

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

ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM LIGAS Mg - Ni PREPARADAS POR  
METALURGIA DO PÓ SEGUIDA DE LIMAGEM

Matheus Ribeiro Viana

São Carlos-SP  
2026

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

**ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM LIGAS Mg - Ni PREPARADAS POR  
METALURGIA DO PÓ SEGUIDA DE LIMAGEM**

Matheus Ribeiro Viana

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

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Coorientador: Dr. Guilherme Zepon

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.952697/2024-00

São Carlos-SP  
2026

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio, incentivo e compreensão ao longo de toda a minha trajetória. Aos meus irmãos e amigos, pela parceria, motivação e presença constante nos momentos decisivos. Aos professores e técnicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelos ensinamentos, orientação e suporte fundamentais para a realização deste trabalho. A todos que contribuíram direta ou indiretamente, meu sincero agradecimento.

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí  
(2023).



**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**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Ribeiro Viana, realizada em 26/02/2026.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Soyama (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder saúde, força, sabedoria e perseverança ao longo de toda essa trajetória.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelo apoio contínuo e pelos valores transmitidos ao longo da vida. Ao meu padrasto, pelo incentivo e presença em momentos decisivos dessa caminhada. Aos meus irmãos e ao meu tio, pela compreensão, apoio e palavras de incentivo.

Agradeço de maneira muito especial ao meu grande amigo Carlos Vinicius, que esteve presente desde o primeiro dia de aula e foi essencial em todas as etapas deste mestrado.

Aos meus amigos, tanto da Universidade Federal de São Carlos quanto de fora do ambiente acadêmico, agradeço pela amizade, companheirismo e apoio, que tornaram essa trajetória mais leve e significativa.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Daniel R. Leiva e Prof. Dr. Guilherme Zepon, expresso minha sincera gratidão pela orientação, disponibilidade e pelos importantes ensinamentos científicos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos Professores Dr. Lucas Otani e Dr. Juliano Soyama por terem gentilmente aceitado o convite para participar da banca examinadora desta dissertação, contribuindo com sugestões, questionamentos e observações que certamente enriqueceram este trabalho.

Aos técnicos e amigos do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M) e do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), agradeço pelo suporte técnico e pela colaboração.

Por fim, agradeço à CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho, por meio do processo nº 88887.952697/2024-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo registrado meu sincero agradecimento.

## RESUMO

O avanço das tecnologias de armazenamento de hidrogênio é essencial para viabilizar o uso do H<sub>2</sub> como vetor energético limpo e sustentável. O hidreto de magnésio apresenta alta capacidade gravimétrica (7,6% em massa) e boa reversibilidade, porém exibe cinética lenta de absorção/dessorção e elevada estabilidade termodinâmica. A adição de níquel ao magnésio é uma estratégia eficaz para superar essas limitações, principalmente pela formação do intermetálico Mg<sub>2</sub>Ni, que atua como “Hydrogen pump” para o Mg, uma vez que sua conversão reversível em Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ocorre com cinética mais rápida do que a hidrogenação do Mg puro, favorecendo a dissociação do H<sub>2</sub> e o transporte de hidrogênio atômico para a matriz de Mg. Neste trabalho, uma mistura de Mg com 22% em massa de Ni foi processada por metalurgia do pó, e a sinterização a 500°C por 30 minutos resultou em um compósito contendo Mg–39,5p.% Mg<sub>2</sub>Ni, posteriormente pulverizado por liagem rotativa antes dos testes de hidrogenação. O compósito apresentou desempenho de absorção e dessorção superior ao do Mg processado nas mesmas condições (2,5% em massa de H<sub>2</sub> em 600 minutos). A ativação inicial exibiu um tempo de incubação de aproximadamente 40 minutos, alcançando 4,0% em massa de H<sub>2</sub> após 140 minutos; após o primeiro ciclo, observou-se aceleração cinética, com a mesma capacidade sendo atingida em apenas 5 minutos na segunda absorção. Testes de exposição ao ar indicaram boa resistência à oxidação, e após 30 dias o compósito manteve a capacidade de absorver 4,0% em massa de H<sub>2</sub>, atingida em 220 e 5 minutos na primeira e segunda absorções, respectivamente. Esses resultados demonstram que a combinação da metalurgia do pó e da liagem rotativa constitui uma rota simples e eficiente para a obtenção de compósitos Mg–Mg<sub>2</sub>Ni com propriedades superiores de armazenamento de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Ligas de Magnésio; Níquel; Intermetálico Mg<sub>2</sub>Ni; Armazenamento de hidrogênio; Metalurgia do pó.

## ABSTRACT

### HYDROGEN STORAGE IN Mg-Ni ALLOYS PREPARED BY POWDER METALLURGY FOLLOWED BY FILING

The advancement of hydrogen storage technologies is essential to enable the use of H<sub>2</sub> as a clean and sustainable energy carrier. Magnesium hydride exhibits a high gravimetric capacity (7.6 wt%) and good reversibility; however, it shows slow hydrogen absorption/desorption kinetics and high thermodynamic stability. The addition of nickel to magnesium is an effective strategy to overcome these limitations, mainly due to the formation of the Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic compound, which acts as a “hydrogen pump” for Mg, since its reversible conversion to Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> occurs with faster kinetics than the hydrogenation of pure Mg, promoting H<sub>2</sub> dissociation and the transport of atomic hydrogen into the Mg matrix. In this work, a mixture of Mg with 22 wt.% Ni was processed by powder metallurgy, and sintering at 500°C for 30 minutes resulted in the formation of a composite containing Mg–39.5wt.% Mg<sub>2</sub>Ni, which was subsequently pulverized by rotary filing prior to hydrogenation tests. The composite exhibited hydrogen absorption and desorption performance superior to that of Mg processed under the same conditions (2.5 wt.% H<sub>2</sub> in 600 minutes). The initial activation showed an incubation time of approximately 40 minutes, reaching 4.0 wt.% H<sub>2</sub> after 140 minutes; after the first cycle, a pronounced acceleration of the kinetics was observed, with the same capacity being achieved in only 5 minutes during the second absorption. Air exposure tests indicated good oxidation resistance, and after 30 days the composite maintained the ability to absorb 4.0 wt.% H<sub>2</sub>, reached in 220 and 5 minutes during the first and second absorptions, respectively. These results demonstrate that the combination of powder metallurgy and rotary filing constitutes a simple and efficient processing route for obtaining Mg–Mg<sub>2</sub>Ni composites with superior hydrogen storage properties.

**Keywords:** Magnesium alloys; Nickel; Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic; Hydrogen storage; Powder Metallurgy.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	v
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Viabilidade e Desafios do Armazenamento de Hidrogênio .....	5
3.2 Propriedades Físicas e Químicas do Magnésio.....	9
3.3 Propriedades Estruturais e Físicas do Níquel.....	12
3.4 Propriedades da fase Intermetálica Mg <sub>2</sub> Ni.....	16
3.5 Rotas de Processamento Térmico por Sinterização .....	20
3.6 Rotas de Processamento Mecânico por Limagem Rotativa .....	23
3.7 Cinética e Termodinâmica de Absorção e Dessorção do Hidrogênio .....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1 Materiais .....	28
4.2 Preparação da Amostra .....	29
4.3 Processamento térmico da amostra prensada por Sinterização.....	30
4.4 Processamento mecânico da amostra sinterizada por Limagem Rotativa .....	31
4.5 Técnicas de Caracterização e equipamentos utilizados .....	32
4.5.1 Difração de Raios-X (DRX).....	32
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.5.3 Teste de Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio.....	33
4.5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC e TGA) .....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35

5.1	Análise de fases de DRX .....	35
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
5.3	Teste de Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio.....	53
5.4	Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC e TGA)	60
6.	CONCLUSÕES.....	65
6.1	Síntese do Compósito Mg-Mg <sub>2</sub> Ni por Metalurgia do Pó.....	65
6.2	Limagem e Propriedades Obtidas .....	65
6.3	Comparação com Outras Rotas .....	66
6.4	Resistência ao Ar.....	66
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	67
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
	APÊNDICE .....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
<b>Tabela 1:</b> Concentração das fases para as amostras Mg-22%p. Ni sinterizadas nas temperaturas de 480 e 530°C na taxa de 20°C/min. ....	36
<b>Tabela 2:</b> Concentração das fases para as amostras Mg-22p.% Ni sintetizadas a 500°C que foram sinterizadas com tempos de isoterma variados. ....	38
<b>Tabela 3:</b> Concentração da fase das amostras que foram sinterizadas à 500°C por 30 min, sinterizado após absorção e dessorção. ....	42
<b>Tabela 4:</b> A porcentagem em peso de cada elemento na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni sinterizada a 480°C por 90 min. ....	44
<b>Tabela 5:</b> A porcentagem em peso de cada elemento na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni sinterizada a 500°C por 90 min, tanto de toda a amostra quanto da região do SPECTRUM 1. ....	46
<b>Tabela 6:</b> A porcentagem em peso dos elementos em diferentes regiões na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni após sinterização. ....	48
<b>Tabela 7:</b> Porcentagem em peso de cada elemento na amostra de campo de Mg – 22p.% Ni após a sinterização. ....	53
<b>Tabela 8:</b> Comparação de artigos em relação à absorção e dessorção com diferentes processamentos e parâmetros. ....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 3.1:</b> Produção e geração de hidrogênio a partir de fontes renováveis e não renováveis e suas aplicações. Fonte: Adaptado de [25].	5
<b>Figura 3.2:</b> Ilustração das etapas cinéticas no processo de armazenamento de hidrogênio. Fonte: Adaptado de [28].	7
<b>Figura 3.3:</b> Métodos de Armazenamento de Hidrogênio. Fonte: Adaptado de [32].	8
<b>Figura 3.4:</b> Ilustração esquemática do Mg hcp e seu hidreto $\alpha$ -MgH <sub>2</sub> . Fonte: Adaptado de [42].	10
<b>Figura 3.5:</b> Diagrama de Fase Mg-Ni em porcentagem em peso e atômica. Fonte: Adaptado de [55].	13
<b>Figura 3.6:</b> Estrutura da Espuma de Níquel (NF), mostrando sua porosidade. Fonte: Adaptado de [66].	16
<b>Figura 3.7:</b> Ilustração esquemática das estruturas do Mg <sub>2</sub> Ni e Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> . Fonte: Adaptado de [42].	17
<b>Figura 3.8:</b> Mapa comparativo da Densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio em diversos materiais de armazenamento de hidrogênio. Fonte: Adaptado de [74].	19
<b>Figura 3.9:</b> Processo de Sinterização. Fonte: Adaptado de [81].	22
<b>Figura 3.10:</b> Imagens de MEV de limalhas de magnésio recém-preparadas, com granulometrias grossas (a e b) [20].	25
<b>Figura 4.1:</b> Resumo da metodologia e caracterização das amostras deste trabalho.	28
<b>Figura 4.2:</b> Imagem obtida por Micro eletrônica de varredura (MEV) de (a), (b) amostra de pó de Mg e medição dos tamanhos de partículas; (c), (d) espuma de níquel e medição dos tamanhos de partículas; e (e) a lima utilizada para limagem da amostra após prensagem e sinterização.	29
<b>Figura 4.3:</b> Representação de amostra de pó de Mg e espuma de Ni em camadas e após prensagem (em forma de sanduíche).	30
<b>Figura 4.4:</b> Etapas do processamento da amostra prensada (Térmica e mecanicamente).	32
<b>Figura 5.1:</b> Amostras de liga Mg–22% em peso de Ni sinterizadas a (a) 480°C e (b) 530°C.	35
<b>Figura 5.2:</b> Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização por 90 min a 480°C e a 530°C.	36
<b>Figura 5.3:</b> Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização a 500°C por 15, 30 e 45 min.	38

- Figura 5.4:** Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização a 500°C por 30 min, após sua absorção e após a sua dessorção de hidrogênio. .... 41
- Figura 5.5:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 480°C por 90 min, nas ampliações (a) 50x e (b) 200x. .... 43
- Figura 5.6:** Caracterização por MEV-EDS de (a) região da seção transversal de Mg – 22% em peso de Ni prensado a frio após sinterização a 480°C em 90 min, com o (b) mapa de fases mostrando a distribuição de (c) Mg e (d) Ni ao redor da amostra prensada..... 44
- Figura 5.7:** Caracterização por MEV-EDS de (a) região da seção transversal de Mg – 22% em peso de Ni prensado a frio após sinterização a 500 °C em 30 min, com o (b) mapa de fases mostrando a distribuição de (c) Mg e (d) Ni ao redor da amostra prensada..... 46
- Figura 5.8:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por 30 min, nas ampliações (a) 100x; (b) 200x; e (c) 800x..... 47
- Figura 5.9:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por 30 min com ampliação de 100x (a) SE; (b) BSE. .... 49
- Figura 5.10:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à (a), (b) 480°C após limagem. .... 50
- Figura 5.11:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por (a), (b) 15 min; (c), (d) 30 min; e (e), (f) 45 min após limagem. .... 51
- Figura 5.12:** Caracterização de MEV de Mg - 22% em peso de Ni após sinterização a 500°C em 30 min e limagem (a) BSE; (b) EDS da amostra; (c) Região com Mg; e (d) Região com Ni. .... 52
- Figura 5.13:** Comparação entre curvas de (a) absorção de hidrogênio do Mg puro, Mg–22p.% Ni sinterizado a 480 e 500°C por 90 e 30 min, respectivamente; e (b) e dessorção de hidrogênio do Mg puro, Mg–22p.% Ni sinterizado a 480 e 500°C por 90 e 30 min, respectivamente. .... 55
- Figura 5.14:** (a) Curvas de absorção de hidrogênio do Mg–22p.% Ni sinterizado e do material envelhecido ao ar por 30 dias, avaliadas a 350°C e 20 bar, após ciclagem. (b) Curvas de dessorção correspondentes, destacando o efeito catalítico do Ni e o aumento da taxa de liberação de hidrogênio após ciclos sucessivos..... 57
- Figura 5.15:** (a) Comparação entre as curvas de absorção obtidas neste estudo e dados da literatura [17], [18], mostrando capacidades semelhantes no primeiro ciclo e maior estabilidade após a ciclagem. (b) Comparação das curvas de dessorção com estudos

anteriores, indicando cinética mais rápida e menor retenção de hidrogênio nas amostras deste trabalho após ciclagem de hidrogenação/desidrogenação. .... 59

**Figura 5.16:** Análise DSC para o material de referência pó de Mg e Mg-22% em peso de Ni sinterizado a 500°C em 30 min após absorção..... 62

**Figura 5.17:** Análise TGA para o material de referência pó de Mg e Mg-22% em peso de Ni sinterizado a 500°C em 30 min após absorção..... 63

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e economicamente viáveis tem impulsionado a busca por alternativas aos combustíveis fósseis, cujas limitações e impactos ambientais são amplamente reconhecidos [1], [2]. Nesse contexto, o hidrogênio destaca-se como um vetor energético de grande potencial, devido à sua disponibilidade praticamente inesgotável, caráter ambientalmente limpo e capacidade de armazenamento reversível [3]. O emprego de metais combinados com hidrogênio, capazes de armazená-lo e liberá-lo de maneira eficiente, tem sido objeto de investigação há várias décadas, consolidando-se mais recentemente como uma estratégia tecnicamente promissora e escalável para aplicações em larga escala [4]. Entre as tecnologias de armazenamento, os hidretos metálicos, em especial o hidreto de magnésio ( $MgH_2$ ), sobressaem-se por sua elevada capacidade gravimétrica (7,6% de  $H_2$ ) e pela abundância natural do magnésio, ainda que desafios relacionados à cinética lenta e às altas temperaturas requeridas para a desidrogenação permaneçam significativos [5], [6].

Diversas abordagens têm sido adotadas para mitigar essas limitações, incluindo a incorporação de metais de transição, o desenvolvimento de compostos intermetálicos e a aplicação de técnicas de processamento mecânico, que contribuem diretamente para a melhoria da difusão de hidrogênio e do desempenho global das ligas de magnésio [7], [8]. Dentre os elementos de liga, o níquel (Ni) se destaca por exercer influência simultânea sobre as propriedades cinéticas e termodinâmicas, favorecendo a formação do intermetálico  $Mg_2Ni$  [3], [9]. Embora apresente capacidade teórica máxima moderada (3,6% em massa de  $H_2$ ), o  $Mg_2Ni$  demonstra taxas significativamente superiores de absorção e dessorção de hidrogênio [10]. Além disso, o aumento do teor de Ni resulta em maior fração da fase intermetálica e ampliação da área interfacial entre as fases metálicas presentes, fatores diretamente associados ao aprimoramento das etapas de hidrogenação e desidrogenação [4], [11].

A moagem de alta energia (do inglês, *High Energy Ball Milling* - HEBM) tem sido amplamente aplicada a materiais à base de Mg para armazenamento de hidrogênio, em função de sua capacidade de promover intenso refinamento

microestrutural e melhorar a cinética de absorção e dessorção [12], [13]. No entanto, devido à elevada reatividade do magnésio, essa técnica apresenta limitações significativas, como alto custo, baixa reprodutibilidade, risco de contaminação e reduzida resistência à exposição ao ar dos pós processados. Essas restrições tornam a HEBM pouco compatível com as rotas convencionais da indústria metalúrgica, além de exigir manuseio em atmosfera inerte, o que representa um desafio adicional, especialmente para aplicações em escala industrial [14], [15].

Diferentes rotas de deformação plástica severa (do inglês, *Severe Plastic Deformation* - SPD) têm sido empregadas ou adaptadas como alternativas ao processamento por HEBM de Mg e MgH<sub>2</sub>, permitindo a obtenção de propriedades cinéticas interessantes de absorção e dessorção de hidrogênio a 350°C, a depender da técnica de SPD selecionada e das condições de processamento adotadas [8], [16]. Além dessas rotas clássicas de SPD, processos baseados em deformação plástica intensa, como o forjamento, também têm sido explorados como estratégias alternativas de modificação microestrutural. Entre essas abordagens, o forjamento destaca-se em relação a técnicas de SPD consolidadas, como a prensagem em canal angular igual (do inglês, *Equal Channel Angular Pressing* - ECAP), a torção sob alta pressão (do inglês, *High Pressure Torsion* - HPT) e a laminação por adesão acumulativa (do inglês, *Accumulative Roll Bonding* - ARB), devido à sua simplicidade operacional e potencial de escalonamento, permitindo o processamento direto de materiais maciços [17]. O forjamento rápido tem sido associado à formação de microestruturas altamente deformadas, caracterizadas por elevada densidade de defeitos e textura preferencial, capazes de influenciar significativamente a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio [18]. No entanto, apesar desses benefícios microestruturais, o forjamento rápido apresenta limitações relevantes para aplicações em armazenamento de hidrogênio. O processo tende a resultar em amostras volumosas e compactas, com baixa área superficial específica, o que impõe restrições cinéticas aos processos de absorção e dessorção. Além disso, a necessidade de altas taxas de deformação e cargas mecânicas elevadas limita sua aplicabilidade para o processamento eficiente de materiais de

armazenamento de hidrogênio à base de Mg–Ni, especialmente quando consideradas aplicações práticas e em escala [19].

Considerando a necessidade de técnicas mais seguras, escaláveis e economicamente viáveis, outros métodos de processamento do magnésio têm sido explorados, dentre os quais se destaca a limagem do material [20]. Esse processo gera limalhas micrométricas (e até nanométricas) que apresentam cinética de hidrogenação altamente favorável, associada a uma elevada área superficial específica [21]. Além disso, essa abordagem promove refinamento microestrutural adicional e aumento da área superficial específica, o que resulta em capacidades aprimoradas de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>, juntamente com resistência moderada ao ar [20]. Nesse contexto, a sinterização permite a consolidação do material e a formação de fases de interesse, enquanto etapas posteriores de processamento mecânico, como a limagem, podem ser empregadas de forma complementar [22].

Diante dessas considerações, o estudo teve como objetivo estabelecer uma rota de processamento viável combinando metalurgia do pó seguida de limagem para promover a formação do compósito Mg-Mg<sub>2</sub>Ni. As propriedades de hidrogenação/desidrogenação foram comparadas com outras rotas de processamento contidas na literatura para sistemas Mg–Ni, com a mesma composição nominal, mas processados particularmente por forjamento a frio (do inglês, *Cold Forging* - CF) [17], [18]. A combinação dos métodos de processamento levou à obtenção de um material com características microestruturais e morfológicas potencialmente favoráveis à cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, além de modificações estruturais que podem influenciar o comportamento superficial do material.

## 2. OBJETIVOS

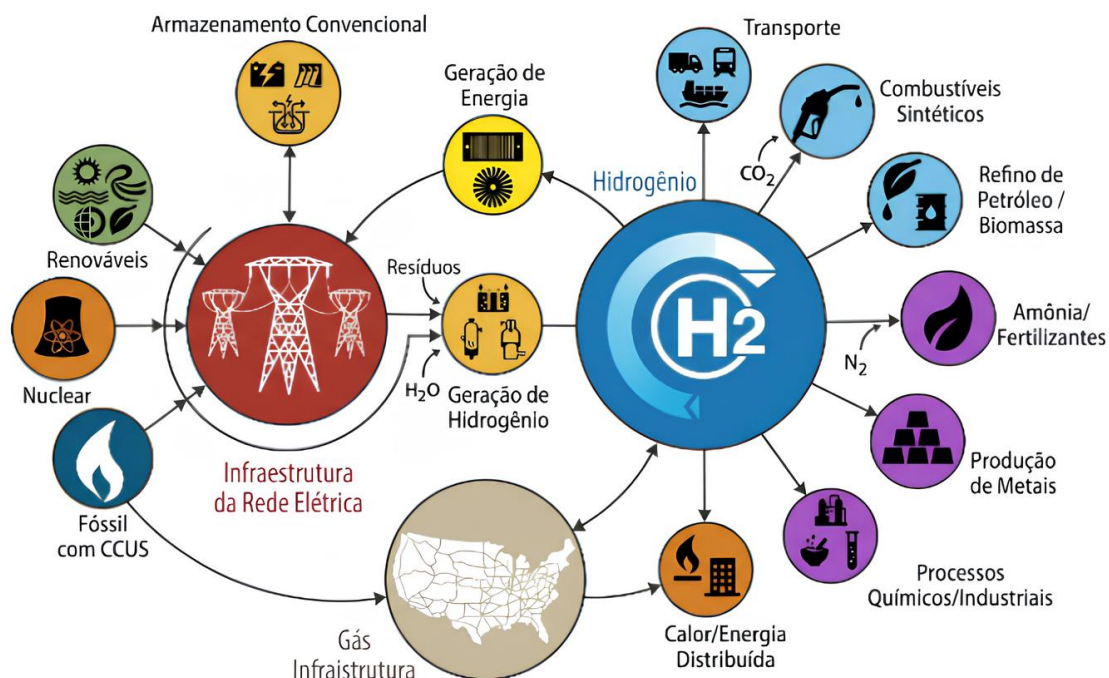
Os principais objetivos deste trabalho de dissertação são:

- Na primeira etapa, promover a formação do intermetálico  $Mg_2Ni$  por meio da sinterização, avaliando a eficácia dessa etapa térmica na difusão do Ni para a matriz de Mg e na nucleação da fase  $Mg_2Ni$  em frações adequadas para impactar positivamente a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.
- Na segunda etapa, investigar o efeito da limagem rotativa na cinética de hidrogenação, analisando como a morfologia limada do material, caracterizada pela formação de limalhas micrométricas e pelo aumento da área superficial específica, influencia as taxas de absorção e dessorção de  $H_2$ .
- Na terceira etapa, avaliar a estabilidade do material processado frente à exposição ao ar por período controlado, bem como o impacto do processamento térmico e da limagem na formação de camadas superficiais de óxido.
- De modo geral, este trabalho teve como objetivo estabelecer relações entre as condições de processamento, a microestrutura e as propriedades de armazenamento de hidrogênio de compósitos Mg– $Mg_2Ni$ , bem como comparar seu desempenho com o de materiais obtidos por outra rota de processamento reportada na literatura.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Viabilidade e Desafios do Armazenamento de Hidrogênio

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a escassez de combustíveis fósseis tem impulsionado a busca por alternativas para reduzir as emissões de carbono e garantir fontes de energia mais sustentáveis. Embora as energias renováveis tenham avançado em termos de participação no consumo global, as fontes solares e eólicas ainda enfrentam desafios devido à sua periodicidade de funcionamento [23]. Nesse cenário, o H<sub>2</sub> se destaca como uma solução promissora, funcionando não apenas como combustível sustentável para o transporte e a indústria, mas também como um meio eficiente de armazenar e transportar energia renovável, com a capacidade de superar as limitações da geração irregular de alguns tipos de energia [24]. A Figura 3.1 mostra os possíveis processos de produção e geração de hidrogênio a partir de fontes renováveis e não renováveis até sua utilização em transportes e indústrias.

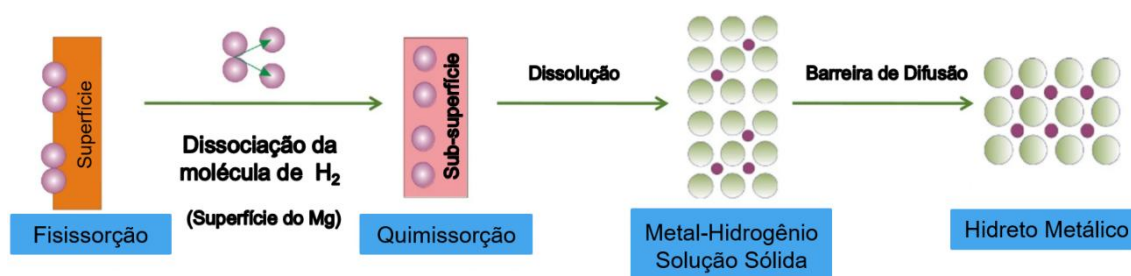


**Figura 3.1:** Produção e geração de hidrogênio a partir de fontes renováveis e não renováveis e suas aplicações. Fonte: Adaptado de [25].

O armazenamento de hidrogênio é um dos desafios mais cruciais para viabilizar uma economia baseada nesse vetor energético. As tecnologias de armazenamento devem atender a requisitos de densidade energética, segurança e custo para competir com alternativas baseadas em combustíveis fósseis [26]. Diversos avanços significativos foram alcançados para conseguir atingir as metas estabelecidas para sua devida aplicação, sobretudo relacionado ao armazenamento físico (fisissorção), químico (quimissorção) e em materiais de estado sólido [7].

A fisissorção de hidrogênio ( $H_2$ ) tem sido estudada em materiais com alta área superficial específica, o que é um requisito fundamental para sua capacidade de armazenamento de energia. Este processo ocorre quando as moléculas de  $H_2$  se adsorvem fisicamente nas superfícies das nanoestruturas, o que depende de interações de baixo valor energético [26]. No entanto, mesmo em materiais com elevada área superficial específica, a quantidade de  $H_2$  fisissorvida em temperatura ambiente permanece limitada em pressões moderadas (<1% em peso), aumentando apenas sob altas pressões e/ou baixas temperaturas. Isso se deve à energia de aprisionamento das moléculas de  $H_2$ , que é muito pequena, na ordem de 1-10 kJ/mol [27].

A quimissorção normalmente utiliza hidretos metálicos para o armazenamento de hidrogênio. Enquanto materiais de fisissorção armazenam hidrogênio apenas por interações físicas, materiais formadores de hidreto envolvem dissociação do  $H_2$  e formação de ligações químicas com a matriz. Nesses sistemas, a interação do hidrogênio com o metal pode incluir uma etapa inicial de fisissorção na superfície, seguida da dissociação molecular, difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina e, posteriormente, formação de hidreto ou permanência como solução sólida em sítios intersticiais [24], [27]. A Figura 3.2 apresenta um diagrama que ilustra as etapas do processo de interação entre o gás hidrogênio e a superfície de magnésio.







**Figura 3.2:** Ilustração das etapas cinéticas no processo de armazenamento de hidrogênio. Fonte: Adaptado de [28].

Dependendo da temperatura e da concentração de hidrogênio, sistemas metal–hidrogênio podem apresentar diferentes transformações de fase, que incluem desde a formação de soluções sólidas diluídas (baixa concentração de H) até a nucleação e crescimento de hidretos estáveis (maior concentração de H) [29]. Sob esse ponto de vista, os átomos de hidrogênio ocupando posições intersticiais comportam-se, do ponto de vista termodinâmico, de maneira análoga a qualquer outro elemento de liga adicionado a um metal base [30]. Assim como ocorre em sistemas binários metálicos convencionais, a interação entre hidrogênio e o metal base pode resultar em mudanças estruturais, variações de solubilidade, formação de compostos definidos e transições dependentes de parâmetros como pressão, temperatura e composição [31].

Existem várias formas de armazenar hidrogênio, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Embora o gás comprimido, tipicamente a 700 PSI, seja uma tecnologia comprovada, sua aplicação em sistemas embarcados é limitada devido a preocupações com a segurança e à necessidade de tanques com tamanhos expressivos. Apesar de ter uma densidade energética maior, o hidrogênio líquido apresenta algumas desvantagens, incluindo a necessidade de temperaturas criogênicas próximas a  $-253^{\circ}\text{C}$ , consumo substancial de energia durante a liquefação e problemas operacionais e de segurança. Grandes quantidades podem ser armazenadas no subsolo em rochas porosas e cavernas de sal, embora isso dependa de certas circunstâncias geológicas. O armazenamento em estado sólido à base de hidretos metálicos funciona a temperaturas moderadas e pressões mais baixas, proporcionando maior

segurança e sendo mais atrativo para aplicações embarcadas e portáteis [32]. Essas técnicas são mostradas em vários estados físicos na Figura 3.3.

	 Armazenamento de Gás Comprimido	 Armazenamento de Hidrogênio Líquido	 Armazenamento Subterrâneo de Hidrogênio	 Armazenamento de Hidrogênio em Estado Sólido
Densidade de Armazenamento (kg H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	28–42	70–80	Varia com a geologia	50–150
Densidade Energética (kWh/m <sup>3</sup> )	931–1,399	2,331–2,664	Varia com a geologia	1,665–4,995
Eficiência Energética (%)	80–85	30–40	70–85	75–90
Exigência Térmica (%)	Ambiente	-253°C	Ambiente	30–300°C (dependendo do tipo de hidreto)
Pressão Exigida (bar)	Ambiente ou moderadamente alta	Ambiente	Pressões mais altas permitindo maior densidade de armazenamento	1–20
Segurança e Estabilidade	350–700	Ambiente	Pressões mais altas permitindo maior densidade de armazenamento	Alta; estável com menor risco de vazamentos
Custo de Capital (\$/kWh)	Moderada; risco de vazamentos ou explosões	Baixa; manuseio criogênico necessário	Alta; limitações geológicas aplicam-se	13,7–15,6
Custo de Capital (\$/kWh)	20,4 Custo adicional para Compressores	15,4 Custo adicional para liquefator	0,21–0,52 Custo adicional para tubulações e Compressor	13,7–15,6 3,63
Custo de Operação e Manutenção (\$/kg H <sub>2</sub> )	1,22	2,046	3,63	0,66

**Figura 3.3:** Métodos de Armazenamento de Hidrogênio. Fonte: Adaptado de [32].

Diversas metodologias e abordagens têm sido empregadas para aprimorar o transporte do hidrogênio, abrangendo desde sua produção até seu armazenamento e entrega aos setores que utilizam o hidrogênio, criando uma conexão entre todas as etapas da cadeia [33]. No entanto, essa implementação é complexa, exige altos investimentos e demanda estudos aprofundados para identificar alternativas economicamente viáveis. O avanço dessas soluções é fundamental para garantir escalabilidade e possibilitar, no futuro, a produção de grandes quantidades de energia, elementos essenciais para uma economia do hidrogênio sustentável, segura e de alta capacidade [34].

As publicações sobre magnésio e ligas de magnésio aumentaram nas últimas décadas, indicando que a pesquisa e o desenvolvimento de ligas de magnésio têm atraído cada vez mais atenção [35]. De acordo com dados da literatura, as microestruturas, propriedades mecânicas e corrosão de ligas de magnésio são os principais focos de desenvolvimento. Os principais temas de pesquisa emergentes envolvem materiais de magnésio para armazenamento de

energia, como baterias de íon-magnésio e materiais de magnésio para armazenamento de hidrogênio [36].

Para impulsionar significativamente a economia do hidrogênio e concretizar amplamente a sociedade do hidrogênio em um futuro próximo, é fundamental encontrar um método seguro, de alta densidade energética e baixo custo para o armazenamento de hidrogênio [37].

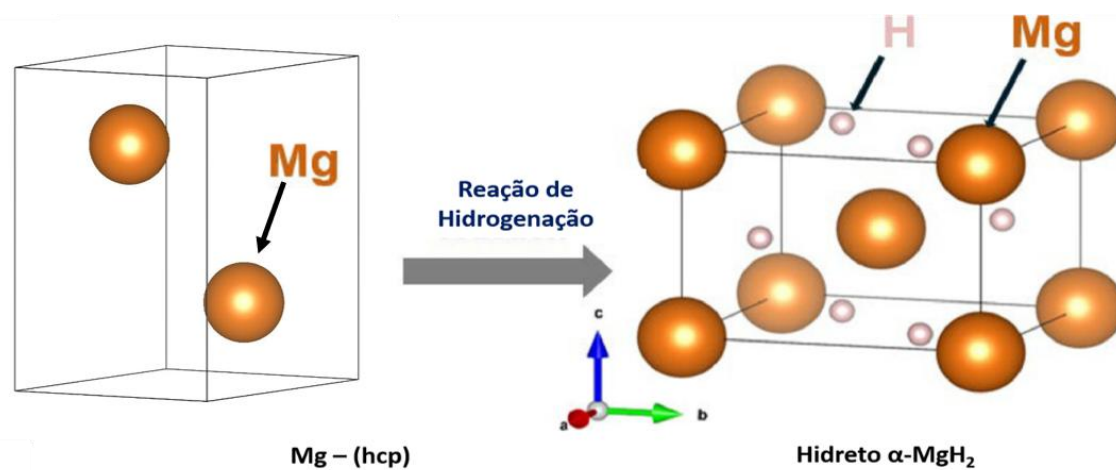
Os materiais à base de Mg (do inglês, *Mg-based materials* – MBMs) podem ser bons candidatos devido às vantagens do baixo custo do magnésio e da alta densidade energética do  $MgH_2$  (7,6% em peso, ou 2600 Wh/kg, 3700 Wh/L). No entanto, os grandes desafios para o armazenamento de hidrogênio com MBMs residem na cinética de absorção/dessorção deficiente e na forte ligação metal-hidrogênio nos hidretos. Algumas grandes oportunidades para os MBMs incluem o armazenamento de energia em larga escala para armazenar o excesso de calor de usinas solares ou da indústria, ou para o armazenamento de hidrogênio renovável [37].

### 3.2 Propriedades Físicas e Químicas do Magnésio

Na maioria dos sistemas metálicos, especialmente entre metais de transição alcalinos e alcalino-terrosos, a interação com hidrogênio pode levar à formação de hidretos metálicos, embora alguns metais apresentem baixa solubilidade com o hidrogênio ou até mesmo não formem compostos estáveis, além de poderem ser usados como catalisadores [38]. Hidretos metálicos mais leves são considerados uma opção preferível em termos de densidade gravimétrica de hidrogênio. O magnésio se destaca dentro desse grupo por apresentar forte afinidade pelo hidrogênio, formando o hidreto  $MgH_2$  com relativa facilidade, além de possuir alta capacidade gravimétrica, abundância na crosta terrestre, baixo custo e forte reversibilidade, o que tem atraído muita atenção [39].

O metal magnésio em temperatura e pressão ambientes possui uma estrutura hexagonal compacta (do inglês, *Hexagonal Closed-Packed* - HCP), na qual possui um baixo peso específico de  $1,74 \text{ Mg/m}^3$ , mas quando reage com o hidrogênio para gerar  $MgH_2$ , cristaliza-se e assumindo uma estrutura tetragonal

do tipo  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>, de grupo espacial P4<sub>2</sub>/mm. [6], [40]. Normalmente, a quimissorção dissociativa do H<sub>2</sub> constitui a etapa limitante da taxa durante o estágio inicial da hidrogenação do magnésio puro. À medida que a difusão dos átomos de hidrogênio no magnésio avança, ocorre a formação de múltiplas camadas passivantes de hidreto e óxido na superfície, as quais dificultam significativamente a difusão subsequente dos átomos de hidrogênio para o interior do material [41]. Neste ponto, a cinética do processo de hidrogenação do magnésio puro é limitada pela difusão do hidrogênio. Assim, a cinética de absorção/dessorção lenta do magnésio está associada tanto à baixa eficiência de dissociação do H<sub>2</sub> na superfície metálica quanto à presença de camadas superficiais estáveis de hidreto ou óxido, que atuam como barreiras à penetração dos átomos de hidrogênio para o interior do bulk (volume do material) [41]. Figura 3.4 ilustra a estrutura cristalina do magnésio e a estrutura cristalina mais comum do MgH<sub>2</sub>.



**Figura 3.4:** Ilustração esquemática do Mg hcp e seu hidreto  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de [42].

O MgH<sub>2</sub> possui diversas vantagens, mas seu uso prático é limitado por questões como a alta energia necessária para a dissociação do H<sub>2</sub>, a facilidade de produção de óxido e a cinética de difusão comparativamente lenta no hidreto gerado [43]. No entanto, o MgH<sub>2</sub> continua sendo um foco chave no desenvolvimento de sistemas de armazenamento de hidrogênio devido às suas propriedades vantajosas e potencial para avanços tecnológicos [39].

O aumento da densidade de defeitos cristalinos, particularmente vacâncias, que servem como caminhos preferenciais para a difusão de hidrogênio no material e facilitam seu transporte durante o processo de desidrogenação, é diretamente responsável pelos avanços no desenvolvimento de sistemas de armazenagem de hidrogênio. Além disso, descobriu-se que os tratamentos térmicos têm um impacto significativo na concentração e estabilidade dessas falhas, o que melhora as propriedades termodinâmicas e cinéticas do armazenamento de hidrogênio de forma complementar [44]. A melhoria das propriedades de armazenamento de hidrogênio do  $MgH_2$ , que incluem uma diminuição na temperatura de desidrogenação, aumento na capacidade gravimétrica e na diminuição da entalpia de formação no processo de absorção, tem sido amplamente associada à existência de defeitos de vacância [45].

O desenvolvimento de ligas de magnésio que combinem elevada resistência mecânica e boa ductilidade é particularmente relevante para materiais de armazenamento de hidrogênio, uma vez que os ciclos de hidrogenação e dessorção envolvem variações volumétricas que podem induzir tensões internas, degradação microestrutural e perda de integridade mecânica ao longo do tempo. Nesse sentido, uma questão pertinente de estudo é a combinação da composição química e do processamento mecânico destinados a gerar contornos de grãos coerentes e precipitados nanométricos. Além disso, a iniciação da fratura é determinada pela anisotropia da deformação na escala do grão, o que promove a nucleação e a propagação de trincas nos seus contornos, a depender do mecanismo de plasticidade e geração de defeitos dentro do material ao longo do processo de deformação. Portanto, controlar a textura cristalográfica e o tamanho do grão para melhorar a compatibilidade da deformação no nível do grão pode ser uma maneira viável de atenuar esse efeito [46].

Sabe-se também que a maioria das reações de hidrogenação e desidrogenação em ligas à base de magnésio ocorre em partículas de escala micro ou nanométrica que reagem com hidrogênio em condições específicas de temperatura e pressão. No entanto, devido à sua alta energia superficial, as

temperaturas de reação comparativamente elevadas frequentemente favorecem o crescimento de grãos e a sinterização dessas partículas ao longo de vários ciclos. Conseqüentemente, a sinterização das partículas de magnésio e das ligas à base de magnésio causa a diminuição da área superficial ativa e o aumento do tamanho das partículas, prejudicando assim a capacidade desses materiais de armazenar hidrogênio [47].

### 3.3 Propriedades Estruturais e Físicas do Níquel

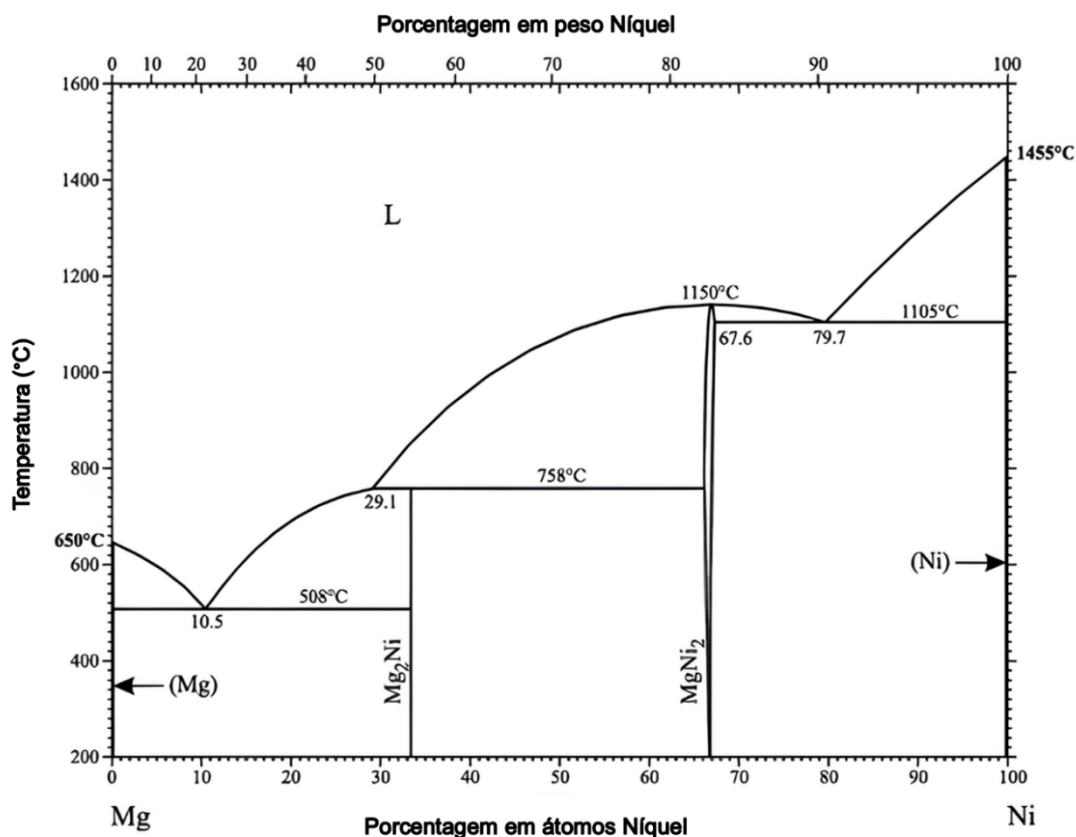
A produção de aços inoxidáveis, especialmente dos aços inoxidáveis austeníticos — como os graus AISI 304 e AISI 316, que contêm teores significativos de níquel — utiliza cerca de 61% do níquel produzido mundialmente [48]. Por outro lado, as ligas à base de níquel ou com elevada concentração desse elemento representam apenas cerca de 12% da produção global de Ni. Notavelmente, mais de 90% dos produtos que contêm Ni são reciclados ao final de sua vida útil, sendo um metal passível de reciclagem indefinida [48].

O níquel é um metal frequentemente utilizado em diversas aplicações industriais, destacando-se por sua elevada estabilidade química e resistência à oxidação. O desenvolvimento de muitos sistemas de ligas binárias, ternárias e multicomponentes à base de níquel é favorecido por sua forte compatibilidade metalúrgica com uma ampla gama de elementos de liga em grandes faixas de composição. Além de apresentarem elevada condutividade térmica e elétrica, essas ligas exibem qualidades distintas, como alta resistência ao desgaste e excelente desempenho em altas temperaturas, tornando-as adequadas para aplicações em ambientes severos [49].

O níquel metálico apresenta estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) em condições normais de pressão e temperatura. Estruturas hexagonais compactas (HCP) podem ser observadas apenas em condições específicas, como em materiais nanoestruturados ou fora do equilíbrio termodinâmico [50]. O níquel possui massa atômica de aproximadamente  $58,69 \pm 0,01$  u e é ferromagnético abaixo de sua temperatura de Curie ( $\sim 358$  °C)[51]. Ligas à base de níquel são utilizadas em turbinas a gás aeronáuticas, navais, industriais e automotivas, bem como espaçonaves, motores de foguete, aeronaves

experimentais, reatores nucleares, submarinos, usinas termelétricas, equipamentos petroquímicos e outras aplicações de alta temperatura [52]. Além disso, o níquel, especialmente na forma metálica, pode ser utilizado como catalisador e como material de revestimento resistente à corrosão [48].

O Ni tem se destacado como um elemento de liga promissor para o aprimoramento da cinética de hidrogenação e desidrogenação em ligas à base de magnésio [53]. O Ni pode interagir com o Mg na região rica em magnésio, levando à formação do eutético Mg–Mg<sub>2</sub>Ni, que confere ao sistema propriedades específicas durante os processos de absorção e dessorção de hidrogênio [54]. Entretanto, uma vez que o eutético Mg–Mg<sub>2</sub>Ni apresenta capacidade relativamente limitada de armazenamento de hidrogênio, o controle do teor de Ni torna-se essencial, favorecendo a utilização de ligas Mg–Ni hipoeutéticas [53]. Figura 3.5 apresenta o diagrama de fases Mg–Ni em porcentagem em peso atômico.



**Figura 3.5:** Diagrama de Fase Mg-Ni em porcentagem em peso e atômica. Fonte: Adaptado de [55].

Temperatura, pressão e contaminação superficial têm um impacto significativo na cinética dos processos de hidrogenação e desidrogenação em ligas de armazenamento de hidrogênio à base de magnésio. Em função dessas variáveis, diferentes resultados têm sido reportados na literatura, resultando em múltiplas interpretações dos mecanismos envolvidos. Estudos prévios indicam que a reação global de formação e decomposição de hidretos envolve etapas como dissociação e quimissorção do hidrogênio na superfície, penetração de átomos de H, difusão nas fases  $\alpha$  ou  $\beta$  e o deslocamento da interface  $\alpha/\beta$ . Quando uma dessas etapas apresenta cinética significativamente mais lenta, ela passa a controlar a taxa do processo, permitindo que o comportamento cinético seja descrito com base em modelos associados exclusivamente a essa etapa controladora [56].

A cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas à base de magnésio é significativamente melhorada pela adição de metais de transição (MTs), incluindo Pd, Ni, Nb, Ti, Cu, Zr e V, mas à custa de uma diminuição na capacidade de armazenamento. Essa ação é explicada pela função catalítica dos MTs, que reduzem a energia de ativação do processo, facilitando a quebra da molécula de  $H_2$  em hidrogênio atômico absorvível. Esses elementos possuem uma atividade catalítica única que pode reduzir com sucesso a barreira de energia relacionada à recombinação do hidrogênio e à dissociação molecular [57]. Como resultado, muitos estudos têm se concentrado em melhorar a cinética de absorção e dessorção de materiais à base de magnésio, em um esforço para aproximar seu desempenho do que é exigido para aplicações práticas [58], [59].

Numerosos estudos foram conduzidos sobre os efeitos catalíticos de metais de transição como o níquel na dissociação e difusão do hidrogênio, bem como sobre a grande reversibilidade e boa capacidade gravimétrica dos sistemas [53], [54]. Esses elementos combinam-se para gerar hidretos ternários; entre eles, o  $Mg_2NiH_4$  é o mais estudado, com uma capacidade de armazenamento de hidrogênio de 3,6% em peso. Em comparação com outros hidretos ternários, o  $Mg_2NiH_4$  é especialmente atraente, pois absorve hidrogênio facilmente em temperaturas e pressões moderadas (cerca de 200°C e 14 bar de

H<sub>2</sub>), aparecendo como um material potencial para aplicações de armazenamento de hidrogênio, especialmente em sistemas que requerem condições de trabalho menos severas [53], [54].

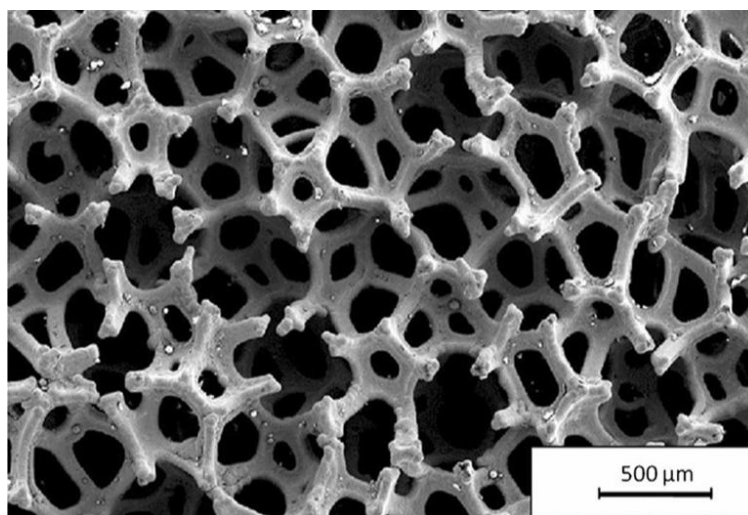
Melhorias significativas são obtidas no sistema Mg/MgH<sub>2</sub> pela adição de níquel (Ni), que reduz a temperatura de dessorção e aumenta a reversibilidade, a vida útil e a cinética de absorção e liberação de hidrogênio. Ao servir como reservatório de armazenamento e meio eficaz para a difusão de hidrogênio, o Mg<sub>2</sub>Ni desempenha um papel crucial na redução das restrições difusivas relacionadas à microestrutura composta por fases Mg–Mg<sub>2</sub>Ni e seus hidretos correspondentes. Ao aumentar o número de sítios ativos para as reações, o aumento do teor de Ni facilita as atividades de hidrogenação e desidrogenação, aumentando a fração da fase Mg<sub>2</sub>Ni e a área interfacial entre as fases, porém acaba reduzindo a fração de Mg ativo e, conseqüentemente, a capacidade gravimétrica total de armazenamento de hidrogênio [60].

O desempenho de materiais para armazenamento de hidrogênio em estado sólido também está fortemente associado às suas características microestruturais. O aumento da área de superfície específica, por exemplo, amplia o número de sítios ativos disponíveis para a interação com moléculas de hidrogênio, favorecendo os processos cinéticos envolvidos na absorção e dessorção de H<sub>2</sub> [61]. A utilização de níquel na forma de espuma difere fundamentalmente do emprego de níquel em pó por fornecer uma rede tridimensional contínua e interconectada, que promove maior área de interface com a matriz de magnésio, distribuição mais homogênea do catalisador e melhor conectividade estrutural, reduzindo problemas de segregação e favorecendo o transporte e a ativação do hidrogênio no material [62].

A espuma de níquel destaca-se por reunir elevada resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, grande área de superfície específica e uma estrutura altamente porosa, características que a tornam uma alternativa atrativa para a otimização do desempenho em sistemas de armazenamento de hidrogênio. Além disso, sua arquitetura aberta favorece o transporte de hidrogênio atômico e a dissociação da molécula de H<sub>2</sub>, contribuindo para a melhoria da cinética de hidrogenação [63].

A espuma de níquel (do inglês, *Nickel Foam* – NF) é comumente produzida por meio do revestimento de um substrato polimérico, geralmente uma matriz de poliuretano, com níquel metálico, utilizando técnicas como deposição química de vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition* – CVD) ou deposição eletroquímica [61]. Em uma etapa subsequente, o polímero e impurezas residuais, como enxofre e carbono, são removidos por processos de sinterização ou pirólise em altas temperaturas, resultando em uma espuma de níquel de alta pureza [64].

Com tamanhos de poros variando de 450  $\mu\text{m}$  a 3,2 mm, a porosidade da espuma pode variar de 70% a 98%, possuindo valores médios entre 5 e 130 poros por polegada (do inglês, *Pores Per Inch* - PPI), o tamanho dos poros geralmente está correlacionado com o tipo de polímero utilizado [65]. A grande área de superfície do material e a distribuição irregular da estrutura porosa da espuma de Ni é mostrada na Figura 3.6 obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

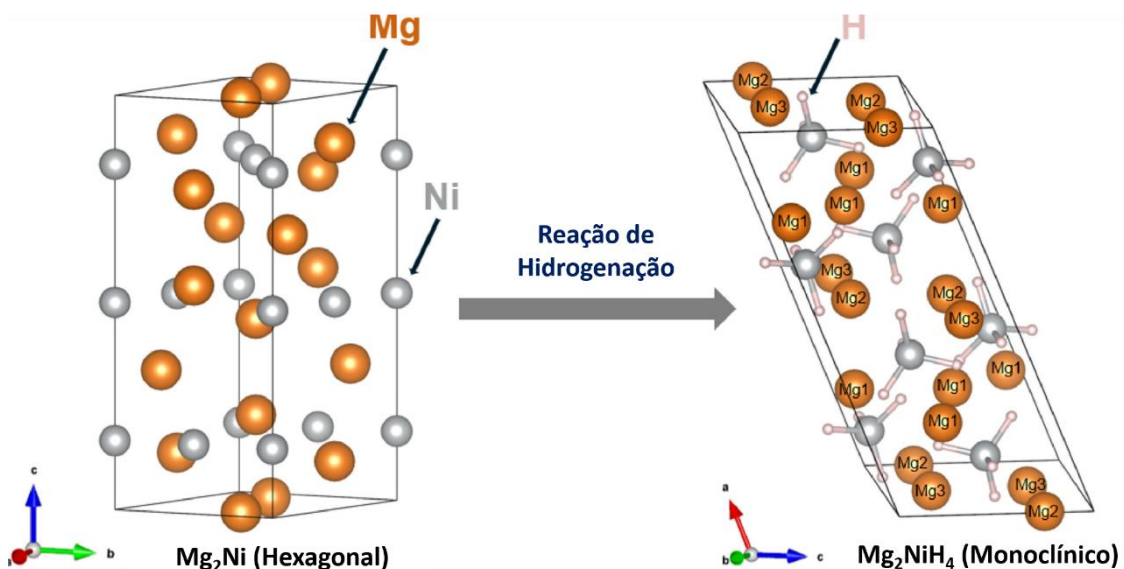


**Figura 3.6:** Estrutura da Espuma de Níquel (NF), mostrando sua porosidade. Fonte: Adaptado de [66].

### 3.4 Propriedades da fase Intermetálica $\text{Mg}_2\text{Ni}$

O sistema binário Mg–Ni apresenta características singulares para aplicações em armazenamento de hidrogênio, uma vez que contém duas fases ativas para absorção: o magnésio metálico de estrutura HCP e o composto

intermetálico hexagonal  $Mg_2Ni$ . Ambas as fases podem formar hidretos metálicos de alta temperatura, como  $MgH_2$  e  $Mg_2NiH_4$ , conferindo ao sistema um potencial diferenciado quando comparado a outros sistemas binários [67]. A Figura 3.7 mostra as estruturas do  $Mg_2Ni$  e sua forma hidrogenada  $Mg_2NiH_4$ .



**Figura 3.7:** Ilustração esquemática das estruturas do  $Mg_2Ni$  e  $Mg_2NiH_4$ . Fonte: Adaptado de [42].

O intermetálico  $Mg_2Ni$  é classificado como uma liga de armazenamento de hidrogênio do tipo  $A_2B$  e destaca-se por sua capacidade moderada de absorção de hidrogênio, o que o coloca entre os principais candidatos para sistemas sólidos de armazenamento [68]. No entanto, em condições ambientais (temperatura ambiente e pressão atmosférica), o  $Mg_2Ni$  não absorve hidrogênio de forma significativa. A hidrogenação requer condições relativamente severas, tipicamente temperaturas entre 250 e 350°C e pressões de hidrogênio na faixa de 15 a 50 bar. Abaixo de aproximadamente 250°C, a absorção de hidrogênio é praticamente inexistente [69].

Mesmo em temperaturas elevadas, o  $Mg_2Ni$  apresenta cinética de reação lenta, tornando necessária uma etapa prévia de ativação. Esse processo geralmente envolve recozimento sob atmosfera de hidrogênio, em torno de 325°C e pressões da ordem de 20 bar, com o objetivo de aumentar a reatividade superficial e facilitar a nucleação do hidreto  $Mg_2NiH_4$ . Ainda assim, a taxa de hidrogenação permanece limitada, evidenciando a necessidade de otimização das condições de processamento para viabilizar sua aplicação prática [70].

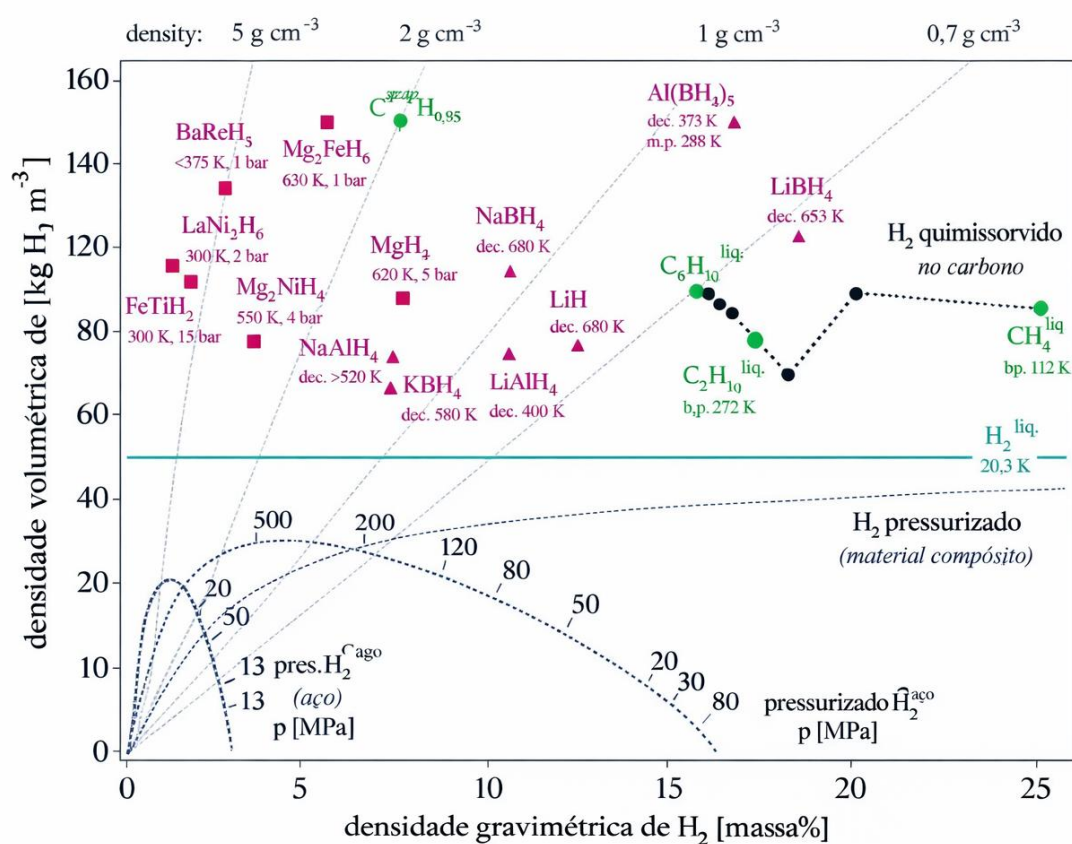
Dessa forma, a melhoria das condições termodinâmicas e, sobretudo, cinéticas do  $Mg_2Ni$  é essencial para seu uso eficiente no armazenamento de hidrogênio [9].

Apesar dessas limitações, a formação do intermetálico  $Mg_2Ni$  desempenha um papel fundamental no desempenho global do sistema Mg–Ni. Esse composto atua como uma verdadeira “Hydrogen pump”, uma vez que a transformação reversível  $Mg_2Ni/Mg_2NiH_4$  apresenta cinética significativamente mais rápida do que a reação  $Mg/MgH_2$ . Esse comportamento favorece a dissociação da molécula de  $H_2$  e o transporte de hidrogênio atômico para a matriz de magnésio, acelerando os processos de hidrogenação e desidrogenação do sistema como um todo [71].

O hidreto  $Mg_2NiH_4$  apresenta também uma transformação de fase dependente da temperatura, exibindo formas em baixa temperatura (do inglês, *Low Temperature* - LT) quanto em alta temperatura (do inglês, *High Temperature* - HT). Em condições próximas a temperatura ambiente (fase LT1), o material pode apresentar uma estrutura cristalina monoclinica, porém em algumas condições fora do equilíbrio pode-se formar também uma estrutura ortorrômbica metaestável (fase LT2), especialmente após processos relacionados a moagem mecânica (do inglês, *Mechanical Alloying* - MA). Quando se tem o aquecimento da amostra, o  $Mg_2NiH_4$  pode sofrer uma transformação estrutural para uma fase cúbica (fase HT) em torno de  $235^\circ C$ , podendo variar dependendo dos parâmetros de pressão utilizada de hidrogênio e característica da microestrutura do material. A transformação da fase LT para HT é importante durante o processo de aquecimento, ajudando de certa forma a cinética do material, acelerando e trazendo mais mobilidade ao hidrogênio [72].

Em ligas Mg–Ni com elevada fração de magnésio, forma-se a microestrutura eutética Mg– $Mg_2Ni$ , que combina baixo peso, morfologia característica e desempenho promissor para aplicações de armazenamento de hidrogênio. As interfaces eutéticas atuam como caminhos preferenciais para a difusão do hidrogênio, facilitando a migração dos átomos e acelerando a cinética de absorção e dessorção associada à formação e decomposição do  $MgH_2$ . Adicionalmente, a fase  $Mg_2Ni$  contribui para a melhoria da cinética de dessorção,

promovendo a liberação de hidrogênio em temperaturas mais baixas. No entanto, apesar desses efeitos sinérgicos, a aplicação prática do sistema ainda é limitada por temperaturas de operação elevadas, estabilidade cíclica moderada e capacidade gravimétrica relativamente reduzida. Assim, a otimização das ligas Mg–Ni exige um compromisso entre a fração de  $Mg_2Ni$ , responsável pelo transporte eficiente de hidrogênio, e a quantidade de Mg metálico, que determina a capacidade gravimétrica total [11], [73]. A Figura 3.8 mostra diversos materiais com sua capacidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio.



**Figura 3.8:** Mapa comparativo da Densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio em diversos materiais de armazenamento de hidrogênio. Fonte: Adaptado de [74].

Do ponto de vista metalúrgico, as ligas eutéticas Mg–Ni são amplamente estudadas devido às suas boas propriedades de fundição. O ponto eutético do sistema ocorre em aproximadamente 23% em peso de Ni e 508 °C, resultando em uma microestrutura composta por cerca de 56% em volume de Mg e 44% em volume de  $Mg_2Ni$  [75]. Quando expostos ao ar, tanto o eutético quanto o

intermetálico  $Mg_2Ni$  apresentam forte segregação superficial de magnésio, que oxida preferencialmente formando uma camada rica em  $MgO$ . O níquel, por sua vez, permanece majoritariamente no estado metálico, uma vez que sua segregação para a superfície é termodinamicamente desfavorável. A oxidação do  $Mg$  reduz significativamente a energia superficial do sistema, sendo o principal fator responsável pela segregação observada, inclusive em ambientes com baixo teor de oxigênio [76].

Além disso, a microestrutura eutética é fortemente influenciada pelas condições de solidificação. O aumento da taxa de resfriamento promove a transição de morfologias eutéticas grosseiras e complexas para uma estrutura lamelar mais homogênea e refinada, favorecendo uma distribuição mais uniforme de interface e, conseqüentemente, podendo impactar positivamente as propriedades cinéticas associadas ao armazenamento de hidrogênio [77].

### **3.5 Rotas de Processamento Térmico por Sinterização**

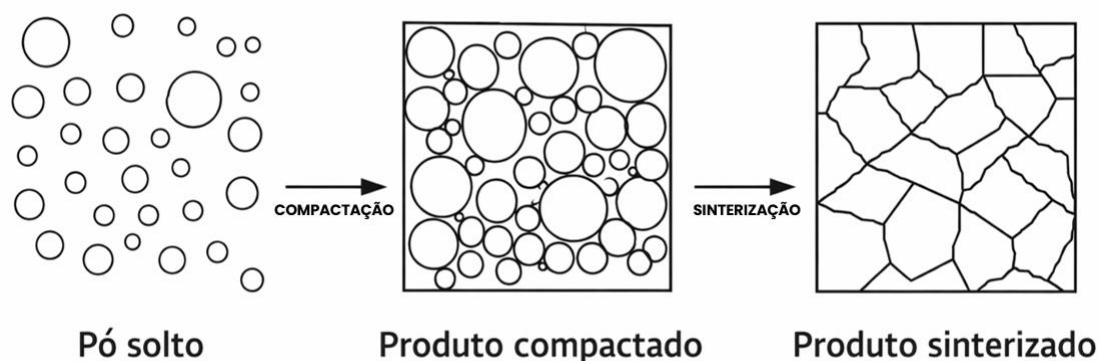
Diversas estratégias têm sido investigadas para superar as limitações cinéticas e termodinâmicas de ligas à base de magnésio para armazenamento de hidrogênio, incluindo a adição de elementos de liga ou catalisadores, modificação superficial, moagem mecânica, fundição, sinterização de pós, tratamentos térmicos, deposição física de vapor e solidificação rápida. Dentre essas abordagens, a fundição é um método bastante comum; entretanto, a baixa miscibilidade do magnésio com a maioria dos metais de transição, aliada ao seu baixo ponto de fusão (923 K) e elevada pressão de vapor, dificulta o controle microestrutural e a obtenção de amostras com elevada homogeneidade e de alta qualidade metalúrgica [78].

Como alternativa às rotas baseadas em fusão, processos termomecânicos no estado sólido, como o forjamento, têm sido amplamente explorados. Esse processamento promove intenso refinamento microestrutural, maior homogeneidade das fases e elevada densidade de defeitos cristalinos, fatores que favorecem a difusão do hidrogênio e aprimoram a cinética de absorção e dessorção. Adicionalmente, por ser conduzido abaixo da temperatura de fusão, o forjamento reduz problemas associados à evaporação do magnésio

e à segregação química. Entretanto, a elevada reatividade do magnésio, sua tendência à oxidação superficial, as limitações de trabalhabilidade em baixas temperaturas, a dificuldade de conformação de amostras volumosas e compactas, bem como a necessidade de controle rigoroso dos parâmetros termomecânicos, tornam o processamento por forjamento de ligas Mg–Ni particularmente desafiador [18].

Em razão dessas limitações, rotas baseadas em metalurgia do pó, como a sinterização metalúrgica convencional, têm ganhado destaque por permitir maior controle microestrutural e composicional, além de ajudar na síntese de ligas destinadas ao armazenamento de hidrogênio, incluindo ligas Mg<sub>2</sub>Ni. Esse método baseia-se no tratamento térmico de pós compactados e permite a obtenção de materiais próximos à forma final, com significativa redução de problemas como macrosegregação e defeitos associados aos processos de fusão [20].

A sinterização é um processo termicamente ativado no qual partículas compactadas, aquecidas a temperaturas próximas ao seu ponto de fusão, evoluem espontaneamente para um estado de menor energia livre. Essa redução energética é impulsionada principalmente pela diminuição da área superficial específica, pela redução do volume e da área dos poros e pela eliminação gradual de estados de não equilíbrio da rede cristalina, como vacâncias em excesso e tensões internas [79]. O processo é favorecido por temperaturas elevadas e pelo uso de partículas finas, uma vez que menores distâncias de difusão e maiores energias superficiais aceleram a cinética de sinterização [80]. A Figura 3.9 mostra um esquema sobre como ocorre o processo de sinterização.



**Figura 3.9:** Processo de Sinterização. Fonte: Adaptado de [81].

Do ponto de vista microestrutural, a sinterização pode ser descrita por três estágios sobrepostos. No estágio inicial, ocorre a formação e o crescimento de gargalos entre partículas adjacentes, com pequena densificação global. O estágio intermediário é caracterizado por intensa densificação, contração volumétrica acentuada, crescimento de grãos e formação de uma rede contínua de poros ainda interconectados. No estágio final, os poros tornam-se isolados e progressivamente esferoidizados, sendo a densificação adicional limitada pela difusão de vacâncias e pela presença de gases aprisionados no interior dos poros, resultando em uma possível porosidade residual [79], [82].

Apesar da baixa solubilidade do oxigênio no magnésio, a interação do metal com o ambiente oxidante é significativa devido à formação de óxidos superficiais estáveis, que atuam como uma barreira eficaz à sinterização. Estudos demonstram, contudo, que a sinterização do Mg pode ser viabilizada mediante rigoroso controle da exposição ao oxigênio, utilizando atmosferas inertes de alta pureza, geometrias adequadas de cadinho, absorvedores de oxigênio e temperaturas suficientemente elevadas [83].

Quando a sinterização convencional não resulta em desempenho satisfatório, especialmente em termos de cinética de hidrogenação, rotas alternativas como a moagem de bolas de alta energia podem ser empregadas, devido ao refinamento microestrutural e à introdução de defeitos cristalinos. No entanto, apesar de sua eficácia em escala laboratorial, a moagem de alta energia apresenta limitações para aplicação industrial, associadas ao alto custo, à

dificuldade de reprodutibilidade, à suscetibilidade à contaminação e a riscos operacionais, como a possibilidade de explosões [14], [15], [84].

Em sistemas Mg–Ni, o comportamento durante a sinterização e o tratamento térmico é fortemente influenciado pela limitada solubilidade sólida do Ni no Mg, sendo inferior a 0,04 mol% de Ni a 773 K [85]. Enquanto o níquel apresenta elevada solubilidade sólida em diversos sistemas devido à sua estrutura cúbica de faces centradas, sua solubilidade no magnésio é extremamente reduzida, relacionada a entalpia de mistura desses elementos. Como consequência, o processamento térmico favorece a formação de compostos intermetálicos estáveis, como o  $Mg_2Ni$ , em vez de soluções sólidas extensas, atuando principalmente no controle da estabilidade, distribuição e morfologia das fases intermetálicas formadas [86].

Estudos adicionais indicam que parâmetros térmicos, como a taxa de resfriamento após tratamentos de solubilização e o tempo de envelhecimento, exercem influência significativa sobre o tamanho e a morfologia dos precipitados, afetando diretamente as propriedades mecânicas e funcionais do material [86]. Além disso, o processamento metalúrgico de lingotes Mg–Ni em temperaturas elevadas promove reações Mg–Ni com formação de quantidades significativas de fases intermetálicas dispersas na matriz de magnésio, contribuindo para o reforço estrutural do material [87].

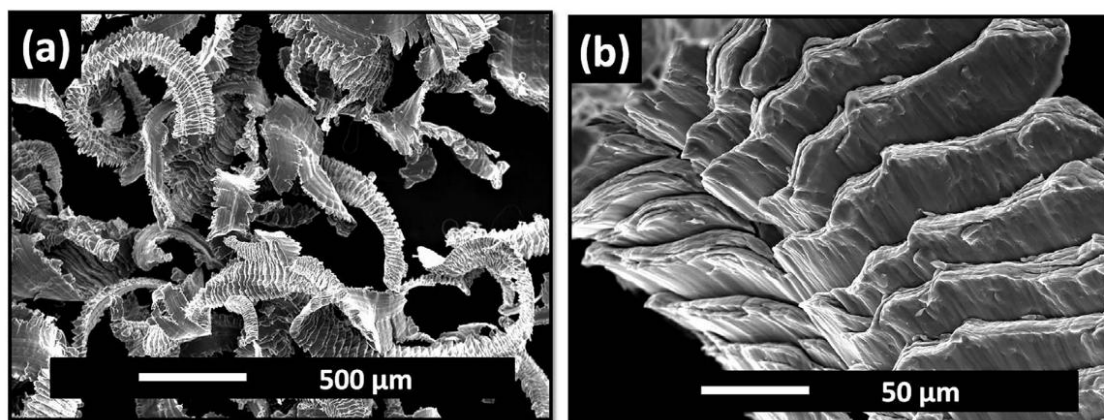
### **3.6 Rotas de Processamento Mecânico por Limagem Rotativa**

Outras técnicas para processamento de sistemas contendo magnésio foram investigadas em esforço para reduzir suas desvantagens inerentes e otimizar seu desempenho, particularmente em relação a aplicações em larga escala, com maior segurança e escalabilidade do processo [21], [88]. Técnicas de desbaste mecânico, como limagem e lascamento, destacam-se entre essas estratégias porque criam limalhas micrométricas com uma alta área de superfície específica, o que leva a uma cinética de hidrogenação consideravelmente mais rápida e eficiente [20], bem como resistência moderada à oxidação quando exposto ao ar [22].

A forma inicial do material tem um impacto significativo na sua capacidade de armazenar hidrogênio. Como a adsorção de hidrogênio ocorre predominantemente na superfície do material, amostras de magnésio laminadas a frio, tipicamente obtidas como lâminas compactas, apresentam menor área superficial específica em comparação com formas particuladas ou porosas do material, o que limita a quantidade de hidrogênio adsorvida [89]. Dessa forma, pulverizar essas amostras é uma maneira eficaz de avaliar como a área superficial afeta as capacidades de hidrogenação, com foco na etapa de ativação, que frequentemente requer altas temperaturas e altas pressões de hidrogênio. O custo de produção do hidreto de magnésio é diretamente impactado pela redução das condições e do tempo de ativação [89].

A geometria da ferramenta utilizada tem um impacto significativo na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em fragmentos de magnésio gerados por lixagem manual, de acordo com resultados publicados na literatura [90]. Taxas mais elevadas de hidrogenação e desidrogenação, bem como maior resistência à contaminação por oxigênio, resultam de ferramentas mais finas que produzem partículas com uma área de superfície específica maior. Mais importante ainda, mesmo após exposição prolongada ao ar, esses materiais ainda podem absorver e liberar hidrogênio [22].

Em diversas investigações, a lixagem do material é utilizada como uma etapa típica após a aplicação de técnicas de deformação plástica severa (SPD). As limalhas resultantes são então utilizadas para descrever as propriedades de armazenamento de hidrogênio. Altos níveis de tensão mecânica causados pela lixagem provocam irregularidades e ondulações na superfície, que levam a alterações substanciais na microestrutura e a um aumento na relação superfície/volume do material [91]. A Figura 3.10 mostra algumas micrografias eletrônicas de varredura de limalhas de liga do sistema Mg-Ni.



**Figura 3.10:** Imagens de MEV de limalhas de magnésio recém-preparadas, com granulometrias grossas (a e b) [20].

Altas densidades de defeitos cristalinos, como discordâncias, vacâncias e tensões internas, são introduzidas pelo lixamento mecânico, favorecendo a cinética de formação de  $MgH_2$  e a difusão de hidrogênio. Além disso, a área de contato efetiva com o hidrogênio atômico é bastante aumentada por superfícies limpas e com serrilhas afiadas, o que reduz a energia de ativação para a produção de hidreto [8]. Adicionalmente, foi observado que, quando o número de ciclos de hidrogenação/deshidrogenação aumenta, as taxas de absorção e dessorção de hidrogênio aumentam como resultado da fragmentação gradual das partículas durante os ciclos iniciais [92].

Os fragmentos serrilhados obtidos por limagem em alta velocidade exibem elevada densidade de defeitos microestruturais, como bandas de cisalhamento, fraturas e regiões altamente deformadas, criando sítios preferenciais para a nucleação de hidretos metálicos durante os processos de absorção de hidrogênio. Assim, estudos demonstram de forma consistente que tanto a microestrutura quanto a morfologia superficial induzidas por rotas de deformação plástica severa exercem papel decisivo nas propriedades de armazenamento de hidrogênio em materiais à base de magnésio [93].

### **3.7 Cinética e Termodinâmica de Absorção e Dessorção do Hidrogênio**

A redução da temperatura de dessorção e o aumento das taxas de absorção e liberação de hidrogênio têm sido os principais objetivos das tentativas

atuais de aprimorar o desempenho de ligas à base de magnésio para armazenamento de hidrogênio. É amplamente reconhecido que um dos principais fatores que permitem a aplicação comercial desses materiais é a modificação simultânea das propriedades cinéticas e termodinâmicas, tendo como principais estratégias a redução do tamanho de partículas e grãos e a adição de elementos de liga ao magnésio [57].

A termodinâmica e a cinética da absorção e dessorção de hidrogênio são barreiras significativas para o uso de hidretos metálicos (HMs). A maioria dos HMs é inadequada para aplicações que exigem operação próxima às condições ambientais, como eletrônicos portáteis e a indústria automobilística, porque precisam de altas temperaturas para liberar hidrogênio. Além disso, a eficácia desses materiais em aplicações práticas que exigem reações rápidas é limitada por suas baixas taxas de hidrogenação e desidrogenação [94].

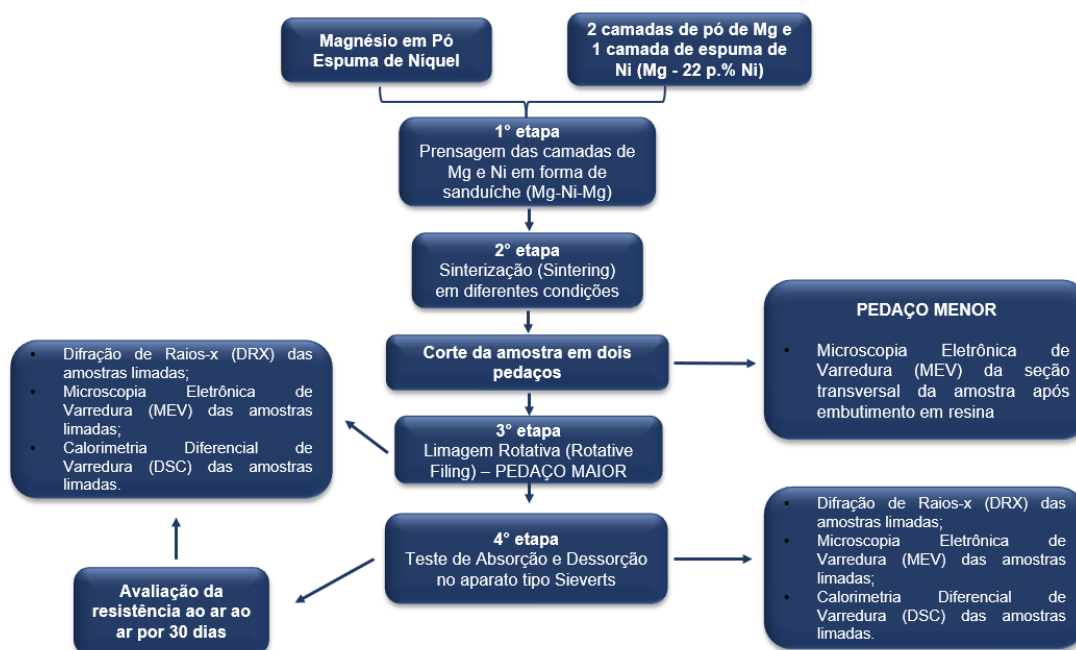
O sistema Mg-Ni é um exemplo bem conhecido, no qual a fase  $Mg_2Ni$  se combina com o hidrogênio para gerar  $Mg_2NiH_4$ , que possui temperaturas de dessorção mais baixas do que o  $MgH_2$  puro [57].

Portanto, para permitir totalmente o uso prático de ligas à base de magnésio para armazenamento de hidrogênio, ainda são necessárias mais pesquisas sobre a relação entre composição, microestrutura e desempenho termodinâmico e cinético, bem como sobre a evolução microestrutural ao longo de múltiplos ciclos de hidrogenação e desidrogenação [95].

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados a metodologia adotada, os materiais utilizados e os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento deste trabalho de dissertação, incluindo as rotas de processamento e as técnicas de caracterização. A Figura 4.1 ilustra um resumo gráfico da metodologia seguida e do procedimento experimental aplicado nas diferentes etapas do estudo, os quais são detalhados ao longo desta seção. Com o objetivo de preservar a integridade química e estrutural dos materiais ao longo das etapas de processamento, todas as operações de manuseio, armazenamento e preparação das amostras foram realizadas em uma glove box (MBraun/LabMaster 130), mantida sob atmosfera inerte de argônio, com níveis rigorosamente controlados de umidade e oxigênio ( $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  ppm e  $\text{O}_2 < 0,1$  ppm).

Essas condições foram adotadas para minimizar a oxidação superficial e evitar qualquer forma de contaminação que pudesse comprometer o desempenho hidrogenante dos materiais. Adicionalmente, visando avaliar a estabilidade dos materiais frente à exposição atmosférica, amostras selecionadas foram deliberadamente removidas da glove box e expostas ao ar ambiente por um período de 30 dias antes da realização dos ensaios de hidrogenação. Essa abordagem permitiu investigar a estabilidade do material à exposição ao ar no comportamento cinético e na capacidade de armazenamento de hidrogênio, fornecendo uma análise mais abrangente da viabilidade dos materiais processados para aplicações práticas.



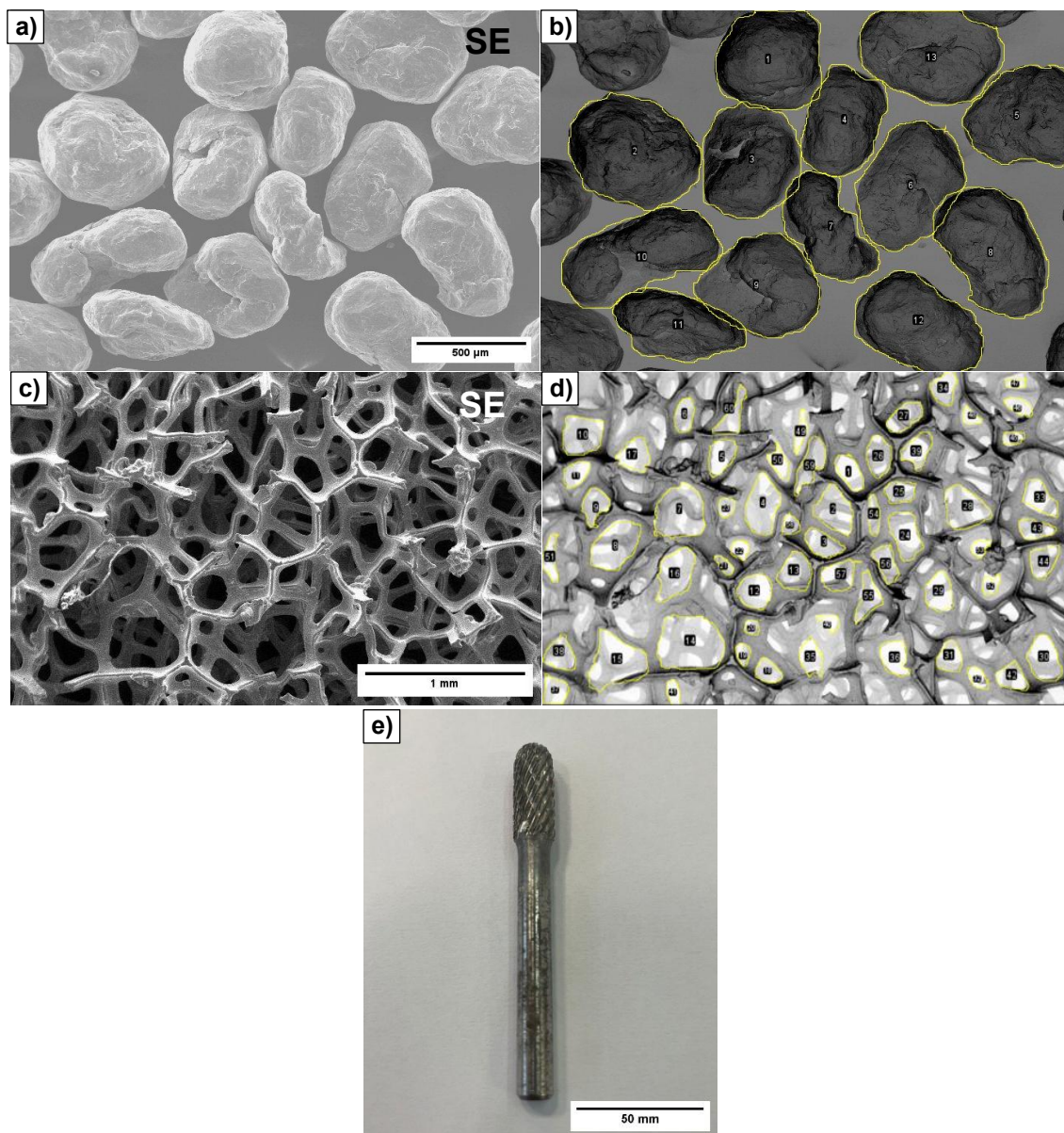
**Figura 4.1:** Resumo da metodologia e caracterização das amostras deste trabalho.

#### 4.1 Materiais

Para este estudo, foram selecionados o magnésio, que foi adquirido na forma de pó com granulometria de 20-100 mesh (150-850  $\mu\text{m}$ ) e pureza de 99,8%, fornecido pela *Alfa Aesar*. A espuma de níquel que foi usada apresenta tamanho de poros em torno de 189  $\mu\text{m}$  ( $^3 \pm 15-79$ ), porosidade de 98,39% em peso, espessura de 1,5 mm, densidade superficial variando de 280 a 3.000  $\text{g}/\text{m}^3$  ( $\pm 30-200$ ). O diagrama de fases Mg–Ni e estudos prévios publicados na literatura especializada foram utilizados para determinar que a concentração de níquel deveria ser de 22%, porque como essa composição se encontra na região hipoeutética, abaixo da composição eutética (23–27 p.% de Ni), há uma tendência maior de formação de uma matriz metálica de magnésio com fases intermetálicas como o  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

O magnésio granular (Figura 4.2a-b) apresenta partículas relativamente grandes e isoladas, com diâmetros médios da ordem de 500  $\mu\text{m}$  ( $\pm 44,38$ ). Por sua vez, a espuma de níquel, indicada nas Figuras 4.2c-d, apresenta elevada porosidade tridimensional, com diâmetros médios de poros em torno de 189  $\mu\text{m}$

( $\pm 33,40$ ). A lima utilizada para a limagem da amostra está representada pela Figura 4e.



**Figura 4.2:** Imagem obtida por Micro eletrônica de varredura (MEV) de (a), (b) amostra de pó de Mg e medição dos tamanhos de partículas; (c), (d) espuma de níquel e medição dos tamanhos de partículas; e (e) a lima utilizada para limagem da amostra após prensagem e sinterização.

## 4.2 Preparação da Amostra

Inicialmente, um pedaço de espuma de Níquel foi cortado no diâmetro de 25,1 mm, compatível com a matriz que foi utilizada na etapa de prensagem, e

logo após foi pesado em uma balança analítica de marca *Shimadzu* dentro da *glove box* de marca *MBraun Labmaster 130*. A partir dessa pesagem, foi calculada a proporção de pó de magnésio necessária, considerando 22% em relação ao peso do níquel. Essa proporção de magnésio foi dividida em duas partes, para representar duas camadas do pó (metade do pó em cima e a outra metade embaixo, de acordo com a quantidade Ni pesada anteriormente). A primeira camada foi colocada na parte inferior e, logo após, foi colocada o pedaço de espuma que foi anteriormente cortada, para que em seguida seja colocado a segunda camada do pó de magnésio, produzindo assim um material com uma forma de sanduíche (Mg-Ni-Mg). Em seguida, esse material foi levado para uma máquina de Prensagem de marca *SCHULZ* onde o material foi prensado com uma carga de aproximadamente 12 toneladas (ficando exposta ao ar durante esse período), que originou uma amostra que será utilizada para posterior sinterização. Figura 4.3 mostra uma representação da amostra de pó de magnésio (Mg) e espuma de níquel (Ni) dispostos em forma de sanduíche prensado, destacando a interação entre os materiais e a compactação do conjunto.



**Figura 4.3:** Representação de amostra de pó de Mg e espuma de Ni em camadas e após prensagem (em forma de sanduíche).

#### 4.3 Processamento térmico da amostra prensada por Sinterização

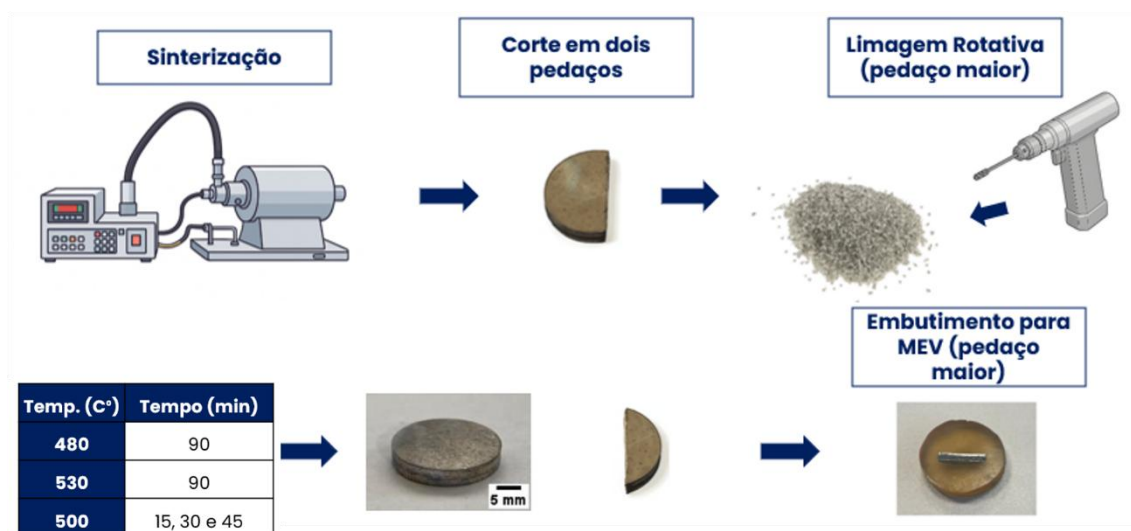
Após a prensagem, as amostras foram divididas em dois grupos para a etapa de sinterização, realizada em um forno tubular da EDG modificado com pressão positiva de Ar. O primeiro grupo foi aquecido a uma taxa de 20°C/min até atingir 480 e 530°C, temperaturas escolhidas de acordo com o trabalho de P

de Rango *et al.* [17], mantendo-se cada amostra nessas temperaturas por 90 minutos. Esse conjunto permitiu a determinação do parâmetro de operação que culminaram na ótima condição de formação do composto intermetálico  $Mg_2Ni$  e promover uma melhor homogeneização da microestrutura. O segundo grupo, por sua vez, foi submetido a um único patamar de  $500^{\circ}C$ , utilizando mesma taxa de aquecimento, porém com tempos de isoterma de 15, 30 e 45 minutos, possibilitando verificar como a duração da isoterma influencia a formação das fases e homogeneização.

Após a sinterização, algumas amostras foram seccionadas para a análise da seção transversal por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipado com sistema de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS). Os pequenos fragmentos da amostra foram embutidos em resina de poliéster e, logo após, polidos automaticamente usando uma máquina de polimento automática Buehler/MiniMet TM-1000, seguindo o procedimento descrito por Antiquiera *et al.* [96], garantindo repetibilidade e qualidade da caracterização. As demais amostras foram destinadas à última etapa do processamento.

#### **4.4 Processamento mecânico da amostra sinterizada por Limagem Rotativa**

Após a sinterização e o corte das amostras, o maior pedaço obtido foi utilizado na etapa de limagem rotativa, realizada em atmosfera ambiente, sem controle atmosférico visando à geração de limalhas. Esse procedimento promoveu a fragmentação controlada do material, resultando em partículas com maior área superficial específica e densidade de defeitos cristalinos, características favoráveis à absorção e dessorção de hidrogênio. As limalhas obtidas foram posteriormente submetidas a caracterizações microestruturais, térmicas e cinéticas, possibilitando a avaliação da influência do processamento mecânico nas propriedades de armazenamento de hidrogênio. A Figura 4.4 ilustra as etapas de processamento térmico e mecânico aplicadas à amostra prensada.



**Figura 4.4:** Etapas do processamento da amostra prensada (Térmica e mecanicamente).

#### 4.5 Técnicas de Caracterização e equipamentos utilizados

As técnicas que foram utilizadas para a caracterização das amostras da Mg-22p.% Ni foram DRX, para identificar as fases cristalinas e analisar possíveis alterações estruturais nos materiais; o MEV, que permitiu a observação da morfologia e distribuição de partículas e das fases. Além disso, a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foi avaliada utilizando o Aparato do tipo Sieverts, que possibilitou determinar a capacidade de armazenamento de hidrogênio.

##### 4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando o equipamento da marca Anton Paar modelo XRDynamic 500, com radiação Cu K $\alpha$ , operando a 50 mA e 55 kV, diâmetro do goniômetro de 200 mm, utilizando tubo de cobre (Cu), encontrado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/UFSCar, em São Carlos, SP, para promover a identificação das fases presentes na amostra. O ensaio foi conduzido no modo reflexão, utilizando a geometria Bragg-Betanno. A faixa de varredura utilizada foi de 5 a 90°, e passo de 0,02°, com tempo de varredura de 40 min (utilizado rotação própria do equipamento), pois mesmo que o material tenha sido limado, os cavacos gerados ainda possuem tamanhos

micrométricos relativamente altos, necessitando de um tempo maior de varredura.

O refinamento de Rietveld foi realizado no software GSAS-II para quantificar as fases antes e após a hidrogenação/desidrogenação. As características da rede cristalina dos constituintes, incluindo magnésio e níquel, foram determinadas por difração de raios-X (DRX), permitindo a identificação das fases presentes, de possíveis fases intermediárias e das prováveis fases de hidreto formadas após o processo de hidrogenação.

#### **4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento da marca Philips modelo XL-30 FEG TMP, equipado com microanálise química por EDS da marca Oxford, foi utilizada para analisar a morfologia e microestrutura da amostra Mg-22p.% Ni, tanto do material prensado e seccionado quanto do material após imagem rotativa, além da análise dos materiais em sua forma pura (Mg em pó e espuma de níquel). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar). Foram analisadas a distribuição das fases, a aderência entre níquel e magnésio, bem como a presença de defeitos como fraturas ou porosidade.

#### **4.5.3 Teste de Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio**

O teste de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foi realizado utilizando o equipamento Sieverts, encontrado no LH<sub>2</sub>M/DEMa/UFSCar, com o objetivo de avaliar o comportamento da amostra Mg-22p.% Ni em relação à capacidade de armazenamento de hidrogênio e às taxas de absorção e dessorção. Durante o processo, as amostras foram submetidas a ciclos de hidrogenação e desidrogenação, mesmo aquelas submetidas a avaliação da resistência ao ar, permitindo a medida da quantidade de hidrogênio absorvida e liberada sob diferentes condições de temperatura e pressão. O volume da amostra foi calibrado utilizando gás inerte (He) após ser aquecida a 350 °C, utilizando no mínimo 7 medições para assegurar que o volume da amostra aferido esteja correto, e logo após conduzindo o processo isotermicamente por

determinados tempos com o intuito de avaliar o comportamento da cinética de absorção. A cinética de ativação e dessorção dos materiais de armazenamento de hidrogênio foi avaliada utilizando um aparelho de Sieverts construído especificamente para este fim, com uma massa de amostra de aproximadamente 200 mg. Curvas de absorção de hidrogênio foram obtidas a 350 °C sob pressão inicial de aproximadamente 20 bar, enquanto a dessorção foi realizada na mesma temperatura, com pressão inicial de cerca de 1 bar, ao longo de 2 a 3 ciclos. Este teste foi realizado ao longo do mestrado, com o intuito de fornecer informações detalhadas sobre a eficiência e a viabilidade do material Mg-22p.% Ni para aplicações em armazenamento de hidrogênio, contribuindo para a avaliação do seu potencial em sistemas de armazenamento de energia baseados em hidrogênio.

#### **4.5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC e TGA)**

Os Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA) foram realizados em um sistema de análise térmica simultânea NETZSCH STA 449 C Jupiter, disponível no LH2M/DEMa/UFSCar, com o objetivo de avaliar o comportamento térmico da liga Mg-22p.% Ni na condição absorvida, identificando eventos associados à desidrogenação, à estabilidade das fases e às variações de massa durante o aquecimento. Essas técnicas permitiram correlacionar a formação de outros hidretos com a liberação de hidrogênio, fornecendo informações complementares às análises cinéticas. As análises foram conduzidas até a temperatura máxima de 450°C, valor escolhido para permanecer abaixo da temperatura de formação do eutético no sistema Mg-Ni (508°C), evitando fusão da amostra. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10°C·min<sup>-1</sup>. A massa das amostras analisadas foi de cerca de 17 mg, garantindo sensibilidade do equipamento e reprodutibilidade dos resultados. Os dados obtidos permitiram determinar a temperatura de início da desidrogenação e atestar a existência de dois tipos de hidreto (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> e MgH<sub>2</sub>), contribuindo para a compreensão do desempenho da liga Mg-Ni em aplicações de armazenamento de hidrogênio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise de fases de DRX

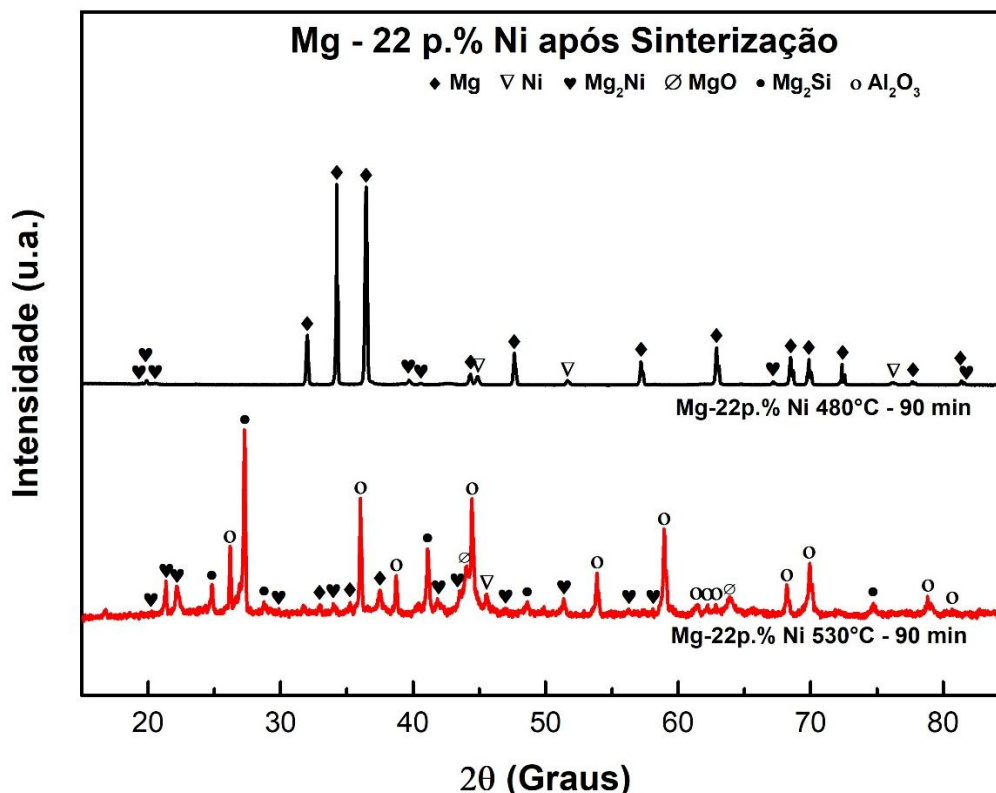
A Figura 5.1 mostra o aspecto final das amostras sinterizadas a 480°C e 530°C, ambas com um tempo de isoterma de 90 min e uma taxa de aquecimento de 20°C/min. A Figura 5.1a mostra que, para a amostra sinterizada a 480°C, a forma produzida após a prensagem é preservada, com apenas uma alteração de cor. O fato de não haver áreas com apenas grânulos de magnésio triturados sugere que a amostra aparenta ter sido sinterizada. No entanto, a amostra sinterizada a 530°C, representada na Figura 5.1b, apresenta coloração branco-azulada, com áreas mais escuras. Essa característica levanta a possibilidade de ocorrência de reações indesejadas durante a sinterização, que podem estar relacionadas à interação da amostra com o tubo de quartzo do forno e/ou com o cadinho de alumina utilizado para suporte da amostra ou com a posição fusão da amostra durante o processamento. Testes de difração de raios-X posteriormente foram utilizados para validar essa hipótese (Figura 5.2).



**Figura 5.1:** Amostras de liga Mg–22% em peso de Ni sinterizadas a (a) 480°C e (b) 530°C.

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas de raios-X da liga Mg-22p.% Ni após a sinterização em forno tubular e a posterior limagem, processo que resultou na obtenção das limalhas utilizadas para as análises. Os resultados completos de todos os refinamentos de DRX, incluindo parâmetros estruturais e indicadores de qualidade do ajuste, são apresentados no Apêndice apresentado ao final do texto. Em ambas as condições de 480 e 530°C, foi possível identificar

os elementos principais do sistema, Mg e Ni, bem como a formação da fase intermetálica  $Mg_2Ni$  desejada, evidenciada por alguns picos de difração característicos [ $20,1^\circ = (1\ 1\ 0)$ ,  $20,7^\circ = (1\ 0\ 1)$ ,  $23,7^\circ = (1\ 0\ 2)$ ]. No entanto, conforme indicado na Tabela 1, a fração da fase intermetálica formada nessas condições foi bastante reduzida.



**Figura 5.2:** Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização por 90 min a  $480^\circ C$  e a  $530^\circ C$ .

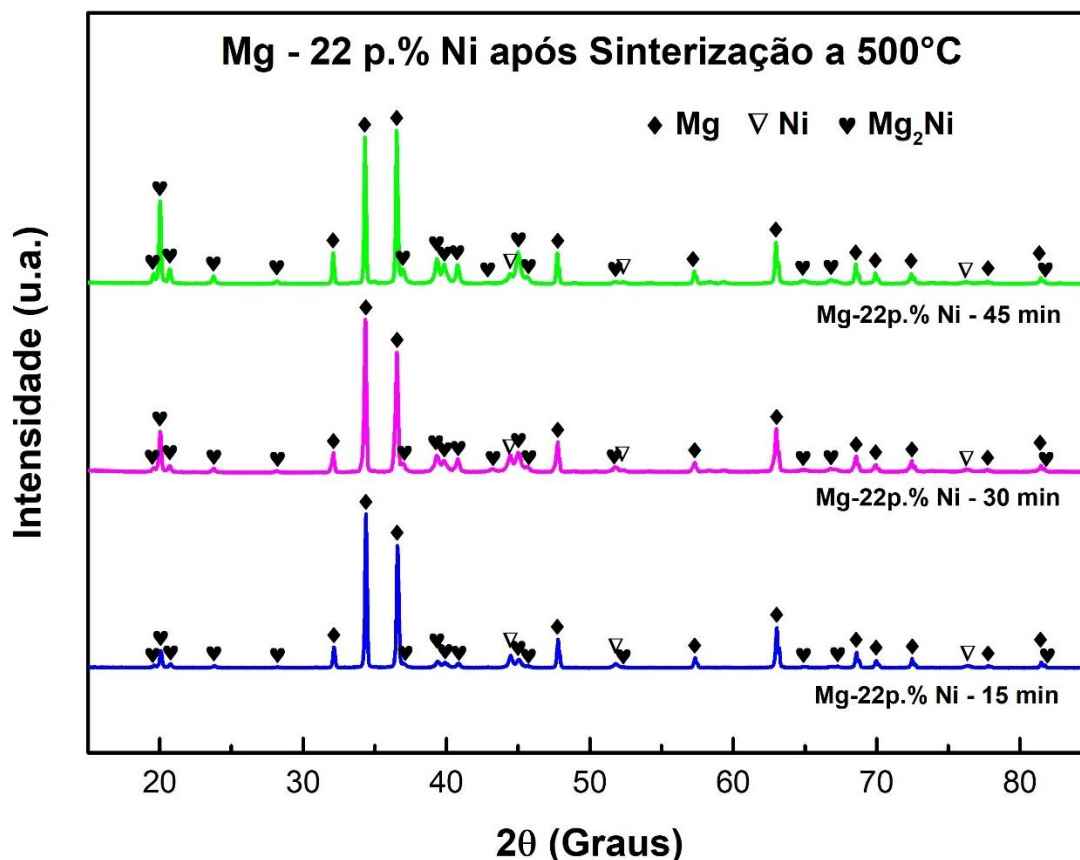
**Tabela 1:** Concentração das fases para as amostras Mg-22%p. Ni sinterizadas nas temperaturas de  $480^\circ C$  e  $530^\circ C$  na taxa de  $20^\circ C/min$ .

Amostra	Concentração de Fases (p.%)					
	Mg	Ni	$Mg_2Ni$	MgO	$Mg_2Si$	$Al_2O_3$
Mg – 22 p.% Ni à $530^\circ C$ por 90 min	3,2	1,6	2,4	36,1	7,4	49,2
Mg – 22 p.% Ni à $480^\circ C$ por 90 min	89,2	3,9	6,9	-	-	-

Adicionalmente, a 530°C, os picos de difração atribuídos ao MgO indicam oxidação parcial durante o processamento térmico devido à alta reatividade do magnésio em temperaturas elevadas, mesmo com a presença de fluxo de atmosfera controlada de Ar durante o processo de sinterização. Além disso, a existência de contaminantes ou impurezas introduzidas durante o processamento é sugerida por picos de alta intensidade que correspondem a fases secundárias como Mg<sub>2</sub>Si e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A formação de uma fase líquida eutética favorece a interação do material com o cadinho de alumina e o tubo de quartzo do forno, intensificando reações indesejadas e a incorporação de contaminantes durante a sinterização e o resfriamento. No geral, embora a sinterização a 530°C por 90 min resulte em apenas uma formação limitada da fase Mg<sub>2</sub>Ni, as severas condições de processamento levam a produtos de oxidação e fases residuais que podem afetar negativamente o desempenho do armazenamento de hidrogênio. A baixa quantidade de Mg<sub>2</sub>Ni formada a 480°C também torna esta amostra inadequada para aplicações subsequentes, especialmente no contexto do armazenamento de hidrogênio, uma vez que esta fase desempenha um papel fundamental na cinética da hidrogenação [97].

Com base nesses resultados, tornou-se necessário ajustar outro parâmetro crítico de sinterização, selecionando uma temperatura próxima ao ponto eutético do material, juntamente com modificações apropriadas no tempo de sinterização, a fim de obter resultados mais controlados e interpretáveis. Portanto, foi selecionada uma temperatura de 500°C e avaliados diferentes tempos de sinterização. Deve-se notar que, embora a temperatura nominal de sinterização tenha sido definida em 500°C, podem ter ocorrido ultrapassagens locais e transitórias da temperatura devido à inércia térmica do sistema e à natureza exotérmica da formação do composto intermetálico Mg-Ni, potencialmente levando a temperaturas localizadas próximas ou ligeiramente acima do ponto eutético. Tais efeitos podem promover a formação de uma fase líquida eutética transitória [85], contribuindo para a nucleação precoce da fase intermetálica Mg<sub>2</sub>Ni. Esses resultados também sugerem que, dentro dessa faixa de temperatura, o processo de sinterização é fortemente controlado por mecanismos difusionais, nos quais tempos mais longos favorecem a migração

atômica Ni→Mg e a nucleação do composto intermetálico. Com isso, na Figura 5.3 foram avaliados três tempos de sinterização: 15, 30 e 45 min. Em todas as condições, observou-se a formação da fase  $Mg_2Ni$ , agora em proporções significativamente maiores, que são mostradas na tabela 2, correspondendo a 14,8, 39,5 e 38,3% em peso, respectivamente.



**Figura 5.3:** Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização a 500°C por 15, 30 e 45 min.

**Tabela 2:** Concentração das fases para as amostras Mg-22p.% Ni sintetizadas a 500°C que foram sinterizadas com tempos de isoterma variados.

Amostra	Concentração de Fase (p%)		
	Mg	Ni	$Mg_2Ni$
Mg – 22 p.% Ni à 500°C por 15 min	81.2	4.0	14.8
Mg – 22 p.% Ni à 500°C por 30 min	52.2	8.3	39.5
Mg – 22 p.% Ni à 500°C por 45 min	59.6	2.1	38.3

No difratograma correspondente ao tempo de 15 min, a presença da fase intermetálica  $Mg_2Ni$  já pode ser identificada, embora com baixa intensidade relativa. Isso indica que, mesmo em um curto tempo de patamar, ocorre difusão inicial entre Mg e Ni, suficiente para nuclear pequenas quantidades do intermetálico. Entretanto, a baixa fração formada evidencia que o processo ainda é fortemente limitado pela cinética difusional no estado sólido, sendo o sistema claramente distante do equilíbrio termodinâmico [98].

Com o aumento do tempo de sinterização para 30 min, observa-se um aumento significativo na intensidade e no número de picos associados à fase  $Mg_2Ni$ . Esse resultado indica um crescimento substancial da fração intermetálica, decorrente do avanço da difusão atômica  $Ni \rightarrow Mg$  e da coalescência dos núcleos previamente formados. A expressiva fração de  $Mg_2Ni$  obtida nessa condição demonstra que o tempo de 30 min pode ser suficiente para promover uma interação efetiva entre as fases constituintes, sem induzir a formação de fases secundárias indesejadas, como  $MgO$ , que não são associadas ao eutético do sistema Mg–Ni, mas podem aparecer [99].

No caso da sinterização por 45 min, os difratogramas mostram uma manutenção da fase  $Mg_2Ni$ , com intensidades comparáveis ou ligeiramente superiores às observadas para 30 min. No entanto, o ganho relativo em fração intermetálica torna-se um pouco menos expressivo, sugerindo que o sistema começa a se aproximar de um regime de saturação difusional, no qual o crescimento adicional da fase  $Mg_2Ni$  passa a ser limitado pela disponibilidade de interfaces reativas e/ou pela difusão em maiores distâncias.

Essa observação indica que, a partir desse tempo, o aumento do patamar térmico resulta em retornos marginais em termos de formação do intermetálico, o que pode não justificar tempos mais longos do ponto de vista energético e de processamento. Porém observa-se uma maior quantidade da fase de Mg, o que de certa forma poderia ajudar a aumentar a capacidade gravimétrica final da amostra ou atrapalhar a velocidade de cinética de absorção/dessorção. No presente sistema, pode ter ocorrido uma leve reação com o Silício do tubo de quartzo do forno utilizado para sinterização, na qual a presença desse contaminante (apesar de não ser identificado no DRX, provavelmente por baixas

concentrações) pode agir como um desestabilizante e modificar o caminho de reação durante a sinterização ou até a cinética, de modo que, em tempos mais longos, parte do magnésio torna-se menos disponível para a formação do intermetálico  $Mg_2Ni$ , resultando em uma redução de sua fração, apesar do aumento do tempo de difusão [100].

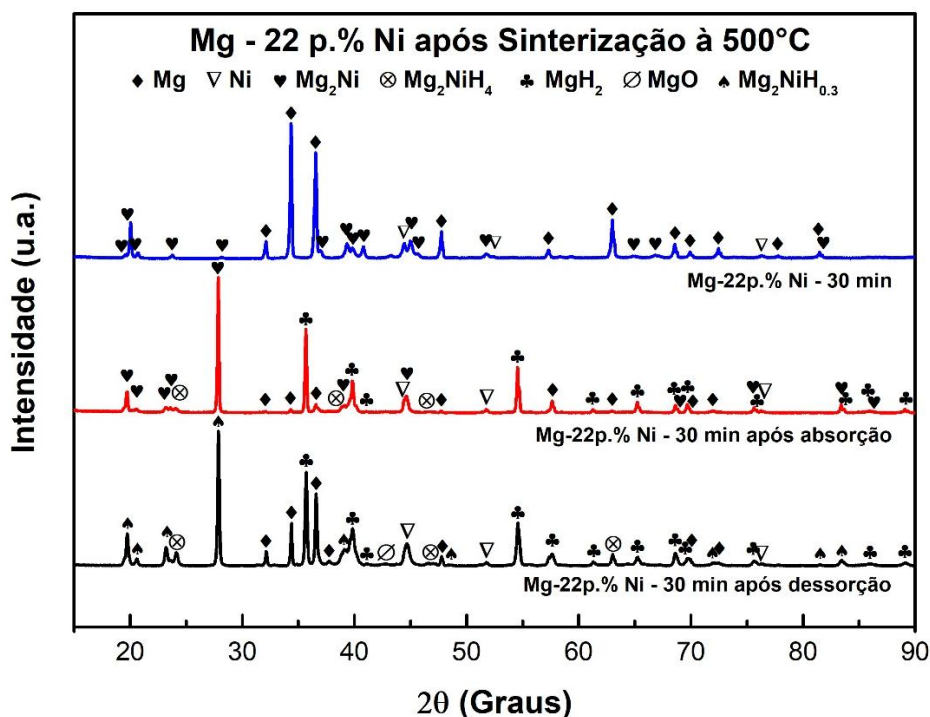
Esses resultados evidenciam que o tempo de exposição térmica exerce influência decisiva na difusão dos elementos e na conseqüente nucleação e crescimento da fase intermetálica. A escolha do níquel na forma de espuma, em vez de pó, também foi importante para trazer uma estrutura mais contínua, que se integra de maneira eficiente às camadas de magnésio e evita a segregação de partículas [62]. Dessa forma, tempos de sinterização mais longos favorecem a migração atômica  $Ni \rightarrow Mg$  e a estabilização da nova fase intermetálica. A maior fração de  $Mg_2Ni$  observada após 30 min indica que, no tempo mais curto, o sistema ainda se encontrava distante do equilíbrio termodinâmico e tempos mais longos acabam chegando em uma saturação de formação do intermetálico, reforçando a necessidade de otimização do ciclo térmico.

Com base nesse conjunto de evidências, a condição de sinterização a  $500^\circ C$  por 30 min, com taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$ , foi selecionada para as demais caracterizações. Essa condição mostrou-se a mais eficiente para promover a formação da fase  $Mg_2Ni$  em quantidade suficiente para influenciar positivamente as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio investigadas ao longo deste trabalho.

Após a definição dessa condição, a amostra  $Mg-22p.\% Ni$  sinterizada a  $500^\circ C$  por 30 min foi submetida a ciclos de hidrogenação e desidrogenação, com o objetivo de avaliar as propriedades de hidrogenação e a possível ocorrência de fases secundárias. Na Figura 5.4 apresenta a amostra após o processo de hidrogenação, na qual o difratograma apresenta modificações significativas, evidenciando a transformação das fases metálicas em seus respectivos hidretos. Os picos associados ao  $MgH_2$  tornam-se intensos e dominantes, confirmando que a principal reação durante a absorção é a formação do hidreto de magnésio, responsável pela maior parte da capacidade gravimétrica do material.

Adicionalmente, são identificados picos correspondentes ao hidreto intermetálico  $Mg_2NiH_4$ , indicando que a fase  $Mg_2Ni$  formada durante a sinterização foi efetivamente hidrogenada. A presença simultânea de  $MgH_2$  e  $Mg_2NiH_4$  revela um mecanismo de hidrogenação em duas frentes: enquanto o Mg absorve hidrogênio formando  $MgH_2$ , o intermetálico  $Mg_2Ni$  atua na dissociação do hidrogênio, acelerando a cinética global do processo (resultados mostrados mais a frente), contribuindo para a formação adicional do hidreto  $Mg_2NiH_4$  [101].

Na tabela 3 é observado ainda que alguns picos de Mg metálico continuam aparecendo, indicando que a hidrogenação não foi completa. Esse comportamento é atribuído à presença de barreiras difusionais, como camadas superficiais de óxido e regiões menos acessíveis ao hidrogênio, além das limitações impostas pelo tamanho de partícula e pela temperatura de hidrogenação empregada [102]. Além disso, a técnica de refinamento adotada pode apresentar limitações que podem influenciar diretamente a representação dos picos, sobretudo em situações de sobreposição, dificultando a sua correta resolução.



**Figura 5.4:** Análise de difração de raios-X (DRX) do Mg-22p.% Ni após sinterização a  $500^{\circ}C$  por 30 min, após sua absorção e após a sua dessorção de hidrogênio.

**Tabela 3:** Concentração da fase das amostras que foram sinterizadas à 500°C por 30 min, sinterizado após absorção e dessorção.

Amostra	Concentração de Fases (p%)						
	Mg	Ni	Mg <sub>2</sub> Ni	MgH <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	MgO	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>0.3</sub>
Mg-22p.%Ni à 500°C	52.2	8.3	39.5	-	-	-	-
Mg-22p.%Ni à 500°C após absorção	2.9	2.7	16.5	65.6	12.3	-	-
Mg-22p.%Ni à 500°C após dessorção	17.4	2.0	-	42.5	13.1	5.1	19.8

Durante a etapa de desidrogenação, observou-se que a liberação de hidrogênio não foi completa, permanecendo resíduos tanto de MgH<sub>2</sub>, assim como de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Esse comportamento pode ser atribuído à temperatura relativamente baixa utilizada nos ensaios cinéticos (350°C), a qual não é suficiente para promover a decomposição total dessas fases, especialmente do MgH<sub>2</sub>, cuja desidrogenação completa é conhecida por exigir temperaturas mais elevadas. Além disso, verificou-se que a fração de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> que sofreu decomposição não retornou integralmente à fase intermetálica Mg<sub>2</sub>Ni, resultando na possível formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, a temperaturas mais baixas, a desidrogenação do Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ocorre de forma parcial, com liberação incompleta do hidrogênio. Como consequência, o material tende a se estabilizar em um estado intermediário, caracterizado por uma solução sólida com menor teor de hidrogênio dissolvido na estrutura cristalina, conforme relatado na literatura [103], [104].

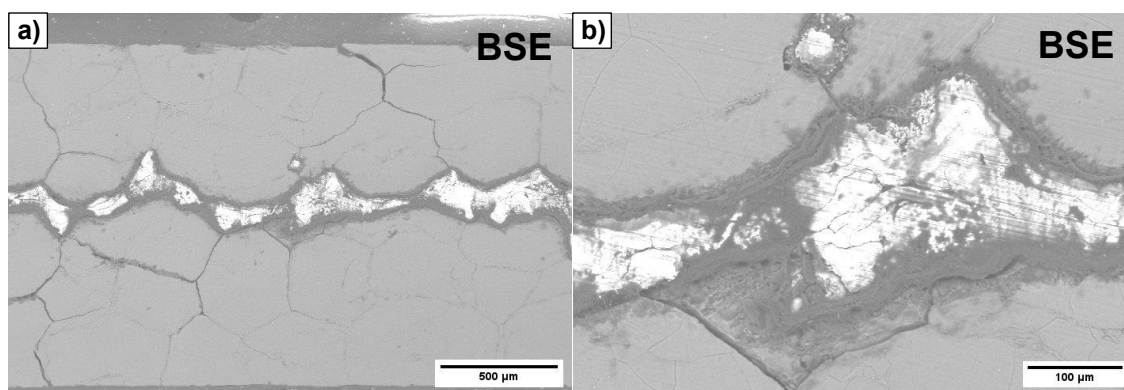
Adicionalmente, foi identificada uma pequena presença de MgO após os ensaios cinéticos. A formação desse óxido pode estar associada possivelmente durante ao seu manuseio após retirada do reservatório ou em decorrência do aumento da área superficial causado pela pulverização induzida pela ciclagem.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural obtida por MEV-EDS permitiu acompanhar a evolução da morfologia e da distribuição dos elementos ao longo

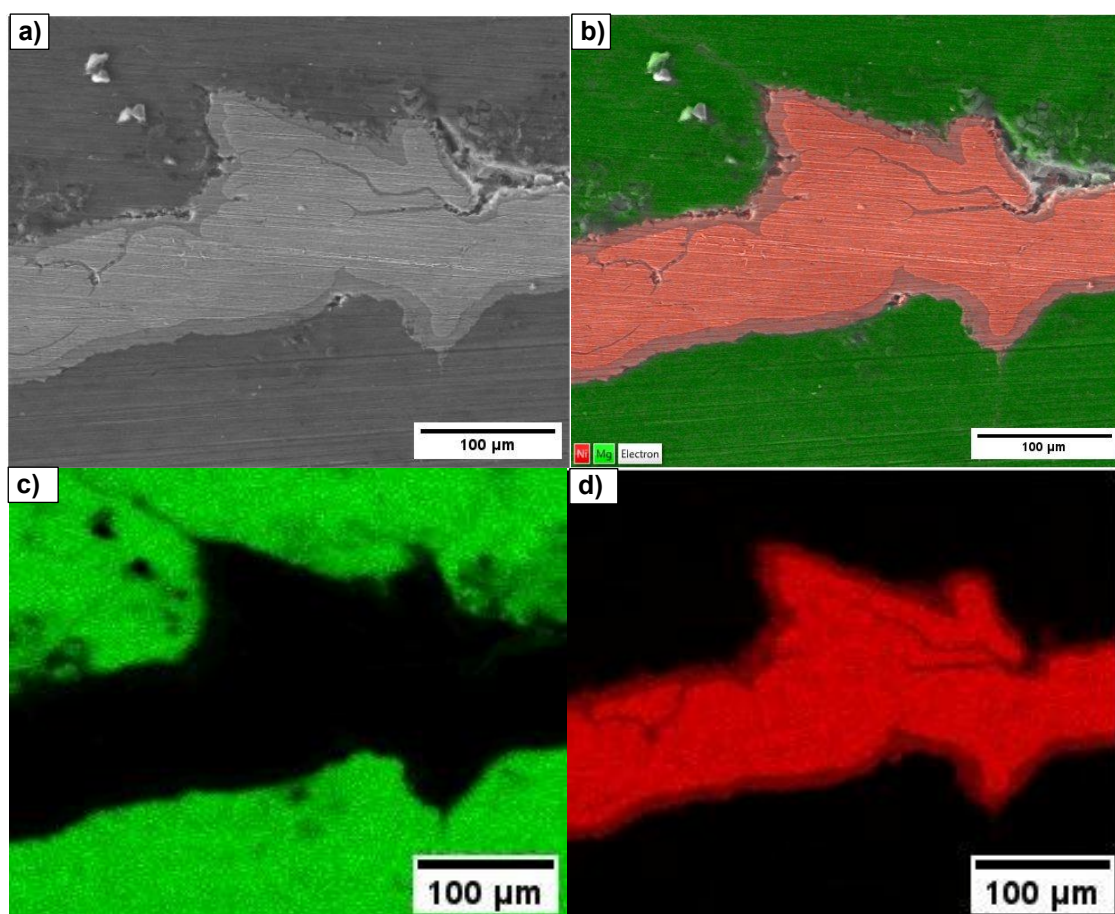
das etapas de processamento. A análise comparativa entre os materiais de partida e a liga processada evidenciou mudanças significativas associadas à prensagem, sinterização e imagem rotativa. As imagens de MEV mostram claramente essa transformação progressiva da microestrutura, refletindo a modificação da organização das fases e da homogeneidade química do material.

Após a prensagem da amostra em uma configuração do tipo “sanduíche”, seguida pela sinterização na temperatura de 480°C por 90 min, observa-se na Figura 5.5 (a e b) um pequeno contato íntimo entre o Mg e o Ni. Essa condição mostra o aparecimento de uma possível fase intermetálica, porém não tão aparente nessa condição de sinterização (como foi comprovado na Figura 5.2).



**Figura 5.5:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 480°C por 90 min, nas ampliações (a) 50x e (b) 200x.

Após a prensagem da amostra em uma estrutura tipo sanduíche, seguida da sinterização de Mg-22% em peso de Ni a 480°C por 90 min, a Figura 5.6a mostra contato limitado entre Mg e Ni, em que apresenta a análise por EDS (Figura 5.6b) que mostra uma fina camada interfacial envolvendo a fase de níquel, que indica a interação entre Mg (Figura c) e Ni (Figura d) e a possível formação da fase intermetálica  $Mg_2Ni$ , porém em uma fração muito pequena, o que é possivelmente confirmado pela fração de fase na região de interação (Tabela 4). Isso sugere que a temperatura de processamento não foi suficiente para promover uma interdifusão efetiva entre Mg e Ni, resultando em um material microestruturalmente heterogêneo.



**Figura 5.6:** Caracterização por MEV-EDS de (a) região da seção transversal de Mg – 22% em peso de Ni prensado a frio após sinterização a 480°C em 90 min, com o (b) mapa de fases mostrando a distribuição de (c) Mg e (d) Ni ao redor da amostra prensada.

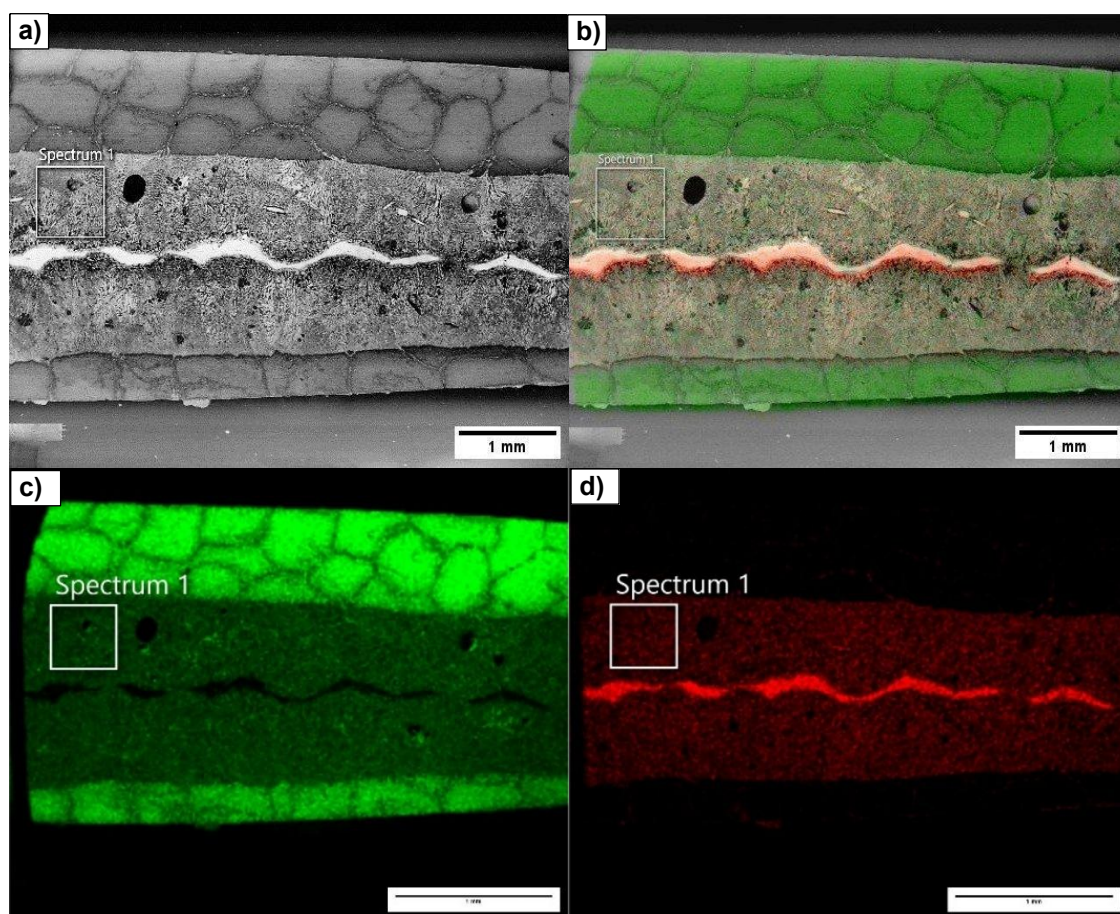
**Tabela 4:** A porcentagem em peso de cada elemento na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni sinterizada a 480°C por 90 min.

Elemento	Porcentagem em peso (p.%)
Mg	78,0
Ni	22,0

Já após a sinterização da amostra utilizando uma temperatura de 500°C por 30 min (melhor amostra), a amostra foi cortada e analisada transversalmente, em que na Figura 5.7a observa-se um aumento significativo das áreas de contato entre o Mg e o Ni. Essa condição confirma a difusão mútua dos elementos: o magnésio difunde-se para o interior da espuma de níquel, enquanto o níquel

migra para a matriz rica em Mg, fenômeno confirmado pelas análises de EDS. Em regiões de contato intensificado, podem ocorrer picos de temperatura locais e transitórios devido à inércia térmica do sistema e à natureza exotérmica da formação do composto intermetálico Mg-Ni, promovendo temperaturas localizadas próximas ou ligeiramente acima do ponto eutético. Esse efeito favorece a formação de uma fase líquida eutética transitória, intensificando a interdifusão e acelerando a nucleação do composto intermetálico. Na parte central da amostra é visível que uma parte da espuma de níquel não reagiu com o magnésio, o que é algo que pode ser explicado devido a problemas operacionais de forno relacionados a possibilidade de manter os parâmetros de otimização constantes e, de também não haver um controle adequado do resfriamento da amostra, ou não teve tempo suficiente para que a espuma reagisse por completo.

A Figura 5.7c apresenta a análise por EDS evidenciando a formação de uma nova fase no interior da amostra, particularmente nas regiões de maior contato geradas durante a etapa de prensagem. Nessas regiões, observa-se claramente a interação entre Mg (Figura 5.7c) e Ni (Figura 5.7d), indicando a ocorrência de reações sólido-sólido durante a sinterização. Nessas áreas, foi identificada a formação de uma nova fase, sendo possivelmente o  $Mg_2Ni$ , que pode ser indicado na Tabela 5 pela proporção de fração de fases de Mg e Ni (67 e 3% em peso, respectivamente, na região do SPECTRUM 1), que pode identificar a formação da fase intermetálica.



**Figura 5.7:** Caracterização por MEV-EDS de (a) região da seção transversal de Mg – 22% em peso de Ni prensado a frio após sinterização a 500 °C em 30 min, com o (b) mapa de fases mostrando a distribuição de (c) Mg e (d) Ni ao redor da amostra prensada.

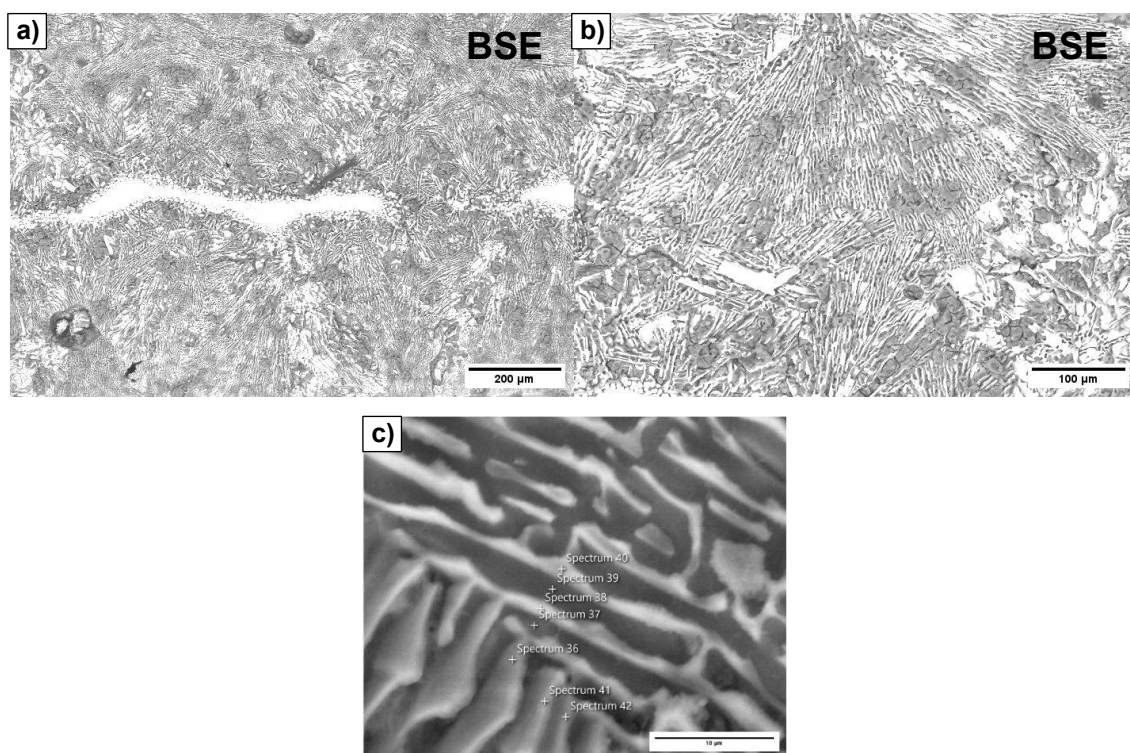
**Tabela 5:** A porcentagem em peso de cada elemento na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni sinterizada a 500°C por 90 min, tanto de toda a amostra quanto da região do SPECTRUM 1.

Elemento	Porcentagem em peso (p.%)	Porcentagem atômica SPECTRUM 1 (p.%)
Mg	81,4	67
Ni	18,6	33

Quando se amplia a região de formação do intermetálico (mostrado na Figura 5.7), é identificada a formação de uma microestrutura eutética

característica do sistema Mg–Ni, resultante da transformação de uma fase líquida em duas fases sólidas distintas,  $Mg_2Ni$  e Mg. As Figuras 5.8 (a e b) mostram a presença dessa microestrutura eutética, comprovando a formação do intermetálico  $Mg_2Ni$ , em concordância com os resultados de difração de raios-X (Figura 5.3), assim como os refinamentos de Rietveld (Tabelas 2 e 3) e com a quantificação das frações de fase apresentadas na Tabela 5. Além disso, a formação localizada do eutético nas regiões de maior interação Mg/Ni indica que a combinação entre prensagem mecânica e sinterização é fundamental para intensificar os mecanismos difusionais, favorecendo a difusão interfacial Mg/Ni e ao longo de contornos de grão, intensificada pela alta densidade de defeitos introduzida pela prensagem [105].

A Figura 5.8c apresenta microscopia eletrônica de varredura de região na qual ocorreu a formação da fase eutética, onde essa possível transformação é representada e mostrada na Tabela 6, onde as porcentagens de Mg e Ni representam quanto de cada fase tem em cada região, na qual em todas tem-se a presença dos dois elementos, comprovando que a interação Mg–Ni aconteceu.



**Figura 5.8:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por 30 min, nas ampliações (a) 100x; (b) 200x; e (c) 800x.

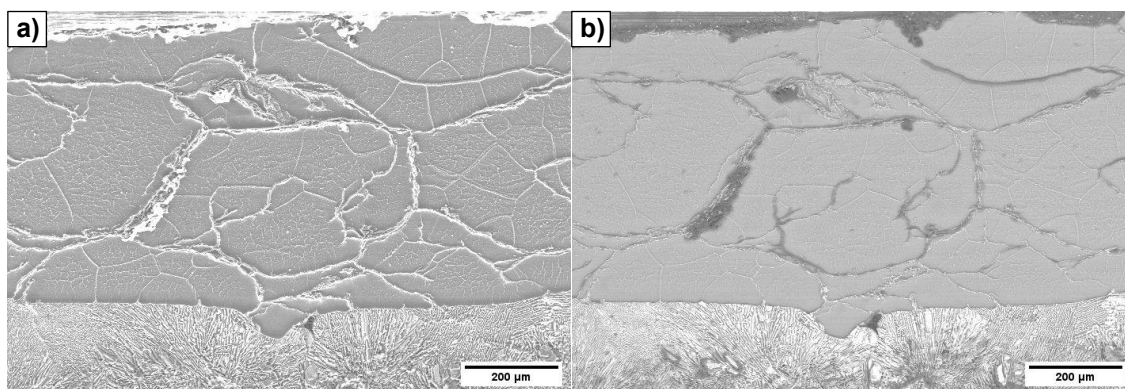
**Tabela 6:** A porcentagem em peso dos elementos em diferentes regiões na amostra prensada a frio de Mg – 22p.% Ni após sinterização.

Elemento	Porcentagem em peso (p%) SPECTRUM						
	36	37	38	39	40	41	42
Mg	71,1	67,5	91,2	95,4	95,1	56,4	51,2
Ni	28,9	32,5	8,8	4,6	4,9	43,6	48,8

Do ponto de vista funcional, essa microestrutura refinada e rica em interfaces Mg/Mg<sub>2</sub>Ni é altamente favorável para aplicações em armazenamento de hidrogênio, uma vez que essas interfaces atuam como regiões preferenciais para nucleação de hidretos [106]. Assim, os resultados de MEV-EDS corroboram de forma consistente os dados estruturais e cinéticos apresentados anteriormente, evidenciando a relação direta entre processamento, microestrutura e desempenho funcional da liga Mg–22%Ni.

Outro aspecto relevante a ser analisado em materiais submetidos a processos térmicos refere-se às condições de resfriamento. Quando a solidificação ocorre a baixas taxas de resfriamento, há mais tempo disponível para difusão atômica e crescimento das fases, favorecendo a formação de morfologias complexas e irregulares em seção transversal. Por outro lado, o aumento da taxa de solidificação reduz o tempo para redistribuição dos elementos e reorganização estrutural, limitando o crescimento das fases e resultando em uma microestrutura geometricamente mais simples, caracterizada pelo desenvolvimento de regiões lamelares extensas e bem definidas [77].

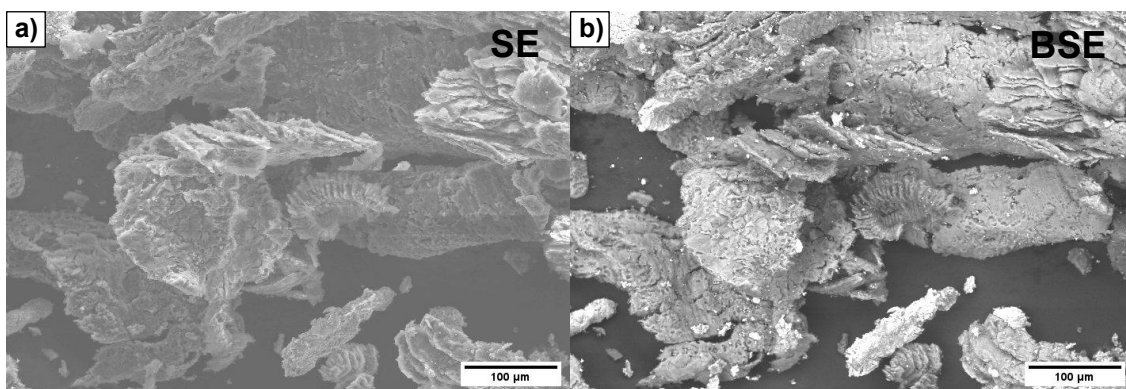
Observa-se que não apenas o magnésio se difunde para o níquel, mas também ocorre a difusão do Ni para a matriz de Mg. Esse comportamento é evidenciado na Figura 5.9, na qual se identificam regiões onde a espuma de níquel inicia sua difusão em direção às áreas ricas em magnésio, demonstrando a influência direta do processo de sinterização na promoção da difusão mútua entre esses elementos.



**Figura 5.9:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por 30 min com ampliação de 100x (a) SE; (b) BSE.

Além disso, quando o material é submetido a etapas adicionais de processamento, como a limagem rotativa, a formação de limalhas finas promove a exposição de superfícies recém-formadas e praticamente isentas de óxidos, reduzindo significativamente as barreiras difusionais e aumentando de forma expressiva a área superficial específica disponível para a reação com o hidrogênio. Esse aumento da reatividade superficial favorece tanto a absorção quanto a dessorção de H<sub>2</sub>, contribuindo diretamente para a melhoria da cinética observada após os ciclos de hidrogenação.

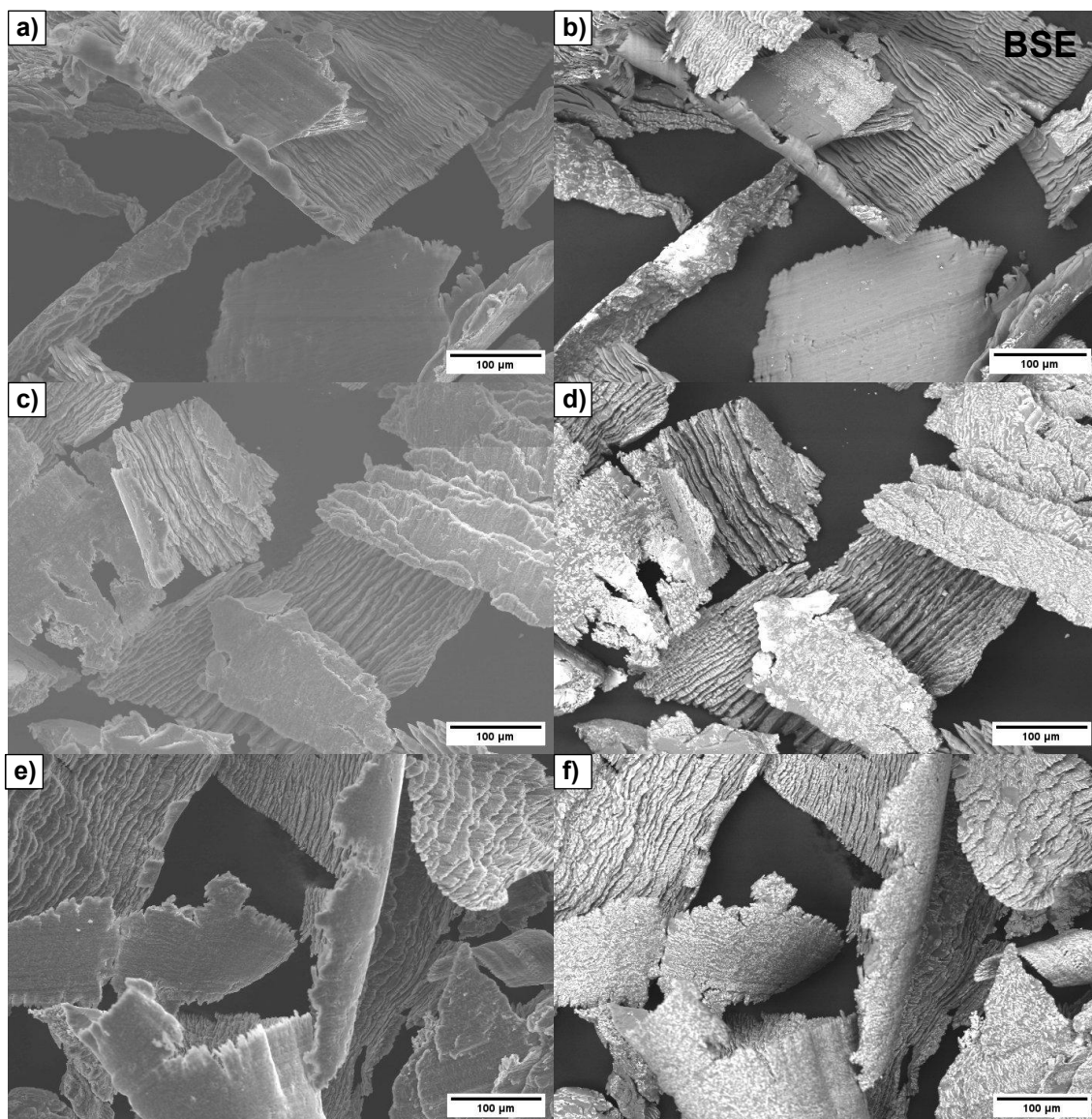
A Figura 5.10 apresenta a amostra de Mg–22p.%Ni sinterizada a 480°C por 90 min, após o processo de limagem rotativa. Observa-se uma diferença significativa na amostra, evidenciando a influência tanto da temperatura de sinterização quanto do processamento mecânico na microestrutura final. A amostra sinterizada a 480°C (Figuras 5.10a–b) apresenta aspecto mais quebradiço e elevada porosidade, indicando que essa temperatura não foi suficiente para promover uma difusão efetiva entre Mg e Ni, resultando em um material menos compacto e microestruturalmente heterogêneo. Esses resultados reforçam a importância da temperatura de sinterização no controle da microestrutura e na obtenção de limalhas com características favoráveis às aplicações em armazenamento de hidrogênio.



**Figura 5.10:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à (a), (b) 480°C após limagem.

A Figura 5.11 evidencia uma melhoria significativa na morfologia e na homogeneidade das limalhas obtidas, associada ao aumento do tempo de sinterização a 500°C (15, 30 e 45 min). Os difratogramas de raios-X dessas amostras indicaram um aumento progressivo da fração do intermetálico  $Mg_2Ni$ , confirmando que tempos mais longos de sinterização promovem um grau mais elevado de difusão (até um certo limite) e, conseqüentemente, um processo de sinterização mais completo. Na amostra sinterizada por 15 min (Figuras 5.11a-b), observam-se regiões com diferenças de textura e regiões constituídas de pesos atômicos distintos, atribuídas à formação inicial do  $Mg_2Ni$ , coexistindo com áreas mais claras e mais escuras que indicam a presença de Mg e Ni ainda parcialmente segregados. Essa heterogeneidade microestrutural reflete um estágio intermediário de reação entre as fases. Para a amostra sinterizada por 30 min (Figuras 5.11c-d), observa-se uma distribuição mais definida dos constituintes ao longo das limalhas, bem como a presença de deformações induzidas pela limagem rotativa. Esse comportamento sugere maior coesão microestrutural e uma resposta mais eficiente ao processamento mecânico. Comportamento semelhante é observado na amostra sinterizada por 45 min (Figuras 5.11e-f), na qual as fases também uniformemente distribuídas e as limalhas apresentam elevada deformação, resultado da maior integridade estrutural conferida pelo avanço da sinterização. Esse conjunto de resultados evidencia que a sinterização favorece a formação e a distribuição do intermetálico  $Mg_2Ni$ , além de influenciar positivamente a morfologia das limalhas

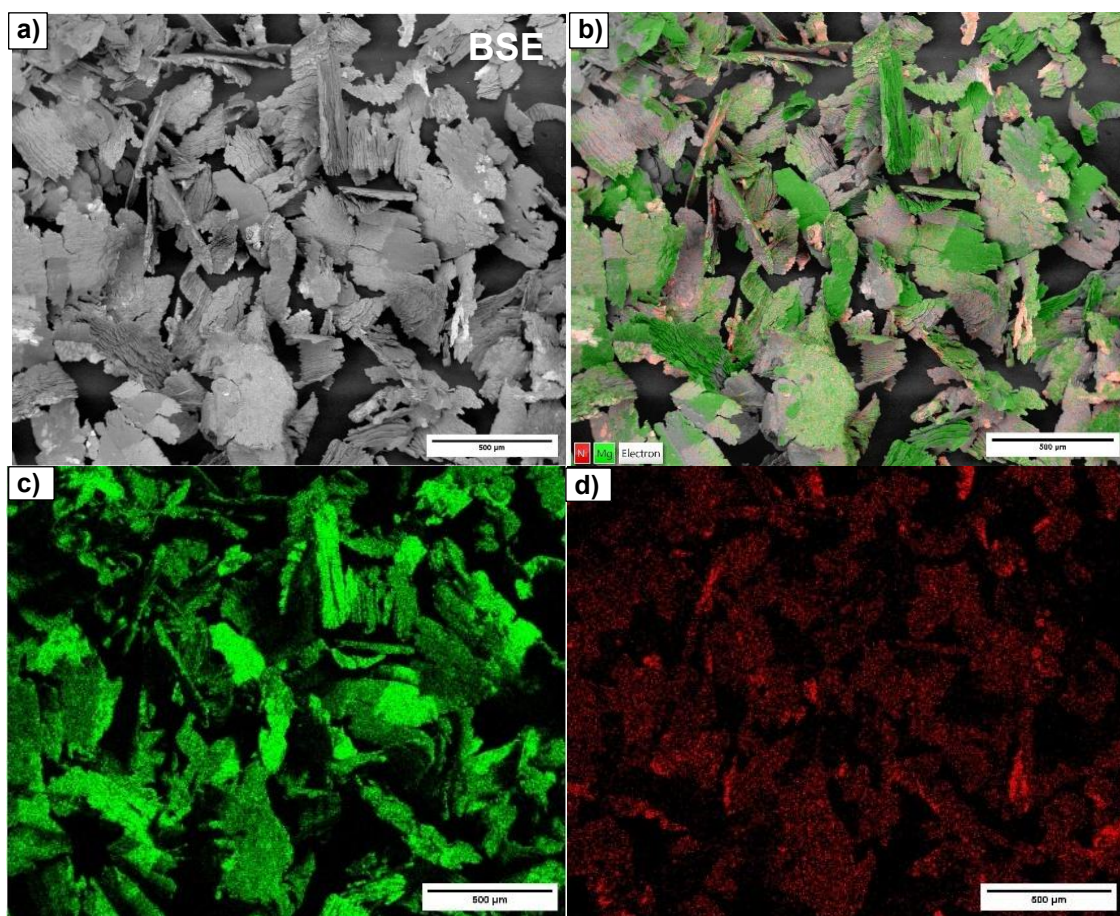
e sua resposta ao processamento mecânico, aspectos relevantes para o desempenho em armazenamento de hidrogênio [107].



**Figura 5.11:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra sinterizada à 500°C por (a), (b) 15 min; (c), (d) 30 min; e (e), (f) 45 min após limagem.

Esse efeito pode ser claramente observado nas Figuras 5.12a-b, nas quais a microestrutura apresenta regiões contrastantes claras e escuras, associadas, respectivamente, às fases ricas em Mg (Figura 5.12c) e em Ni (Figura 5.12d), cujas frações de fase foram identificadas na Tabela 7. A distribuição dessas regiões confirma a interação efetiva entre os dois elementos após a etapa de sinterização, bem como a manutenção dessa heterogeneidade

química após o processamento mecânico. A presença de interfaces Mg/Ni, intensificada pela fragmentação do material, é particularmente relevante, uma vez que tais interfaces atuam como sítios preferenciais para a dissociação do hidrogênio molecular e para a difusão do hidrogênio atômico, reforçando o papel combinado dos processamentos térmico e mecânico na otimização das propriedades cinéticas do material.



**Figura 5.12:** Caracterização de MEV de Mg - 22% em peso de Ni após sinterização a 500°C em 30 min e imagem (a) BSE; (b) EDS da amostra; (c) Região com Mg; e (d) Região com Ni.

**Tabela 7:** Porcentagem em peso de cada elemento na amostra de campo de Mg – 22p.% Ni após a sinterização.

Elemento	Porcentagem em peso (p%)
Mg	80,1
Ni	19,9

A persistência dessa distribuição heterogênea indica que a imagem mecânica não promoveu a segregação completa das fases. Em vez disso, o processo resultou no refinamento microestrutural e no aumento significativo da densidade de interfaces Mg/Ni. Essas interfaces são particularmente relevantes no contexto do armazenamento de hidrogênio, pois atuam como sítios cataliticamente ativos para a dissociação da molécula de H<sub>2</sub>, além de favorecerem a difusão atômica do hidrogênio para o interior da matriz rica em Mg.

Dessa forma, o processamento mecânico intensifica os efeitos previamente induzidos pelo tratamento térmico, ao expor novas superfícies reativas, reduzir barreiras difusionais e ampliar a área interfacial efetiva. Esse efeito sinérgico entre sinterização e processamento mecânico é determinante para a otimização das propriedades cinéticas do material, explicando o comportamento superior observado nas etapas de absorção e dessorção de hidrogênio após a ativação.

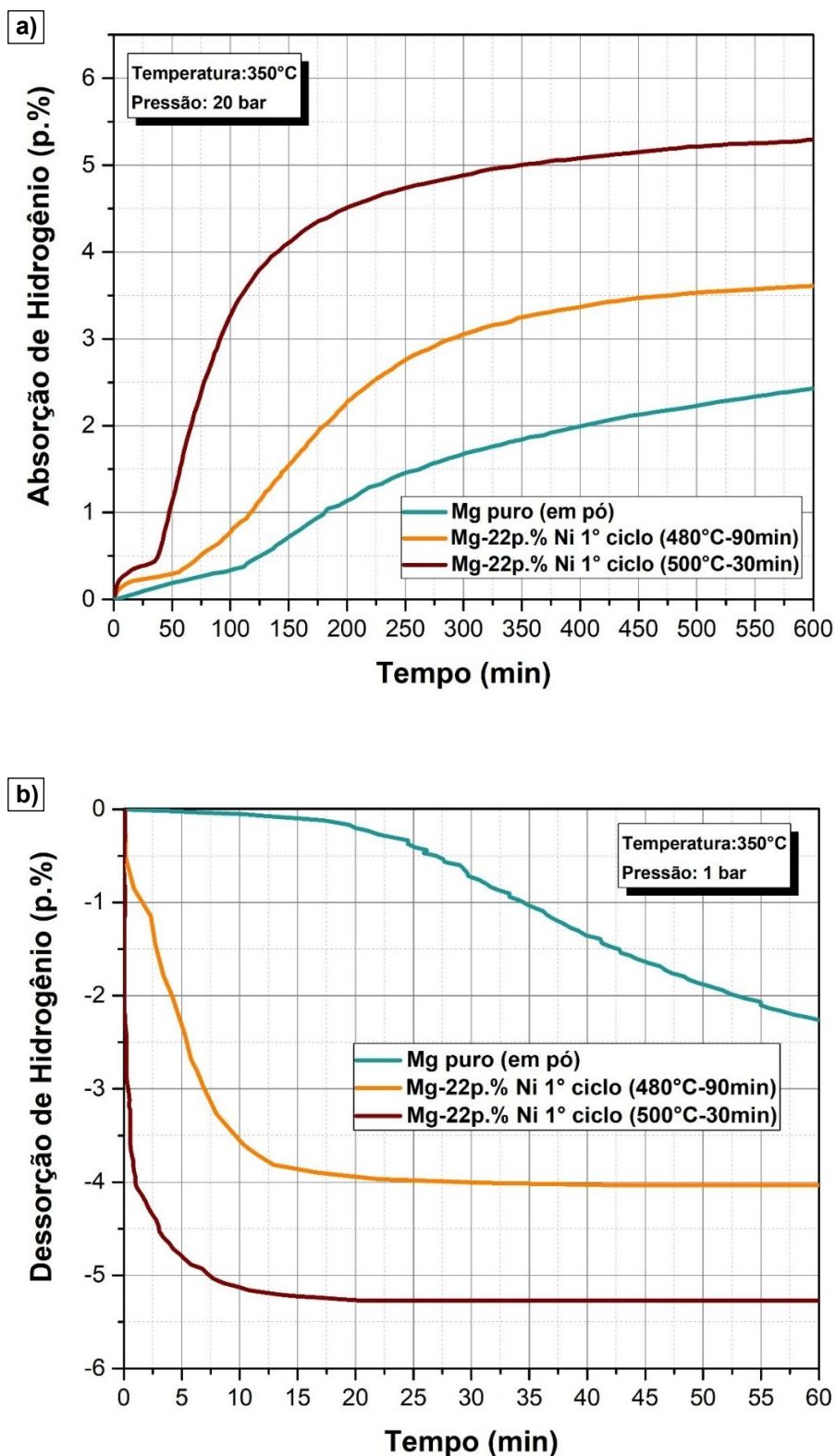
### 5.3 Teste de Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio

As curvas de absorção de hidrogênio obtidas neste trabalho foram analisadas a 350°C e 20 bar. A Figura 5.13a apresenta os primeiros comparativos entre o Mg puro, e as amostras de Mg–22p.% Ni sinterizadas a 480°C e 500°C por 90 e 30 min, respectivamente, ambas após o processo de imagem rotativa. A amostra de Mg em pó (curva azul) foi utilizada como referência, evidenciando sua baixa capacidade de absorção ao longo de 6 horas de cinética, atingindo aproximadamente 2,5p.% de H<sub>2</sub>. Esse comportamento está associado às limitações intrínsecas do magnésio, que necessita apresentar tamanho de partícula nanométrico ou ser submetido a processos de atomização

para se aproximar de sua capacidade teórica máxima (7,6% em massa). Além disso, as partículas relativamente grandes do pó de Mg utilizado ( $20 \pm 100$  mesh) dificultam o alcance do platô de absorção, uma vez que a menor área superficial efetiva e a presença da camada passiva de óxido na superfície do Mg comprometem a ativação e prolongam o caminho de difusão do hidrogênio até os interstícios e vacâncias da rede cristalina, resultando em cinéticas mais lentas e tempos de incubação elevados.

Por outro lado, o processamento térmico por sinterização, aliado à limagem rotativa, contribui significativamente para a homogeneização microestrutural e para a difusão entre os elementos constituintes, além de promover a fragmentação mecânica do material e a exposição de novos sítios ativos para a entrada do hidrogênio. Quando o Ni é introduzido na matriz de Mg, observa-se não apenas um aumento da capacidade de absorção, mas também uma redução significativa do tempo de incubação, evidenciando seu papel catalítico. Esse efeito é observado na amostra Mg–22%Ni sinterizada a 480°C (curva laranja), que apresentou absorção superior à do Mg puro; contudo, a capacidade ainda se manteve limitada (~3,5% em 600 min), em função da reduzida formação da fase intermetálica Mg<sub>2</sub>Ni. Em contraste, a amostra Mg–22%Ni sinterizada a 500°C apresentou desempenho significativamente superior, mesmo com um tempo de incubação de aproximadamente 40 min, atingindo cerca de 5,5% em massa de H<sub>2</sub> em 600 min, o que evidencia a influência decisiva da formação do intermetálico Mg<sub>2</sub>Ni na melhoria da cinética de absorção.

As curvas de dessorção de hidrogênio foram analisadas a 350 °C e 1 bar, apresentadas na Figura 5.13b, na qual indicam que o Mg puro também requer tempos mais longos para liberar o hidrogênio absorvido. Em contrapartida, as amostras sinterizadas exibem velocidades de dessorção mais elevadas, embora com leve perda de capacidade, comportamento esperado em sistemas contendo múltiplos hidretos, nos quais pode ocorrer retenção parcial de hidrogênio associada às diferentes estabilidades termodinâmicas das fases formadas.



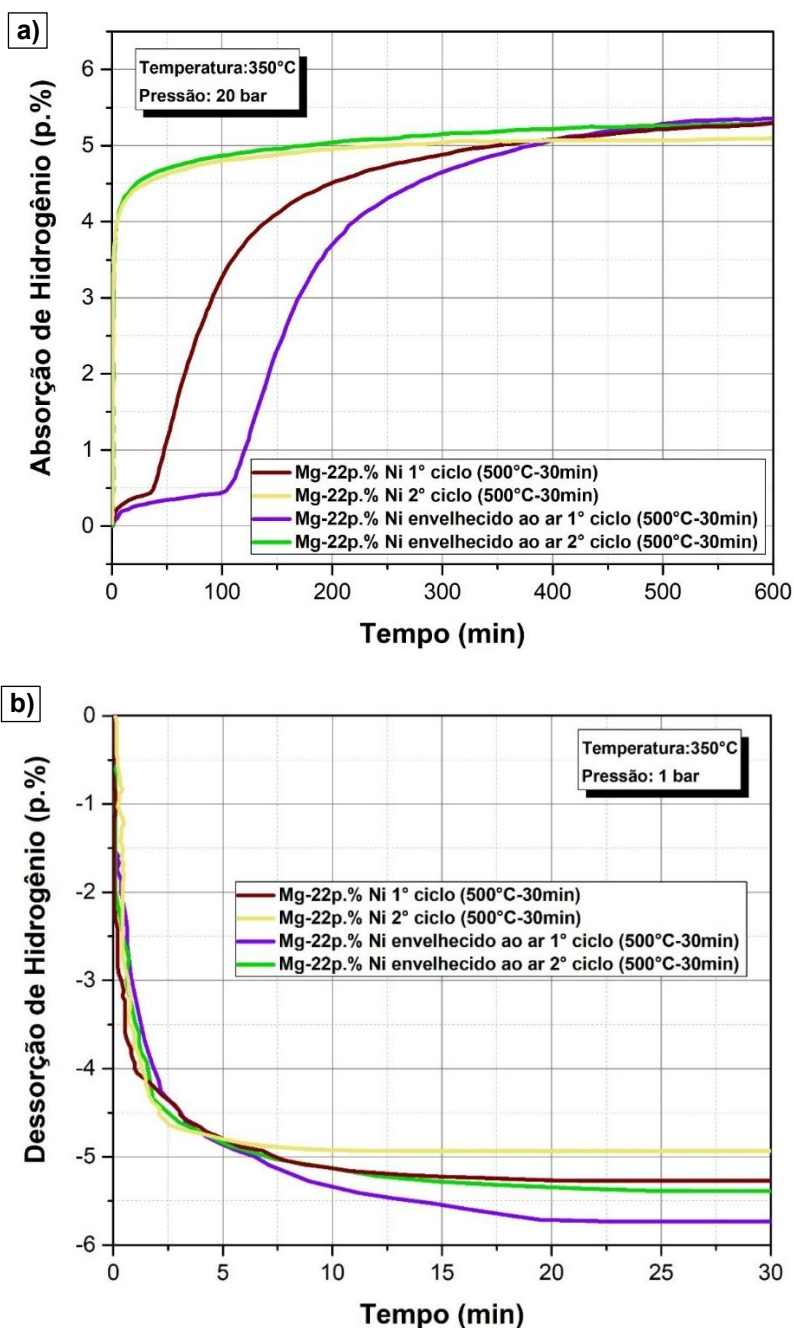
**Figura 5.13:** Comparação entre curvas de (a) absorção de hidrogênio do Mg puro, Mg–22p.% Ni sinterizado a 480 e 500°C por 90 e 30 min, respectivamente; e (b) e dessorção de hidrogênio do Mg puro, Mg–22p.% Ni sinterizado a 480 e 500°C por 90 e 30 min, respectivamente.

Para facilitar a penetração do hidrogênio nos sítios intersticiais e nas vacâncias da matriz a camada superficial de MgO, a qual é deletéria para a ativação, dever ser rompida. Para tanto, o material deve passar por diversos ciclos de hidrogenação/deshidrogenação. Após esse tratamento, observa-se uma redução significativa, ou mesmo a eliminação completa, do estágio inicial de incubação. A curva correspondente ao Mg-22p.% Ni ciclado apresentado na Figura 5.14.a (marrom) mostra uma pequena incubação da amostra, em torno de 40 min, mas em seguida, a absorção atinge 4,0p.% H<sub>2</sub> em 140 minutos. Após o primeiro ciclo de absorção/dessorção, a amostra (curva amarela) não mostrou mais incubação, absorvendo desde o começo da hidrogenação, chegando a 4,0p.% H<sub>2</sub> em apenas 5 min, o que mostra a importância da ciclagem e como a utilização desses elementos gera um material capaz de manter sua capacidade. Em relação à capacidade final após a ciclagem, a redução em relação ao primeiro ciclo foi inferior a 0,5p.% H<sub>2</sub>, indicando boa ciclabilidade.

Em comparação, o primeiro ciclo de absorção do material exposto ao ar por 30 dias (curva roxa) apresenta um estágio de incubação ainda mais pronunciado. Esse efeito pode ser atribuído ao espessamento da camada de óxido superficial formado durante a exposição prolongada ao ar, o que aumenta a resistência à penetração do hidrogênio. Ainda assim, após a superação dessa barreira inicial, a cinética de absorção evolui de maneira típica, chegando a 4,0p.% H<sub>2</sub> em 220 min. Porém na segunda absorção (curva verde), a incubação foi visualmente inexistente e absorveu 4,0p.% H<sub>2</sub> em 5 min, indicando fragmentação da camada de óxido superficial após ativação e não mais interfere nos ciclos subsequentes, mesmo após ter sido submetida a avaliação da resistência ao ar, havendo apenas uma pequena perda de capacidade, reação comum para o caso em que há presença de múltiplos hidretos [76], [108].

A comparação das curvas de dessorção da amostra é apresentada na Figura 5.14b, enfatizando o papel do Mg<sub>2</sub>Ni no processo de liberação de hidrogênio. As curvas nas cores vinho e roxa, que representam o ciclo inicial de dessorção em ambas as circunstâncias, demonstram que a liberação completa de hidrogênio leva cerca de 22 minutos. Após a ciclagem, a cinética acelera

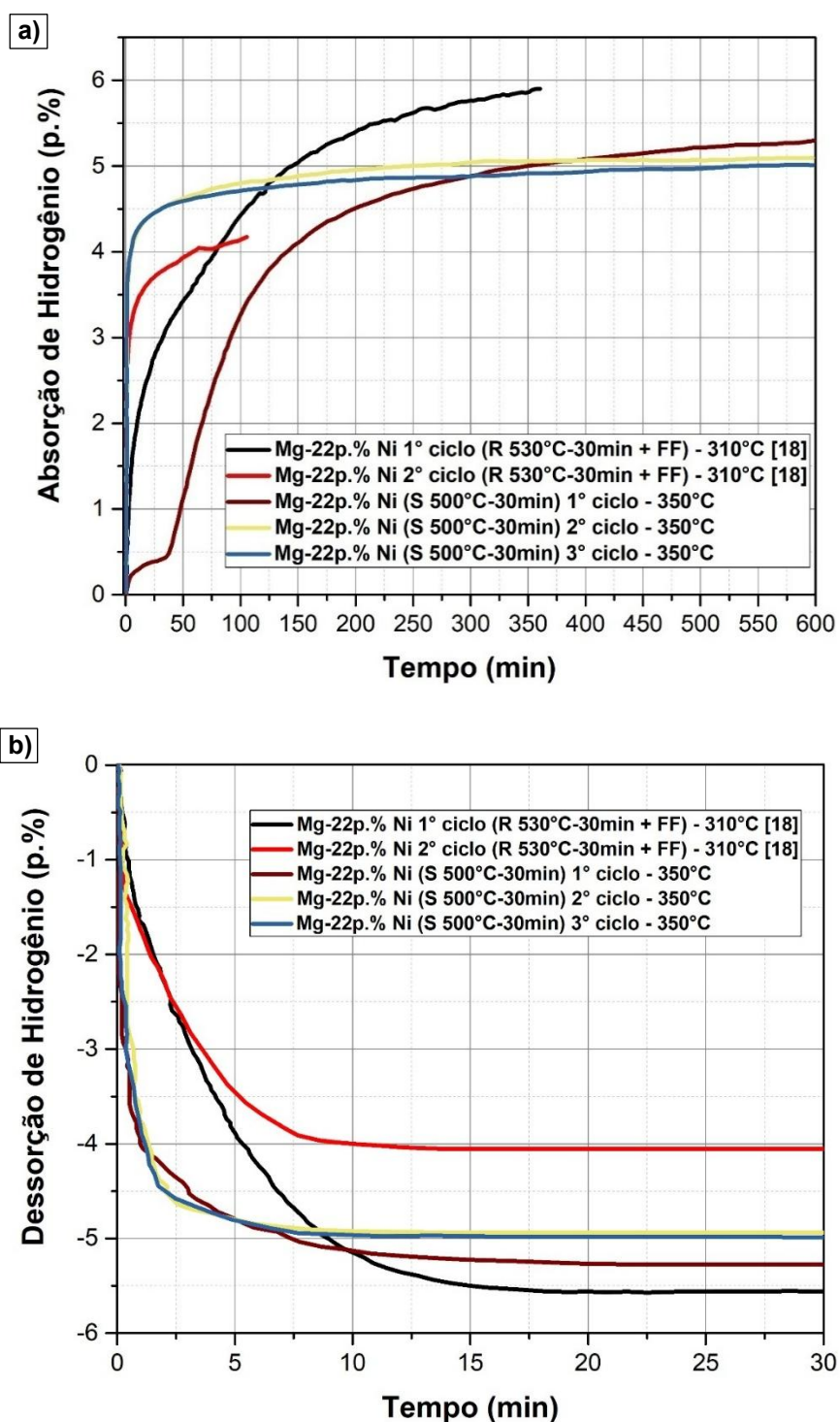
gradualmente, atingindo a dessorção completa em aproximadamente 10 minutos (curvas marrom e verde). Esse comportamento corrobora o aumento da eficiência da dessorção e a construção de interfaces que servem como caminhos preferenciais para difusão do hidrogênio provocada pela fase intermetálica.



**Figura 5.14:** (a) Curvas de absorção de hidrogênio do Mg-22p.% Ni sinterizado e do material envelhecido ao ar por 30 dias, avaliadas a 350°C e 20 bar, após ciclagem. (b) Curvas de dessorção correspondentes, destacando o efeito catalítico do Ni e o aumento da taxa de liberação de hidrogênio após ciclos sucessivos.

A Figura 5.15 compara as curvas de absorção obtidas neste estudo com dados da literatura, incluindo os trabalhos de Wen et al. e De Rango et al. [17], [18] (curvas preta e vermelha), na qual usaram prensagem da amostra, porém as etapas de processamento utilizadas posteriormente foram o recozimento (530°C por 30 min) e o forjamento a frio. Observa-se que as amostras desse estudo (curvas marrom, amarela e azul) apresentam capacidades de absorção comparáveis desses autores, apesar da utilização de tamanhos de partículas maiores e condições de processamento diferentes, porém mesma composição nominal (Tabela 8). No entanto, a estabilidade pós-ciclagem é superior: enquanto os estudos referenciados relatam uma perda de ~1,6p.% H<sub>2</sub> em peso após os primeiros ciclos, as amostras avaliadas não apresentam perdas significativas de capacidade inicial. A aceleração da cinética após o primeiro ciclo indica que o material sofre transformações internas favoráveis, como a formação estável de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, pulverização interna (decrepitação) induzida pela ciclagem e a remoção de barreiras de difusão, como óxidos superficiais residuais.

A Figura 5.15b compara as curvas de dessorção obtidas neste estudo com dados da literatura. Como observado anteriormente, a dessorção torna-se progressivamente mais rápida após a ciclagem, destacando a eficiência do material processado. Além disso, quando comparadas com as amostras da literatura (que exibem hidrogênio retido após a ciclagem e cinética de dessorção mais lenta) fica evidente que as amostras investigadas neste estudo apresentam desempenho superior.



**Figura 5.15:** (a) Comparação entre as curvas de absorção obtidas neste estudo e dados da literatura [17], [18], mostrando capacidades semelhantes no primeiro ciclo e maior estabilidade após a ciclagem. (b) Comparação das curvas de dessorção com estudos anteriores, indicando cinética mais rápida e menor retenção de hidrogênio nas amostras deste trabalho após ciclagem de hidrogenação/desidrogenação.

**Tabela 8:** Comparação de artigos em relação à absorção e dessorção com diferentes processamentos e parâmetros.

Amostra	Processamento	Temperatura de Sorção (°C)	Pressão de Absorção (bar)	Pressão de Dessorção (bar)	1° abs (p.%)	Tempo para max ABS (p.%)	Tempo para max DES (p.%)	Referências
Mg-22-p.% Ni 530°C- 30min	Forjamento a Frio	310	20	1.5	5.8	360	100	[18]
	Recozimento + Forjamento a Frio				6.0		20	
Mg-22-p.% Ni 530°C- 30min	Forjamento a Frio	310	20	1.5	5.4	360	90	[17]
Mg-22-p.% Ni 480°C- 90 min	Prensagem a frio + Sinterização	350	20	1.0	3.6	600	60	Autoria Própria
Mg-22-p.% Ni 500°C- 30min	Prensagem a frio + Sinterização	350	20	1.0	5.5	600	20	Autoria Própria

Esses resultados sugerem que o estado inicial dos precursores (pó, espuma ou partículas mais grossas) tem menor influência na cinética do que os métodos de processamento térmico e mecânico empregados. Assim, mesmo utilizando materiais menos nobres e processados, se pode alcançar desempenho comparável ao relatado na literatura, tornando-se superior nos ciclos subsequentes. Esse resultado reforça a importância da otimização das rotas de processamento como estratégia eficaz para o desenvolvimento de materiais à base de Mg com propriedades de armazenamento sólido de hidrogênio superior.

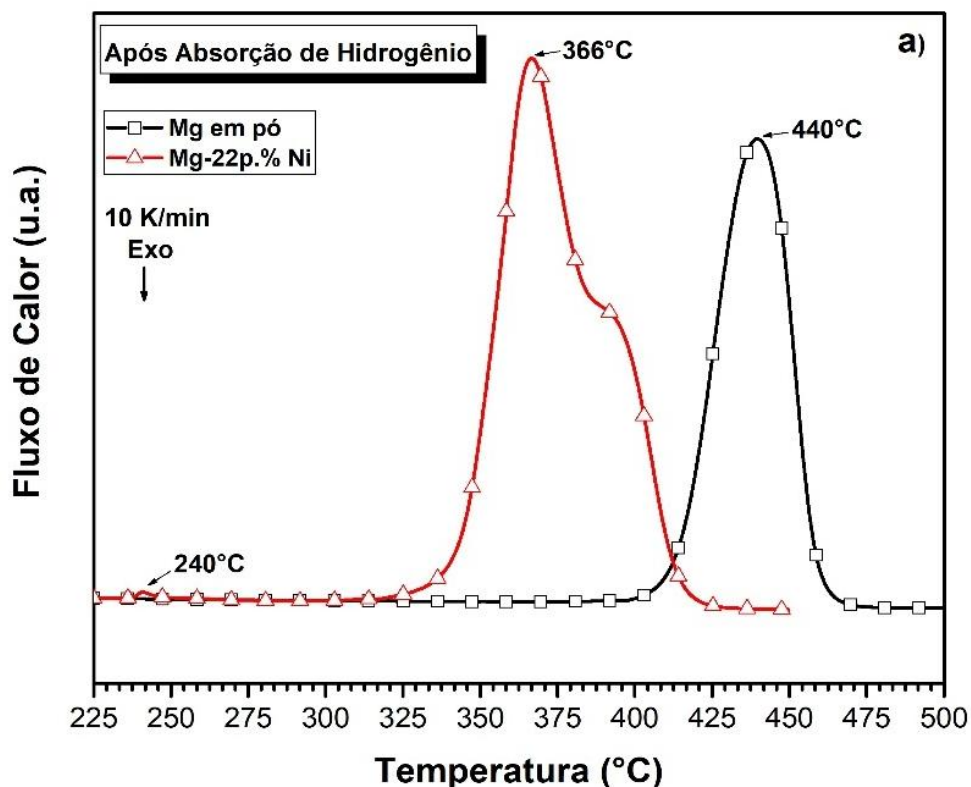
#### 5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC e TGA)

Os resultados de DSC obtidos após a hidrogenação revelam diferenças marcantes no comportamento térmico do magnésio puro em comparação com a

liga Mg–22p.% Ni. Conforme mostrado na Figura 5.16, para o  $\text{MgH}_2$  sem aditivos apresenta um único pico endotérmico na temperatura  $440^\circ\text{C}$ , associado à decomposição do hidreto  $\text{MgH}_2$  (temperatura de *onset* em  $410^\circ\text{C}$ ). A ocorrência desse evento em temperaturas relativamente elevadas confirma a elevada estabilidade termodinâmica desse hidreto, característica amplamente reportada na literatura [109]. Além disso, a necessidade de temperaturas tão altas para a liberação do hidrogênio pode indicar uma reação de hidrogenação menos completa, fazendo com que parte do  $\text{MgH}_2$  não seja capaz de ser dissociado.

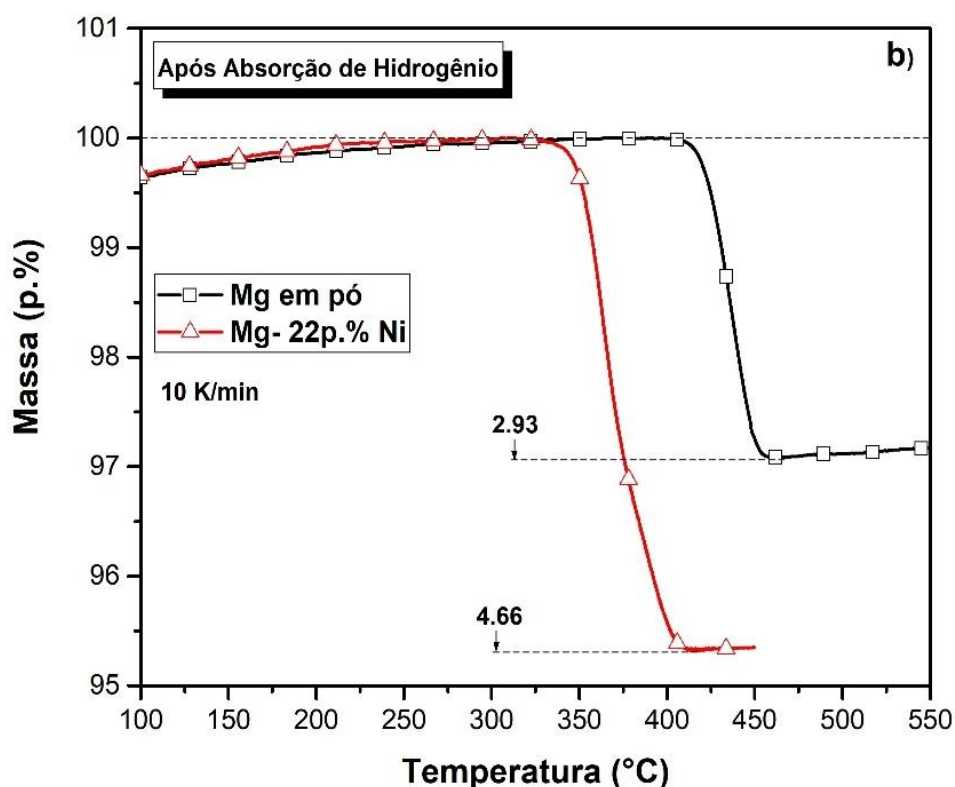
Em contraste, a liga Mg–22p.% Ni, após a hidrogenação, apresenta um comportamento térmico substancialmente distinto, diretamente relacionado à formação da fase intermetálica  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  e de seu hidreto correspondente,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . A curva de DSC exibe inicialmente um evento térmico secundário na faixa de  $230\text{--}250^\circ\text{C}$ , atribuído à decomposição parcial do hidreto  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Esse evento ocorre em temperaturas significativamente mais baixas quando comparado à decomposição do  $\text{MgH}_2$ , refletindo a menor estabilidade termodinâmica do hidreto intermetálico.

Em seguida, observa-se o principal pico de desidrogenação em  $366^\circ\text{C}$ , agora associado predominantemente à decomposição do  $\text{MgH}_2$ . A redução expressiva da temperatura de decomposição do  $\text{MgH}_2$  na liga, em relação ao magnésio puro, evidencia de forma clara o efeito da presença do intermetálico  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Essa fase contribui para a ativação do hidrogênio e para o aumento da mobilidade difusional, reduzindo a energia necessária para a dessorção e, conseqüentemente, melhorando o desempenho cinético do material [98]. Além disso, a coexistência das fases  $\text{MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  promove um efeito sinérgico, no qual a fase intermetálica atua como facilitadora tanto da absorção quanto da liberação de hidrogênio.



**Figura 5.16:** Análise DSC para o material de referência pó de Mg e Mg-22% em peso de Ni sinterizado a 500°C em 30 min após absorção.

De maneira consistente com os resultados de DSC, a curva de TGA apresentada na Figura 5.17 mostra que o Mg puro apresenta uma perda de massa relativamente baixa, da ordem de 2,93%, refletindo sua menor capacidade de absorção de hidrogênio. Para a liga Mg-22p.% Ni, após absorção, observa-se uma perda de massa total de aproximadamente 4,66%, valor próximo à capacidade de hidrogenação experimentalmente medida para a amostra (~5,72p.% H). Essa proximidade indica que uma fração significativa do hidrogênio absorvido foi liberada durante o aquecimento, ao mesmo tempo em que sugere que parte do hidreto formado não se decompôs completamente nas condições do ensaio.



**Figura 5.17:** Análise TGA para o material de referência pó de Mg e Mg-22% em peso de Ni sinterizado a 500°C em 30 min após absorção.

Esse comportamento é coerente com o fato de que a temperatura máxima utilizada para a liga Mg–22p.% Ni foi cerca de 100°C inferior à aplicada ao Mg puro. Nessas condições, a decomposição completa do  $MgH_2$  não é favorecida, especialmente considerando sua elevada estabilidade térmica. Além disso, a decomposição do  $Mg_2NiH_4$  pode ocorrer de forma parcial, resultando em estados intermediários, como a formação de hidretos não estequiométricos ou soluções sólidas ricas em hidrogênio [10].

Na curva da liga Mg–22p.% Ni, a perda de massa ocorre em uma ampla faixa de temperatura, indicando a sobreposição de eventos de desidrogenação. Esse comportamento sugere um mecanismo em múltiplas etapas, embora os estágios não estejam claramente resolvidos na curva TGA. Esse comportamento também reforça o papel do  $Mg_2Ni$  como agente de desestabilização termodinâmica, responsável por reduzir as temperaturas de decomposição e facilitar a liberação de hidrogênio [110]. Assim, os resultados de DSC e TGA

demonstram de forma consistente que a adição do intermetálico não apenas aumenta a capacidade de armazenamento de hidrogênio, mas também melhora significativamente as propriedades cinéticas e térmicas do sistema, tornando a liga Mg–22p.% Ni processada por sinterização nas condições descritas uma excelente candidata aplicações em armazenamento sólido de hidrogênio.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou de forma consistente como o desempenho da liga Mg–22p.% Ni para armazenamento sólido de hidrogênio é fortemente afetado pelas rotas de processamento térmico e mecânico adotadas, as quais determinam a microestrutura final, a distribuição do níquel, a formação de fases intermetálicas e, conseqüentemente, os mecanismos de absorção e dessorção de hidrogênio. Os resultados obtidos evidenciam que não apenas a composição química, mas principalmente a história termomecânica do material, exerce papel decisivo na cinética e na estabilidade do sistema.

### 6.1 Síntese do Compósito Mg-Mg<sub>2</sub>Ni por Metalurgia do Pó

Os resultados demonstram que a metalurgia do pó é uma rota viável para se obter material a base de Mg com a formação do intermetálico Mg<sub>2</sub>Ni de forma menos dispendiosa que outras rotas comumente utilizadas e com propriedades de hidrogenação semelhantes e até mesmo superiores. A etapa de sinterização garantiu integridade estrutural adequada e possibilitou a formação do compósito Mg–Mg<sub>2</sub>Ni, sem promover homogeneização microestrutural significativa. Ao favorecer a difusão em estado sólido entre Mg e Ni, as condições de sinterização selecionadas estabeleceram uma microestrutura estável e bem definida, essencial para a obtenção de um comportamento de absorção/dessorção de hidrogênio aprimorado. Esses resultados confirmam que o controle adequado dos parâmetros de sinterização é crucial para a obtenção de uma distribuição funcional da fase intermetálica.

### 6.2 Limagem e Propriedades Obtidas

A etapa subsequente de limagem mecânica rotativa mostrou-se altamente eficaz na melhoria do desempenho de absorção/dessorção de hidrogênio. Esse processamento aumentou a área superficial efetiva, o que é uma preocupação de materiais na forma de *bulk*, introduziu um refinamento microestrutural e promoveu uma melhor dispersão de regiões ricas em Ni ao longo do material. Como consequência, a liga processada apresentou ativação mais rápida após o

primeiro ciclo de hidrogenação e cinética de absorção significativamente aprimorada nos ciclos subsequentes. Esses resultados destacam a importância do processamento mecânico na redução das barreiras difusionais e na facilitação do transporte de hidrogênio em sistemas Mg–Ni.

### **6.3 Comparação com Outras Rotas**

Quando comparada a outros materiais Mg–Mg<sub>2</sub>Ni e rotas de processamento reportados na literatura, a abordagem adotada neste trabalho apresenta vantagens claras em termos de estabilização cinética durante a ciclagem. Capacidades de armazenamento de hidrogênio comparáveis foram alcançadas em tempos mais curtos e após um número menor de ciclos de ativação, indicando uma utilização mais eficiente da fase Mg<sub>2</sub>Ni. Essas melhorias são atribuídas à microestrutura favorável gerada pela combinação dos processamentos térmico e mecânico, que promove maior contato interfacial e caminhos difusionais mais eficientes para o hidrogênio.

### **6.4 Resistência ao Ar**

Além do desempenho cinético aprimorado, o material processado apresentou notável resistência à exposição ao ar, mantendo sua capacidade de armazenamento de hidrogênio mesmo após períodos prolongados em condições ambientais. Esse comportamento evidencia a estabilidade das características microestruturais geradas pela rota combinada de processamento térmico e mecânico, bem como maior tolerância à oxidação superficial. Dessa forma, a rota adotada não apenas melhora a cinética de ciclagem do hidrogênio, mas também amplia a durabilidade prática e a aplicabilidade da liga Mg–22p.% Ni para aplicações reais de armazenamento de hidrogênio.

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, algumas direções podem ser exploradas em trabalhos futuros com o objetivo de aprofundar a compreensão do sistema Mg–Ni e ampliar seu desempenho para aplicações em armazenamento de hidrogênio. Recomenda-se a investigação do efeito de diferentes teores de níquel na microestrutura, na formação de fases intermetálicas e no comportamento cinético de absorção e dessorção de hidrogênio, visando identificar composições ótimas que conciliem capacidade gravimétrica e cinética aprimorada.

Além disso, estudos voltados à otimização da dispersão do níquel na matriz de magnésio, por meio do controle refinado das condições de sinterização e do processamento mecânico, além de uma provável utilização do Ni em pó, podem contribuir para uma utilização mais eficiente da fase Mg<sub>2</sub>Ni. A avaliação da estabilidade estrutural e funcional do material após um número ainda maior de ciclos de hidrogenação e desidrogenação também se mostra relevante, especialmente com vistas a aplicações práticas de longo prazo.

Outra perspectiva interessante consiste na combinação da rota de processamento proposta com estratégias adicionais de ativação, como moagem de bolas de baixa energia, tratamentos térmicos alternativos ou a introdução de catalisadores secundários, a fim de potencializar ainda mais a cinética do sistema. Por fim, a investigação do comportamento do material sob condições operacionais mais próximas das aplicações reais, incluindo diferentes pressões, temperaturas e ambientes de exposição ao ar, poderá fornecer informações essenciais para a avaliação da viabilidade tecnológica de sistemas Mg–Ni para armazenamento sólido de hidrogênio.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Shang, C. Pistidda, G. Gizer, T. Klassen, e M. Dornheim, “Mg-Based Materials for Hydrogen Storage”, *J. Magnes. Alloys*, v. 9, n. 6, p. 1837–1860, nov. 2021.
- [2] C. Xiao *et al.*, “A First-Principles Study of the Structural, Elastic, and Mechanical Characteristics of Mg<sub>2</sub>Ni Subjected to Pressure Conditions”, *Metals*, v. 14, n. 7, p. 789, jul. 2024.
- [3] Y. Qi *et al.*, “Improved Hydrogen Storage Thermodynamics and Kinetics of La–Ce–Mg–Ni Alloy by Ball Milling”, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 179, p. 111417, ago. 2023.
- [4] J. J. Reilly e R. H. Wiswall, “Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>”, *Inorg. Chem.*, v. 7, n. 11, p. 2254–2256, nov. 1968.
- [5] V. A. Yartys *et al.*, “Magnesium Based Materials for Hydrogen Based Energy Storage: Past, Present and Future”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 44, n. 15, p. 7809–7859, mar. 2019.
- [6] T. Si, F. Yin, X. Zhang, Q. Zhang, D. Liu, e Y. Li, “In-Situ Formation of Medium-Entropy Alloy Nanopump to Boost Hydrogen Storage in Mg-Based Alloy”, *Scr. Mater.*, v. 222, p. 115052–115052, jan. 2023.
- [7] A. Gupta e M. Faisal, “Magnesium Based Multi-Metallic Hybrids with Soot for Hydrogen Storage”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 53, p. 93–104, jan. 2024.
- [8] W. J. Botta, G. Zepon, T. T. Ishikawa, e D. R. Leiva, “Metallurgical Processing of Mg Alloys and MgH<sub>2</sub> for Hydrogen Storage”, *J. Alloys Compd.*, v. 897, p. 162798–162798, mar. 2022.
- [9] L. Zaluski, A. Zaluska, e J. O. Strom-olsen, “Hydrogen Absorption in Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni Formed by Mechanical Alloying”, *J. Alloys Compd.*, 217, p. 245-249, feb. 1995.
- [10] F. H. Matheus, G. Zepon, V. B. Oliveira, e D. R. Leiva, “Highly Reactive Hydrogen Storage Mg<sub>2</sub>Ni Alloy Prepared by Mechanochemistry and H-Cycling”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 51, p. 320–328, jan. 2024.
- [11] X. Liu, S. Wu, X. Cai, e L. Zhou, “Hydrogen Storage Behaviour of Cr- and Mn-Doped Mg<sub>2</sub>Ni Alloys Fabricated via High-Energy Ball Milling”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 48, n. 45, p. 17202–17215, maio 2023.
- [12] S.-J. Huang e M. P. Mose, “High-Energy Ball Milling-Induced Crystallographic Structure Changes of AZ61-Mg Alloy for Improved Hydrogen Storage”, *J. Energy Storage*, v. 68, p. 107773, set. 2023.
- [13] H. Bai *et al.*, “Reactive Ball Milling-Induced Improvement in Hydrogen Storage Performance of Mg-Co Alloys”, *J. Alloys Compd.*, v. 1037, p. 182230, ago. 2025.
- [14] A. A. C. Asselli, D. R. Leiva, J. Huot, M. Kawasaki, T. G. Langdon, e W. J. Botta, “Effects of Equal-Channel Angular Pressing and Accumulative Roll-Bonding on Hydrogen Storage Properties of a Commercial ZK60 Magnesium Alloy”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 40, n. 47, p. 16971–16976, dez. 2015.
- [15] S. D. Vincent e J. Huot, “Effect of Air Contamination on Ball Milling and Cold Rolling of Magnesium Hydride”, *J. Alloys Compd.*, v. 509, n. 19, p. L175–L179, maio 2011.

- [16] D. R. Leiva, A. M. Jorge, Jr., T. T. Ishikawa, e W. J. Botta, "Hydrogen Storage in Mg and Mg-Based Alloys and Composites Processed by Severe Plastic Deformation", *Mater. Trans.*, v. 60, n. 8, p. 1561–1570, ago. 2019.
- [17] P. De Rango, J. Wen, N. Skryabina, L. Laversenne, D. Fruchart, e M. Borges, "Hydrogen Storage Properties of Mg-Ni Alloys Processed by Fast Forging", *Energies*, v. 13, n. 13, jul. 2020.
- [18] J. Wen, P. De Rango, N. Allain, L. Laversenne, e T. Grosdidier, "Improving Hydrogen Storage Performance of Mg-based Alloy Through Microstructure Optimization", *J. Power Sources*, v. 480, p. 228823, dez. 2020.
- [19] M. G. Rathi e N. A. Jakhade, "An Overview of Forging Processes with Their Defects". *I. J. S. Resear. Public.*, v. 4, n. 6, jun. 2014.
- [20] A. A. C. Asselli, S. F. Santos, e J. Huot, "Hydrogen Storage in Filed Magnesium", *J. Alloys Compd.*, v. 687, p. 586–594, dez. 2016.
- [21] Y. Yao, J. Zhang, X. J. Zhou, L. K. Jiang, e P. Peng, "Filings Morphology-Dependent Hydrogen Storage Properties of Magnesium-Rich Mg–Y–Zn Alloy", *Trans. Indian Inst. Met.*, v. 74, n. 12, p. 3171–3184, dez. 2021.
- [22] E. P. Silva, D. R. Leiva, R. Floriano, V. B. Oliveira, H. C. Pinto, e W. J. Botta, "Hydrogen Storage Properties of Filings of the ZK60 Alloy Modified With 2.5 wt% Mischmetal", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 45, n. 8, p. 5375–5383, fev. 2020.
- [23] N. Ma, W. Zhao, W. Wang, X. Li, e H. Zhou, "Large Scale of Green Hydrogen Storage: Opportunities and Challenges", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 50, p. 379–396, jan. 2024.
- [24] E. harrak Abdechafik *et al.*, "An Analytical Review of Recent Advancements on Solid-State Hydrogen Storage", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 52, p. 1182–1193, jan. 2024.
- [25] L. Wang, W. Liu, H. Sun, L. Yang, e L. Huang, "Advancements and Policy Implications of Green Hydrogen Production from Renewable Sources", *Energies*, v. 17, n. 14, p. 3548, jul. 2024.
- [26] W. Liu *et al.*, "Carbon Nanostructures/Mg Hybrid Materials for Hydrogen Storage", *Diam. Relat. Mater.*, v. 82, p. 19–24, fev. 2018.
- [27] M. R. Usman, "Hydrogen Storage Methods: Review and Current Status", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 167, p. 112743–112743, out. 2022.
- [28] L. Ren *et al.*, "Nanostructuring of Mg-Based Hydrogen Storage Materials: Recent Advances for Promoting Key Applications", *Nano-Micro Lett.*, v. 15, n. 1, p. 93, dez. 2023.
- [29] H. Wipf, "Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys", *Phys. Scr.*, v. T94, n. 1, p. 43, 2001.
- [30] A. Züttel, "Materials for Hydrogen Storage". *Catalysis for Sustainable Energy Production*, 1º ed., P. Barbaro e C. Bianchini, Org., Wiley, p. 107–169, 2009.
- [31] J. Kapischke e J. Hapke, "Measurement of The Pressure-Composition Isotherms of High-Temperature and Low-Temperature Metal Hydrides", *Exp. Therm. Fluid Sci.*, v. 18, n. 1, p. 70–81, set. 1998.
- [32] A. Alobaid, M. Kamil, e K. Abdelrazek Khalil, "Metal Hydrides for Solid Hydrogen Storage: Experimental Insights, Suitability Evaluation, and Innovative Technical Considerations for Stationary and Mobile Applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 128, p. 432–456, maio 2025.

- [33] M. Tahmasbi, M. Siavashi, e R. Ahmadi, “A Comprehensive Review of Hydrogen Production and Storage Methods: Fundamentals, Advances, and SWOT Analysis”, *Energy Convers. Manag.* X, v. 26, p. 101005, abr. 2025.
- [34] H. Sun, Z. Wang, Q. Meng, e S. White, “Advancements in Hydrogen Storage Technologies: Enhancing Efficiency, Safety, and Economic Viability for Sustainable Energy Transition”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 105, p. 10–22, mar. 2025.
- [35] T. Xu, Y. Yang, X. Peng, J. Song, e F. Pan, “Overview of Advancement and Development Trend on Magnesium Alloy”, *J. Magnes. Alloys*, v. 7, n. 3, p. 536–544, set. 2019.
- [36] J. Song, J. Chen, X. Xiong, X. Peng, D. Chen, e F. Pan, “Research Advances of Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide In 2021”, *J. Magnes. Alloys*, v. 10, n. 4, p. 863–898, abr. 2022.
- [37] H. Shao, L. He, H. Lin, e H. Li, “Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research: A Review”, *Energy Technol.*, v. 6, n. 3, p. 445–458, mar. 2018.
- [38] U. Eberle, M. Felderhoff, e F. Schüth, “Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 48, n. 36, p. 6608–6630, ago. 2009.
- [39] Y. Yang *et al.*, “Recent Advances in Catalyst-Modified Mg-Based Hydrogen Storage Materials”, *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 163, p. 182–211, nov. 2023.
- [40] R. Yu e P. K. Lam, “Electronic and Structural Properties of MgH<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B*, v. 37, n. 15, p. 8730–8737, maio 1988.
- [41] Z. Jian, Z. Dianwu, H. Yani, P. Ping, e L. Jinshui, “Study on H<sub>2</sub> Adsorption and Dissociation Properties on Mg (0001) Surface”, *Rare Met. Mater. Eng.*, v. 38, n. 9, p. 1518–1525, set. 2009.
- [42] M.-S. Yoon *et al.*, “Role of Solute Elements in Mg-Mg<sub>2</sub>Ni Hydrogen Storage Alloys: A First-Principles Calculation Study”, *J. Magnes. Alloys*, v. 12, n. 11, p. 4574–4593, nov. 2024.
- [43] Y. Sui *et al.*, “Recent Progress of Nanotechnology in Enhancing Hydrogen Storage Performance of Magnesium-Based Materials: A Review”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 71, p. 30546–30566, ago. 2022.
- [44] S. Bahou, H. Labrim, M. Lakhal, M. Bhihi, B. Hartiti, e H. Ez-Zahraouy, “Magnesium Vacancies and Hydrogen Doping in MgH<sub>2</sub> for Improving Gravimetric Capacity and Desorption Temperature”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 46, n. 2, p. 2322–2329, jan. 2021.
- [45] S. Bahou, H. Labrim, M. Lakhal, M. Bhihi, B. Hartiti, e H. Ez-Zahraouy, “Improving Desorption Temperature and Kinetic Properties in MgH<sub>2</sub> by Vacancy Defects: DFT Study”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 45, n. 18, p. 10806–10813, abr. 2020.
- [46] X. J. Wang *et al.*, “What is Going on in Magnesium Alloys?”, *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 34, n. 2, p. 245–247, fev. 2018.
- [47] F. Guo, T. Zhang, L. Shi, e L. Song, “Hydrogen Absorption/Desorption Cycling Performance of Mg-Based Alloys with In-Situ Formed Mg<sub>2</sub>Ni and Lah (X = 2, 3) Nanocrystallines”, *J. Magnes. Alloys*, v. 11, n. 4, p. 1180–1192, abr. 2023.

- [48] H. S. Klapper, N. S. Zadorozne, e R. B. Rebak, "Localized Corrosion Characteristics of Nickel Alloys: A Review", *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, v. 30, n. 4, p. 296–305, abr. 2017.
- [49] D. C. Agarwal, "Nickel and Nickel Alloys", em *Handbook of Advanced Materials*, 1º ed., J. K. Wessel, Org., Wiley, p. 217–270, 2004.
- [50] K. J. A. Raj e B. Viswanathan, "Synthesis of Nickel Nanoparticles with Fcc and Hcp Crystal Structures". *Indian Journal of Chemistry*, v. 50A, p. 176–179, fev. 2011.
- [51] P. D. Desai, "Thermodynamic Properties of Nickel", *Int. J. Thermophys.*, v. 8, n. 6, p. 763–780, nov. 1987.
- [52] E. O. Ezugwu, Z. M. Wang, e A. R. Machado, "The Machinability of Nickel-Based Alloys: A Review", *J. Mater. Process. Technol.*, v. 86, n. 1–3, p. 1–16, fev. 1999.
- [53] J. O. Fadonougbo *et al.*, "Kinetics and Thermodynamics of Near Eutectic Mg-Mg<sub>2</sub>Ni Composites Produced by Casting Process", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 45, n. 53, p. 29009–29022, out. 2020.
- [54] X. Ding *et al.*, "A Novel Method Towards Improving the Hydrogen Storage Properties of Hypoeutectic Mg-Ni Alloy via Ultrasonic Treatment", *J. Magnes. Alloys*, v. 11, n. 3, p. 903–915, mar. 2023.
- [55] H. Okamoto, "Mg-Ni (Magnesium-Nickel)", *J. Phase Equilibria Diffus.*, v. 28, n. 3, p. 303–303, jun. 2007.
- [56] Q. Li, "Hydrogen Absorption and Desorption Kinetics of Ag-Mg-Ni Alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 29, n. 8, p. 843–849, jul. 2004.
- [57] Y. Yu *et al.*, "Microstructure Characteristics, Hydrogen Storage Thermodynamic and Kinetic Properties of Mg-Ni-Y Based Hydrogen Storage Alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 63, p. 27059–27070, jul. 2022.
- [58] T. Yang *et al.*, "Microstructure and Hydrogen Absorption/Desorption Properties of Mg<sub>24</sub>Y<sub>3</sub>M (M = Ni, Co, Cu, Al) Alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 43, n. 18, p. 8877–8887, maio 2018.
- [59] T. Yang *et al.*, "Hydrogen Absorption and Desorption Behavior of Ni Catalyzed Mg-Y-C-Ni Nanocomposites", *Energy*, v. 165, p. 709–719, dez. 2018.
- [60] J. O. Fadonougbo *et al.*, "On the Long-Term Cyclic Stability of Near-Eutectic Mg-Mg<sub>2</sub>Ni Alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 6, p. 3939–3947, jan. 2022.
- [61] C. Xiao *et al.*, "Unlocking the Potential of Hydrogen Evolution: Advancements In 3D Nanostructured Electrocatalysts Supported on Nickel Foam", *Appl. Catal. B Environ. Energy*, v. 355, p. 124197, out. 2024.
- [62] S. S. Yousefi Bonab, H. Kouzehgar, A. Taghizadeh Tabrizi, e H. Aghajani, "Assessment of The Effect of Electrophoretic Deposition Parameters on Hydrogen Storage Performance of Graphene Oxide Layer Applied on Nickel Foam", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 4, p. 2491–2499, jan. 2022.
- [63] M. S. Ratsoma *et al.*, "Application of Nickel Foam in Electrochemical Systems: A Review", *J. Electron. Mater.*, v. 52, n. 4, p. 2264–2291, abr. 2023.
- [64] P. S. Liu e K. M. Liang, "Preparation and Corresponding Structure of Nickel Foam", *Mater. Sci. Technol.*, v. 16, n. 5, p. 575–578, maio 2000.

- [65] N. K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, e K. Lee, “Nanostructured Materials on 3D Nickel Foam as Electrocatalysts for Water Splitting”, *Nanoscale*, v. 9, n. 34, p. 12231–12247, set. 2017.
- [66] X. G. Yang, D. L. Duan, X. Zhang, S. L. Jiang, S. Li, e H. C. Zhang, “Impact Behavior of Polyetheretherketone/Nickel Foam Co-Continuous Composites”, *J. Mater. Eng. Perform.*, v. 28, n. 10, p. 6380–6390, out. 2019.
- [67] A. Zaluska, L. Zaluski, e J. O. Ström-Olsen, “Synergy of Hydrogen Sorption in Ball-Milled Hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni”, *J. Alloys Compd.*, v. 289, n. 1–2, p. 197–206, jul. 1999.
- [68] A. Ebrahimi-Purkani e S. F. Kashani-Bozorg, “Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni-Based Powders Produced by High-Energy Ball Milling and Subsequent Annealing”, *J. Alloys Compd.*, v. 456, n. 1–2, p. 211–215, maio 2008.
- [69] T. Kohno, S. Tsuruta, e M. Kanda, “The Hydrogen Storage Properties of New Mg<sub>2</sub>Ni Alloy”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, n. 9, p. L198–L199, set. 1996.
- [70] K. Watanabe, W. M. Shu, K. Mizukami, K. Kobayashi, Y. Hatano, e S. Morozumi, “Charge and Discharge Characteristics of Sintered Mg<sub>2</sub>Ni”, *J. Alloys Compd.*, v. 293–295, p. 626–631, dez. 1999.
- [71] S. Guo, Z. Yu, Y. Li, Y. Fu, Z. Zhang, e S. Han, “Preparation of Mg-Mg<sub>2</sub>Ni/C Composite and its Excellent Hydrogen Storage Properties”, *J. Alloys Compd.*, v. 976, p. 173035, mar. 2024.
- [72] S. Towata *et al.*, “Analysis of Phase Transformation in Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> via in Situ Synchrotron X-Ray Measurements”, *J. Alloys Compd.*, v. 938, p. 168594, mar. 2023.
- [73] X. Ding, R. Chen, J. Zhang, X. Chen, Y. Su, e J. Guo, “Achieving Superior Hydrogen Storage Properties via In-Situ Formed Nanostructures: A High-Capacity Mg–Ni Alloy With La Microalloying”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 10, p. 6755–6766, fev. 2022.
- [74] J. Zhang *et al.*, “Recent Advances on The Thermal Destabilization of Mg-Based Hydrogen Storage Materials”, *RSC Adv.*, v. 9, n. 1, p. 408–428, 2019.
- [75] K. Nogita, S. Ockert, J. Pierce, M. C. Greaves, C. M. Gourlay, e A. K. Dahle, “Engineering the Mg–Mg<sub>2</sub>Ni Eutectic Transformation to Produce Improved Hydrogen Storage Alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 34, n. 18, p. 7686–7691, set. 2009.
- [76] L. Schlapbach, D. Shaltiel, e P. Oelhafen, “Catalytic Effect in the Hydrogenation of Mg and Mg Compounds: Surface Analysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>Ni”, *Mater. Res. Bull.*, v. 14, n. 9, p. 1235–1246, set. 1979.
- [77] K. H. Eckelmeyer e R. W. Hertzberg, “The Structure and Mechanical Behavior of the Mg-Mg<sub>2</sub>Ni Eutectic Composite”, *Metall. Trans.*, v. 3, n. 3, p. 609–616, mar. 1972.
- [78] J. Meng *et al.*, “A Comparative Study on Effect of Microwave Sintering and Conventional Sintering on Properties of Nd–Mg–Ni–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hydrogen Storage Alloy”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 35, n. 15, p. 8310–8316, ago. 2010.
- [79] R. M. German, “Thermodynamics of Sintering”, em *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier, p. 3–32, 2010.

- [80] R. M. German, P. Suri, e S. J. Park, "Review: Liquid Phase Sintering", *J. Mater. Sci.*, v. 44, n. 1, p. 1–39, jan. 2009.
- [81] H. Ou, M. Sahli, J.-C. Gelin, e T. Barrière, "Experimental Analysis and Finite Element Simulation of the Co-Sintering of Bi-Material Components", *Powder Technol.*, v. 268, p. 269–278, dez. 2014.
- [82] F. Thiimmler e W. Thomma, "The Sintering Process", *Metall. Rev.*, v. 12, n. 1, 1967.
- [83] M. Wolff, T. Ebel, e M. Dahms, "Sintering of Magnesium", *Adv. Eng. Mater.*, v. 12, n. 9, p. 829–836, set. 2010.
- [84] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", *Prog. Mater. Sci.*, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, jan. 2001.
- [85] F. Islam e M. Medraj, "The Phase Equilibria in the Mg-Ni-Ca System", *Calphad Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.*, v. 29, n. 4, p. 289–302, dez. 2005.
- [86] Y. Lei, X. Li, R. Sun, Y. Tang, e W. Niu, "Effect of Sintering Temperature and Heat Treatment on Microstructure and Properties of Nickel-Based Superalloy", *J. Alloys Compd.*, v. 818, p. 152882, mar. 2020.
- [87] S. F. Hassan, O. O. Nasirudeen, N. Al-Aqeeli, N. Saheb, F. Patel, e M. M. A. Baig, "Magnesium–Nickel Composite: Preparation, Microstructure and Mechanical Properties", *J. Alloys Compd.*, v. 646, p. 333–338, out. 2015.
- [88] H. Wan *et al.*, "Optimizing Microstructure and Enhancing Hydrogen Storage Properties in Mg Alloy via Tailoring Ni and Si Element", *J. Magnes. Alloys*, v. 13, n. 8, p. 3784–3797, ago. 2025.
- [89] J. Lang, A. Asselli, N. Hebert, e J. Huot, "The Influence of Morphology on the Hydrogen Storage Properties of Magnesium Based Materials Processed by Cold Rolling", *Adv. Mater. Res.*, v. 922, p. 400–405, maio 2014.
- [90] S. A. Torbati-Sarraf e T. G. Langdon, "Properties of a ZK60 Magnesium Alloy Processed by High-Pressure Torsion", *J. Alloys Compd.*, v. 613, p. 357–363, nov. 2014.
- [91] A. A. Cesario Asselli, N. Bourbeau Hébert, e J. Huot, "The Role of Morphology and Severe Plastic Deformation on the Hydrogen Storage Properties of Magnesium", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 39, n. 24, p. 12778–12783, ago. 2014.
- [92] T. Yang, Z. Yuan, W. Bu, Z. Jia, Y. Qi, e Y. Zhang, "Evolution of the Phase Structure and Hydrogen Storage Thermodynamics and Kinetics of Mg<sub>88</sub>Y<sub>12</sub> Binary Alloy", *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 41, n. 4, p. 2689–2699, jan. 2016.
- [93] D. Shtuckmeyster *et al.*, "First Hydrogenation Kinetics and Properties of Mechanically Treated Pure Mg", *ACS Appl. Energy Mater.*, v. 8, n. 4, p. 2145–2157, fev. 2025.
- [94] E. Nemukula, C. B. Mtshali, e F. Nemangwele, "Metal Hydrides for Sustainable Hydrogen Storage: A Review", *Int. J. Energy Res.*, v. 2025, n. 1, p. 6300225, jan. 2025.
- [95] Y. M. Li *et al.*, "Mechanisms of Grain Refinement and Improved Kinetic Property of Nanocrystalline Mg-Ni-La Hydrogen Storage Alloys Prepared by Nanocrystallization of Amorphous", *J. Magnes. Alloys*, ago. 2024.
- [96] F. J. Antigueira, D. R. Leiva, T. T. Ishikawa, A. M. Jorge Junior, e W. J. Botta, "Severe Plastic Deformation and Additive Distribution in Mg-Fe to

- Improve Hydrogen Storage Properties”, *Mater. Res.*, v. 20, n. suppl 1, p. 61–70, out. 2017.
- [97] F. Guo, T. Zhang, L. Shi, e L. Song, “Precipitation of Nanocrystalline LaH<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>Ni and its Effect on De-/Hydrogenation Thermodynamics of Mg-Rich Alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 45, n. 56, p. 32221–32233, nov. 2020.
- [98] S. L. Cheng, Y. Y. Chen, S. W. Lee, e H. F. Hsu, “Formation of Mg<sub>2</sub>Ni Alloy Layers and Kinetic Studies in the Binary Mg–Ni System”, *Thin Solid Films*, v. 517, n. 17, p. 4745–4748, jul. 2009.
- [99] N.-G. Ma, E. M. Y. Yau, M. Aravind, D. H. L. Ng, e S. L. I. Chan, “Formation of Mg<sub>2</sub>Ni Nanofibres in a Mg-Based Metal Matrix Composite”, *Philos. Mag.*, v. 84, n. 35, p. 3771–3784, dez. 2004.
- [100] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, e B. Fultz, “Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH<sub>2</sub> Destabilized with Si”, *J. Phys. Chem. B*, v. 108, n. 37, p. 13977–13983, set. 2004.
- [101] Y. Qi *et al.*, “Synergistic Effect of the Hydrogen Pump and Heterostructure Enables Superior Hydrogen Storage Performance of MgH<sub>2</sub>”, *Chem. Mater.*, v. 36, n. 12, p. 6288–6298, jun. 2024.
- [102] P. V. Fursikov, D. N. Borisov, e B. P. Tarasov, “Hydrogenation of Nanostructured Alloys and Composites Based on Magnesium”, *Russ. Chem. Bull.*, v. 60, n. 9, p. 1848–1857, set. 2011.
- [103] W. Cao, X. Ding, R. Chen, J. Zhang, Y. Zhang, e H. Fu, “Channel Role of Nano-Mg<sub>2</sub>Ni in Enhancing Hydrogen Absorption and Desorption Performances in Mg/Mg<sub>2</sub>Ni System”, *J. Mater. Res. Technol.*, v. 25, p. 252–264, jul. 2023.
- [104] A. Baran e M. Polański, “Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage—A Scope Review”, *Materials*, v. 13, n. 18, p. 3993, set. 2020.
- [105] X. Ding *et al.*, “Activation Mechanism and Dehydrogenation Behavior in Bulk Hypo/Hyper-Eutectic Mg-Ni Alloy”, *J. Power Sources*, v. 374, p. 158–165, jan. 2018.
- [106] D. L. Douglass, “The Formation and Dissociation of Magnesium Alloy Hydrides and Their Use for Fuel Storage in the Hydrogen Car”, *Metall. Trans. A*, v. 6, n. 12, p. 2179, dez. 1975.
- [107] Y. Yao, J. Zhang, X. J. Zhou, L. K. Jiang, e P. Peng, “Filings Morphology-Dependent Hydrogen Storage Properties of Magnesium-Rich Mg–Y–Zn Alloy”, *Trans. Indian Inst. Met.*, v. 74, n. 12, p. 3171–3184, dez. 2021.
- [108] J. O. Fadonougbo *et al.*, “On the Long-Term Cyclic Stability of Near-Eutectic Mg–Mg<sub>2</sub>Ni Alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 47, n. 6, p. 3939–3947, jan. 2022.
- [109] N. Kuganathan, M. Dornheim, D. M. Grant, e S. Ling, “Enhancing Destabilization of MgH<sub>2</sub> with Reactive Elemental Additives”, *J. Energy Storage*, v. 133, p. 117959, out. 2025.
- [110] W. Cao, X. Ding, R. Chen, J. Zhang, Y. Zhang, e H. Fu, “Thermodynamic Destabilization and Kinetic Optimization for the De-/Hydrogenation of Mg<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> Alloy by Tailoring Mg(In) and Mg<sub>2</sub>Ni(In) Double Solid Solution”, *J. Alloys Compd.*, v. 960, p. 170551, out. 2023.

## APÊNDICE

DRX 480°C 90 min

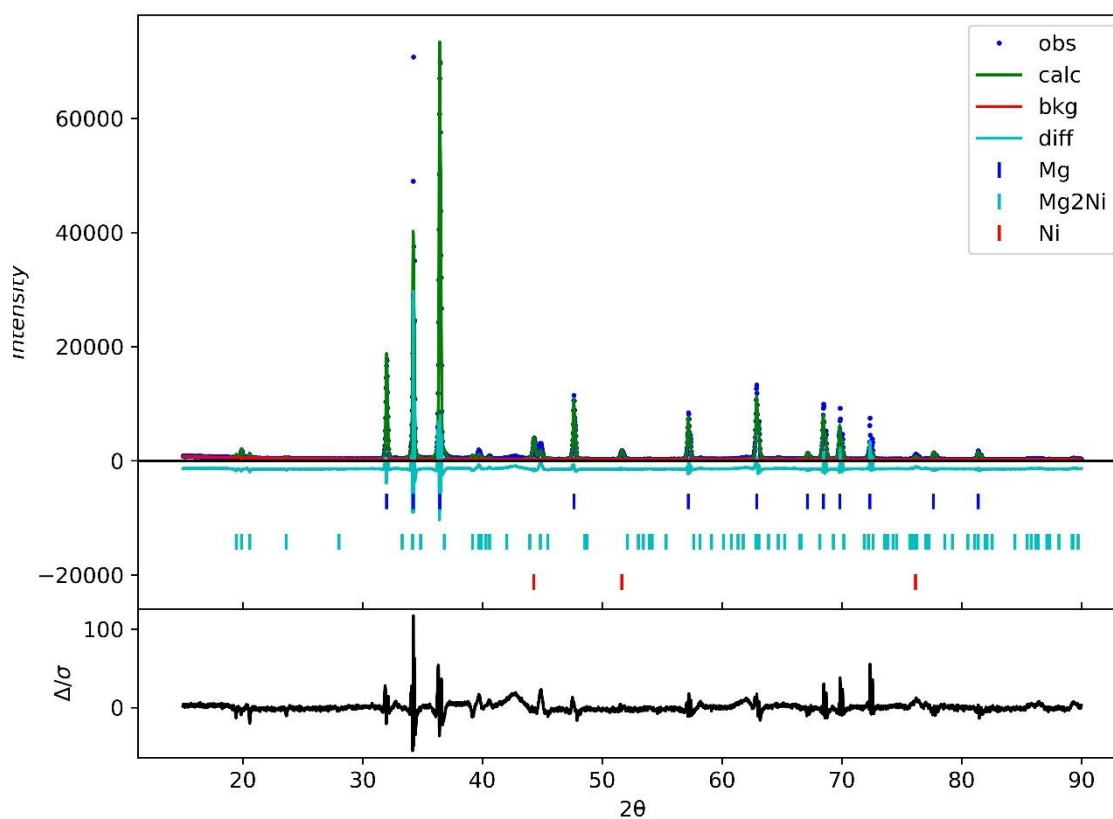
Wr: 20.612

Chi\*\*2:150563.8

GOF: 6.34

Mg: Size (um): 0.4207; Microstrain: 2323.7

Ni: Size (um): 0.8841; Microstrain: 7068.2

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (um): 1.2256; Microstrain: 28155.6DRX 530°C 90 min

Wr: 19.858

Chi\*\*2: 30749.8

GOF: 2.83

Mg: Size (um): 1.9279; Microstrain: 8426.8

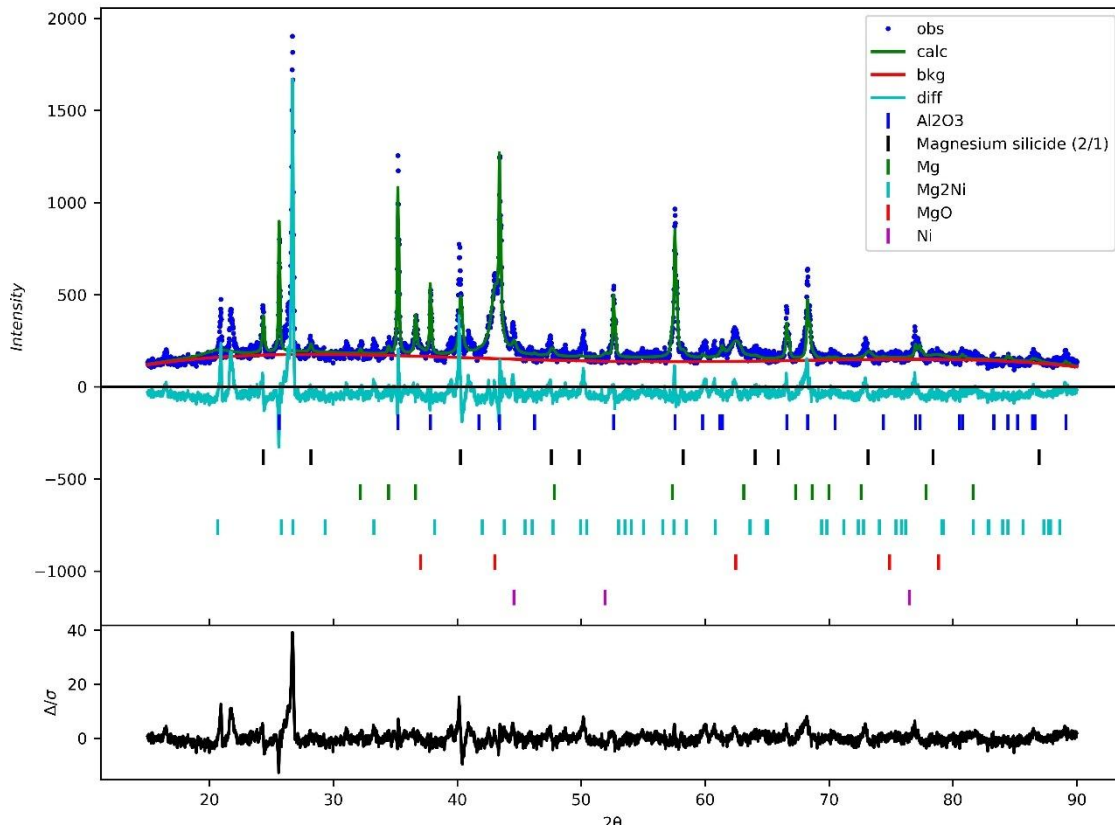
Ni: Size (um): 1.0; Microstrain: 14091.6

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (μm): 1.0; Microstrain: 184781.2

MgO: Size (um): 0.2234; Microstrain: 33405.7

Mg<sub>2</sub>Si: Size (um): 0.6704; Microstrain: 12768.3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Size (um): 0.1524; Microstrain: 3046.2



DRX 500°C 15 min

Wr: 15.600

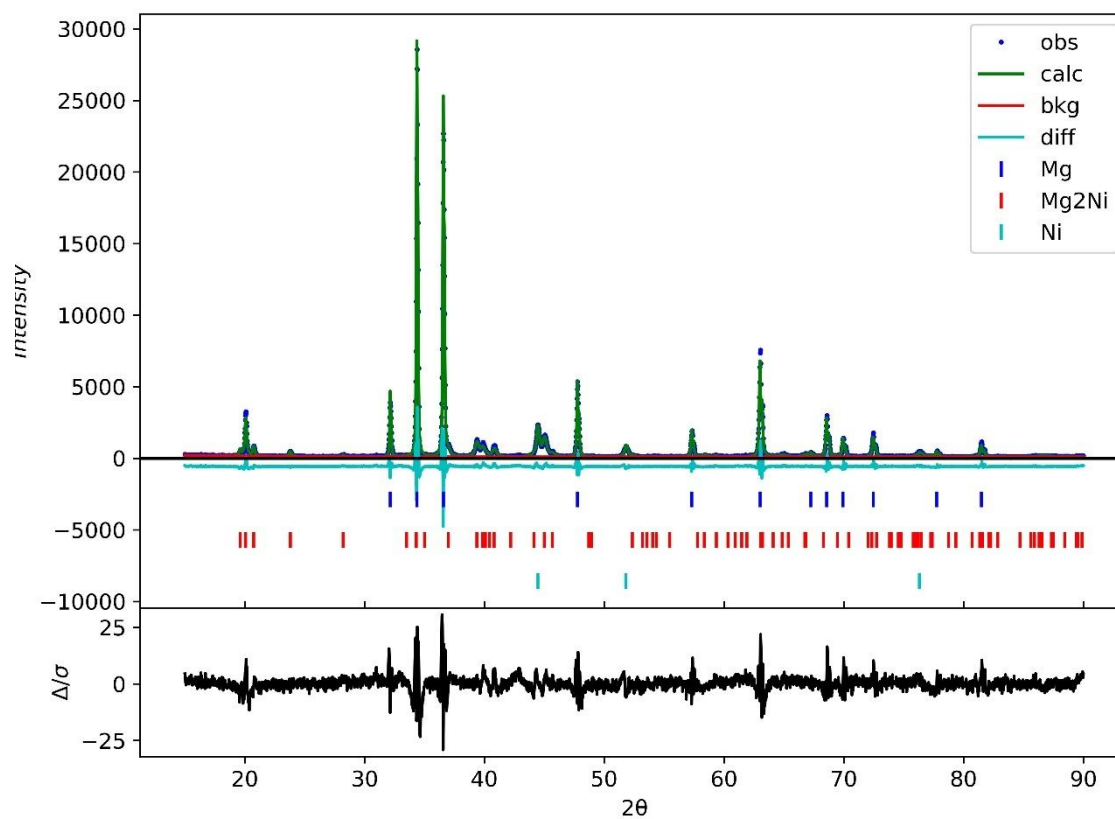
Chi\*\*2: 38486.5

GOF: 3.21

Mg: Size (um): 0.5655; Microstrain: 2650.0

Ni: Size (um): 0.5284; Microstrain: 7615.9

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (um): 1.0; Microstrain: 14833.9



DRX 500°C 30 min

Wr: 16.679

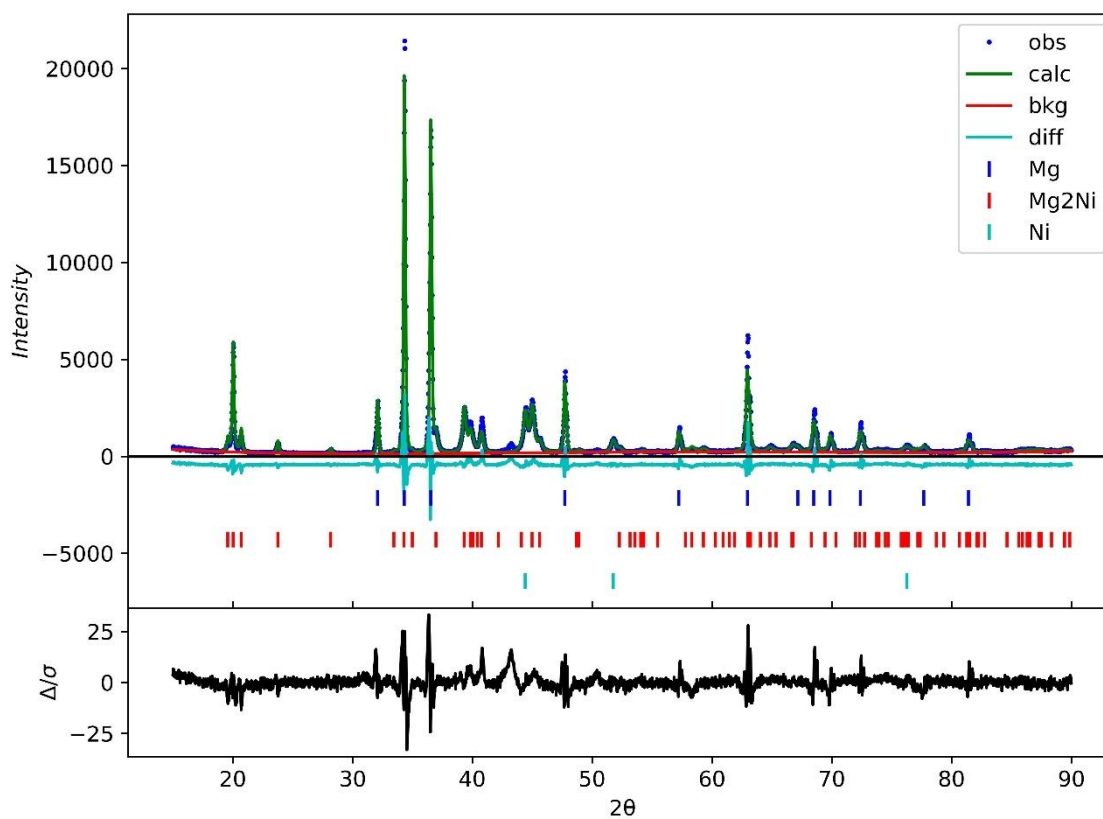
Chi\*\*2: 57125.8

GOF: 3.91

Mg: Size (um): 0.5729; Microstrain: 4386.9

Ni: Size (um): 0.2491; Microstrain: 11454.2

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (um): 1.0308; Microstrain: 13163.8



DRX 500°C 45 min

Wr: 11.002

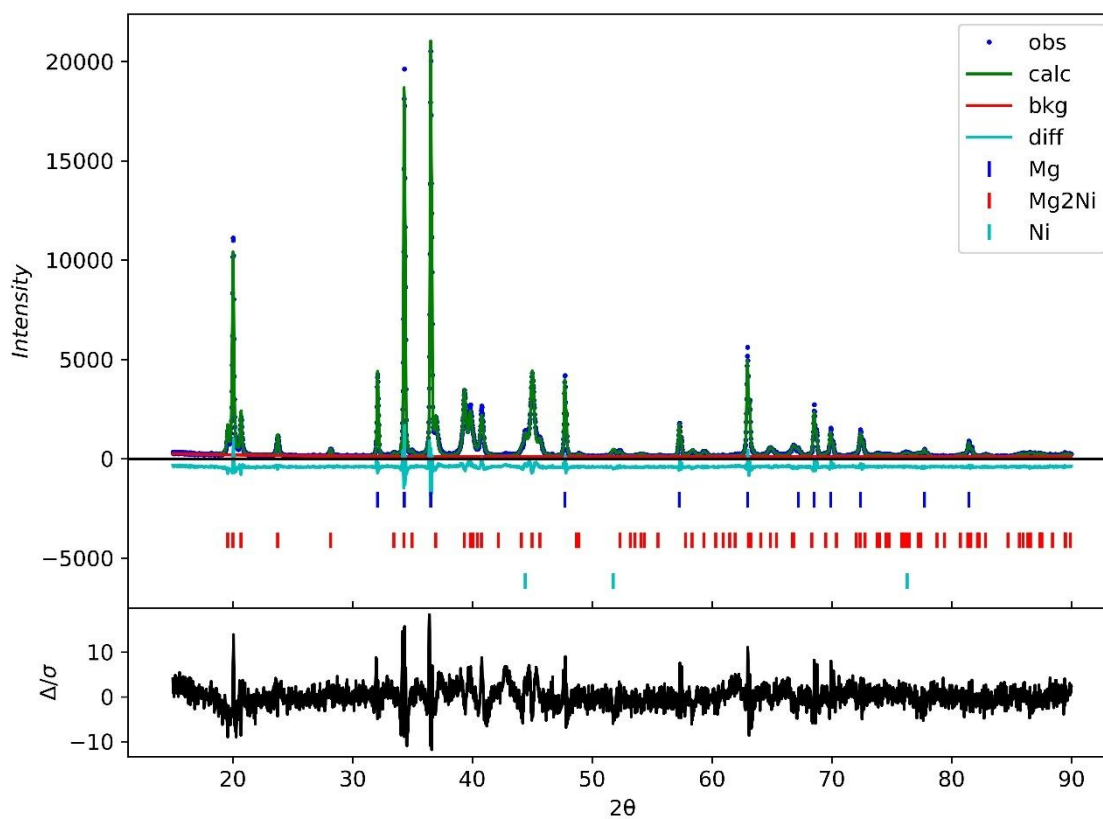
Chi\*\*2: 21757.2

GOF: 2.42

Mg: Size (um): 0.6501; Microstrain: 2787.9

Ni: Size (um): 1.6468; Microstrain: 9488.7

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (um): 3.5593; Microstrain: 11236.9



### DRX 500°C 30 min ABSORÇÃO

Wr: 20.269

Chi\*\*2: 94359.5

GOF: 5.03

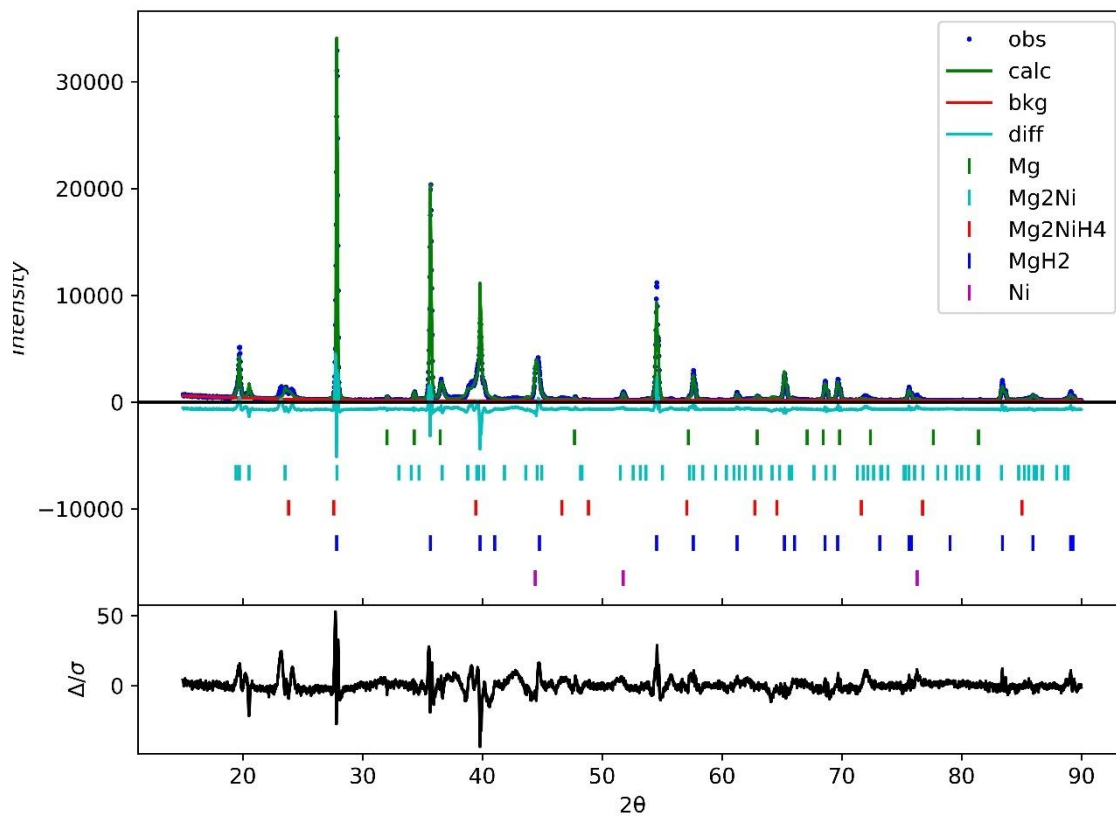
Mg: Size (um): 0.4980; Microstrain: 4720.7

Ni: Size (um): 0.2619; Microstrain: 3734.0

Mg<sub>2</sub>Ni: Size (um): 0.5485; Microstrain: 13528.7

MgH<sub>2</sub>: Size (um): 1.7101; Microstrain: 3667.1

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>: Size (um): 1.0; Microstrain: 57346.8



### DRX 500°C 30 min ABSORÇÃO-DESSORÇÃO

Wr: 19.242

Chi\*\*2: 178273.8

GOF: 6.91

Mg: Size (um): 0.945; Microstrain: 4334.9

Ni: Size (um): 0.267; Microstrain: 7466.4

MgH<sub>2</sub>: Size (um): 1.0864; Microstrain: 5580.0

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>: Size (um): 1.0; Microstrain: 46253.0

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub>: Size (um): 0.7302; Microstrain: 16290.1

MgO: Size (um): 0.3049; Microstrain: 28883.7

