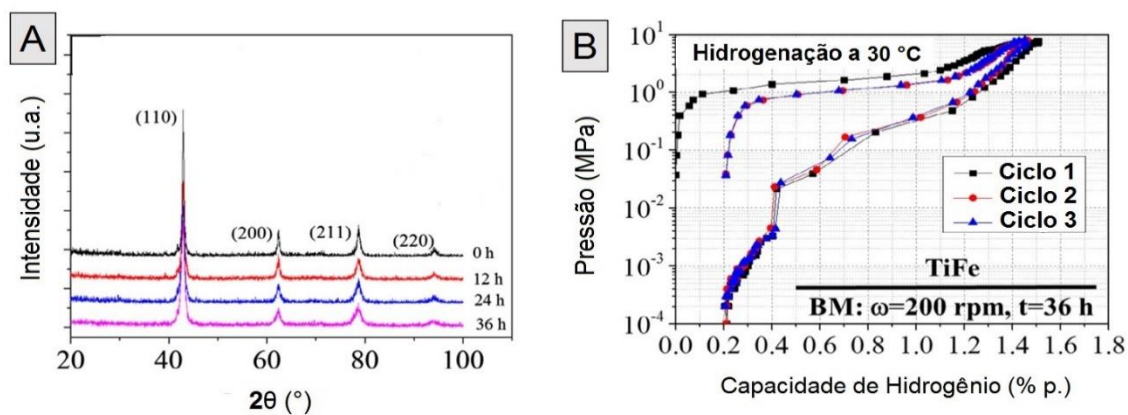


Figura 3.19 Difratomogramas de raios-X do TiFe processado por moagem mecânica pelos tempos indicados (A); curva PCI do TiFe moído por 36 horas (B). Adaptado de [18].

Outro estudo reportou que o TiFe processado por elaboração mecânica em um tempo de 2 horas, teve que ser submetido a três ciclos de absorção -

dessorção de hidrogênio para assegurar o estado completamente ativado e, assim, o comportamento reprodutível. Foi observado (Figura 3.20) que: enquanto o TiFe processado por fusão a arco apresentava, uma região de solução sólida de hidrogênio no TiFe (fase α , $H/TiFe < 0,1$), platô de pressão alargado ($0,1 < H/TiFe < 1,2$) e uma região inclinada de elevada pressão ($1,2 < H/TiFe < 1,4$). O TiFe processado por elaboração mecânica mostrava um curto platô de pressão e capacidade de absorção reduzida ($H/TiFe \sim 1,0$) [16].

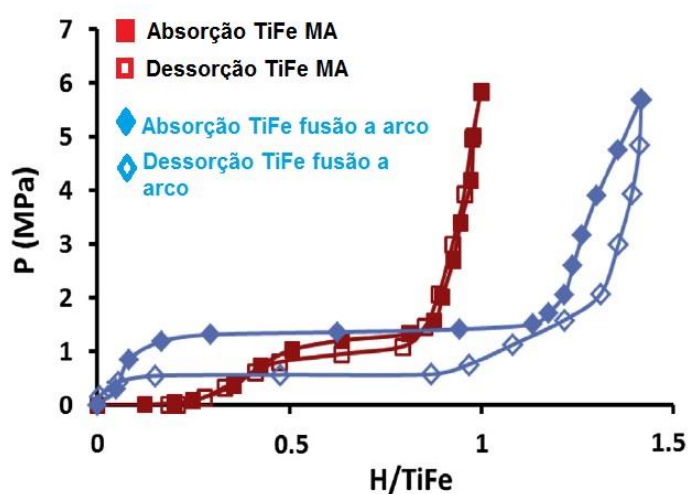


Figura 3.20 Curvas PCI do TiFe processado por elaboração mecânica por 2 horas e obtido via fusão a arco. Adaptado de [16].

Foi citado que o intermetálico TiFe obtido por fusão a arco, previamente reduzido a pó e submetido a moagem mecânica (1,8 ks, 11 ks e 86 ks) sob atmosfera de argônio, absorveu hidrogênio rapidamente sem uso dos processos anteriormente mencionados (Figura 3.21A). Porém, quando o TiFe (moído por 1,8 ks) foi exposto ao ar por 0,2 ks, não apresentou absorção de hidrogênio (Figura 3.21B) [17].

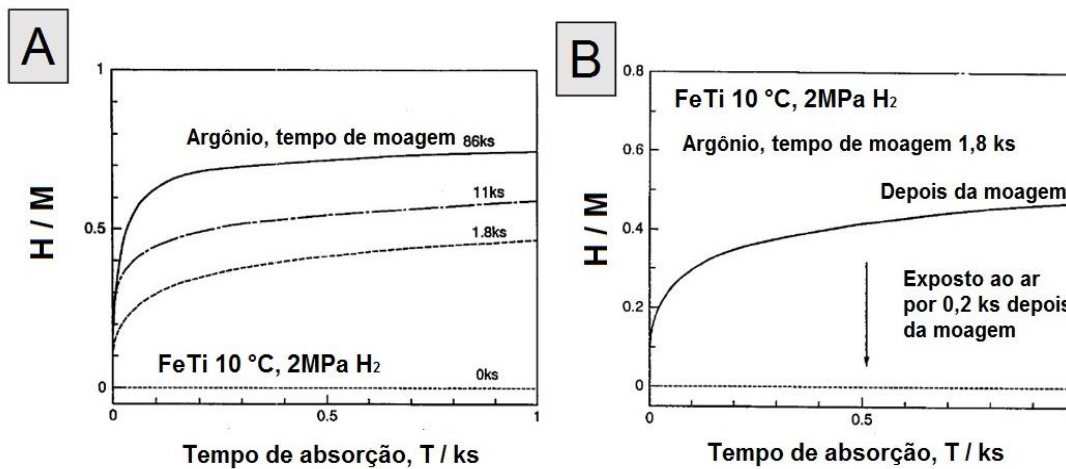


Figura 3.21 Cinética de absorção de hidrogênio do TiFe processado por moagem mecânica pelos tempos indicados (A); cinética de absorção de hidrogênio do TiFe moído por 1,8 ks e exposto ao ar (B). Adaptado de [17].

É importante mencionar, que no processo de absorção de hidrogênio das amostras de TiFe processadas por elaboração mecânica existe a dificuldade (pressões muito elevadas) na formação da fase γ com composição $TiFeH_2$ [12-14, 16]. No caso da moagem mecânica do intermetálico TiFe a dificuldade na formação da fase γ com composição $TiFeH_2$ foi reduzida [14, 18]. Isto deve-se a que no processo de moagem mecânica as formações da fase amorfa, bem como deformações de rede, são induzidas principalmente em regiões superficiais de uma partícula de TiFe. Isso evitaria uma redução significativa do platô de pressão e da capacidade de armazenagem de hidrogênio a uma pressão inferior a 10 MPa [14].

Diferentes autores relataram que o processo de dessorção de hidrogênio do intermetálico não é completamente reversível, pois os átomos de hidrogênio ficam retidos nos defeitos introduzidos pela moagem de alta energia [10, 12, 18]. Por outro lado, também afirma-se na literatura que o TiFe processado por 40 horas não teve dessorção completa de hidrogênio, devido que o hidreto de TiFe para tempos longos de moagem é estável, correspondendo ao platô de baixa pressão [13].

Para a caracterização das amostras de TiFe após a absorção de hidrogênio, foi citada uma metodologia que consistiu em: resfriar as amostras com nitrogênio líquido e depois exibi-las ao ar durante 30 minutos. Através deste procedimento, determinaram-se a formação de três fases: TiFeH, TiFeH₂ e traços de solução sólida à base de Fe (Figura 3.16A) [15].

Na Tabela 3.2 apresentam-se as principais referências bibliográficas do TiFe processado por elaboração mecânica de ligas e moagem mecânica nos últimos 10 anos.

Tabela 3.2 Principais referências bibliográficas do TiFe processado por elaboração e moagem mecânica nos últimos 10 anos.

Referências	HOTTA <i>et al. [12]</i>	M. ABE <i>et al. [13]</i>	Haraki <i>et al. [14]</i>		Zadorozhnyy <i>et al. [15]</i>	Emami <i>et al. [18]</i>	Berdonosova <i>et al. [16]</i>
Material Inicial	Pós	Pós	Pós	Lingote Intermetálico	Pós	Lingote Intermetálico	Pós
Processo	Elaboração Mecânica	Elaboração Mecânica	Elaboração Mecânica	Moagem Mecânica	Elaboração Mecânica	Moagem Mecânica	Elaboração Mecânica
Tipo de moinho	Agitador Nev - MA8	Agitador Nev - MA8	Fritsch Pulverisette 5		Planetary Ball Mill AGO - 2C	Fritsch Micro Mill Pulverisette 7	Planetary Ball Mill AGO - 2C
Atmosfera de moagem	NR	Vácuo (<10 Pa)	Argônio		Argônio	Argônio	Argônio
Poder de moagem	40:1	40:1	5:1		10:1	4:1	NR
Agente controlador do processo	NR	NR	NR		NR	Acetona	NR
Velocidade de moagem	NR	710 rpm	200 rpm		840 rpm	200 rpm	840 rpm
Tempo de moagem	2,5 - 20 h	5 - 40 h	5 - 100 h	15 min - 5 h	2h	12 - 20 h	2h
Tempo de obtenção do TiFe	20 h	10 h	90 h	2 h	2h	36 h	2h
Ativação térmica	Sim	Sim	Sim		Sim	Sim	Não
Condições de absorção	25 °C, 250 bar	22 °C, 50 bar	25 °C, 50 bar	25 °C, 50 bar	22 °C, 400 bar	30 °C, 80 bar	35 °C, 60 bar
% p. H	1,3	1,09	~ 1,25	~ 1,62	1,4	1,5	~ 0,96

NR: Não relatado.

3.5.2. Deformação plástica severa do TiFe para armazenagem de hidrogênio

A moagem de alta energia não é a única técnica de processamento usada no intermetálico TiFe para a armazenagem de hidrogênio. As técnicas de deformação plástica severa também são aplicadas ao TiFe para melhorar as suas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

O intermetálico TiFe obtido por fusão a arco foi submetido a torção sob alta pressão $N=10$ (Figura 3.22A). Após este processamento o intermetálico foi exposto ao ar por um longo período. Antes da exposição ao hidrogênio, o material foi submetido a um tratamento térmico (150 °C por 2 h sob vácuo). Foi relatado que o TiFe apresentou absorção - dessorção de hidrogênio de 1,7 % p. à temperatura ambiente em qualquer ciclo (Figura 3.22B). Além disso, foi observado que o primeiro ciclo exibiu três distintas regiões: (i) de 0,3 a 0,7 MPa, com $H/M \sim 0,1$ correspondendo a solução sólida de hidrogênio no TiFe (fase α), (ii) de 0,7 a 1 MPa, na qual apareceu o primeiro platô de pressão com um significativo incremento de H/M a $\sim 0,5$ correspondendo à formação de TiFeH (fase β), (iii) a pressões superiores que 1 MPa um segundo platô de pressão apareceu com um incremento de H/M a $\sim 0,9$, correspondendo à formação de TiFeH₂ (fase γ). Os autores deste estudo citaram que o segundo platô de pressão não foi completado devido ao limite de pressão (8 MPa) no equipamento da absorção de hidrogênio. Além disso, verificaram que depois da absorção de hidrogênio não se encontraram picos de TiFeH e TiFeH₂, devido à decomposição destes hidretos rapidamente sob pressão ambiente. Por outro lado, mostraram que o TiFe processado por HPT apresentou uma microestrutura heterogênea composta simultaneamente de nanogrãos, grãos grosseiros e fase amorfa [23].

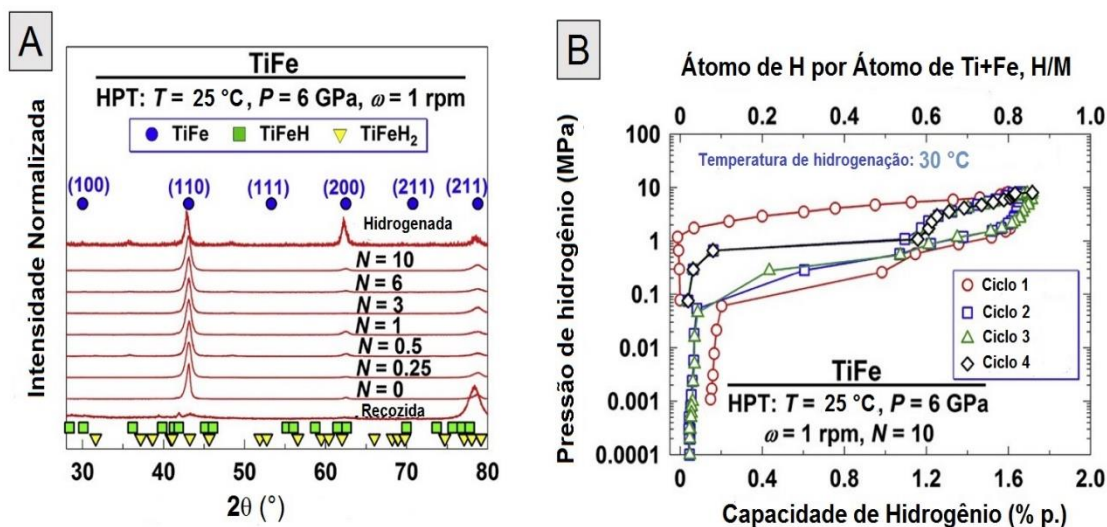


Figura 3.22 Difratomogramas do TiFe processado por fusão a arco, submetido a HPT e após absorção de hidrogênio (A); curva PCI do TiFe submetido a HPT com $N=10$ (B). Adaptado de [23].

Também foi submetido o intermetálico TiFe obtido por fusão a arco à laminação com cilindros ranhurados $N=4$ passes. Após este processamento, o intermetálico foi exposto ao ar por aproximadamente 150 dias, e antes da exposição ao hidrogênio, foi submetido a um tratamento térmico (150 °C por 2 h sob vácuo). Foram obtidas capacidades de absorção de hidrogênio de 0,3 - 1,0 - 1,4 e 1,7 % p., no primeiro, segundo, terceiro e quarto ciclo, respectivamente. Depois do quarto ciclo de hidrogenação, o TiFe foi exposto a um dia extra ao ar e a amostra absorveu 1,7 % p. de hidrogênio no quinto ciclo, sem processo de ativação (Figura 3.23). Por outro lado, foi verificado que o TiFe depois da laminação com cilindros ranhurados apresentou uma estrutura de subgrãos com alta densidade de discordâncias e trincas [24].

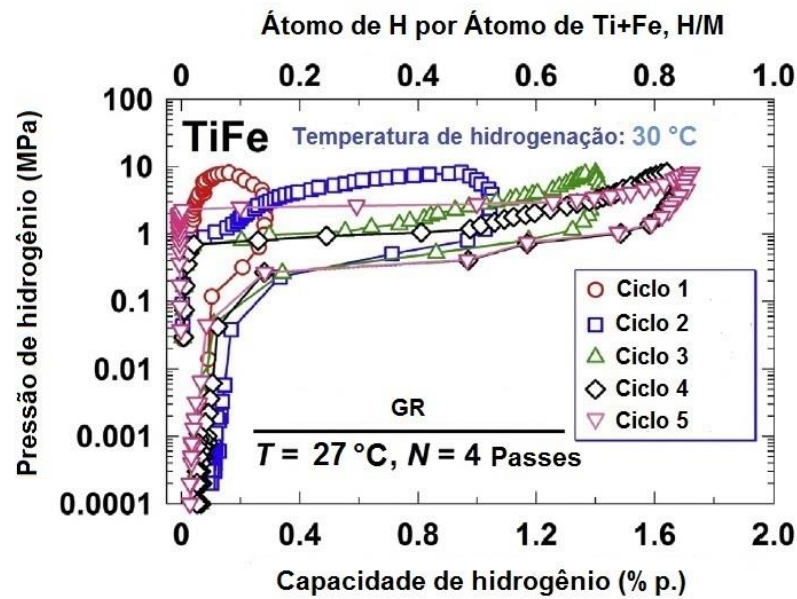


Figura 3.23 Curva PCI do intermetálico TiFe submetido a laminação com cilindros ranhurados para $N=4$ passes. Adaptado de [24].

Foi apresentado nas referências sobre TiFe submetido a deformação plástica severa [23, 24], que as amostras foram significativamente fraturadas depois da absorção de hidrogênio, processo denominado decrepitação. Por último, foi concluído nestes estudos que a deformação plástica tem uma grande importância na formação de contornos de grão e trincas na ativação para a armazenagem de hidrogênio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio no intermetálico TiFe processado por moagem de alta energia e laminação a frio sob atmosfera controlada. A Figura 4.1 resume as diferentes rotas usadas neste projeto para cumprir esse objetivo.

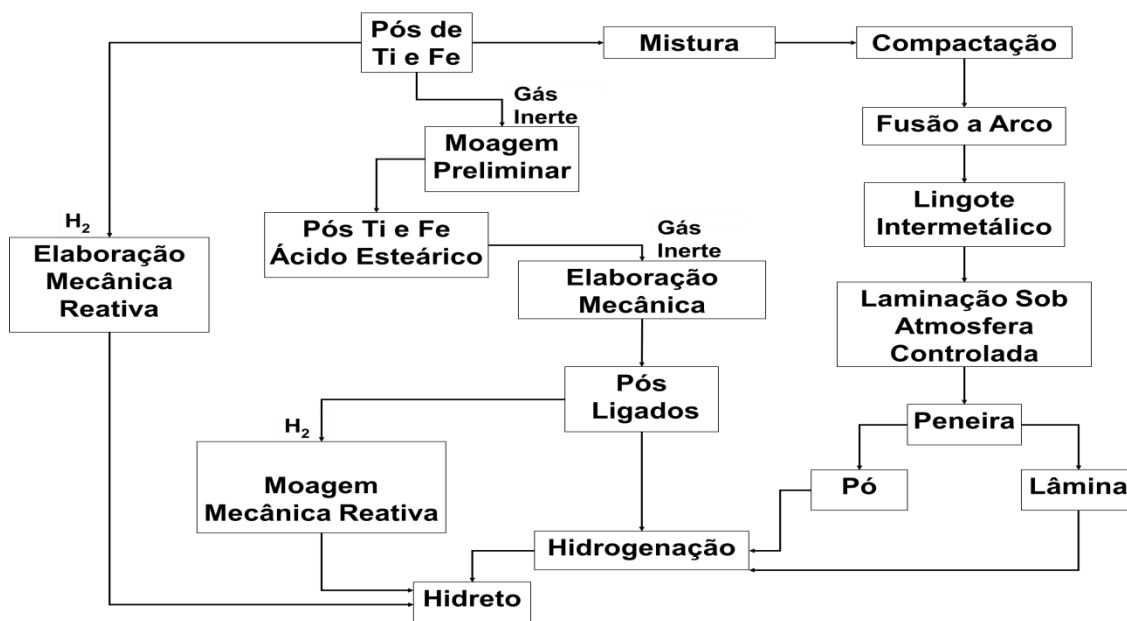


Figura 4.1 Rotas de processamento do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio.

4.1. Moagem de alta energia do intermetálico TiFe

Pós elementares de Ti (100 mesh, 99,4 %, Alfa Aesar) e Fe (20 mesh, 99 %, Alfa Aesar) foram pesados na relação estequiométrica 50:50 e colocados em um recipiente de moagem (aço ferrítico AISI 450 - 1% C - 3 Cr, temperado e revenido para 500 HB, volume = 160 ml) com bolas de aço ao cromo (10 bolas com diâmetro de 10 mm e 15 bolas com diâmetro de 8 mm). A razão entre a massa das bolas e a massa de material foi de 40:1. Todas as moagens foram realizadas em um moinho planetário (Fritsch Pulverisette 6) a uma velocidade de 600 rpm sob atmosfera de: 10 bar de hidrogênio (elaboração mecânica reativa por tempos de 2, 6, 10 e 20 horas), 3 bar de argônio

(elaboração mecânica) e 10 bar de hidrogênio depois do processo de elaboração mecânica (moagem mecânica reativa 2, 6, e 20 horas).

Na síntese do intermetálico TiFe por elaboração mecânica, inicialmente realizou-se uma moagem preliminar por 6 horas dos pós elementares para preparar superficialmente o meio de moagem. Após a pré-moagem os elementos Ti e Fe foram novamente carregados juntamente com 1,5 % p. do agente de controle ácido esteárico. Os pós de Ti e Fe foram então submetidos à elaboração mecânica por tempos de 2, 6, 10 e 20 horas. O manuseio dos pós elementares antes e depois de cada moagem foi realizado dentro de uma Glove Box (MBRAUN LAB Master 130) com atmosfera controlada de argônio purificado com níveis de H₂O e O₂ abaixo de 0,1 ppm.

4.2. Laminação a frio do intermetálico TiFe sob atmosfera controlada

Pós elementares de Ti (100 mesh, 99,4 %, Alfa Aesar) e Fe (20 mesh, 99 %, Alfa Aesar) foram pesados na relação estequiométrica 50:50 e colocados em um recipiente de moagem (sem bolas), para serem misturados em um moinho planetário (Fritsch Pulverisette 6) a uma velocidade de 200 rpm por 10 minutos. O material misturado foi depositado em uma matriz de compactação (diâmetro 16,2 mm) e consolidado manualmente em uma prensa hidráulica usando 2 toneladas-força. Depois da compactação, o material foi submetido a fusão a arco (Arc Melter D72379 Edmund Bühler GmbH), no qual foi feito vácuo inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, colocado argônio a uma pressão de 800 mbar e feitas 8 refusões visando a homogeneização. O lingote intermetálico foi submetido a 20 e 40 passes de laminação a uma frequência de 50 rpm, em um laminador vertical, com diâmetro e altura dos cilindros de 6,4 cm e 8,0 cm respectivamente, localizado no interior da glove Box (MBRAUN LAB master 130) com atmosfera (argônio) controlada e níveis de H₂O e O₂ abaixo de 0,1 ppm. É importante mencionar que o material resultante do processo de laminação estava constituído de pó e lâminas. Estas frações foram separadas através de uma peneira de malha 0,177 mm, com a finalidade de avaliar os

efeitos destas diferentes morfologias no processo de armazenagem de hidrogênio.

4.3. Caracterização estrutural

Ti e Fe em pó (como recebidos), o intermetálico TiFe produzido via moagem de alta energia, fusão a arco e logo submetido a laminação a frio sob atmosfera controlada, foram caracterizados através de difração de raios - X (DRX) com radiação Cu K α a 40 kV - 40 mA em um difratômetro Modelo Siemens D 5005. O tamanho médio de cristalito foi estimado através da equação de Scherrer no TiFe processado por elaboração mecânica e no TiFe submetido a laminação. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico Inspect EBSD no TiFe processado por elaboração mecânica, no TiFe processado por fusão a arco (o TiFe via fusão a arco foi polido e atacado em uma solução de 67% H $_2$ O, 3% HF e 30% HNO $_3$) e no TiFe submetido a laminação. Análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios - X (EDS) também foram realizadas. Imagens de campo claro e campo escuro de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) nas amostras processadas por elaboração mecânica e laminação, foram obtidas em um microscópio eletrônico analítico de transmissão FEI TECNAI G 2 F20 HRTEM, para confirmar o tamanho de cristalito caracterizado por DRX.

4.4. Medição do teor de oxigênio e área superficial

O teor de oxigênio foi medido através de LECO (Elemental Analyzer ONH836) no TiFe processado por elaboração mecânica e no TiFe processado por fusão a arco seguido de laminação, enquanto que a área superficial foi medida por BET (equipamento Micromeritics ASAP 2020), apenas no TiFe processado por elaboração mecânica. Para evitar tanto quanto possível a contaminação com oxigênio das amostras no seu transporte antes da medição do teor de oxigênio, estas foram carregadas em um recipiente vedado sob argônio no interior da glove box.

4.5. Análise de calorimetria diferencial de varredura

Medidas de calorimetria diferencial de varredura foram feitas nas amostras processadas por elaboração mecânica reativa e após absorção de hidrogênio das amostras processadas por laminação a frio sob atmosfera controlada, utilizando um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C sob fluxo de argônio (10 ml/min) de alta pureza (99,999 %).

4.6. Determinação da capacidade de armazenagem de hidrogênio

As propriedades de armazenagem de hidrogênio no intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica, fusão a arco e logo submetido a laminação a frio sob atmosfera controlada, foram avaliadas à temperatura ambiente e pressão de 20 bar de H₂ utilizando um aparato volumétrico de Sievert. No processo de elaboração mecânica, amostras moídas e expostas ao ar também tiveram suas propriedades de absorção de H₂ testadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Elaboração mecânica reativa dos elementos Ti e Fe

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X dos elementos Ti e Fe como recebidos e submetidos a elaboração mecânica reativa para tempos de 2, 6, 10 e 20 horas. Pode-se observar para o tempo de moagem de 2 horas a formação do hidreto estável TiH_2 , mostrando a afinidade do titânio pelo hidrogênio e a permanência do pico de Fe. Para 6 horas, continua o hidreto estável TiH_2 junto com conservação do pico de Fe, mas com a constituição da fase Fe_2Ti , a qual se caracteriza por não absorver hidrogênio. Para 10 e 20 horas continuam os picos de TiH_2 , Fe e Fe_2Ti . Pode-se concluir que através do processo de elaboração mecânica reativa dos elementos Ti e Fe se formam os hidretos TiFeH ou TiFeH_2 .

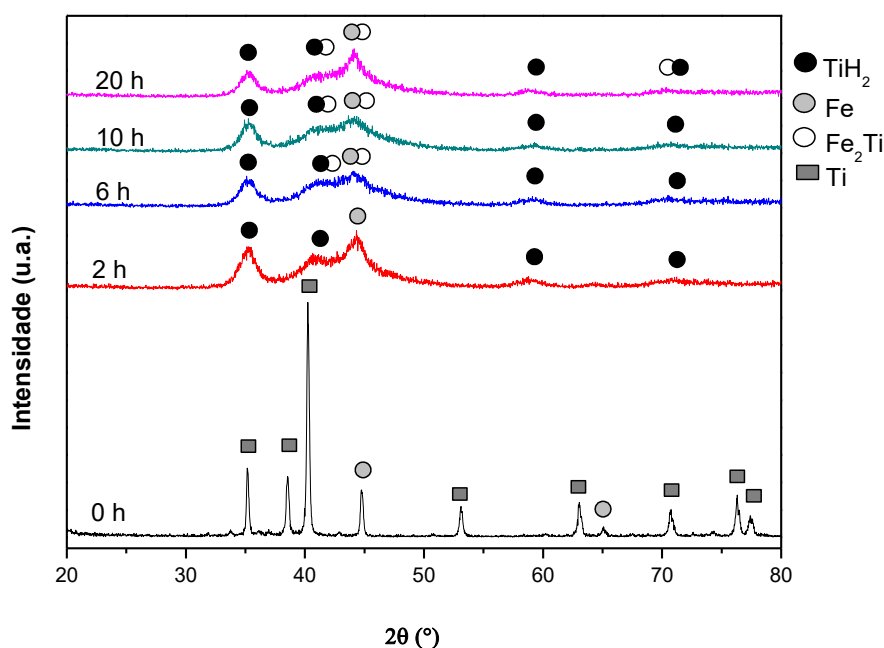


Figura 5.1 Difratogramas de raios-X das misturas de Ti e Fe processadas por elaboração mecânica reativa pelos tempos indicados.

Para confirmar a formação do hidreto estável TiH_2 mostrado na Figura 5.1, foi feita na amostra processada após 2 h de elaboração mecânica reativa,

análise de calorimetria diferencial de varredura, mostrando-se DSC, TG e QMS na Figura 5.2. Pode-se observar no DSC, um primeiro, segundo e terceiro picos endotérmicos nas temperaturas aproximadas de 260, 434 e 497 °C respectivamente, os quais podem estar relacionados com a decomposição de TiH_2 , de acordo com trabalhos anteriores [53, 55]. Além disso tem-se um pico exotérmico numa temperatura aproximadamente de 477 °C, que segundo a literatura corresponde a formação de TiFe [13, 53]. Através da análise termogravimétrica, foi observada uma saída de 1,0 % p. H_2 e pelo QMS, mostra-se a saída de hidrogênio numa faixa de temperatura de 188 a 541 °C.

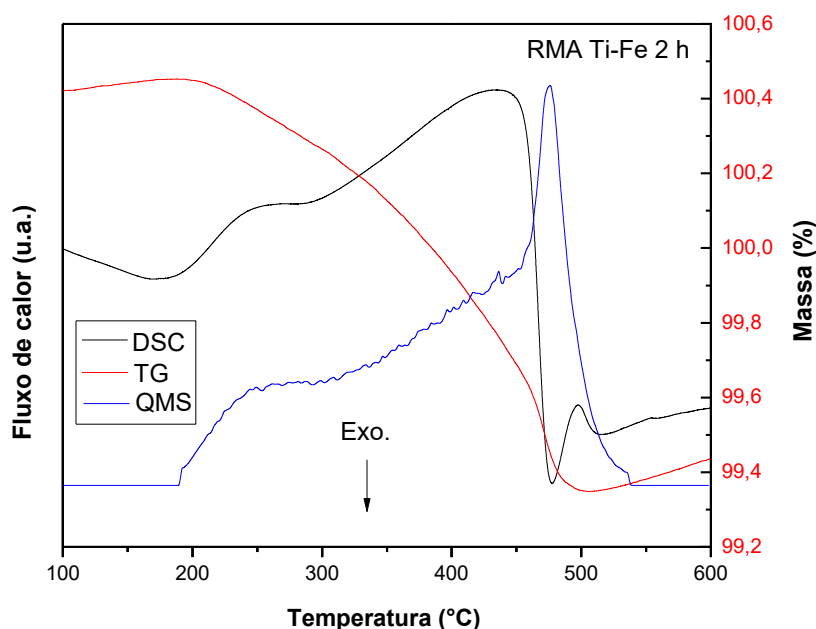


Figura 5.2 DSC, TG e QMS das misturas de Ti e Fe após 2 h de elaboração mecânica reativa.

5.2. Elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe

Os elementos Ti e Fe foram submetidos a elaboração mecânica com a finalidade de processar o intermetálico TiFe . Porém, foi impossível recuperar material devido à sua aderência na parede da cuba. Esta dificuldade poucas vezes é relatada na literatura [13, 19, 20], contudo têm sido citados alguns métodos para melhorar o rendimento, como o uso de agentes controladores do processo [18, 20, 21], os quais têm a função de evitar que o material no

processo de moagem fique colado no meio de moagem. Outra possibilidade é o uso de uma moagem preliminar dos elementos Ti e Fe [19].

Neste estudo, na busca de sintetizar o intermetálico TiFe com bom rendimento, os elementos Ti e Fe foram submetidos a moagem de alta energia em presença de ácido esteárico. Observa-se na Figura 5.3, que depois de 2 h de processamento só se têm picos de ferro e titânio. Depois de 6 h, observa-se a formação do intermetálico TiFe, contudo o rendimento de material foi baixo, só possibilitando a sua caracterização por difração de raios-X. Depois de 10 horas de moagem, foi impossível recuperar material, inviabilizando sua caracterização estrutural posterior.

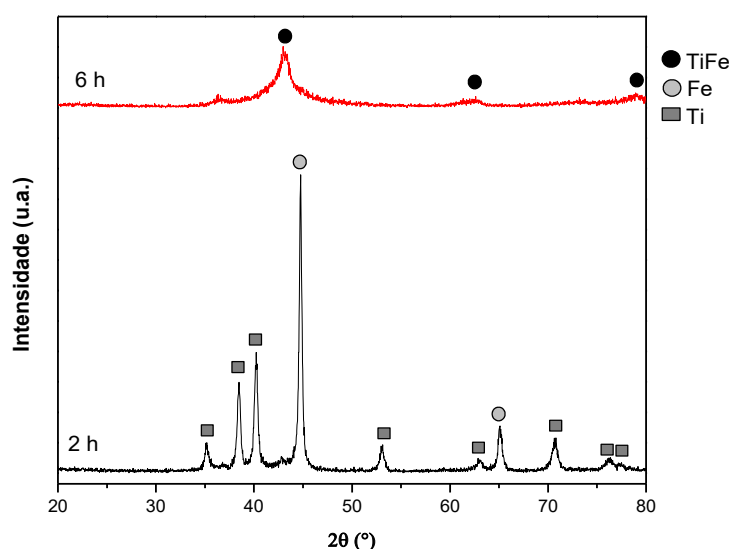


Figura 5.3 Difrátogramas de raios-X das misturas de Ti e Fe processadas por moagem de alta energia na presença de ácido esteárico pelos tempos indicados.

Para solucionar o problema apresentado, foi utilizada a aderência de material no meio de moagem como estratégia de processamento. Assim, inicialmente foi feita uma moagem preliminar dos elementos Ti e Fe (com a finalidade de preparar superficialmente a cuba de moagem) por um tempo de 6 horas, já que como observa-se na Figura 5.3 para esse tempo é sintetizado o intermetálico TiFe, seguida de uma nova moagem dos elementos Ti e Fe na presença de ácido esteárico. A partir de 6 h de processamento foi alcançado um rendimento de 120%, como mostra a tabela 5.1.

Tabela 5.1 Rendimento do intermetálico TiFe após as moagens.

Tempo de moagem (h)	Rendimento (% p.)
2	33
6	120
10	120
20	120

Na Figura 5.4, mostram-se os difratogramas de raios-X dos elementos Ti e Fe como recebidos e depois de serem processados por elaboração mecânica para tempos variando de 2 a 20 horas. Observou-se a síntese rápida e completa do intermetálico TiFe de estrutura cristalina cúbica simples, do tipo CsCl a partir de 2 h de moagem. A análise dos alargamentos dos picos dos difratogramas mostrou que os tamanhos de cristalitos estimados para as amostras de TiFe, sintetizadas em tempos de moagem a partir de 2 até 20 h, manteve-se em torno de 10 nm. Este comportamento deve-se ao alcance do estado estacionário no processo de moagem, no qual o tamanho de partícula diminui e atinge um valor de saturação com o aumento do tempo de processamento. Simultaneamente, o tamanho de cristalito diminui rapidamente e atinge então um valor de estado estacionário e não se altera mesmo se o pó for moído por mais tempo [37].

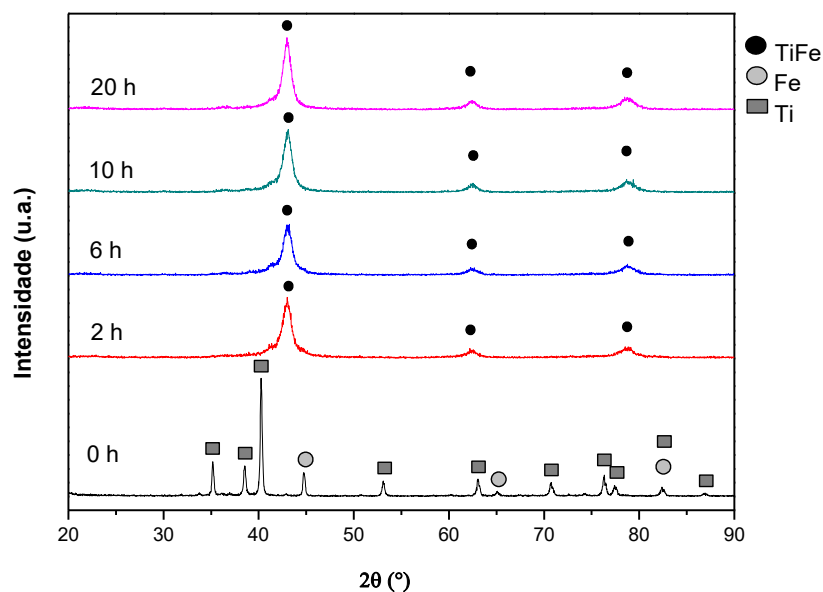


Figura 5.4 Difratogramas das misturas de Ti e Fe processadas por elaboração mecânica pelos tempos indicados.

A Figura 5.5, mostra as micrografias das amostras TiFe: MA 2 h (A, B), MA 6 h (C, D) MA 10 h (E, F) e MA 20 h (G, H).

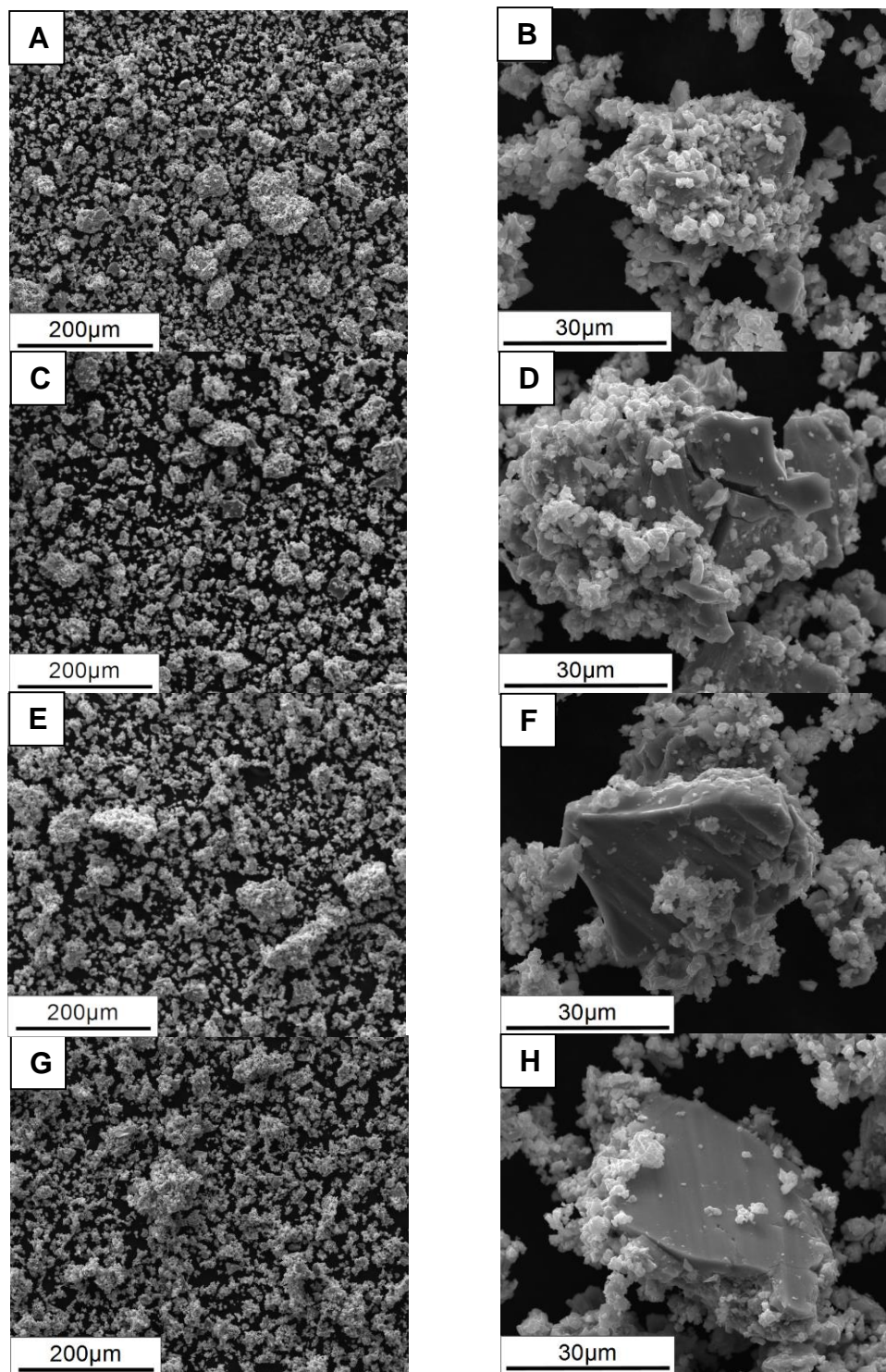


Figura 5.5 Morfologia das amostras de TiFe: MA 2 h (A, B), MA 6 h (C, D) MA 10 h (E, F) e MA 20 h (G, H).

Observa-se uma pequena diminuição do tamanho de partícula das amostras processadas para tempos de 6 - 20 h em relação à amostra de 2 h; tendência das partículas para formar aglomerados, em todos os tempos de moagem; formação de trincas (figura 5.5D) e soldagem de lâminas de material aos aglomerados (Figura 5.5H). Assim como neste estudo, a formação de aglomerados pode ser observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas em trabalhos anteriores [13, 14, 21].

A Figura 5.6 mostra os resultados de MET para o TiFe depois de 2 horas de elaboração mecânica. A microestrutura da amostra MA 2 h teve um refinamento do tamanho de cristalito significativo, apresentando valor aproximado de 8 nm, o qual é compatível com o tamanho de cristalito de 10 nm estimado pela análise dos alargamentos dos picos de DRX e reportado na literatura [11, 12, 16].

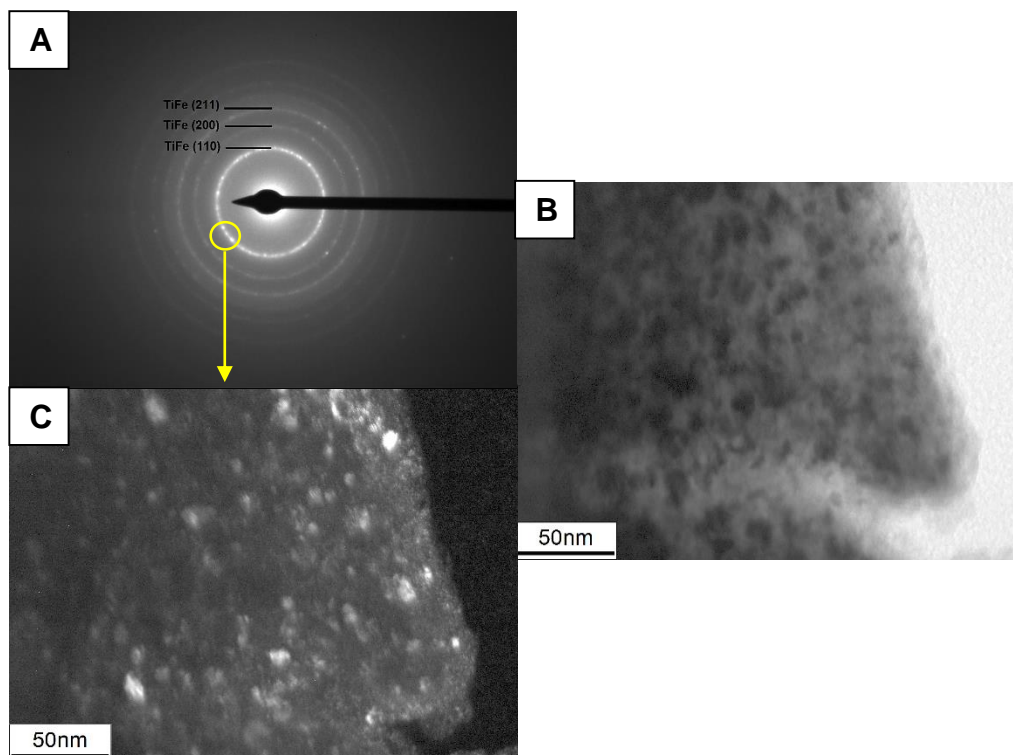


Figura 5.6 MET do TiFe moído por 2 h (A) padrão de difração de elétrons, (B) imagem de campo claro, (C) imagem de campo escuro de uma parte do anel de difração correspondente ao plano (110) do TiFe.

As composições químicas das misturas obtidas via moagem de alta energia foram avaliadas por meio de EDS em microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas na Tabela 5.2. Observa-se que as composições em porcentagem atômica dos elementos Ti e Fe estão de acordo com o esperado após a elaboração mecânica.

Tabela 5.2 Composição química do intermetálico TiFe analisada por EDS.

Tempo de Moagem	Elemento	
	Ti (% at.)	Fe (% at.)
2 h	49,5 ± 1,4	50,5 ± 1,4
6 h	50,3 ± 0,1	49,7 ± 0,1
10 h	50,5 ± 0,7	49,5 ± 0,7
20 h	50,1 ± 0,4	49,9 ± 0,4

5.2.1. Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe obtido por elaboração mecânica

As curvas cinéticas de absorção de hidrogênio do TiFe obtido por elaboração mecânica, medidas à temperatura ambiente e sob 20 bar de H₂, são mostradas na figura 5.7.

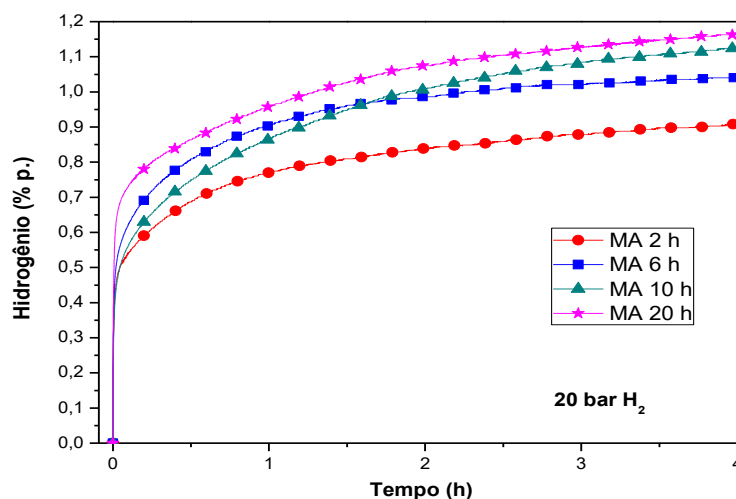


Figura 5.7 Cinéticas da primeira absorção de hidrogênio (20 bar) à temperatura ambiente e sem a aplicação de ativação térmica do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica pelos tempos indicados.

Após 4h de hidrogenação em temperatura ambiente, a amostra MA 2 h teve cinética mais lenta que as demais, e a sua capacidade de absorção foi de 0,9 % p. H₂. Após 4h de hidrogenação, as amostras MA 6 h - MA 20 h mostraram cinéticas similares e alcançaram capacidades de absorção na faixa de 1,0 – 1,2 % p. H₂. Observa-se que, a amostra MA 6 h teve uma cinética de absorção mais rápida em relação à amostra MA 2 h, alcançando em 4 h uma capacidade maior de absorção de hidrogênio, a qual pode ser explicada devido à diminuição do tamanho de partícula, observado na Figura 5.5C em relação a Figura 5.5A, e consequente aumento da área superficial caracterizada na Tabela 5.3 em conformidade com a literatura [17].

Por outro lado, para 6 - 20 h de processamento, a variação na capacidade de absorção em 4 horas de análise não foi muito ampla, como consequência da estabilidade do tamanho de cristalito, que se manteve na faixa de 10 nm, e da manutenção do tamanho das partículas/aglomerados, conforme observa-se nas micrografias (Figuras 5.5C, 5.5E, 5.5G). Este comportamento pode estar associado ao alcance do estado estacionário da moagem de alta energia [37].

Tabela 5.3 Área superficial e teor de oxigênio das amostras de TiFe.

Tempo de moagem	% p. O	% p. N	m ² g ⁻¹
2 h	0,313	0,0821	0,466
6 h	0,316	0,0885	0,725
6 h exposta ao ar 5 horas	0,709	0,0846	

É importante mencionar que na literatura disponível sobre as propriedades de armazenagem de hidrogênio do TiFe processado por MA, encontra-se mais informação sobre curvas PCI [10-13, 15, 16] (pressão de equilíbrio x concentração de H₂ medida em uma isoterma de temperatura) do que sobre curvas cinéticas [14]. A Tabela 5.4 compara os valores das porcentagens em peso de hidrogênio das curvas PCI da literatura com os resultados de capacidade de hidrogênio encontrados neste estudo para o intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica.

Tabela 5.4 Capacidades de absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica obtidas neste estudo comparadas com as observadas na literatura.

Amostra	Condições de absorção	% p. H ₂	Referência
TiFe MA 62 h	Temperatura ambiente, >27 bar	~ 1,06	[11]
TiFe MA 20 h	25 °C, 250 bar	1,3	[12]
TiFe MA 10 h	22 °C, 50 bar	1,09	[13]
TiFe MA 90 h	25 °C, 50 bar	~ 1,25	[14]
TiFe MA 2 h	22 °C, 400 bar	1,4	[15]
TiFe MA 2 h	35 °C, 60 bar	~ 0,96	[16]
TiFe MA 2h	Temperatura ambiente, 20 bar	0,9	Este estudo
TiFe MA 6 h	Temperatura ambiente, 20 bar	1,0	Este estudo
TiFe MA 10 h	Temperatura ambiente, 20 bar	1,1	Este estudo
TiFe MA 20 h	Temperatura ambiente, 20 bar	~ 1,2	Este estudo

As diferentes referências mencionadas na Tabela 5.4 relatam a necessidade de um processo de ativação térmico para que o TiFe absorva hidrogênio em temperatura ambiente imediatamente após o seu processamento. Também é mencionada a necessidade de vários ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio para garantir o estado completamente ativado [16].

Entretanto, no presente trabalho, as amostras reagiram prontamente ao entrar em contato com hidrogênio. A ocorrência desta ativação mecânica é explicada devido ao uso da pré-moagem dos elementos Ti e Fe para preparar superficialmente a cuba, a qual protege o material da contaminação com óxidos das paredes da cuba e da superfície das esferas, sintetizando assim um material mais limpo e reativo. Esta contaminação do material com óxidos da superfície do meio de moagem foi reportada na literatura, encontrando-se que o alto conteúdo de MgO no processo de elaboração mecânica do Fe e MgH₂ pode ser explicado pela alta reatividade do Mg, o qual pode reagir com óxidos das paredes da cuba e da superfície das esferas [56].

Por outro lado, o cuidado com a atmosfera de moagem também é um aspecto relevante para as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do TiFe. Foi relatado que o produto final do processo de moagem é bastante sensível à atmosfera da cuba. Se o conteúdo de oxigênio no processamento do material é maior do que 0,95 % p., é possível formar a fase TiFe amorfa, a qual demanda ativação térmica [11]. Observa-se na tabela 5.3 que o conteúdo de oxigênio do TiFe processado neste estudo é menor em relação aos apresentados em pesquisas anteriores [11, 16], evidenciando que o processo de pré-moagem para preparação superficial da cuba ajudou na obtenção de um produto limpo e reativo para a absorção de hidrogênio.

A resistência aos contaminantes presentes no ar da mistura moída por 6 horas foi avaliada por medidas cinéticas de absorção de hidrogênio, após envelhecimento ao ar por 5 horas, conforme mostra a Figura 5.8.

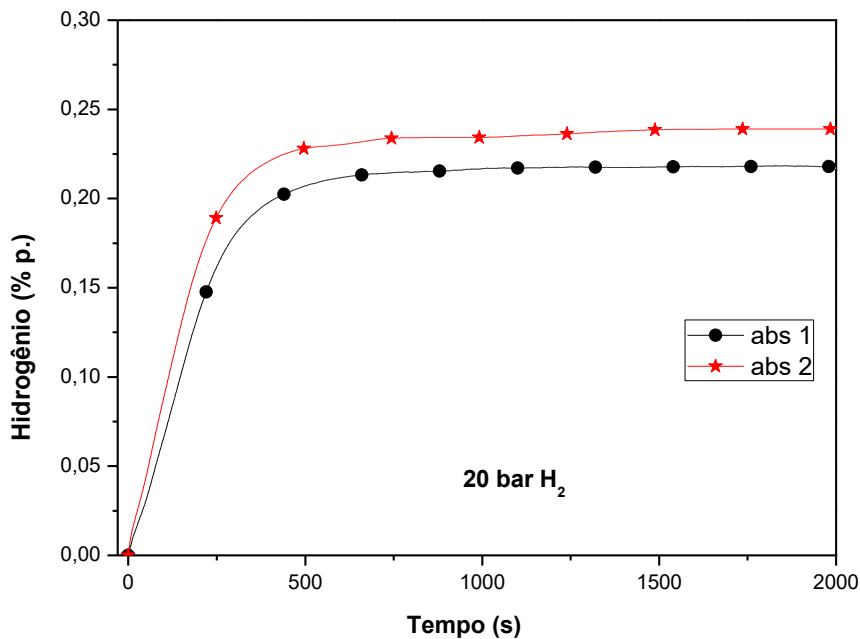


Figura 5.8 Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio da amostra TiFe MA 6 h após exposição ao ar por 5 h, depois da aplicação de ativação térmica.

Depois da exposição ao ar, o material moído perdeu sua ativação mecânica, devido a incorporação de oxigênio, o qual é confirmado pelo aumento do conteúdo do oxigênio (Tabela 5.3). Concordando com o exposto

neste trabalho, também foi reportado na literatura que o TiFe processado por fusão a arco, depois submetido a moagem mecânica e exposto por 200 s ao ar não apresentou absorção de hidrogênio [17].

Também foram relatadas as dificuldades de reativação térmica do TiFe envelhecido [57]. Além disso foi mencionada que a presença de uma quantidade considerável de oxigênio dentro da rede intermetálica afeta a disponibilidade dos átomos de hidrogênio se alojarem em sítios da intersticiais [16]. Por último, foi citado que a introdução de oxigênio no TiFe, reduz a sua capacidade de absorção de hidrogênio, devido a conversão de parte da fase TiFe para formar $Ti_4Fe_2O_{x-1}$ e Fe_2Ti [58].

Assim como na literatura mencionada, os efeitos deletérios da interação entre o TiFe e o oxigênio sobre as propriedades de armazenamento de H_2 deste intermetálico também foram observados neste trabalho (Tabela 5.3 e Figura 5.8), sendo estes devido ao efeito direto do O_2 na reatividade do TiFe com o H_2 .

5.3. Moagem mecânica reativa do intermetálico TiFe obtido por elaboração mecânica

A Figura 5.9, mostra difratogramas de raios-X do TiFe processado por elaboração mecânica em tempos de 2, 6 e 20 horas, assim como submetido a moagem mecânica reativa para tempos de 2, 6 e 20 horas. Pode-se observar que ao submeter o composto TiFe a moagem mecânica reativa, gera-se um aumento na largura e diminuição da intensidade dos picos, além disso tem-se decomposição da fase TiFe em hidreto estável TiH_2 , elemento Fe e TiFe residual. Resultados similares foram encontrados na literatura ao submeter o TiFe sintetizado por fusão a arco a moagem mecânica reativa. Foi notado que: após 3 horas de moagem, teve-se formação do hidreto $TiH_{1,924}$. Com o aumento do tempo de processamento (5 horas de moagem) foi visível o pico de Fe. Depois de 24 horas de moagem, as intensidades dos picos de $TiH_{1,924}$ e Fe foram aumentando, e foi observado que ainda para este tempo de processamento permanecia um pico de TiFe residual [54]. Pode-se concluir

que o intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e submetido a moagem mecânica reativa não forma os hidretos TiFeH ou TiFeH₂, pelo menos nas condições empregadas neste trabalho.

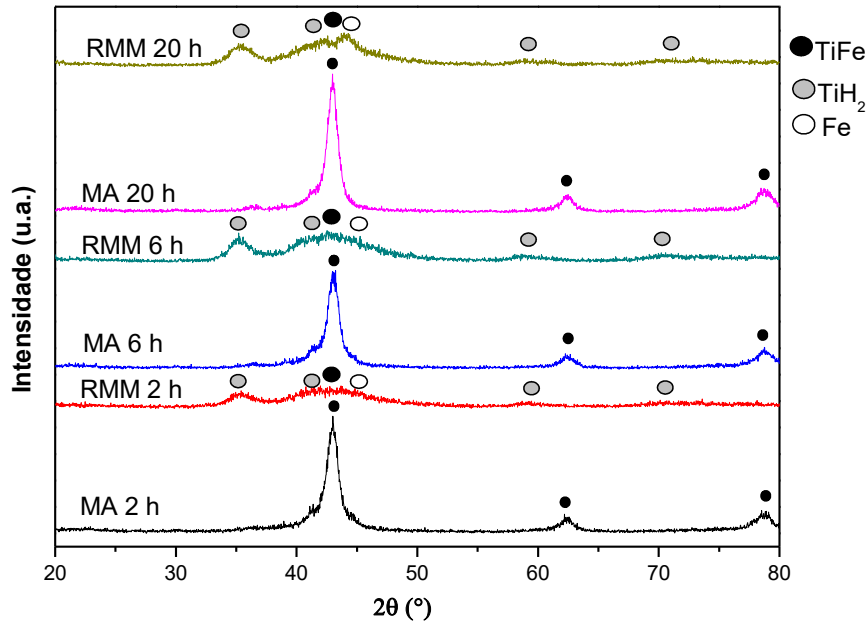


Figura 5.9 Difratomogramas de raios-X do intermetálico TiFe: obtido por elaboração mecânica e submetido a moagem mecânica reativa pelos tempos indicados.

5.4. Laminação a frio em atmosfera controlada do intermetálico TiFe obtido por fusão a arco

A Figura 5.10 apresenta: difratograma do TiFe obtido por fusão a arco e os difratogramas de raios-X do pó e das lâminas deste intermetálico, como resultado de ser submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio em atmosfera controlada. Não foi observada contaminação com oxigênio nos difratogramas das amostras laminadas, inclusive ainda para 40 passes de laminação, como consequência do uso de uma atmosfera controlada. Além disso, foi medido um teor de oxigênio de $0,230 \pm 0,02$ % p., na amostra submetida a 20 passes de laminação, o qual é menor em comparação aos relatados para o TiFe processado por moagem de alta energia [11, 16] e medidos neste trabalho

(Tabela 5.3). Foi relatado na literatura, que o Mg ou MgH_2 quando foram submetidos a laminação a frio sob atmosfera controlada não apresentaram contaminação por óxidos, inclusive para elevado número de passes [25, 26].

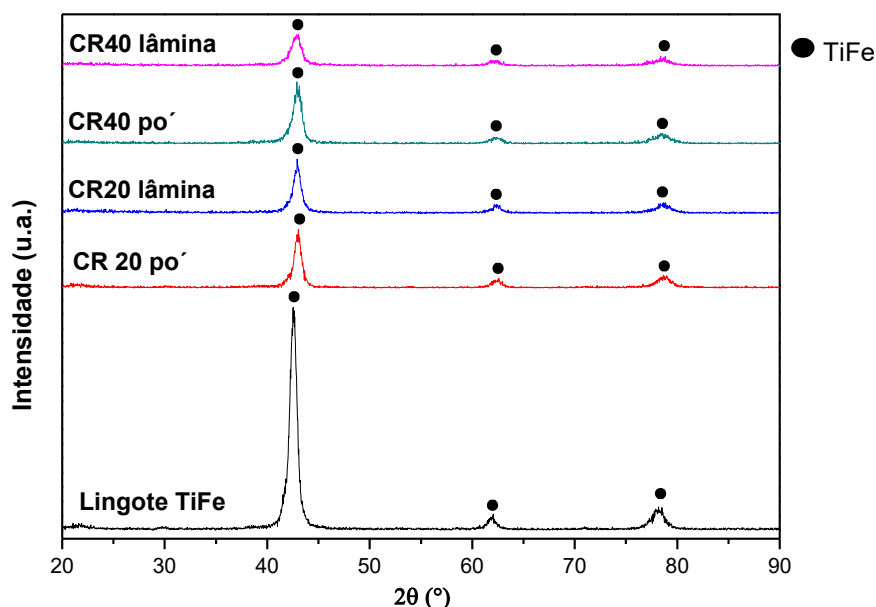


Figura 5.10 Difratomogramas de raios-X do intermetálico TiFe: obtido por fusão a arco, pó e lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

A análise dos alargamentos dos picos dos difratogramas mostrou, que os tamanhos de cristalitos estimados (Tabela 5.5) para as amostras de TiFe separadas em pó e lâminas, produto de 20 e 40 passes de laminação não tiveram variação significativa, mantendo-se numa faixa de 7 - 11 nm. Estes resultados são comparáveis aos expostos na literatura para o TiFe processado por moagem de alta energia [11, 12, 16], evidenciando que o processo de laminação a frio sob atmosfera controlada, pode produzir refinamento do tamanho de cristalito em curto tempo e com baixo custo energético em comparação ao processo de moagem de alta energia. Uma possível explicação para não ter uma variação significativa no tamanho de cristalito após 20 passes de laminação é o alcance do estado estacionário, no qual existe uma saturação do tamanho de cristalito [37]. Esta saturação também foi reportada no TiFe processado por torção sob alta pressão [23].

Tabela 5.5 Tamanhos de cristalito estimados para as amostras de pó e lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

TiFe	Tamanho de cristalito (nm)
CR20 pó	11
CR20 lâmina	11
CR40 pó	9
CR40 lâmina	7

A Figura 5.11 mostra as micrografias das amostras TiFe: fusão a arco (A), CR 20 passes (B, C) e CR 40 passes (D, E, F). Observa-se que o intermetálico TiFe depois do processo de fusão a arco está constituído de grãos grosseiros, como também reportado na literatura [23, 24]. Depois de 20 passes de laminação observa-se formação de lâminas trincadas (Figura 5.11B) e formação de aglomerados (Figura 5.11C). Para 40 passes continuam os aglomerados (Figura 5.11D), incrementado a sua quantidade em relação ao número de lâminas. Além disso, observam-se lâminas mais trincadas (Figura 5.11F), produto do aumento do número de passes de laminação. É importante mencionar que existe uma correlação na microestrutura obtida após o processo de moagem de alta energia [13, 14, 21] e laminação a frio sob atmosfera controlada, a qual é a formação de aglomerados. Por outro lado, a formação de trincas também foi observada no TiFe submetido a torção sob alta pressão e laminação com rolos ranhurados. Segundo os autores, as trincas podem atuar como caminhos para o transporte de hidrogênio da superfície ao interior do volume do material. A presença destes caminhos para o transporte de hidrogênio através da camada superficial de contaminantes deve ser a principal razão que as amostras de TiFe submetidas a GR e HPT sejam bastante resistentes a uma longa exposição ao ar [23, 24].

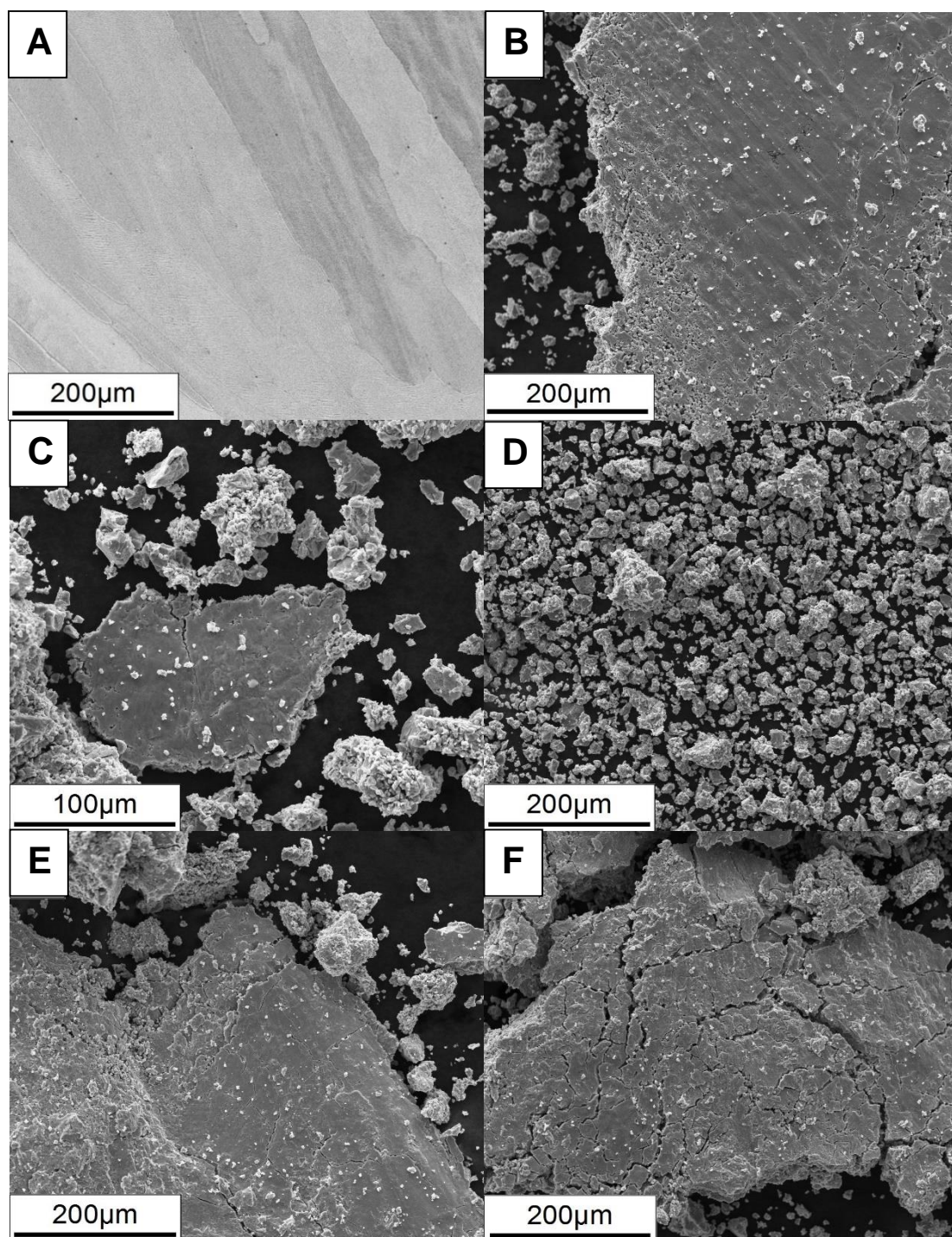


Figura 5.11 Morfologia do TiFe processado por: fusão a arco (A), e após 20 (B, C) e 40 passes de laminação (D, E, F).

A Figura 5.12 mostra os resultados de MET para o pó como resultado de 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada. A microestrutura da

amostra teve um refinamento do tamanho de cristalito importante, apresentando valor aproximado de 10 nm, o qual é compatível com o tamanho de cristalito de 9 nm estimado pela análise dos alargamentos dos picos de DRX.

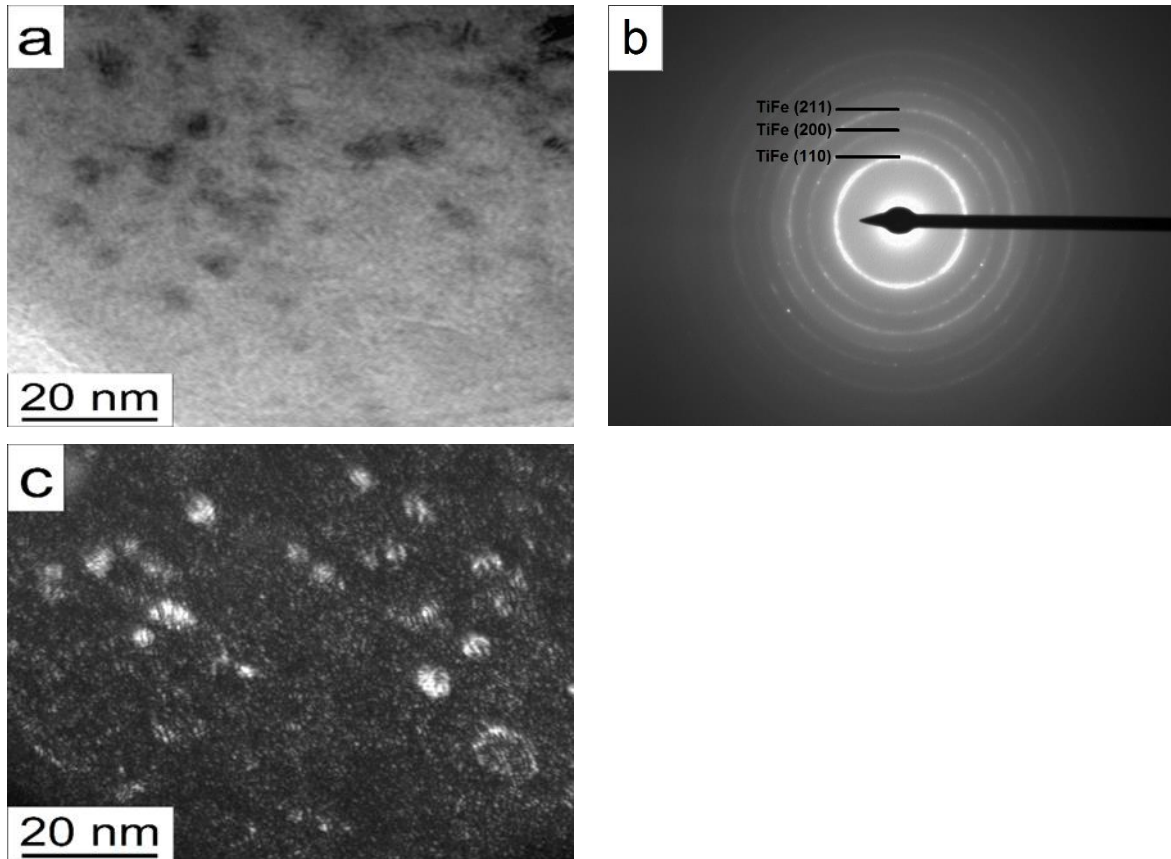


Figura 5.12 MET do TiFe CR40 em pó. (A) padrão de difração de elétrons, (B) imagem de campo claro, (C) imagem de campo escuro de uma parte do anel de difração correspondente ao plano (110) do TiFe.

As composições químicas do TiFe obtido via fusão e logo submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada foram avaliadas por meio de EDS em microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas na Tabela 5.6. Observa-se que as composições em porcentagem atômica dos elementos Ti e Fe estão em acordo com o esperado após a fusão a arco e laminação.

Tabela 5.6 Composição química do intermetálico TiFe processado por fusão a arco e submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada analisada por EDS.

Amostra	Elemento	
	Ti (% at.)	Fe (% at.)
Lingote TiFe	50,3 ± 0,07	49,7, ± 0,07
TiFe CR 20	50,1 ± 0,7	49,9 ± 0,7
TiFe CR 40	50,1 ± 1	49,9 ± 1

5.4.1. Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe submetido à laminação a frio sob atmosfera controlada

As curvas cinéticas da primeira absorção de hidrogênio do TiFe nas formas de pó e lâmina, como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada, medidas à temperatura ambiente e sob 20 bar de H₂, são mostradas na Figura 5.13.

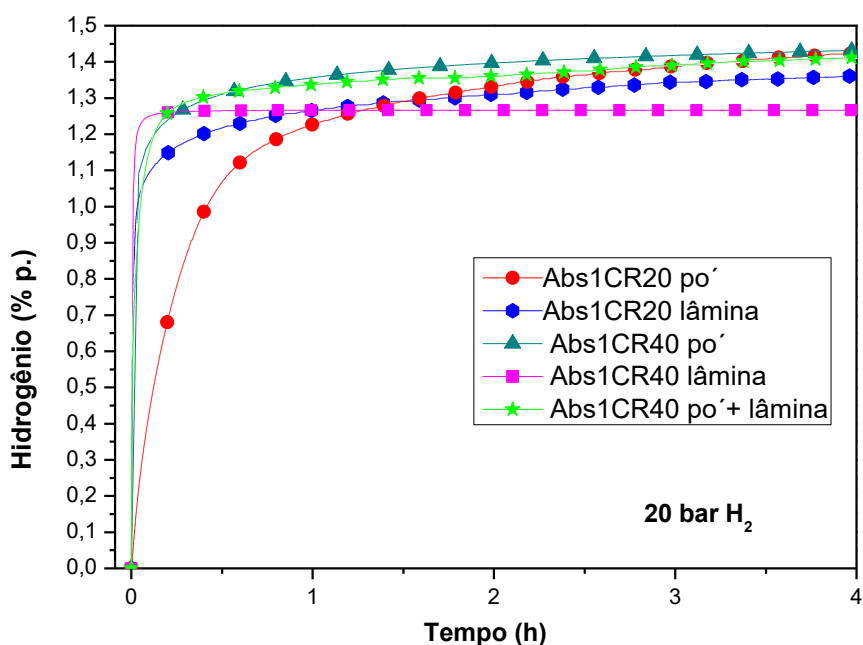


Figura 5.13 Cinética da primeira absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe: em pó e em lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram testadas no intermetálico TiFe obtido por fusão a arco elétrico, porém não apresentou absorção de hidrogênio, mostrando a sua difícil ativação [8, 9, 14, 18, 23, 24]. Por outro lado, depois de submetê-lo a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada, reagiu rapidamente com hidrogênio, não sendo necessário um processo de ativação térmica. As amostras resultantes de 20 e 40 passes de laminação estavam constituídas de pó e lâminas, os quais foram separados para entender os seus efeitos nas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Observa-se na Figura 5.13, que a amostra CR20 pó apresentou depois de 4 horas uma capacidade de absorção de 1,4 % p. H₂. Por outro lado, as amostras CR20 lâmina, CR40 pó e CR40 lâmina, apresentaram cinéticas similares e depois de 4 horas de absorção de hidrogênio tiveram capacidades de 1,4 % p. H₂, 1,4 % p. H₂ e 1,3 % p. H₂ respectivamente, as quais são bem próximas e similares a amostra CR20 pó. Além observa-se que as amostras CR20 lâmina, CR40 pó e CR40 lâmina exibiram no começo da absorção de hidrogênio cinética mais rápida, em comparação com a amostra CR20 pó, o qual possivelmente é devido ao incremento da área superficial [26]. Continuando na busca de separar os efeitos do pó e da lâmina nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, foram utilizadas 0,5 gramas de pó e 0,5 gramas de lâmina, da amostra submetida a 40 passes de laminação, para assim testar a sua absorção de hidrogênio (CR40 pó + lâmina). Não encontrando diferença alguma na cinética e na capacidade de absorção de hidrogênio (1,4 % p. H₂) em relação as amostras anteriormente avaliadas.

É importante mencionar que na literatura disponível, até o momento não há informação de estudos sobre propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe submetido a laminação a frio sob atmosfera controlada. Por outro lado, encontram-se trabalhos sobre técnicas de deformação plástica severa aplicadas ao TiFe para armazenagem de hidrogênio [23, 24]. Estes trabalhos, apresentam informação sobre curvas PCI (pressão de equilíbrio x concentração de H₂ medida em uma isoterma de temperatura) e não sobre curvas cinéticas. A Tabela 5.6 compara os valores das porcentagens em peso

de hidrogênio das curvas PCI da literatura com os resultados de capacidade de hidrogênio encontrados neste estudo para o intermetálico TiFe submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

Tabela 5.6 Capacidades de absorção de hidrogênio do TiFe submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada obtidas neste estudo comparadas com as observadas na literatura.

Amostra	Condições de absorção	% p. H₂	Referência
TiFe HPT	30 °C, 80 bar	1,7	[23]
TiFe GR	30 °C, ~100 bar	1,7	[24]
TiFe CR20 pó	Temperatura ambiente, 20 bar	1,4	Este estudo
TiFe CR20 lâmina	Temperatura ambiente, 20 bar	1,4	Este estudo
TiFe CR40 pó	Temperatura ambiente, 20 bar	1,4	Este estudo
TiFe CR40 lâmina	Temperatura ambiente, 20 bar	1,3	Este estudo
TiFe CR40 pó + lâmina	Temperatura ambiente, 20 bar	1,4	Este estudo

As diferentes referências mencionadas na Tabela 5.6 relatam que o TiFe submetido a ranhura por laminação ou torsão sob alta pressão no ar, não precisou de um processo de ativação para absorver hidrogênio. Porém, foi utilizado um processo de aquecimento (150 °C por 2 horas sob vácuo contínuo), o qual poderia cumprir a função de quebrar a camada superficial de óxido do material e assim gerar a absorção de hidrogênio. No presente trabalho, as amostras reagiram prontamente ao entrar em contato com hidrogênio. A ocorrência desta ativação mecânica é explicada devido ao uso do processo de laminação a frio sob atmosfera controlada, gerando um material livre de contaminação por óxidos, introdução de defeitos, os quais são efeitos ótimos para absorção de hidrogênio.

5.4.2. Hidrogênio retido no intermetálico TiFe submetido a 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada

As curvas cinéticas da segunda absorção de hidrogênio do TiFe pó e lâmina, como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada, medidas à temperatura ambiente e sob 20 bar de H₂, são mostradas na Figura 5.14.

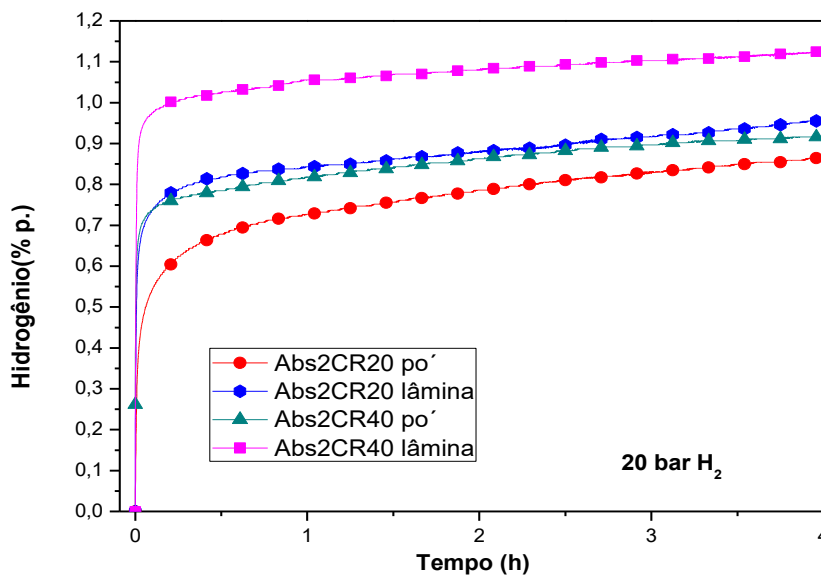


Figura 5.14 Cinética da segunda absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe: em pó e em lâmina como resultado de 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

Observa-se na Figura 5.14 que depois de 4 horas de absorção de hidrogênio, as amostras tiveram uma diminuição na sua capacidade em comparação à capacidade mostrada na sua primeira absorção de hidrogênio para esse mesmo tempo (Figura 5.13), sendo para amostra CR40 lâmina menos apreciável. Uma possível explicação para a queda na capacidade de absorção de hidrogênio na segunda absorção, pode ser encontrada na literatura do TiFe processado por moagem de alta energia, na qual diversos autores relatam que no processo de dessorção de hidrogênio do intermetálico TiFe, o processo não é reversível devido que átomos de hidrogênio ficam retidos nos defeitos introduzidos pela moagem de alta energia [10, 12, 18].

Na busca de dar uma explicação mais detalhada do hidrogênio retido no intermetálico TiFe em relação a dada pela literatura. Neste estudo, foram avaliadas novamente as propriedades de armazenagem de hidrogênio à temperatura ambiente no pó de TiFe após 20 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada (Figura 5.15).

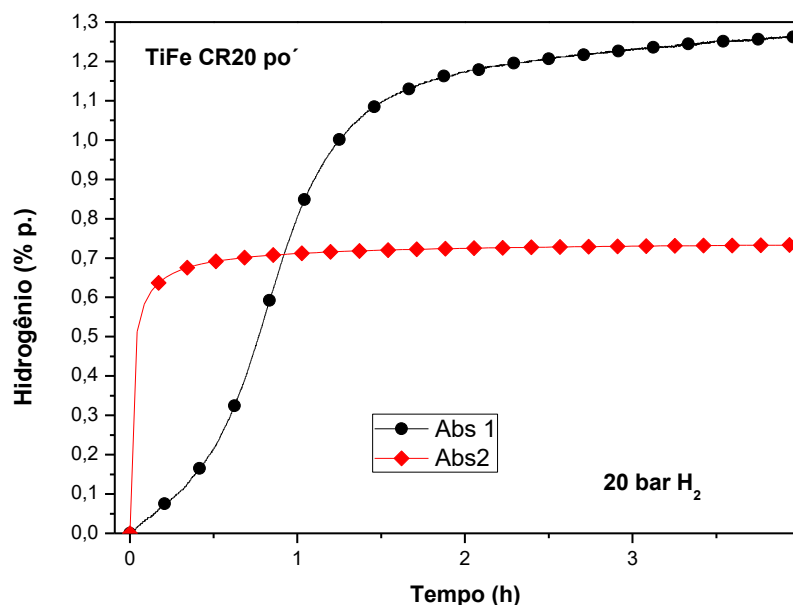


Figura 5.15 Cinética da primeira e segunda absorção de hidrogênio do pó de TiFe após 20 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada.

Observa-se na Figura 5.15 que a amostra TiFe CR20 pó na primeira absorção teve depois de 4 horas uma capacidade de ~ 1,3 % p. H₂. Embora que a amostra tinha apresentado uma melhoria na sua cinética na segunda absorção, só alcançou uma capacidade de 0,7 % p. H₂, evidenciando que ficou hidrogênio retido na amostra.

Após a dessorção de hidrogênio do TiFeCR20 pó no aparato volumétrico de Sievert, a amostra foi submetida a análise de calorimetria diferencial de varredura, depois de 1 dia e 30 dias de armazenagem na Glove Box, para assim conhecer a temperatura de dessorção do hidrogênio retido e verificar se ficava na amostra ao longo do tempo. Após 1 dia de armazenagem (Figura 5.16A). Pode observa-se no DSC, um pico endotérmico numa temperatura aproximadamente de 173 °C, através do termograma da análise por TG, foi

observada uma saída de 0,4 % p. H₂ correspondendo aproximadamente à diferença na capacidade de hidrogênio na primeira e segunda absorção e pelo QMS houve saída de hidrogênio numa faixa de temperatura de 136 °C – 466 °C. Foi reportado na literatura que através de análise de calorimetria diferencial no TiFe processado por fusão a arco e submetido a moagem reativa por 1 hora, foi encontrado um pico endotérmico numa temperatura de 220 °C, o qual corresponde a saída de hidrogênio preso na fase α do TiFe [54].

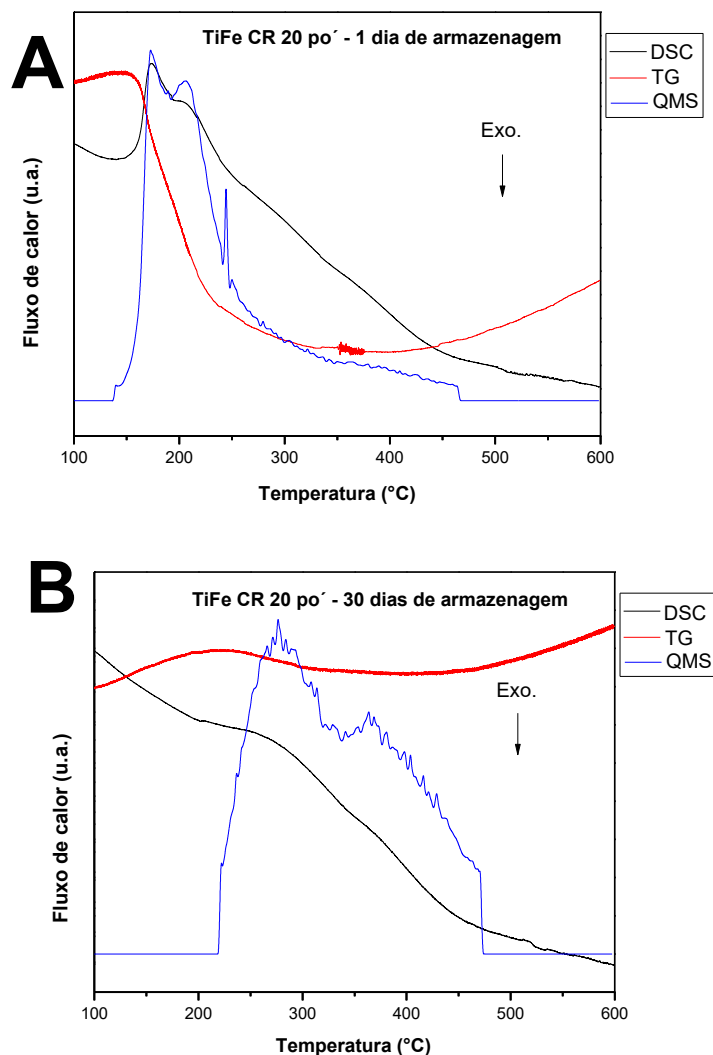


Figura 5.16 DSC, TG e QMS do TiFe CR20 pó, após dessorção no aparato volumétrico de Sievert e armazenagem na Glove Box: 1 dia (A); e 30 dias (B).

análise por TG só foi observada uma saída de 0,09 % p. H₂ mostrando que o hidrogênio retido vai saindo da amostra à medida que passa o tempo.

Continuando, na busca de dar uma explicação mais detalhada do hidrogênio retido no intermetálico TiFe, difração de raios X foi feita nas amostras após 1 dia e 30 dias de armazenagem (Figura 5.17).

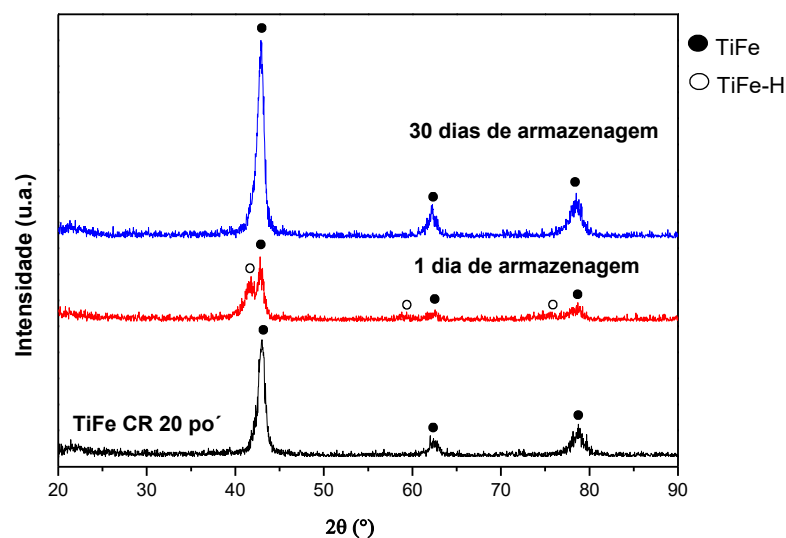


Figura 5.17 Difratomogramas de raios-X do TiFe CR20 pó e após dessorção no aparato volumétrico de Sievert e armazenagem na Glove Box: 1 dia (A); e 30 dias (B)

Observa-se na Figura 5.17, que no difratograma do TiFe CR20 pó depois de 1 dia de armazenagem, apareceram 3 picos próximos ao pico de TiFe, correspondendo possivelmente a solução sólida de hidrogênio no TiFe e tendo relação direta com o pico endotérmico mostrado na Figura 5.16A. Além confirma-se no difratograma do TiFe CR20 pó depois de 30 dias de armazenagem ao igual que na Figura 5.16B, que o hidrogênio à medida que passa o tempo vai saindo da amostra.

Na amostra TiFe CR40 pó + lâmina foram avaliadas as propriedades de armazenagem de hidrogênio à temperatura ambiente com a finalidade de procurar uma alternativa para eludir o hidrogênio retido e melhorar a ciclagem (Figura 5.18). Observa-se que a amostra teve rápida absorção de hidrogênio, alcançando uma capacidade de 1,4 % p. H₂. Embora que a amostra na

segunda absorção tinha reagido rápido com o hidrogênio, só conseguiu uma capacidade de $\sim 0,8$ % p. H_2 , pelo qual foi aquecida até 400 °C sob vácuo contínuo no aparelho Sievert para retirar esse hidrogênio retido. Depois do aquecimento a amostra novamente foi submetida absorção de hidrogênio (absorção 3), mostrando um retorno na sua capacidade com valor de $1,4$ % p. H_2 , contudo a amostra na quarta absorção só teve uma capacidade de $1,1$ % p. H_2 , mostrando que o processo de aquecimento para retirar o hidrogênio retido não é suficiente para melhorar a ciclagem da amostra.

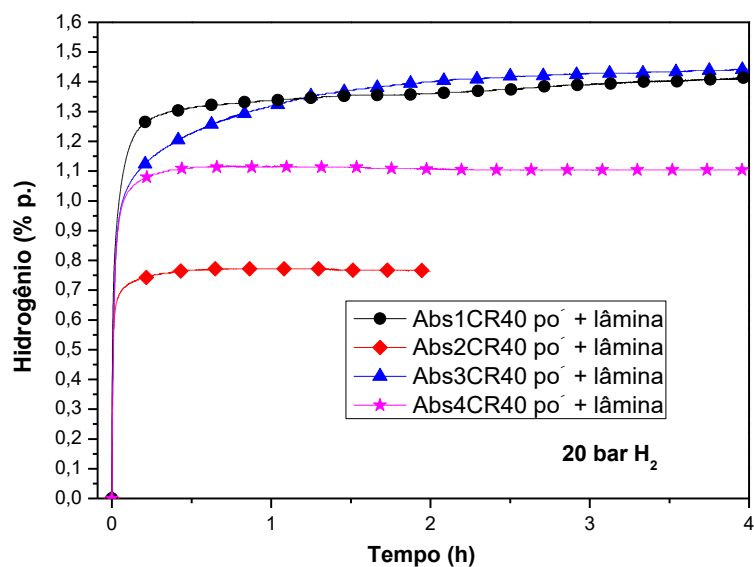


Figura 5.18 Ciclagem do TiFe CR40 pó + lâmina.

5.5. Propriedades de armazenagem de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e laminação a frio sob atmosfera controlada

As curvas cinéticas da primeira absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e laminação a frio sob atmosfera controlada, medidas à temperatura ambiente e sob 20 bar de H₂, são mostradas na Figura 5.19.

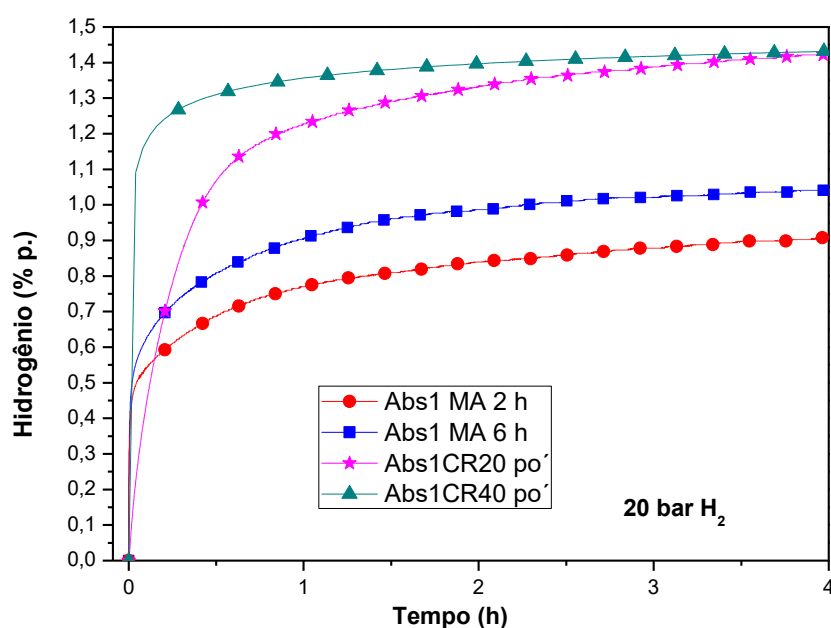


Figura 5.19 Curvas cinéticas da primeira absorção de hidrogênio do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica e laminação a frio sob atmosfera controlada.

Observa-se que amostra CR20 pó foi a que teve uma cinética mais lenta no início da absorção de hidrogênio em relação as demais amostras. Porém, depois de 4 horas alcançou uma capacidade aproximadamente de 1,4 % p. H₂. A amostra MA 2 h, mesmo assim tendo uma cinética inicial rápida de absorção de hidrogênio, só teve em 4 horas uma capacidade de 0,9 % p. H₂. Por outro lado, observa-se que com o aumento do tempo de moagem MA 6 h, a amostra teve cinética de absorção mais rápida em relação a amostra MA 2 h e obteve em 4 horas uma capacidade de 1,0 % p. H₂ (foi mencionado neste trabalho que

está melhoria na capacidade de absorção de hidrogênio foi devido ao incremento da área superficial, produto do aumento do tempo de moagem). Além disso, nota-se que com o aumento do número de passes (CR40 pó) a amostra reagiu rapidamente com o hidrogênio (incremento da área superficial) em relação à amostra CR20 pó, porém em 4 h alcançou a sua mesma capacidade 1,4 % p. H₂. Resultados como: TiFe processado por elaboração mecânica em 6 horas (~ 0,9 % p. H₂, 50 minutos) e TiFe processado por fusão a arco e logo submetido a 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada (~ 1,35 % p. H₂, 50 minutos) são comparáveis com os expostos na literatura [14], para o TiFe processado por elaboração mecânica em 90 horas (~ 0,87 % p. H₂, 50 minutos) e moagem mecânica por 2 horas (~ 1,34 % p. H₂, 50 minutos).

É importante mencionar que existe uma diferença significativa na capacidade de absorção de hidrogênio obtida pelo intermetálico TiFe processado via fusão arco e logo submetido a laminação a frio sob atmosfera controlada em relação ao processado por elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe. Esta diferença também foi encontrada por diferentes autores, no intermetálico TiFe processado por moagem mecânica e elaboração mecânica, estes reportaram que o TiFe processado por elaboração mecânica apresentou dificuldade na formação da fase γ com composição TiFeH₂, devido a presença de regiões de tipo amorfo altamente desordenadas nos contornos de grão. Por outro lado, no processo de moagem mecânica do intermetálico TiFe a dificuldade na formação da fase γ com composição TiFeH₂ foi reduzida. Devido a que no processo de moagem mecânica a formação da fase amorfa, bem como deformações de rede são induzidas principalmente em regiões superficiais de uma partícula de TiFe. Evitando uma redução significativa do platô de pressão e da capacidade de armazenagem de hidrogênio a uma pressão inferior a 10 MPa [14].

6. CONCLUSÕES

- ✓ O uso da estratégia de processamento no processo de moagem de alta energia, gerou satisfatoriamente o intermetálico TiFe com estrutura nanocristalina a partir de 2 h de processamento e alta porcentagem de recuperação de material. As amostras moídas apresentaram absorção de hidrogênio sem a necessidade de aplicar um processo de ativação térmica. Esta absorção, está associada ao uso da estratégia de processamento, a qual gerou, além de uma ativação mecânica, uma baixa contaminação com O₂. Entretanto a ativação mecânica associada ao processo de moagem é perdida com a exposição do material ao ar. Um procedimento de ativação térmica pode ser empregado para proporcionar absorção nas amostras expostas ao ar, mas a capacidade obtida é reduzida.
- ✓ O TiFe processado via fusão a arco não apresentou absorção de hidrogênio, o qual demonstra a sua difícil ativação, porém após 20 e 40 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada, teve rápida absorção de hidrogênio sem a necessidade de um processo de ativação térmica. Esta absorção, está associada ao uso do processo de laminação a frio, o qual gerou introdução de defeitos no material e o uso de uma atmosfera controlada o que gerou um material livre de contaminação por óxidos.
- ✓ O TiFe processado por elaboração mecânica e processado por fusão a arco e logo submetido a laminação a frio sob atmosfera controlada, apresentaram cinéticas similares no começo da absorção de hidrogênio, porém após 4 horas de análises o TiFe laminado mostrou um ganho significativo na sua capacidade (1,4 % p. H₂) em relação ao TiFe moído (1,0 % p. H₂). Demonstrando que o processo de laminação a frio sob atmosfera controlada é uma rota alternativa ao processo de moagem de alta energia, muito mais simples, com menor consumo de energia e atrativo para a absorção de hidrogênio no intermetálico TiFe.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Foi observado que o intermetálico TiFe processado em 6 horas de elaboração mecânica, mostrou boa recuperação de material, além de boas propriedades de armazenagem de hidrogênio. Pelo qual uma sugestão para trabalhos futuros é:

- ✓ Fazer uma nova moagem do intermetálico TiFe processado por elaboração mecânica em 6 horas com 4 % p. Zr ou Nb, com a finalidade de conseguir uma boa dispersão destes aditivos no TiFe e assim poder melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Na rota de laminação a frio sob atmosfera controlada não foi observada uma variação significativa nas propriedades de armazenagem de hidrogênio no intermetálico TiFe submetido a 20 e 40 passes. Pelo qual outra sugestão para trabalhos futuros é:

- ✓ Submeter o intermetálico TiFe processado via fusão a arco a 20 passes de laminação a frio sob atmosfera controlada com 4 % p. Zr ou Nb, tentando obter uma boa dispersão destes aditivos na matriz de TiFe, com a finalidade de melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Na rota de laminação a frio sob atmosfera controlada, foi observado hidrogênio retido após a primeira absorção. Pelo qual uma sugestão para trabalhos futuros, na busca de dar uma explicação bem detalhada do porquê do hidrogênio retido no material é realizar medidas na linha XAFS2 do laboratório nacional de luz síncrotron no momento do processo de absorção e dessorção de hidrogênio, na busca de identificar mudanças na estrutura eletrônica do TiFe.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Statistical Review of World Energy 2015 | About BP | BP Global. <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/2015-in-review.html>. Accessed 09 of february, **(2017)**.
- [2] Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414 , 353-358, **(2001)**.
- [3] Schlapbach, L. Hydrogen as a fuel and its storage for mobility and transport. *Mrs Bulletin* 27, 675-676, **(2002)**.
- [4] Edwards, P.P.; Kuznetsov, V.L.; David, W.I.F. Hydrogen energy, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365, 1043-1056, **(2007)**.
- [5] Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 91, 157-172, **(2004)**.
- [6] Sandí, G. Hydrogen storage and its limitations. *Interface* 13, 40-44, **(2004)**.
- [7] Sandrock, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds* 293–295, 877-888, **(1999)**.
- [8] Reilly, J.J.; Wiswall, R.H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry* 13, 218-222, **(1974)**.
- [9] Schlapbach, L.; Seiler, A.; Stucki, F. Surface segregation in FeTi and its catalytic effect on the hydrogenation. *Materials Research Bulletin* 13, 697-706, **(1978)**.
- [10] Chu, B.L.; Lee, S.M.; Perng, T.P. Preparation and hydrogen absorption property of amorphous Ti₅₀Fe₅₀. *International Journal of Hydrogen Energy* 16, 413-416, **(1991)**.
- [11] Zaluski, L. et al. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball-milling. *Journal of Materials Research* 8, 3059-3068, **(1993)**.
- [12] Hotta, H.; Abe, M.; Kuji, T.; Uchida, H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 439, 221-226, **(2007)**.

- [13] Abe, M.; Kuji, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds* 446–447, 200–203 **(2007)**.
- [14] Haraki, T. et al. Properties of hydrogen absorption by nano-structured FeTi alloys. *International Journal of Materials Research* 99, 507-512, **(2008)**.
- [15] Zadorozhnyy, V. et al. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 17131-17136, **(2012)**.
- [16] Berdonosova, E.A. et al. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe. *Journal of Alloys and Compounds* 688, 1181-1185, **(2016)**.
- [17] Aoyagi, H.; Aoki, K.; Masumoto, T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg₂Ni and LaNi₅. *Journal of Alloys and Compounds* 231, 804-809, **(1995)**.
- [18] Emami, H. et al. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia* 88, 190-195, **(2015)**.
- [19] López-Báez, I.; Espinoza-Beltrán, F.J.; Barreiro-Rodríguez, G. Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía. *Revista mexicana de física* 52, 278-284, **(2006)**.
- [20] Falcão, R.B.; Dammann, E.D.C.C.; Da Rocha, C.J.; Neto, R.M.L. An Investigation on the mechanical alloying of TiFe Compound by high-energy ball milling. *Materials Science Forum* 660-661, 329-334, **(2010)**.
- [21] Abrashev, B.; Spassov, T.; Bliznakov, S.; Popov, A. Microstructure and electrochemical hydriding/dehydriding properties of ball-milled TiFe-based alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 6332-6337, **(2010)**.
- [22] Huot, J. Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations. *Metals* 2, 22-40, **(2012)**.
- [23] Edalati, K. et al. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 4622-4627, **(2013)**.

- [24] Edalati, K. et al. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 15589-15594, **(2014)**.
- [25] Floriano, R. et al. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4959-4965, **(2014)**.
- [26] Márquez, J.J. et al. Processing of MgH₂ by extensive cold rolling under protective atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, **(2016)**.
- [27] Linares, J.I.; Moratilla, B.Y. *El hidrógeno y la energía - Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI*, **(2007)**.
- [28] Luo, S. et al. Further studies of the isotherms of LaNi_{5-x}Sn_x-H for x= 0–0.5. *Journal of alloys and compounds* 267, 171-181, **(1998)**.
- [29] Broom, D.P. *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties*. Springer Science & Business Media, **(2011)**.
- [30] Reilly Jr, J.J.; Wiswall Jr, R.H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄. *Inorganic Chemistry* 7, 2254-2256, **(1968)**.
- [31] Libowitz, G.G.; Hayes, H.F.; Gibb Jr, T.R.P. The system zirconium–nickel and hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry* 62, 76-79, **(1958)**.
- [32] Sandrock, G.D.; Reilly, J.J.; Johnson, J.R. Metallurgical considerations in the production and use of FeTi alloys for hydrogen storage, **(1976)**.
- [33] Nagai, H.; Kitagaki, K.; Shoji, K. Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese. *Journal of the Less Common Metals* 134, 275-286, **(1987)**.
- [34] Lee, S.M.; Perng, T.P. Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of TiFe_{1-x}M_x (M = Cr,Mn) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 19, 259-263, **(1994)**.
- [35] Bershadsky, E.; Klyuch, A.; Ron, M. Hydrogen absorption and desorption kinetics of TiFe_{0.8}Ni_{0.2}H. *International Journal of Hydrogen Energy* 20, 29-33, **(1995)**.
- [36] Gilman, P.S.; Benjamin, J.S. Mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science* 13, 279-300, **(1983)**.

- [37] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, 1-184, **(2001)**.
- [38] Benjamin, J.S.; Volin, T.E. The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions* 5, 1929-1934, **(1974)**.
- [39] Benjamin, J.S. Mechanical alloying — A perspective, *Metal Powder Report* 45, 122-127, **(1990)**.
- [40] De Castro, J.F.R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds* 376, 251-256, **(2004)**.
- [41] Doppiu, S.; Schultz, L.; Gutfleisch, O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH₂ by high-pressure reactive ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* 427, 204-208, **(2007)**.
- [42] Asselli, A.A.C. et al. Synthesis and hydrogen sorption properties of Mg₂FeH₆-MgH₂ nanocomposite prepared by reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds* 536, S250-S254, **(2012)**.
- [43] Herrich, M. et al. Synthesis and decomposition of Mg₂FeH₆ prepared by reactive milling. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 108, 28-32, **(2004)**.
- [44] Varin, R.A.; Czujko, T. Overview of processing of nanocrystalline hydrogen storage intermetallics by mechanical alloying/milling. *Materials and Manufacturing Processes* 17, 129-156, **(2002)**.
- [45] Vorhauer, A.; Pippan, R. On the homogeneity of deformation by high pressure torsion. *Scripta Materialia* 51, 921-925, **(2004)**.
- [46] Valiev, R.Z.; Langdon, T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science* 51, 881-981, **(2006)**.
- [47] Berbon, P.B. et al. Influence of pressing speed on microstructural development in equal-channel angular pressing. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 30, 1989-1997, **(1999)**.
- [48] Leiva, D.R. et al. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. *Journal of Alloys and Compounds* 509, S444-S448, **(2011)**.

- [49] 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* 439, L5-L7, **(2007)**.
- [50] Floriano, R. et al. Nanostructured MgH₂ Obtained by Cold Rolling Combined with Short-time High-energy Ball Milling. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 16, 158-163, **(2013)**.
- [51] Tousignant, M.; Huot, J. Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅. *Journal of Alloys and Compounds* 595, 22-27, **(2014)**.
- [52] Sun, L.; Liu, H.; Bradhurst, D.H.; Dou, S. Formation of FeTi Hydrogen Storage Alloys by Ball-milling. *Journal of Materials Science Letters* 17, 1825-1830, **(1998)**.
- [53] Falcão, R.B. et al. Synthesis of TiFe Compound from Ball Milled TiH₂ and Fe Powders Mixtures. *Materials Science Forum* 802, 61-64, **(2014)**.
- [54] Chiang, C.H.; Chin, Z.H.; Perng, T.P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* 307, 259-265, **(2000)**.
- [55] Jiménez, C. et al. Decomposition of TiH₂ studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. *Acta Materialia* 59, 6318-6330, **(2011)**.
- [56] Huot, J.; Boily, S.; Akiba, E.; Schulz, R. Direct synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 280, 306-309, **(1998)**.
- [57] Sandrock, G.D.; Goodell, P.D. Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, Co and H₂O, *Journal of the Less Common Metals* 73, 161-168, **(1980)**.
- [58] Davids, M.W.; Lototsky, M. Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 18155-18162, **(2012)**.