

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

PROCESSO DE LAMINAÇÃO COM RESFRIAMENTO CRIOGÊNICO EM
LIGAS DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Wágner Batista Silva

SÃO CARLOS

2017

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

PROCESSO DE LAMINAÇÃO COM RESFRIAMENTO CRIOGÊNICO EM
LIGAS DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Wágner Batista Silva

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

Orientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Coorientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

SÃO CARLOS

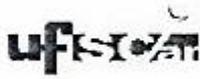
2017

DEDICATÓRIA

A todos os que me incentivaram e me apoiaram nesta jornada.

VITAE DO CANDIDATO

Tecnólogo Mecânico: Processos Soldagem pela Faculdade de Tecnologia de Sertãozinho (2011)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

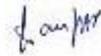
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Wágner Batista Silva, realizada em 25/08/2017:



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar



Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar



Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus orientadores, Profs. Dr. Tomaz Ishikawa e Dr. Daniel Rodrigo Leiva, pela oportunidade, compreensão e confiança com que me receberam, pelas discussões, orientações e ensinamentos acadêmicos, profissional e pessoal.

Aos Profs. Dr. Walter José Botta Filho, Dr. Alberto Moreira Jorge Jr, Dr. Ricardo Floriano (FCA-UNICAMP Limeira), Prof. Dr Julio Soyama (UFABC-Santo André) e aos pós doutorandos Dr.Rafael de Araújo Silva e Dr. Erenilton Pereira da Silva pelas discussões durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr Juno Galleno (UNESP Ilha Solteira), pela inestimável colaboração durante as análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Santiago Figueroa (CNPEM Campinas), pela colaboração nos experimentos por análises de microtomografia e XPS e discussões durante a pesquisa.

A todos os técnicos dos laboratórios, os quais colaboraram de forma crucial na realização dos ensaios e experimentos envolvidos neste trabalho. Ao Srs. Cândido, Edson Roberto e Rover (laboratório de metalografia), aos Srs. Manoel, Diego, Vitor, Maria Helena, Ana, Fernando, Michele e Eduardo (laboratório de caracterização estrutural).

Aos colegas de laboratório, Flávio, Luis, Jose, Lucas, Renato e André pela colaboração apoio e constante discussão durante o desenvolvimento do trabalho.

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

Aos meus familiares, em especial à minha mãe Maria Eloiza, por todo apoio, incentivo e compreensão, e também aos meus amigos de fora do ambiente acadêmico, que sempre me apoiaram e incentivaram durante a pesquisa.

A FAPESP, pelo apoio financeiro via Projeto TEMÁTICO - processo N.
2013/05987-8.

RESUMO

O uso de hidretos metálicos constitui uma alternativa competitiva frente à armazenagem de hidrogênio nos estados líquido ou gasoso. O magnésio tem custo relativamente baixo quando comparado com outros metais e forma o hidreto metálico de maior capacidade gravimétrica. Neste trabalho, o magnésio e suas ligas AZ91 e ZK60 + 2,5%Mm foram processados pela combinação de ECAP + CR e ECAP + LTR. No processamento por ECAP, a via B_C (rotação de 90° na mesma direção após cada passe) foi utilizado com quatro passagens a 300°C e 9 mm / min de velocidade de corrida. Após ECAP, as amostras foram laminadas a frio de três formas diferentes: (1) por laminação a frio à temperatura ambiente (CR); (2) laminação a frio com a imersão das ligas em um banho nitrogênio líquido durante 4 minutos a partir da primeira e após 5 passes; (3) laminação a frio com a imersão das ligas em nitrogênio líquido por um tempo de 4 minutos após cada passe. A combinação do processamento de ECAP seguida por CR e ECAP seguida por LTR, foi observada uma textura intensa na orientação [002] principalmente para Mg comercial. A microestrutura observada no MEV mostrou um acentuado refino de grão e a análise por microtomografia, mostrou que o processamento em temperatura criogênica resultou em materiais mais frágeis causando mais trincas e interfaces do que os convencionalmente laminados a frio. A microestrutura altamente refinada e a introdução de defeitos com orientação cristalográfica favorável para amostras processadas por ECAP seguida da LTR resultaram em maiores capacidades de armazenamento de hidrogênio sem observância ou com um curto tempo de incubação.

Palavras chaves: Magnésio; hidrogênio; LTR.

ABSTRACT

PROCESS OF LAMINATION WITH CRYOGENIC COOLING IN MAGNESIUM ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE

The use of metallic hydrides is a competitive alternative to the hydrogen storage in the liquid or gas states. The magnesium is cheap and forms the metal hydride with higher gravimetric capacity. In this work, the commercial magnesium and its alloys as AZ91 and ZK60+2.5%Mn were processed by two combined processes: ECAP+CR and ECAP+LTR. In processing by ECAP, route Bc was used with four passes at 300 °C and 9 mm/min of run speed. After ECAP, the samples were cold rolled in three routes different forms: (1) by cold rolling at room temperature (CR); (2) cold rolling with the immersion of the alloys in liquid nitrogen for a time of three minutes starting from the first and after 5 passes (LTR 1/5); (3) cold rolling with the immersion of the alloys in liquid nitrogen for a time of three minutes every pass (LTR 1/1). According to the results the processing combination of ECAP followed by CR and ECAP followed by LTR, an intense [002] texture peak was observed, mainly for commercial Mg. The results of MEV SEM and microtomography have shown that the cryogenic temperature processing resulted in more brittle materials, causing more cracking on bulk and clear interfaces than the conventionally cold rolled ones. A highly refined microstructure and an introduction of defects with favorable [002] crystallographic orientation for samples processed by ECAP followed by LTR samples resulted in higher hydrogen storage capacities without observation or with short incubation time.

Key words: Magnesium; hydrogen; LTR.

PUBLICAÇÕES

- VEGA, L. E. R.; LEIVA, D. R; SILVA, W. B; LEAL NETO R. M; ISHIKAWA, T. T; BOTTA, W. J. Elaboração mecânica do intermetálico TiFe para armazenagem de hidrogênio. 22º CBECiMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Natal, RN, Novembro, 2016.
- MÁRQUEZ, J. J; SILVA, W. B; LEIVA, D. R; ISHIKAWA, T. T; FLORIANO, R; KIMINAMI, C. S; BOTTA, W. J. Nanocompósitos MgH₂-LaNi₅ armazenadores de hidrogênio produzidos por laminação a frio sob atmosfera inerte. 22º CBECiMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Natal, RN, Novembro, 2016.
- VEGA, L. E. R.; LEIVA, D. R; SILVA, W. B; LEAL NETO R. M; ISHIKAWA, T. T; KIMINAMI, C. S; BOTTA, W. J. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Volume 43, Issue 5, Pages 2913-2918, 2018.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Magnésio para armazenagem de hidrogênio	5
3.1.1 Comportamento de deformação do magnésio	6
3.1.2 Influência das adições de elementos de liga no magnésio	7
3.1.2.1 Alumínio.....	8
3.1.2.2 Zinco.....	8
3.1.2.3 Terras Raras (RE - <i>Rare Earths</i>)	9
3.2 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de ligas de magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio	10
3.2.1 Deformação plástica severa via ECAP	12
3.2.2 Deformação plástica severa via CR.....	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Materiais	21
4.2 Processamento por ECAP	22

4.3	Processamento por laminação em baixa temperatura (LTR – Low Temperature Rolling)	23
4.4	Análise química.....	24
4.5	Caracterização microestrutural	24
4.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	26
4.7	Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio.....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	29
5.2	Caracterização Microestrutural	29
5.3	Caracterização por Difração de Raios-X (DRX).....	32
5.4	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV).....	37
5.4	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
5.5	Caracterização por microtomografia de raios-X utilizando radiação síncrotron .	48
5.6	Análise de XPS.....	48
5.7	Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio.....	50
5.7.1	Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio do magnésio.	50
5.7.2	Análises cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga AZ91. ..	54
5.7.3	Análises cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60+2,5%Mm.	56
5.7.4	Análise de DSC.....	60
5.7.5	Análises de cinéticas para primeiro ciclo de absorção/dessorção de hidrogênio em todas as amostras estudadas	61
6	CONCLUSÕES.....	65
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Características cristalográficas dos sistemas de deslizamento em metais com estrutura HCP, adaptada [15].....	6
Tabela 3.2 temperatura de fusão, pureza, tamanho de grão inicial, após HPT 23 °C e HPT -173 para vários metais puros. Adaptada [51].....	19
Tabela 5.1 Resultado das análises químicas para os seguintes materiais: magnésio comercial, AZ91 e ZK60+2,5%Mm	29
Tabela 5.2 Resumo das quantidades relativas de texturas para os três picos principais de α -Mg, observados nos difratogramas do magnésio, AZ91 e ZK60+2,5%Mm das amostras via CR, LTR (1/1) e LTR (1/5).....	37
Tabela 5.3 Quantificação do volume de trincas (vc) em relação ao volume reconstruído da amostra (vr) obtido por microtomografia para o magnésio e o AZ91	48
Tabela 5.4 Parâmetros de ajuste de curva para Mg 2p	50
Tabela 5.5 Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo e 20 horas de cinética para as amostras estudadas.	62
Tabela 5.6 Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo para as amostras estudadas.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Principais sistemas de deslizamentos da célula Hexagonal Compacta (HCP), adaptada [20].	7
Figura 3.2 Imagem ilustrativa de uma matriz de ECAP, adaptada [41].	12
Figura 3.3 As quatro rotas de processamento para o ECAP, adaptada [44].	13
Figura 3.4 Máxima capacidade de H ₂ em função da textura na direção (002) para amostras de magnésio comercial puro, processadas por ECAP, adaptada [45].	15
Figura 3.5 Curvas cinéticas de ativação da liga ZK60 processadas por ECAP e ECAP+ARB, (a) de seções longitudinais (LS) e transversais (CS), (b) ECAP e ECAP+ARB pulverizadas. As medições foram realizadas a 350 °C sob 20 bar de H ₂ . Adaptada de [47].	16
Figura 3.6 Curvas PCT para o compósito Mg/Ni=2, comparado com o Mg ₂ Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional. Adaptada [34].	17
Figura 3.7 (a) Curvas de ativação (a 350 °C e 20 bar de H ₂) das amostras processadas, como indicado. (b) Um aumento das curvas na imagem (a) mostrando os detalhes da incubação. Adaptada [48].	18
Figura 4.1 Fluxograma das matérias primas, rotas de processamento e caracterizações.	21
Figura 4.2 Ilustração do corte dos corpos de prova no lingote (a) e corpo de prova. (b).	22
Figura 5.1 Microscopia óptica com luz polarizada dos materiais no estado como recebido (a) magnésio puro, (b) e (d) AZ91, e (c) e (e) ZK60+2,5%Mm.	31
Figura 5.2 Padrões de DRX das amostras de Mg puro como recebido, processados por ECAP, ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5).	32
Figura 5.3 Padrões de DRX das amostras de AZ91 como recebido, processados por ECAP, ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5).	34
Figura 5.4 Padrões de DRX com a identificação das fases do AZ91 após ECAP+LTR (1/5).	34

Figura 5.5 Padrões de DRX das amostras de ZK60+2,5%Mm como recebido, processados por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5).	36
Figura 5.6 Detalhes os três picos principais de α -Mg observados nos difratogramas do magnésio, AZ91 e ZK60+2,5%Mm das amostras via CR (a), LTR (1/1) (b) e LTR (1/5) (c).	36
Figura 5.7 Imagens de MEV das amostras processadas por ECAP+CR do (a) Mg, (b) AZ91 e (c) Zk60+2,5%Mm. ECAP+LTR (1/1) do (d) Mg, (e) AZ91 e (f) ZK60+2,5%Mm. ECAP+LTR (1/5) do (g) Mg, (h) AZ91 e (i) Zk60+2,5%Mm. ..	38
Figura 5.8 Imagens de MEV modo BSE. (a) Mg via ECAP+LTR (1/5), (b) AZ91 via ECAP+LTR (1/5), ZK60+2,5%Mm via: (c) ECAP+CR; (d) ECAP+LTR (1/5) e (e) ECAP+LTR (1/1). Valores de EDS do ponto A para a Figura 5.8 (f) do ZK60+2,5%Mm via ECAP+LTR (1/5).	39
Figura 5.9 Imagens de MEV modo SE das amostras de magnésio comercial nas condições: (a) ECAP, (b) LTR (1/5), (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5).	41
Figura 5.10 Imagens de MEV modo SE das amostras de AZ91 nas condições: (a) ECAP, (b) ECAP+CR e (c) ECAP+LTR (1/5).	43
Figura 5.11 Imagens de MEV modo BSE com detalhes da distribuição dos intermetálicos das amostras de ZK60+2,5%Mm nas condições: (a) como recebido e (b) ECAP+LTR (1/5). Imagens de MEV modo SE das amostras de ZK60+2,5%Mm nas condições: (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5).	44
Figura 5.12 Imagens de TEM dos materiais em estudo na condição ECAP+LTR (1/5). (a) Campo claro Mg; (b) campo escuro Mg; (c) campo claro AZ91; (d) Campo escuro AZ91; (e) campo claro ZK60 + 2,5%Mm e (f) campo escuro ZK60 + 2,5%Mm.	46
Figura 5.13 Micrografias obtidas por MET (ASTAR) para amostras após processamento por ECAP+LTR (1/5). No magnésio, notam-se as imagens referentes a: (a) campo escuro e (b) distribuição de fases; e no AZ91, notam-se as imagens referentes a: (c) campo escuro e (d) distribuição de fases.	47
Figura 5.14 Deconvolução do pico Mg 2p das amostras processadas via ECAP+LTR (1/5). (a) Mg, (b) AZ91 e (c) Zk60+2,5%Mm.	49

Figura 5.15 Curvas cinéticas para o magnésio nas três condições de estudo a 350 °C, (a) 1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª dessorção (1 bar).	52
Figura 5.16 Curvas cinéticas para o magnésio nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª dessorção (1 bar).....	53
Figura 5.17 Curvas cinéticas para a liga AZ91 nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª dessorção (1 bar).	55
Figura 5.18 Curvas cinéticas para a liga AZ91 nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª dessorção (1 bar).....	56
Figura 5.19 Curvas cinéticas para a liga ZK60+2,5%Mm nas três condições de estudo a 350 °C, (a) (1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª dessorção (1 bar).....	58
Figura 5.20 Curvas cinéticas para a liga ZK60+2,5%Mm nas três condições de estudo a 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª dessorção (1 bar).....	59
Figura 5.21 Curvas de DSC do Mg, AZ91 e ZK60+2,5%Mm processados por ECAP+LTR (1/5), após cinética de 1ª absorção (a) e QMS para a saída de hidrogênio (b).	60
Figura 5.22 Curvas comparativas de cinética de absorção de 1º ciclo dos materiais de estudo processados por ECAP+LTR (1/5).....	61
Figura 5.23 Curvas comparativas de cinética de dessorção de 1º ciclo dos materiais de estudo processados por ECAP+LTR (1/5).....	63

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ARB** Laminação Repetitiva (*Accumulative Roll Bonding*).
- ASTAR** Conjunto de Softwares de Análise para Mapeamento Automatizado de Fases e Orientação de Alta resolução para uso em imagens adquiridas em MET.
- BSE** Elétrons Retroespalhados (*Backscattered Electrons*).
- CF** Forjamento a frio (*Cold forging*).
- CS** Seção transversal (*Cross Section*).
- CR** Laminação a frio (*Cold Rolling*).
- DEMa** Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.
- DRX** Difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction*).
- DSC** Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry*).
- ECAP** Extrusão em canal angular sob pressão (*Equal Channel Angular Pressing*).
- ECR** Laminação Extensiva (*Extensive Cold Rolling*).
- EDAX** *EDAX International Inc.* é uma companhia do grupo *AMETEK Inc.* e foi fundada em 1962 com o nome *Nuclear Diodes*, e é proprietária do software de análise de materiais *OIM Analysis™*.
- EDS** Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).
- H** Hidrogênio Atômico.
- H₂** Hidrogênio Molecular (gás).
- HCP** Hexagonal compacta
- HEBM** Moagem de Alta Energia (*High energy Ball Milling*).
- HPT** Torsão sob alta pressão (*High Pressure Torsion*).
- LCE** Laboratório de Caracterização Estrutural
- LD** Direção longitudinal (*Longitudinal Direction*).
- LNLS** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- LS** Seção longitudinal (*Longitudinal Section*).

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy – SEM</i>).
MET	Microscopia Eletrônica de de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy - TEM</i>).
Mm	Mischmetal
MO	Microscopia Óptica (<i>Optical Microscopy</i>).
MS	Espectrometria de massas (<i>Mass Spectrometry</i>).
ND	Direção Normal à Superfície ou Plano de Laminação (<i>Normal Direction</i>).
RE	Terras raras (<i>Rare Earths</i>).
SE	Elétrons Secundários (<i>Secondary Electrons</i>).
SPD	Deformação Plástica Severa (<i>Severe Plastic Deformation</i>).
TD	Direção transversal (<i>Transversal Direction</i>).
VC	Volume de trincas (<i>volume of cracks</i>).
VR	Volume reconstruído da amostra (<i>volume of the reconstructed samp</i>

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um candidato ideal como transportador de energia para aplicações estacionárias e móveis, tendo a possibilidade de ser utilizado em células a combustível ainda uma das fontes energéticas mais limpa sem quaisquer efeitos adversos sobre o meio ambiente. O problema do armazenamento de hidrogênio está claramente ligado à necessidade de desenvolvimento de métodos viáveis e eficazes de compressão do hidrogênio [1, 2]. Estudos realizados por diversos grupos de pesquisas sobre armazenamento de hidrogênio demonstraram que é econômica e segura a armazenagem realizada na forma sólida em hidretos metálicos.

O magnésio e suas ligas têm-se mostrado candidatos promissores para o armazenamento de H_2 no estado sólido, devido suas elevadas capacidades gravimétricas (7,6% em peso), grande abundância e baixo custo. Além disso, os hidretos à base de Mg possuem propriedades funcionais de boa qualidade, como: resistência ao calor, reversibilidade e alta ciclabilidade. Os principais obstáculos à aplicação tecnológica das ligas à base de magnésio, para a construção do sistema de armazenamento de hidrogênio, são as altas temperaturas de absorção/dessorção e cinética consideravelmente lenta [3-6]. Diante disso, muitos esforços têm sido feitos no intuito de diminuir estas barreiras que limitam o uso dos materiais à base do Mg. O desenvolvimento e o uso de técnicas de deformação plástica severa (SPD - *Severe Plastic Deformation*) no processamento têm sido uma das alternativas para a solução deste problema [7]. Porém, a maior motivação para aplicação das técnicas de SPD é tornar eficiente o uso de materiais maciços ao invés de pós moídos, que, por sua vez, demandam tempos longos de processamento aliado a alta reatividade da superfície [8, 9].

Das técnicas de SPD utilizadas para o processamento dos materiais armazenadores de hidrogênio, a extrusão em canal angular (ECAP - *equal channel angular pressing*) e a laminação extensiva a frio (CR – *cold rolling*) são umas das mais empregadas. Lima et al. [10] aplicaram as duas técnicas de SPD. Usou-se o ECAP prévio no intuito de obter uma estrutura de grãos mais

refinados quando associado ao CR. No processamento do Mg, observou-se que as amostras processadas pelo ECAP, combinado com a técnica CR, resultou em com maiores capacidades de absorção de H₂ e com cinéticas mais rápidas quando comparada com as amostras apenas processadas por ECAP. Os autores atribuíram estas boas propriedades de armazenagem à textura favorável obtida (002) e à grande introdução de defeitos causados pela CR.

Panigrahi et al. [11] em 2008 trabalharam com criolaminação na liga Al-Mg-Si. Estes estudos resultaram num ganho muito significativo nas propriedades mecânicas da liga, ganho este que foi atribuído em grande parte ao alto refinamento microestrutural resultante da supressão da recuperação dinâmica e favorecimento ao surgimento de alta densidade de discordâncias.

Até o momento não existe nenhum trabalho na literatura que utilizou alguma técnica de SPD em temperatura criogênica ou associou o SPD ao resfriamento criogênico na preparação de materiais para armazenagem de hidrogênio. Tendo em vista a eficiência das técnicas de SPD, a combinação do resfriamento criogênico com a laminação a frio pode nos fornecer resultados mais relevantes em termos de tamanho de partículas mais refinadas, grãos recristalizados menores, aumento considerável da concentração de defeitos e uma maior quantidade de interfaces, quando comparado com a técnica de CR sem o resfriamento em temperaturas criogênicas.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal o processamento de materiais a base de Mg através da combinação entre as rotas de processamento: ECAP; CR e laminação em baixas temperaturas (*LTR - Low Temperature Rolling*). Os materiais serão processados por ECAP seguido do CR ou LTR, visando a obtenção de uma boa razão superfície/volume.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Analisar as vantagens e desvantagens do ECAP associado a laminação a frio e a laminação com resfriamento criogênico no processamento dos materiais: Mg puro, a liga comercial AZ91 e ZK60 + 2,5% Mm.
- ✓ Interpretar a relação microestrutura/textura/cinética de absorção e dessorção de hidrogênio dos materiais de estudo processados por ECAP e laminação a frio com resfriamento criogênico entre os passes.
- ✓ Avaliar as propriedades de armazenagem (ativação, capacidade e cinéticas de absorção e dessorção) de H₂ dos materiais: Mg puro, AZ91 e ZK60 + 2,5% Mm.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Magnésio para armazenagem de hidrogênio

O magnésio é amplamente investigado, sendo considerado um material candidato promissor para aplicação em larga escala de armazenamento de hidrogênio em metais, de forma econômica e segura [12]. Os principais atrativos devem-se ao fato de possuir alta capacidade de absorção de até 7,6 % em massa de H₂ e ao custo relativamente baixo; devido à abundância na natureza. Entretanto, este material apresenta uma cinética lenta, devendo ser exposto a temperaturas e pressões elevadas; não conseguindo absorver hidrogênio a baixas temperaturas (<200 C°), elevando o tempo de carregamento (>10h) para obter quantidades significativas, e exigindo também altas temperaturas de dessorção (>350 C°) [13, 14, 7].

Segundo Berube et al. [5], fenômenos em escala nanométrica podem ser usados para reduzir a energia térmica de formação de hidretos metálicos, o que, por sua vez, leva a uma menor temperatura de dessorção, cinética mais rápida e maior capacidade de armazenagem. A criação de superfícies adicionais, interfaces, limites de grãos e defeitos tem uma tendência natural para relaxar as estruturas mais estáveis ao longo do tempo, comprometendo a ciclabilidade dos hidretos e, portanto, a investigação para o controle da recristalização em materiais nanoestruturados tem visado obter sucesso na armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos.

Com o objetivo de melhorar as propriedades de armazenagem no sistema do Mg, trabalhos, realizados por diversos grupos de pesquisas provaram que a moagem de alta energia (HEBM – *High Energy Ball Milling*), melt spinning e técnicas de SPD com adição, ou não, de elementos catalisadores [7], correspondem a uma das soluções mais usadas para obtenção de microestruturas finas (principalmente nanoestruturada). No prosseguimento, detalharemos duas técnicas de SPD: ECAP e laminação em baixa temperatura (LTR – *Low Temperature Rolling*); que serão as rotas de processamento das ligas deste estudo.

3.1.1 Comportamento de deformação do magnésio

O magnésio apresenta baixa deformabilidade em temperatura ambiente. Sua deformação está diretamente ligada à assimetria de sua estrutura cristalina Hexagonal Compacta (HCP), a qual apresenta número limitado de sistemas de escorregamentos. A estrutura HCP apresenta quatro sistemas independentes de escorregamento constituídos pelos planos basais e prismáticos, este baixo número de sistemas independentes limitam a deformação plástica em baixas temperaturas, devido a falta dos cinco sistemas primários de escorregamento necessários, segundo o critério de Von Mises [15-18].

Tabela 3.1 Características cristalográficas dos sistemas de escorregamento em metais com estrutura HCP, adaptada [17].

Plano de deslizamento	Vetor de Burgers	Sistema de Escorregamento	Número de planos independentes
Basal	$\langle a \rangle$	$\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
Prismático	$\langle a \rangle$	$\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
Piramidal (tipo I)	$\langle a \rangle$	$\{1\bar{1}01\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	4
Piramidal (tipo II)	$\langle c+a \rangle$	$\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	5

A figura 3.1 ilustra os principais planos e sistemas de escorregamento para a estrutura HCP. O sistema dominante de deslizamento, que é facilmente ativado à temperatura ambiente para o magnésio, ocorre na direção com maior densidade atômica, ou seja, o mais compacto, no plano basal (0001) e os outros três sistemas são acionados pelo aumento da temperatura ou com aplicação de força de corte numa escala duas ordens superiores, e envolvem o plano prismático (1 $\bar{1}$ 00), o plano piramidal (1 $\bar{1}$ 01) e no plano piramidal $\langle c+a \rangle$ (11 $\bar{2}$ 2). A formação de maclas em baixas temperaturas (25–150 °C) pode gerar novos planos independentes que possibilitam a deformação das ligas de magnésio [19, 17].

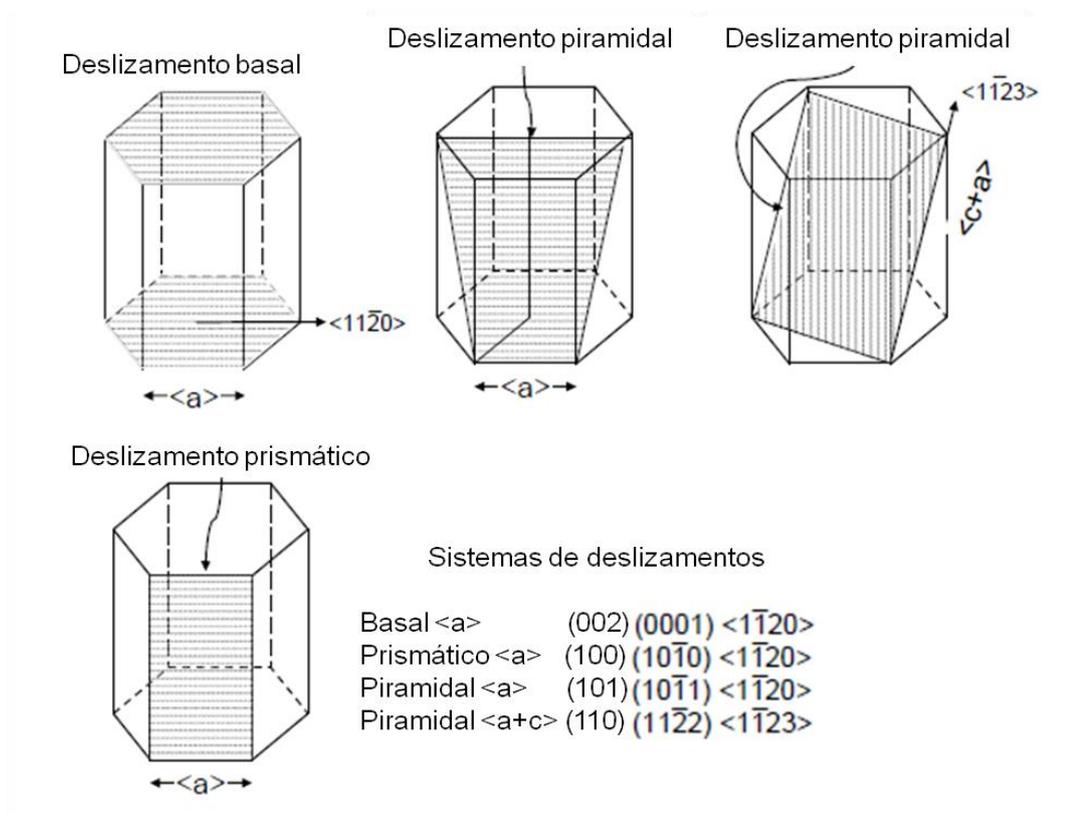


Figura 3.1 Principais sistemas de deslizamentos da célula Hexagonal Compacta (HCP), adaptada [20].

3.1.2 Influência das adições de elementos de liga no magnésio

A adição de elementos de liga em magnésio puro altera as suas propriedades, e sendo o magnésio quimicamente ativo pode reagir com outros elementos da liga metálica para formar fases intermetálicas. Estas fases constituem a microestrutura e, portanto, afetam as propriedades (mecânicas, termodinâmicas e cinéticas de sorção de hidrogênio) do magnésio [21, 22].

A seguir estão listados os principais elementos de ligas usados neste trabalho e suas influências no magnésio.

3.1.2.1 Alumínio

O alumínio é um dos elementos de liga mais comumente usados no magnésio, pois tem a influência mais favorável sobre este. A adição de alumínio resulta no aumento da dureza e da resistência. Também, durante a fusão e fundição, melhora a fluidez da massa fundida. A liga de magnésio AZ91 possui aproximadamente 10 % em massa de alumínio, que forma uma segunda fase ($Mg_{17}Al_{12}$), situada nos contornos de grãos e precipitada na matriz do magnésio. A fase $Mg_{17}Al_{12}$ é responsável por aumentar a energia de ativação dos sistemas de escorregamento do plano basal favorecendo, assim; a ativação dos planos prismáticos [23, 20, 24].

O efeito benéfico do uso da liga AZ91, composta de alumínio para aplicações em armazenamento de hidrogênio, é visto principalmente no desempenho durante a ativação, que é mais rápida e dá uma capacidade mais elevada do que o magnésio puro em um tempo reduzido. Os elementos de segunda fase encontrados na liga também influenciam nas propriedades de dessorção de hidrogênio, este material apresenta cinética mais rápida do que o magnésio puro [25]; segundo Amira [26], parece que algumas atividades catalíticas estão presentes na liga.

3.1.2.2 Zinco

Geralmente é usado em conjunto com o alumínio para aumentar a resistência sem reduzir a ductilidade. O aumento da resistência a níveis comparáveis não é possível se apenas o teor de alumínio for aumentado. Além disso, o zinco incorporado na liga de magnésio com níquel e impurezas de ferro também podem ajudar a melhorar a resistência à oxidação [22].

O diagrama de fases do sistema binário Mg e Zn mostra que apenas concentrações muito baixas de Zn podem ser dissolvidas na matriz de Mg formando uma solução sólida enquanto a maior parte do Zn ligado está contido em precipitados de $MgZn_2$. O tamanho dos precipitados que formam a 350 °C (que é também a temperatura de trabalho para a absorção e dessorção de

hidrogênio na presente experiência) situa-se na gama de 10 e 30 nm e a assistência de Zr é crucial na estabilização destes precipitados [27].

O processamento por SPD produz uma alta concentração de defeitos de rede, tais como aglomerados de vacâncias e discordâncias. A maior parte destes defeitos de rede associa-se aos átomos de Zn e/ou precipitados e assim formam arranjos atômicos que permanecem estáveis mesmo a elevadas temperaturas de trabalho. Ao todo, existe uma grande concentração de locais que são potenciais de captura de átomos de hidrogênio no material sob a forma de defeitos gerados por SPD [27].

A formação dos hidretos metálicos começa pela dissociação de H_2 em átomos de hidrogênio, principalmente nos contornos dos grãos, nos quais o hidrogênio se difundirá na matriz de Mg. Lá, eles serão facilmente aprisionados nos defeitos gerados por SPD, os átomos de Zn estabilizam estes defeitos e atuam como locais de nucleação para a formação da fase MgH_2 [27, 28].

3.1.2.3 Terras Raras (RE - *Rare Earths*)

O cério, lantânio, praseodímio, neodímio, tório, ítrio e escândio estão entre as adições de terras raras mais investigadas às ligas de magnésio [29].

Terras raras são adicionadas ao magnésio individualmente, ou sob a forma de “misturas” (neste trabalho será usado na forma de mistura, chamada de mischmetal (55Ce-24La-15Nd-4Pr%). Apesar das diferenças substanciais na constituição e propriedades, as ligas de magnésio com adições separadas de terras raras apresentam características semelhantes. Todos os metais de terras raras levam a melhorias na resistência quando são adicionados ao magnésio. Além disso, o refinamento de grãos e a ductilidade aumentada são observados mesmo em pequenos teores. As propriedades mecânicas das ligas dependem em grande parte da possibilidade de decomposição das soluções sólidas nas ligas, o que resulta na formação de uma rede grosseira de fases intermetálicas complexas de Mg-Zn-RE. As boas propriedades de resistência, em particular as altas temperaturas e as estabilidades térmicas, tornam-se atraentes para aplicações em armazenamento de hidrogênio [29, 30].

A presença de Mg nas ligas de armazenamento de hidrogênio leva a um maior armazenamento de hidrogênio e capacidade eletroquímica, mas apresenta menor estabilidade do ciclo devido à alta reatividade do magnésio à oxidação [30]. Tran et. al [31], que processaram o Mg puro e Mg com 10, 20, e 30 % em massa de mischmetal por HEBM e ciclaram as amostras compactadas em formas de discos, apontam que as amostras com adições de mischmetal apresentaram uma elevada capacidade de absorção de hidrogênio e que os processos de absorção e dessorção são reversíveis. Do ponto de vista da engenharia, o tamanho pequeno dos grãos permite que os processos de absorção e dessorção ocorram em um tempo razoavelmente rápido. Ao contrário dos discos de Mg puro, que rapidamente se transformam em pó uma vez hidrogenados.

3.2 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de ligas de magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio

O processamento termomecânico e as técnicas de SPD são utilizadas para o refinamento de grãos, aumentando a área superficial específica que por sua vez, dão melhor resistência ao ar e obtenção de textura favorável para os materiais no armazenamento de hidrogênio.

Na preparação de nanocompósitos à base de Mg, armazenadores de hidrogênio, Zaluska et al. [32] obtiveram cinéticas extremamente atraentes ao trabalharem com o processamento via HEBM. Os autores afirmam que esses resultados são devidos ao refinamento microestrutural e a modificação da superfície do material onde o pó tem uma relação altíssima da área superficial em relação ao volume ocupado; as grandes superfícies aumentam a disponibilidade de hidrogênio como resultado da fisissorção e dissociação do hidrogênio na superfície do metal; e a nucleação (que ocorre na superfície) é notavelmente aumentada. No entanto, a alta reatividade da superfície com o oxigênio e a umidade podem alterar o comportamento cinético. Para superar este problema, os autores utilizaram adição de uma pequena quantidade de

catalisador (paládio, ferro), compensando os efeitos negativos da superfície de oxidação e eliminando a necessidade de ativação.

Diferentes grupos começaram estudos sobre os efeitos da síntese e processamento de materiais por meio de técnicas de SPD no armazenamento de hidrogênio [33-35]. Estes trabalhos demonstraram que as técnicas de SPD introduziram em seus materiais, sejam eles processados a frio ou em temperaturas elevadas, incorporação na microestrutura de uma alta densidade de discordâncias e uma subdivisão dos grãos em escalas nanométricas.

Nos metais formadores de hidretos, a área superficial pode ser fundamental nas propriedades cinéticas, bem como na capacidade gravimétrica. Asselli et al. [36] vincularam as técnicas de laminação repetitiva (ARB - *Acumulative Roll-Bonding*) à laminação e obtiveram diferentes resultados, de acordo com a ordem de execução dos processos. A rota de maior sucesso foi laminação seguida de laminação, que, segundo os autores, associa os benefícios do CR, tais como indução de textura preferencial, refino microestrutural e introdução de defeitos internos na estrutura cristalina com o subsequente aumento na relação área/superfície, decorrente da laminação. O mesmo já não se aplica à rota inversa, que tende a diminuir essa relação entre superfície e volume.

Consequentemente, o emprego das diversas técnicas de SPD como: CR, ARB, ECAP e torção sob alta pressão (HPT – *High Pressure Torsion*), abre um caminho para a obtenção de materiais maciços com estruturas ultrafinas, produzidos de maneira fácil, rápida e segura em comparação aos materiais em pó. Todas essas técnicas já foram utilizadas no processamento de materiais à base de magnésio para fins de armazenagem de hidrogênio [36-38], no entanto nada tem sido reportado sobre associação deste com temperaturas criogênicas. Floriano et. al. [39] trabalharam com a liga AZ91 usando duas rotas de processamento: CR em temperatura ambiente e CR com resfriamento criogênico. As amostras apresentaram durante a ativação um período de tempo de incubação nas primeiras horas, no entanto, eles conseguiram, para a amostra processada por CR associada ao resfriamento criogênico, alta

capacidade de armazenagem de H_2 e cinética mais rápida, quando comparadas com a amostra via CR em temperatura ambiente.

3.2.1 Deformação plástica severa via ECAP

O método SPD mais comum é a técnica ECAP que consiste, em princípio, na prensagem múltipla de um tarugo que é forçado pela ação de um punção sob uma determinada pressão a passar através de uma matriz constituída por dois canais iguais com um ângulo de intersecção definido, normalmente 90° ou 120° . A natureza da deformação imposta é de cisalhamento simples e ocorre à medida que a amostra percorre a matriz. A amostra passa através do plano de corte e, em última análise, emerge da matriz sem experimentar mudanças nas dimensões em sua secção transversal [40]. A Figura 3.1 apresenta um esquema do ECAP.

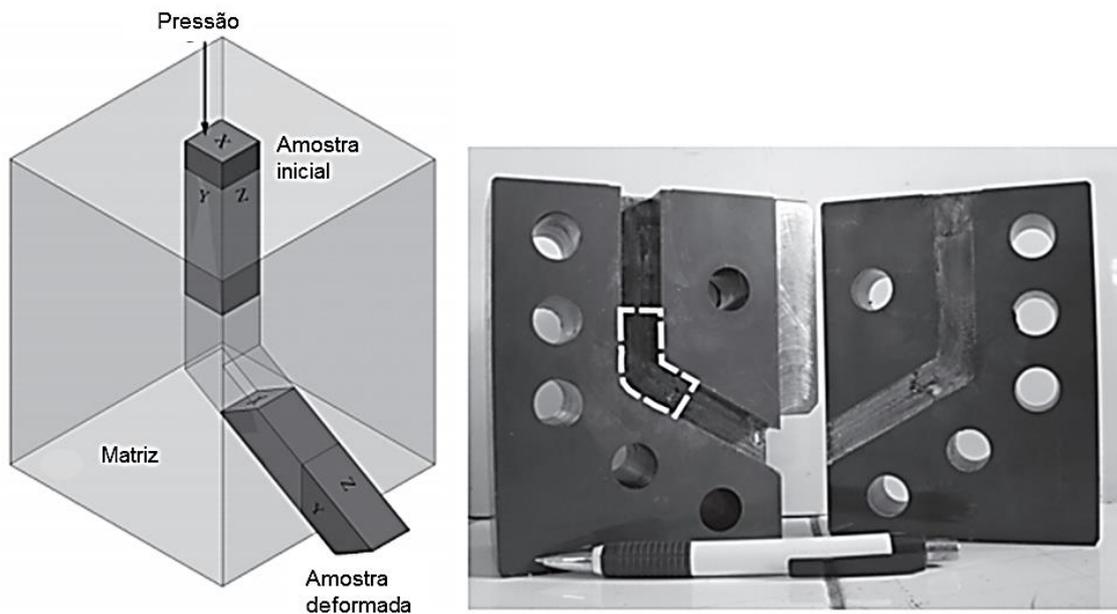


Figura 3.2 Imagem ilustrativa de uma matriz de ECAP, adaptada [41].

A característica mais significativa do ECAP é a capacidade de atingir um alto e uniforme refinamento de grão numa vasta gama de materiais, com tamanhos dentro da escala de submicrômetros. No entanto, as características

das microestruturas obtidas por ECAP são influenciadas por várias variáveis, incluindo a tensão total imposta no processamento (e, portanto, no número de passes), a via de processamento (em termos de rotas A, B_A, B_C E C) e a natureza do material (incluindo a estrutura cristalina, a energia de falha de empilhamento e a taxa de recuperação microestrutural). Todas estas características interagem de diferentes maneiras, de modo que, quando combinadas com fatores experimentais – tais como os valores dos ângulos dentro da matriz, os valores da velocidade e temperatura de prensagem e a imposição de qualquer contrapressão – tornam difícil identificação do requisito preciso para se obter uma microestrutura de grãos ultrafinos [42].

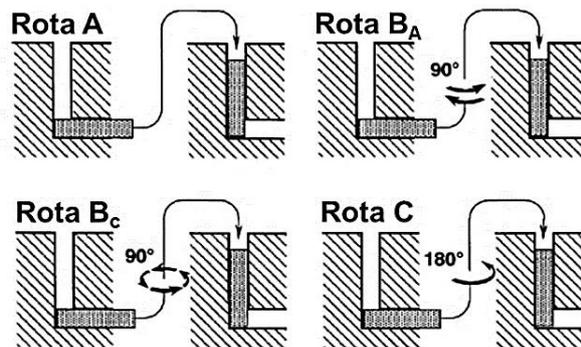


Figura 3.3 As quatro rotas de processamento para o ECAP, adaptada [44].

As quatro diferentes rotas de processamento são resumidas esquematicamente na Fig. 3.3, nas quais são introduzidos diferentes sistemas de deslizamento durante a operação de prensagem, de modo que eles levem a diferenças significativas nas microestruturas produzidas pelo ECAP. Assim, na rota A, a amostra é pressionada sem rotação; na rota B_A a amostra é girada em 90° em direções alternadas entre passagens consecutivas, na rota B_C a amostra é girada em 90° no mesmo sentido (no sentido horário ou no sentido anti-horário) entre cada passada e na rota C a amostra é rodada por 180° entre as passagens. Várias combinações destas rotas são também possíveis, tais como combinar as rotas B_C e C alternando rotações através de 90° e 180° após cada passagem. Mas na prática, as evidências experimentais obtidas sugerem que estas combinações mais complexas não conduzem à melhoria adicional

nas propriedades mecânicas dos materiais ecapados. Por conseguinte, para o simples processamento de barras, a atenção é geralmente dedicada exclusivamente às quatro vias de processamento delineadas na Fig. 3.3. O uso da rota B_C nas condições 1, 2, 3 e 4 passes, possibilita a mais rápida obtenção de uma matriz de grãos ultrafinos e razoavelmente equiaxiais [42, 43].

Em 2014, Jorge et al. [45] trabalharam no processamento do magnésio via a rota ECAP seguida por CR. Na técnica por ECAP empregaram-se 1, 2, 3 e 4 passes, via a rota B_C com velocidades de corrida de 3 e 25 mm/min. Nestes estudos para velocidade 3mm/min, obtiveram um refino de grão com tamanhos de ~ 70 e ~ 42 μm para as condições de 3 e 4 passes de ECAP, respectivamente. Já no uso da velocidade 25 mm/min, valores de ~115, ~85, ~60 e ~37 μm , foram determinados para as condições de 1, 2, 3 e 4 passes, respectivamente. Evidenciou-se, assim, um maior refino para 3 e 4 passes e mínima influência da velocidade de prensagem no refinamento.

Os mesmos autores acima relataram a atuação da textura preferencial nas propriedades absorção de hidrogênio no magnésio comercialmente puro. Os autores reportaram que a maior formação de textura na direção (002) implica em maiores capacidades de H_2 . A Figura 3.2 mostra que a amostra processada com 3 passes de ECAP, a uma velocidade de 25 mm/mim com uma proporção relativa de aproximadamente 22% de textura na orientação (002), absorveu a maior massa de H_2 , seguida da amostra por 4 passes a 3 mm/mim, com textura favorável adquirida ao longo da direção (002) a uma proporção relativa de 15%.

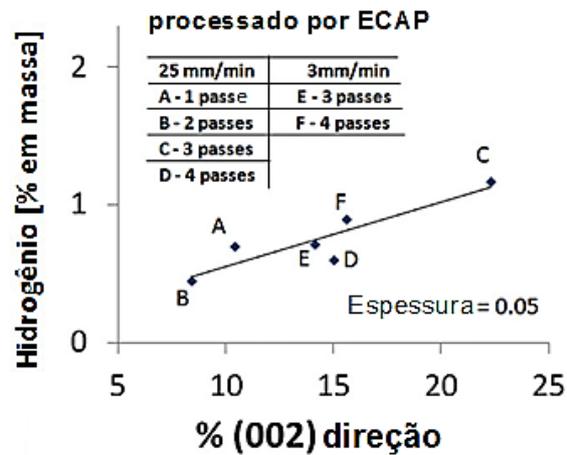


Figura 3.4 Máxima capacidade de H_2 em função da textura na direção (002) para amostras de magnésio comercial puro, processadas por ECAP, adaptada [45].

Krystian et al. [46], em 2011, processaram a liga de magnésio (ZK60) por extrusão, extrusão e ECAP, HPT e HEBM. Nas amostras por ECAP a temperatura de processamento foi gradualmente reduzida de inicialmente 200 °C para 110 °C, com reduções de 10 °C por passes; resultando em um total de 10 passagens. Ao reduzir o tamanho de grão do ZK60 extrudado de 2600 nm até 300 nm, após 10 passes de ECAP, a capacidade de H_2 dobra. Os autores atribuem este ganho à difusão ao longo dos limites de grão, por esta ser muito mais rápida que no seu interior. Além disso, os contornos de grão são locais de nucleação favoráveis para transformações de fase. Uma vez que o coeficiente de difusão a 350 °C em hidreto de magnésio é de três a quatro ordens de grandeza menor do que na solução sólida, conclui-se que a camada de hidreto na parte externa de uma partícula diminui drasticamente a carga cinética e impede o carregamento adicional do interior de partículas maiores. Outro fator importante que interfere nas propriedades de armazenagem é a relação superfície/volume.

Asselli et al. [47] processaram o ZK60 utilizando ECAP e ECAP+ARB. As amostras processadas apenas pelo ECAP absorveram praticamente nada de hidrogênio. O processamento posterior pelo ARB melhorou a cinética e a capacidade de absorção de hidrogênio devido ao refinamento microestrutural e

aos defeitos de superfície produzidos pelo ARB. No entanto, a capacidade de armazenamento de hidrogênio foi limitada a menos de 4% em peso, como pode ser notado na Figura 3.5 (a). Os autores atribuíram estas baixas cinéticas e capacidades ao resultado da baixa relação superfície/volume das amostras. Constataram que pulverizar as amostras em pequenas placas finas resultou em cinética mais rápida e maior capacidade de armazenamento de hidrogênio, conforme evidenciado na Figura 3.5 (b). Esses resultados mostram que, apesar do efeito benéfico do refinamento microestrutural pelo ECAP e ARB, um maior aprimoramento nas propriedades de armazenamento de hidrogênio é conseguido aumentando a relação superfície/volume dos materiais por pulverização.

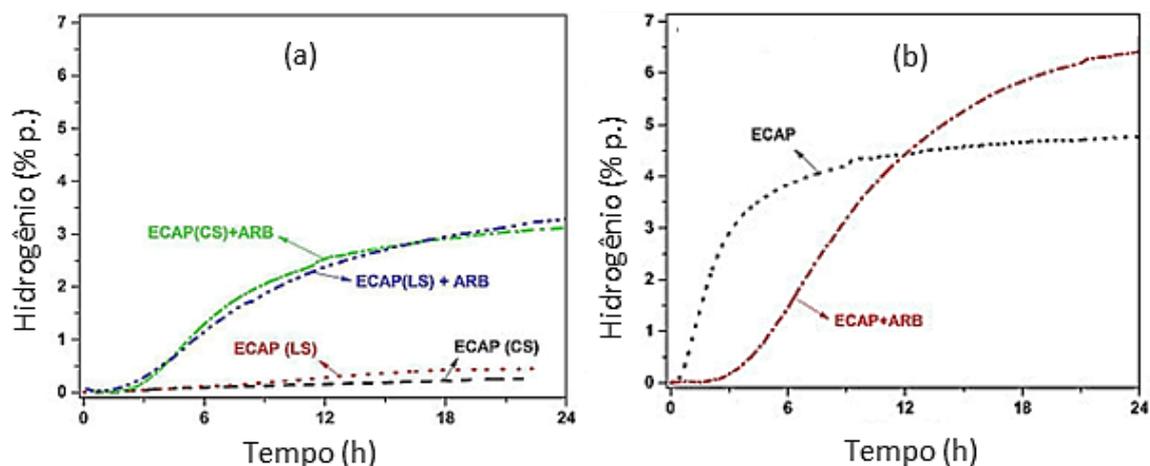


Figura 3.5 Curvas cinéticas de ativação da liga ZK60 processadas por ECAP e ECAP+ARB, (a) de seções longitudinais (LS) e transversais (CS), (b) ECAP e ECAP+ARB pulverizadas. As medições foram realizadas a 350 °C sob 20 bar de H₂. Adaptada de [47].

3.2.2 Deformação plástica severa via CR

Ueda et al. [34], no ano 2005, foram os primeiros a introduzir uma técnica de SPD empregando CR no processamento de materiais para a armazenagem de hidrogênio. Neste trabalho conseguiram sintetizar uma liga de Mg/Ni com grãos reduzidos à escala submicrométrica. A liga laminada apresentou excelentes propriedades de armazenagem, na qual a fase formada

Mg₂Ni obteve hidrogenação completa cerca de 1,33 H/M, como pode ser visto na Figura 3.6. Os autores com este resultado criaram uma possibilidade por meio da qual o elevado refino de grãos produzido por laminação pudesse melhorar a reatividade e a cinética de materiais à base de magnésio para a armazenagem de hidrogênio.

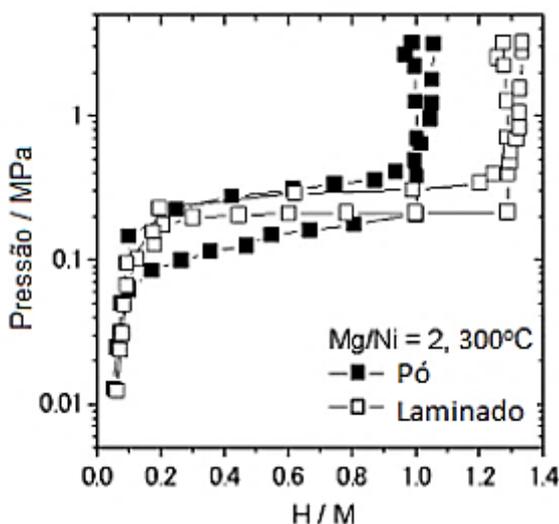


Figura 3.6 Curvas PCT para o composto Mg/Ni=2, comparado com o Mg₂Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional. Adaptada [34].

Leiva et al. [48], em 2011, investigaram e compararam o refinamento microestrutural, o desenvolvimento de textura e as propriedades de armazenamento de hidrogênio do magnésio comercial puro, processado por três diferentes rotas de processamento de SPD: HPT, CR, forjamento a frio (CF- *cold forging*). Neste trabalho não foram padronizadas as amostras para a realização das cinéticas; cada uma tinha medidas diferentes. Nestas condições, a rota de maior sucesso foi o CR, na qual, segundo os autores, a amostra processada adquiriu melhores propriedades de armazenagem: maior massa de H₂ absorvida e menor tempo de ativação, como mostra a Figura 3.7 (a) e (b). Este interessante desempenho é atribuído ao refinamento microestrutural mais pronunciado e ao forte desenvolvimento da textura na direção (002).

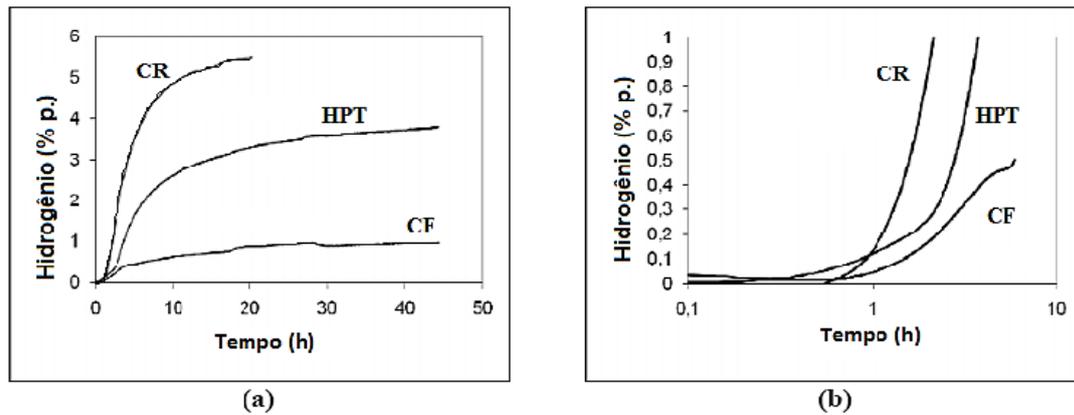


Figura 3.7 (a) Curvas de ativação (a 350 °C e 20 bar de H₂) das amostras processadas, como indicado. (b) Um aumento das curvas na imagem (a) mostrando os detalhes da incubação. Adaptada [48].

Além do alto refino microestrutural chegando a escala nanométrica e favorecimento nas alterações de textura preferencial obtidos por CR, outros fatores também estão relacionados com as melhorias nas propriedades de armazenagem do H₂ utilizando este tipo de SPD, como a introdução de elevado número de defeitos, resistência a contaminação por oxidação [49-51].

Yu et al. [52], em 2013, investigaram os efeitos da CR em baixas temperaturas da liga Al 6061. No processamento eles utilizaram chapas 200x60x1,5 mm; antes de cada passe de CR, eles as mergulharam num banho de nitrogênio líquido por 8 minutos, finalizaram após 7 passes deixando as amostras com 0,19 mm. Nesse trabalho, os autores identificaram alto refinamento de grãos com dimensões de aproximadamente 235 nm, após os 7 passes; Panigrahi et al. [53] ressaltam que a tensão severa induzida em temperatura muito baixa, facilita a formação e retenção de defeitos que atuam como força motriz para a formação de subestruturas e, subsequentemente, grãos ultrafinos. Edalati et al. [54], em 2014, processaram via HPT diversos materiais puros. As experiências foram conduzidas utilizando Zn (99,99%), Mg (99,9%), Al (99,999%), Al (99,99%), Al (99%), Cu (99,99999%), Cu (99,99%) e Nb (99,9%). Nesse trabalho utilizaram duas rotas de processamento: HPT à temperatura de 23 °C e HPT em temperaturas criogênicas (-173 °C). Após processamento, constataram que as amostras saíram de um tamanho de grão

na escala de milímetro (Mg 99,9: 1,6 mm) para a escala micrométrica; em alguns materiais chegaram à escala nanométrica, como pode ser notado na Tabela 3.2. O alumínio (99%) por exemplo, de 160 μm inicial para 380 nm, após HPT 23 $^{\circ}\text{C}$, e 160 nm após HPT em temperaturas criogênicas. O maior destaque desses estudos realizados por Edalati foi a demonstração de que os materiais, com alta pureza e com temperaturas de fusão muito baixas, não apresentam redução significativa de grão ao uso do HPT em temperaturas criogênicas, quando comparado ao HPT a 23 $^{\circ}\text{C}$.

Tabela 3.2 temperatura de fusão, pureza, tamanho de grão inicial, após HPT 23 $^{\circ}\text{C}$ e HPT -173 para vários metais puros. Adaptada [54].

Metal	T. de fusão (K)	Pureza (%)	Tamanho médio de grão μm		
			Inicial	HPT 23 $^{\circ}\text{C}$	HPT -173 $^{\circ}\text{C}$
Zn	693	99,99	390	20	20
Mg	922	99,9	1600	1.0	2,7
Al	933	99,999	>4000	3.5	3.8
Al	933	99,99	1000	1.3	2.2
Al	933	99	160	0.38	0.16
Cu	1357	99,99999	310	0.30	0.080
Cu	1357	99,99	150	0.29	0.073
Nb	2740	99,9	50	0.24	0.041

Baseado na revisão bibliográfica inicialmente realizada, destacamos, como proposta deste trabalho, a avaliação das rotas de processamento por SPD, tal como o ECAP associado a CR e a LTR com resfriamento a cada passe (LTR (1/1)) e resfriamento a cada cinco passes (LTR (1/5)). Pretende-se, com isso, avaliar o efeito do resfriamento criogênico durante os processos LTR, inclusos neste trabalho de avaliação; ao mesmo tempo em que se visa caracterizar os materiais em suas diversas fases de processamento, bem como identificar e comparar os mecanismos envolvidos que influenciam no armazenamento de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma mostrando os materiais e métodos usados no processamento e na caracterização microestrutural das amostras.

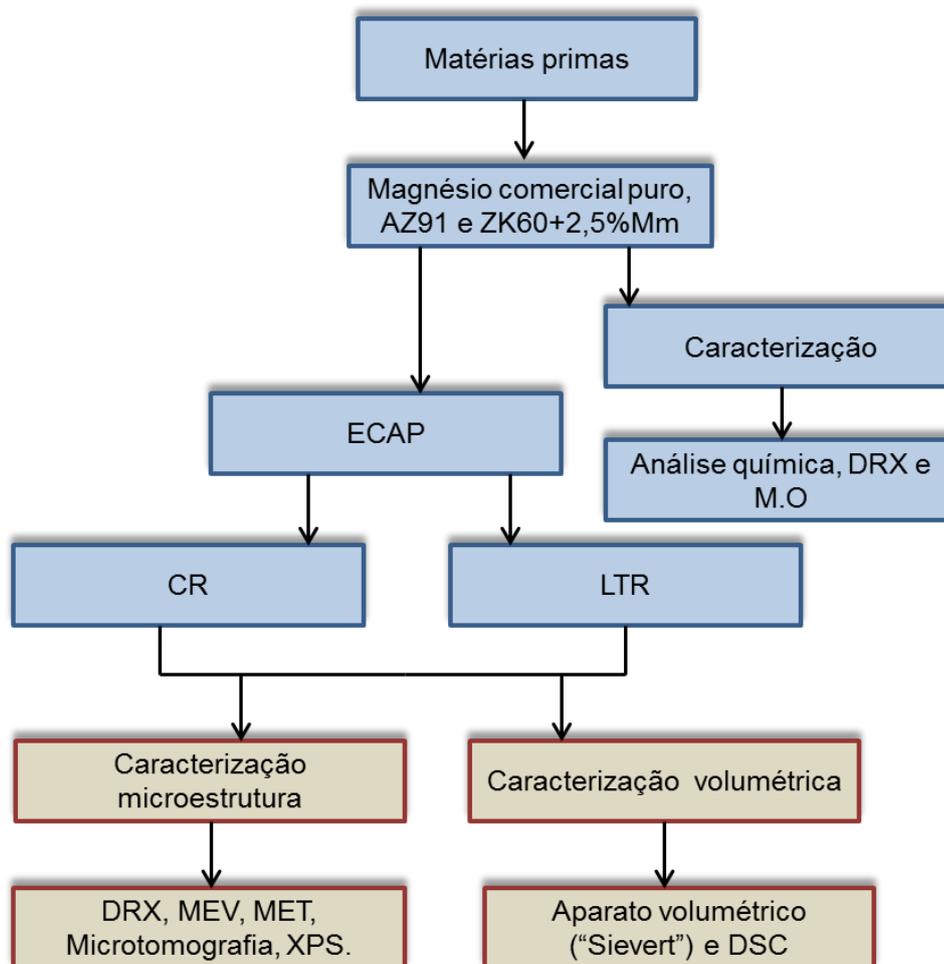


Figura 4.1 Fluxograma das matérias primas, rotas de processamento e caracterizações.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados, lingotes de magnésio puro (99,8%) e liga de magnésio AZ91, foram fornecidos pela empresa RIMA Industrial S/A; e o lingote da liga ZK60 (Mg-6Zn-1Zr%), modificado com a adição de 2,5% de

mischmetal (55Ce-24La-15Nd-4Pr%), foi produzido por Silva et al. [55] e cedido pelo Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de São Paulo, campus São Carlos.

4.2 Processamento por ECAP

O processo por deformação plástica severa via ECAP a quente será utilizado no processamento das amostras. Para isso, uma matriz que opera a quente, pertencente ao LabNano – DEMa – UFSCar, com variação angular entre os canais de $\Phi - 120^\circ$. O canal, por onde os corpos de prova serão extrudados, possui seção quadrada de 11 x 11 x 70 mm de comprimento. A matriz é conectada a um termopar e com resistências controladas por um programador de temperatura; acoplada a uma máquina de ensaios mecânicos universal, EMIC.

A rota escolhida foi a “Bc”, a qual consiste na rotação do corpo de prova em 90° no sentido horário entre cada passe, realizando 4 passagens. A temperatura utilizada foi de 300°C e a taxa de avanço escolhida para a deformação das amostras de 9 mm/min. A escolha destes parâmetros é importante e visa ao melhor desempenho dos corpos de provas durante o processamento, bem como à obtenção do melhor refinamento microestrutural possível.

Para a realização do ECAP, os corpos de provas foram confeccionados, sendo retirados da parte central dos lingotes em formato retangulares e usinados com dimensões de 10,7, 10,7 e 65 mm, conforme ilustra a 4.2 (a) e (b).

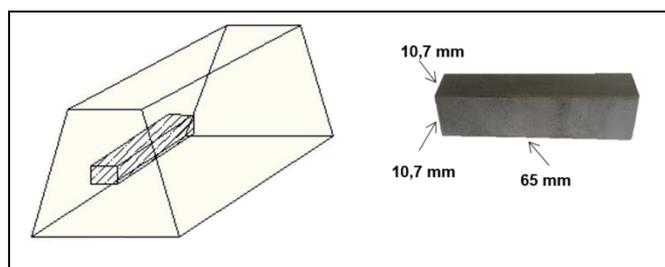


Figura 4.2 Ilustração do corte dos corpos de prova no lingote (a) e corpo de prova. (b).

Para a lubrificação dos corpos de provas foi utilizado como lubrificante um spray a base de grafite, com finalidade de diminuir o atrito entre as superfícies das amostras e matriz, facilitando assim, a passagem das amostras.

4.3 Processamento por laminação em baixa temperatura (LTR – Low Temperature Rolling)

No processamento das amostras por laminação foi utilizado o laminador FENN duo reversível, com diâmetro do cilindro de 111 mm e rotação de 51 RPM, com laminação no sentido horizontal. Placas de aço inoxidável devidamente limpas foram utilizadas para a realização do processamento. Entre as placas de aço inoxidável, foram centralizadas pequenas placas dos materiais de estudo de aproximadamente 2 mm de espessura, 10,7 mm de largura e 30 mm de comprimento, provenientes do corte da seção longitudinal das amostras processadas por ECAP. A cada passagem pelo rolo as amostras foram centralizadas novamente entre as chapas de aço. Essa ação se repetiu até que fosse obtida a espessura entre 0,1 e 0,3 mm. A espessura foi verificada com auxílio de um paquímetro para melhor controle dimensional.

Para a realização da laminação das amostras foram utilizadas três rotas para cada material:

- 1- CR;
- 2- LTR (1/1); antes de cada passe as amostras foram imersas em banho de nitrogênio líquido durante 4 minutos para atingir a temperatura do nitrogênio;
- 3- LTR (1/5); no primeiro e depois de cada cinco passes de laminação as amostras foram mergulhadas em banho de nitrogênio líquido nas mesmas condições da rota anterior.

Com estas três rotas de laminação, espera-se aumentar a densidade de defeitos, induzir refino de grão, até a escala nanométrica, e conduzir a texturização favorável, para assim poder acelerar a difusão do hidrogênio dentro do material e obter melhoria nas propriedades de armazenagem de H₂.

Após o processamento por laminação todas as amostras foram mantidas dentro da glove-box (*modelo MBraun Labmaster 1300*) com concentrações de oxigênio e H₂O abaixo de 0,1 ppm.

4.4 Análise química

As análises químicas foram realizadas por um espectrômetro de fluorescência de raios-x do modelo EDX-720 e marca Shimadzu Corporation. Para melhor confiabilidade dos resultados foram selecionadas três regiões distintas em cada amostra com área de medição de diâmetro igual a 10mm. Nesse tipo de análise fez-se a determinação qualitativa e quantitativa dos teores totais dos elementos químicos, através da identificação e medida dos raios-X característicos emitidos pela amostra.

4.5 Caracterização microestrutural

A caracterização das amostras como recebidas e deformadas severamente foi realizada através das técnicas de microscopia óptica (M.O), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), padrão de difração de raios-X (DRX), espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microtomografia utilizando luz SÍNCROTON.

Foi utilizado um microscópio óptico (M.O) marca com intervalo de leituras de 30 a 480 nm, com auxílio de luz polarizada. As amostras foram preparadas metalograficamente fazendo-se embutimento em baquelite, lixadas com lixas de granulometria #1200, #1500, #2000 e polidas com sílica e pasta de diamante. Após o processo de lixamento e polimento, as superfícies das amostras foram atacadas quimicamente em solução de: 4,2g de ácido pícrico, 10 ml de água destilada, 10 ml de ácido acético e 70 ml de etanol, no intervalo de 20 a 45 segundos.

A análise e caracterização morfológica por MEV dos materiais processados por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5) foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL-30 FEG acoplado com um sistema de microanálise de EDS e com análise de difração de elétrons (*EBSD - Electron Backscatter Diffraction*) (*LCE-DEMa-UFSCar*). O aspecto principal analisado foi o estado da superfície quanto ao trincamento. Neste mesmo microscópio foram realizadas análises para mensurar tamanhos de grãos, distribuição dos intermetálicos e via EDS formação de contaminantes superficiais.

A microtomografia com a linha de luz de imagem, IMX, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) permitiu a reconstrução tridimensional das amostras, revelando detalhes sobre a forma e composição das estruturas internas do material, em escala micrométrica ou submicrométrica. As dimensões da amostra podem chegar a 75 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento [56]. Pode-se obter uma análise quantitativa completa em 2D e 3D de volumes reconstruídos a partir do escaneamento realizado pelo micro-CT. O conjunto reconstruído de camadas pode ser visto através de imagens exibidas como um filme ou como três seções ortogonais.

Para as análises por XPS, usou-se um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) SPECS; foi utilizada a fonte de radiação Al K-alfa monocromática ($E = 1486,6$ eV) operando a 1,5 kV, $E_{pass} = 40$, passo de energia de 0,5 eV e tempo de aquisição de 1,5 s por ponto. O ângulo de saída do fotoelétron foi de 90° . O espectrômetro foi calibrado utilizando Ag $3d_{5/2}$ a 368,3 eV. As amostras foram fixadas com fita de carbono condutora sobre suportes de amostras de aço inoxidável e transferidas para a câmara prévia de XPS sob atmosfera inerte e permaneceram lá durante 12 h em vácuo antes da transferência para a câmara de UHV. O encurtamento dos espectros foi realizado com o software Casa XPS versão 2.3.16. Essa técnica será muito útil para revelar e avaliar a contaminação superficial das amostras, que influencia de forma direta nas propriedades de armazenagem, gerando ou/e aumentando o tempo de incubação das cinéticas durante a ativação e conseqüentemente perdas na capacidade de armazenagem de H_2 .

A técnica DRX foi utilizada para estudar as fases formadas durante as etapas de processamento dos materiais e possibilitar o cálculo de tamanhos médios dos cristalitos, bem como a identificação de picos que possam revelar por análise qualitativa a existência de texturas preferenciais que se relacionam com o armazenamento de hidrogênio. Para a análise de DRX foi utilizado um difratômetro Siemens D 5005 operando a 40 kV e 40 mA. Utilizou-se radiação Cu-K alfa, com comprimento de onda 1.54056 Å. O tipo de varredura utilizada foi com o ângulo 2Θ ou ângulo de difração, variando entre de 5 a 90 graus, 2 graus por min e 0,032 graus/s.

A análise e caracterização microestrutural por MET das amostras processadas por ECAP e laminação foram feitas utilizando-se um microscópio de alta resolução FEI TECNAI G2 F20 (*LCE-DEMa-UFSCar*). Estas análises forneceram informações da microestrutura e subestrutura do material, das regiões interfaciais e dos contornos de grãos e subgrãos, bem como das suas dimensões. Foi utilizado o software da EDAX, "*Orientation Imaging Microscopy*" (OIM™) Data Analysis para processamento das imagens obtidas pelo sistema "ASTAR". A posição das amostras para análise foi sempre visualizando a na direção normal (*ND – Normal Direction*).

4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para a análise por DSC foi utilizado o calorímetro modelo STA 449/ Jupiter acoplado com Espectrômetro de Massa, modelo QMS 403C/ Aeolos, fabricados pela Netzsch. O material foi aquecido com taxa constante de 10°C/min sobre fluxo de argônio, até a temperatura de 600°C. Cerca de 10 a 15 mg de amostra foi colocada em cadinho de alumina. As análises térmicas de DSC serão utilizadas para caracterizar as transformações de fases e as temperaturas de início e de pico de dessorção de hidrogênio. Pela análise de espectrometria no QMS-403C foi possível observar os gases liberados durante o aquecimento.

4.7 Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio

As medidas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foram feitas em um aparato volumétrico tipo Sieverts do Laboratório de Hidrogênio em Metais (*LHM – UFSCAR*). As medidas foram realizadas na temperatura de 350 °C; a pressão de hidrogênio na absorção e dessorção de 20 bar e 0,4 bar, respectivamente. Amostras com massa aproximadamente 150 mg foram usadas. O gás utilizado no processo de absorção-dessorção foi o hidrogênio com grau 4.5 de pureza (99,995 %) ¹.

¹ O primeiro dígito da classificação de grau de pureza indica “número de noves”. Assim, 3.0 = 99,9% de pureza. O segundo dígito é o número a seguir aos últimos nove. Por exemplo, hélio com 4.6 tem um nível de pureza mínima garantida de 99,996% [55].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas dos corpos de prova de Magnésio comercial (99,7%) e das ligas AZ91 e ZK60+2,5%Mm foram realizadas por FRX e os resultados foram obtidos a partir da média de três medidas pontuais. A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos em porcentagem de massa e os respectivos elementos identificados em peso. Baseado na quantificação dos elementos presentes em cada liga e considerando que as fases formadas pela combinação dos mesmos não absorvem hidrogênio, calculou-se a capacidade teórica em referência ao Magnésio puro (100 % p.) que pode chegar a absorver 7,6 % p. de hidrogênio. Sendo assim estimou-se a capacidade do Mg, AZ91 e ZK60+2,5%Mm em 7,6, 6,2 e 6,8% p. de hidrogênio, respectivamente.

Tabela 5.1 Resultado das análises químicas FRX para os seguintes materiais: Magnésio comercial, AZ91 e ZK60+2,5%Mm.

Liga	Composição (%p.)							
	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Ni	Cu
Mg comercial	99,730	0,178	0,001	0,022	0,030	0,015	0,014	0,007
AZ91	89,563	9,773	0,411	0,218	-	0,032	0,005	0,011
	Mg	Zn	Al	Zr	Ce	La	Nd	Pr
ZK60+2,5%Mm	89,900	6,608	0,099	0,590	1,342	0,702	0,358	0,080

5.2 Caracterização Microestrutural

A Figura 5.1 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica (MO) dos materiais no estado como recebido. Para o Magnésio puro pode-se observar grãos grosseiros, com dimensões que ultrapassam a escala milimétrica, conforme mostrado na Figura 5.1 (a). Nota-se também algumas

maclas distribuídas dentro dos grãos, que são oriundas, possivelmente, do processo de corte e/ou preparação metalográfica [36]. A ocorrência das maclas no magnésio está relacionada à baixa quantidade de planos de escorregamento, acionando desta forma somente os planos basais (002) em temperatura ambiente. Quanto menor for a quantidade de contornos de grão (maior tamanho de grão), maior a probabilidade de ocorrência de maclas (combinação entre os planos prismáticos e piramidais) quando ocorre deformação plástica [58, 59].

As Figuras 5.1 (b) e (d) exibem as imagens de micrografias óticas da liga AZ91, onde pode-se observar uma estrutura dendrítica, na qual o microconstituente eutético (α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂) e a fase β -Mg₁₇Al₁₂ encontram-se quase que totalmente distribuídos nos contornos de grãos e dispersos na matriz α -Mg [23, 25, 60], respectivamente. Encontra-se também dispersa na matriz a fase Al₈Mn₅. A presença do microconstituente eutético e as fases β -Mg₁₇Al₁₂ e Al₈Mn₅ estão diretamente associadas a redução da ductilidade durante a deformação [60]. O tamanho médio de grão foi calculado a partir da média de 20 grãos, sendo utilizado o software de tratamento de imagens ImageJ e consta de aproximadamente 260 μ m.

Já as imagens de micrografias óticas de ZK60+2,5%Mm, Figuras 5.1 © e (e), mostram uma estrutura de grãos globulares derivados do batimento mecânico usado durante o processo de fundição [61, 54]. A microestrutura apresenta um tamanho médio de grão de aproximadamente 200 μ m, contendo redes de fases intermetálicas no seu interior, com características dendríticas, típicas da solidificação. As fases dos intermetálicos (MgZn e/ou MgZnRE) aparecem em formas de braços dendríticos do interior para os contornos dos grãos, formando redes contínuas, como pode ser notado claramente na Figura 5.1 (e) [61, 54].

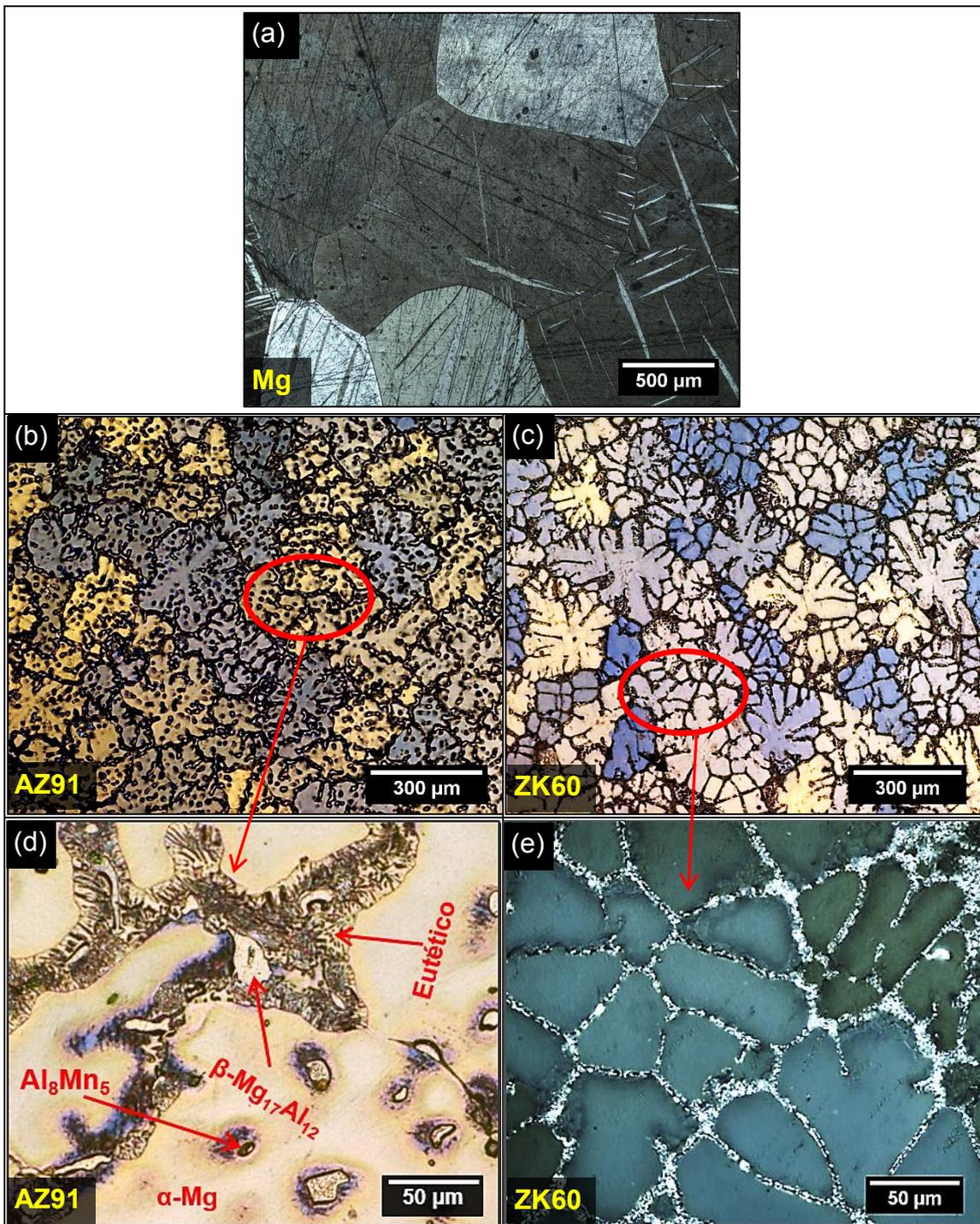


Figura 5.1 Microscopia óptica com luz polarizada dos materiais no estado como recebido (a) Magnésio puro, (b) e (d) AZ91, e (c) e (e) ZK60+2,5%Mm.

5.3 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.2 mostra os padrões de DRX das amostras de Magnésio comercial como recebido e após os processamentos por ECAP, ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5). Para melhor compreensão dos resultados de DRX, os difratogramas foram normalizados usando como referência o pico (34,47°), de maior intensidade dentre os cinco difratogramas. Para o Magnésio comercial encontra-se apenas a fase α -Mg em todas as condições; contendo uma estrutura policristalina. Ademais, a comparação da intensidade relativa dos picos piramidal (100), basal (002) e prismático (101) revela a grande influência que os processamentos por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5) têm sobre a textura preferencial. Torna-se evidente que o emprego da CR em baixas temperaturas na estrutura policristalina do Mg tende fortemente a texturizá-la no plano (002), orientação esta que mostrou uma influência positiva na ativação do Mg [10, 45, 51, 63].

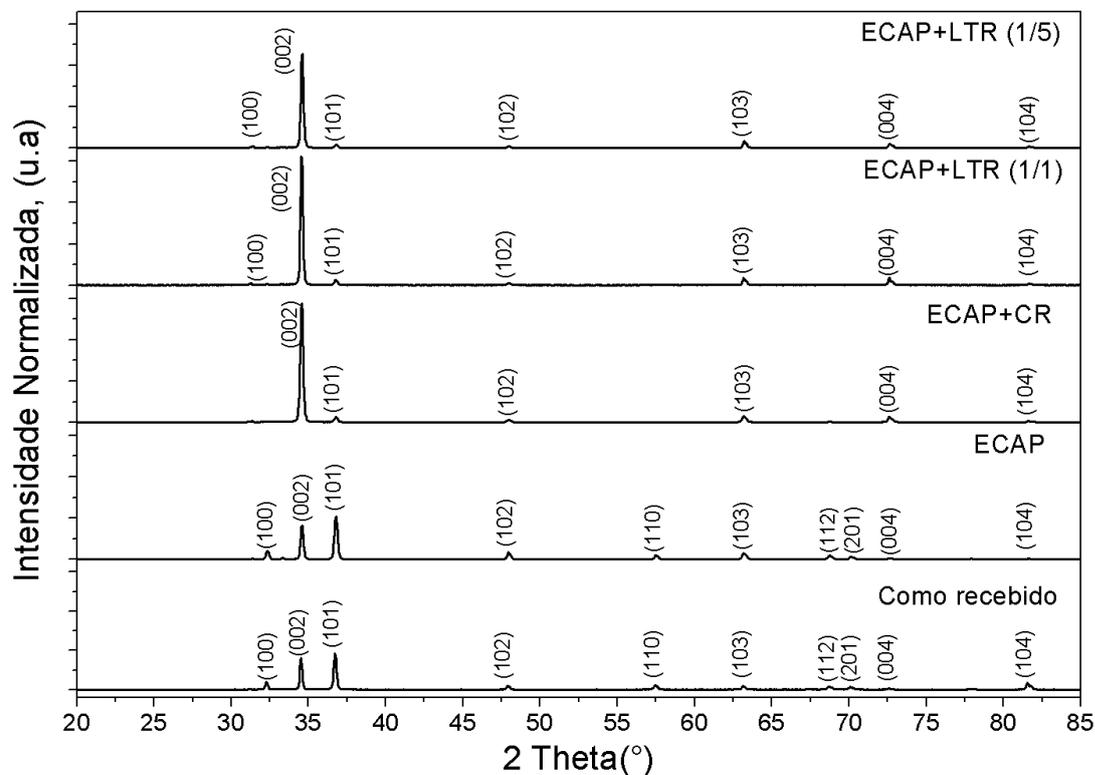


Figura 5.2 Padrões de DRX das amostras de Mg puro como recebido, processados por ECAP, ECAP+CR, ECAP+LTR(1/1) e ECAP+LTR (1/5).

Na Figura 5.3 exibem-se os padrões de DRX nas seguintes condições: como recebido, processadas por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5) para as amostras de AZ91. Da mesma forma que ocorreu para o Mg, conforme mostrado na Figura 5.2, ocorreu uma notável orientação preferencial para a textura do tipo (002) [25] para as amostras de AZ91 laminadas. No entanto, a proporção de intensidade entre a textura do tipo (002) comparada a (101) diminuiu em relação ao que se observou para o Mg nas amostras via ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5), neste caso a presença da textura (101) ainda apresenta intensidade considerável. A presença do microconstituente eutético (α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂) e das segundas fases β -Mg₁₇Al₁₂ Al₈Mn₅ influenciaram para o enrijecimento dos planos basais, favorecendo assim o deslizamento de outros planos, como ocorreu para o plano (101) das amostras de AZ91.

A direção na qual a amostra é analisada é muito importante para a comparação dos DRX [51]; amostras retiradas de cortes realizados na direção ND dos corpos de provas geralmente fornecem resultados de intensidade de picos diferentes, comparados com as extraídas da direção transversal (TD – *Transversal Direction*) e longitudinal (LD – *Longitudinal Direction*). Neste caso, em todos os materiais estudados, as amostras foram obtidas na direção ND.

Para determinar com clareza as fases dos intermetálicos presentes na liga AZ91 foi utilizado o difratograma em maior resolução da amostra após o processamento por ECAP+LTR (1/5). Na análise foi constatada a presença da fase α -Mg e das fases secundárias β -Mg₁₇Al₁₂ e Al₈Mn₅, como pode ser constatado na Figura 5.4. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos a partir das imagens de micrografias ópticas para a liga AZ91 no estado como recebido, apresentados na Figura 5.1 b e d.

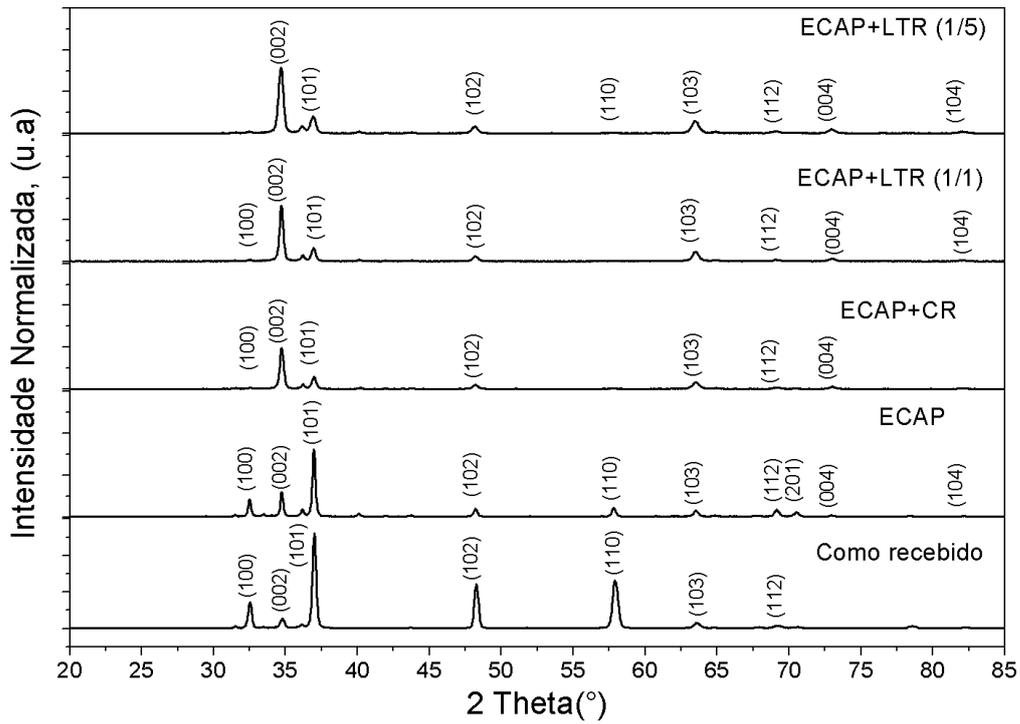


Figura 5.3 Padrões de DRX das amostras de AZ91 como recebido, processados por ECAP, ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5).

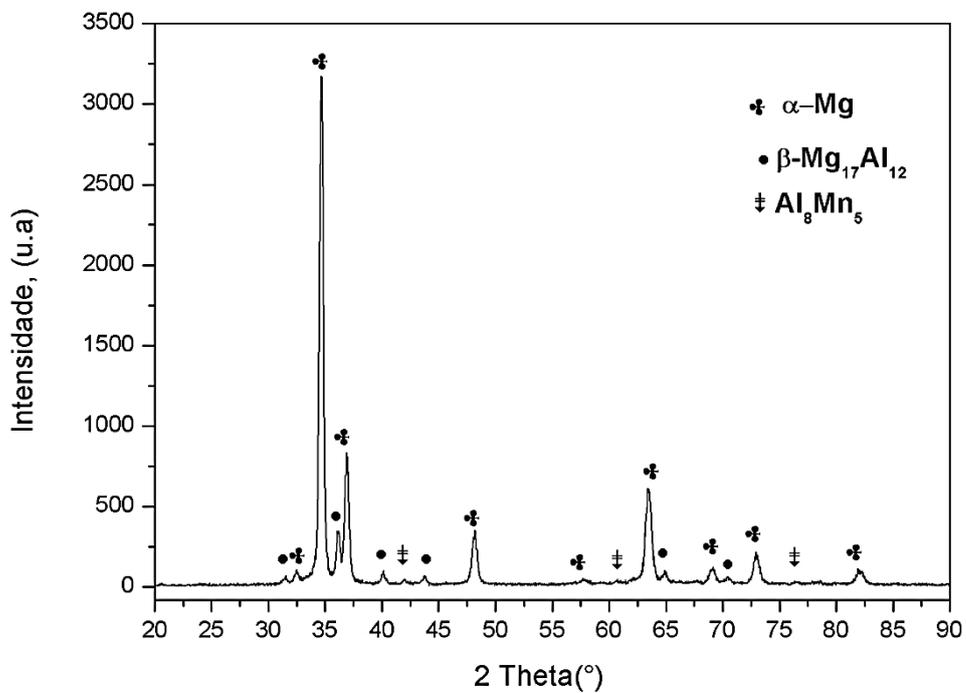


Figura 5.4 Padrões de DRX em alta resolução com a identificação das fases do AZ91 após ECAP+LTR (1/5).

A Figura 5.5 mostra a comparação dos padrões de DRX das amostras de ZK60+2,5%Mm nos seguintes estados: como recebido, após processamento por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5). Estão indexados apenas os picos correspondentes à fase α -Mg. Estão presentes também fases dos intermetálicos nos picos de intensidades menores, sendo impossível suas indexações em decorrência ao limite de resolução do DRX, estas fases podem ser identificadas como intermetálicos dos sistemas Mg-Zn e Mg-Zn-RE [55, 64, 65]. Para o ZK60+2,5%Mm o desenvolvimento da textura cristalográfica apresentou-se semelhante as amostras do AZ91, com forte orientação para o plano basal (002) e um pequeno aumento na orientação para o plano prismático (101) quando comparado às amostras do Mg.

Nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.5 das amostras processadas por ECAP, comparando-se com as do material como recebido, houve um aumento na intensidade dos picos relacionados à fase α -Mg com orientações nos planos (100), (002) e (101) e diminuição dos demais picos. Porém, não houve aumento significativo da orientação (002). Isso pode ser explicado em decorrência da rota de processamento, na qual os materiais, após 4 passes de ECAP, retomam a texturização próxima da observada no estado inicial em que se encontrava o material como recebido, desfazendo boa parte da orientação adquirida nos passes anteriores [42].

A Figura 5.6 mostra os padrões de DRX para os três principais picos de α -Mg, comparando os materiais de estudo e seus processamentos após o ECAP: (a) CR, (b) LTR (1/1) e (c) LTR (1/5); é bem evidente o maior nível de textura (002) para as amostras de Mg. Como foi relatado na revisão da literatura no capítulo 3, o Mg apresenta poucos planos ativos de deslizamentos e o plano (002) destaca-se por necessitar de baixos níveis de aplicações de tensão para que ocorra o seu deslizamento. A Tabela 5.1 resume a quantidade relativa de texturas obtidas para esses picos.

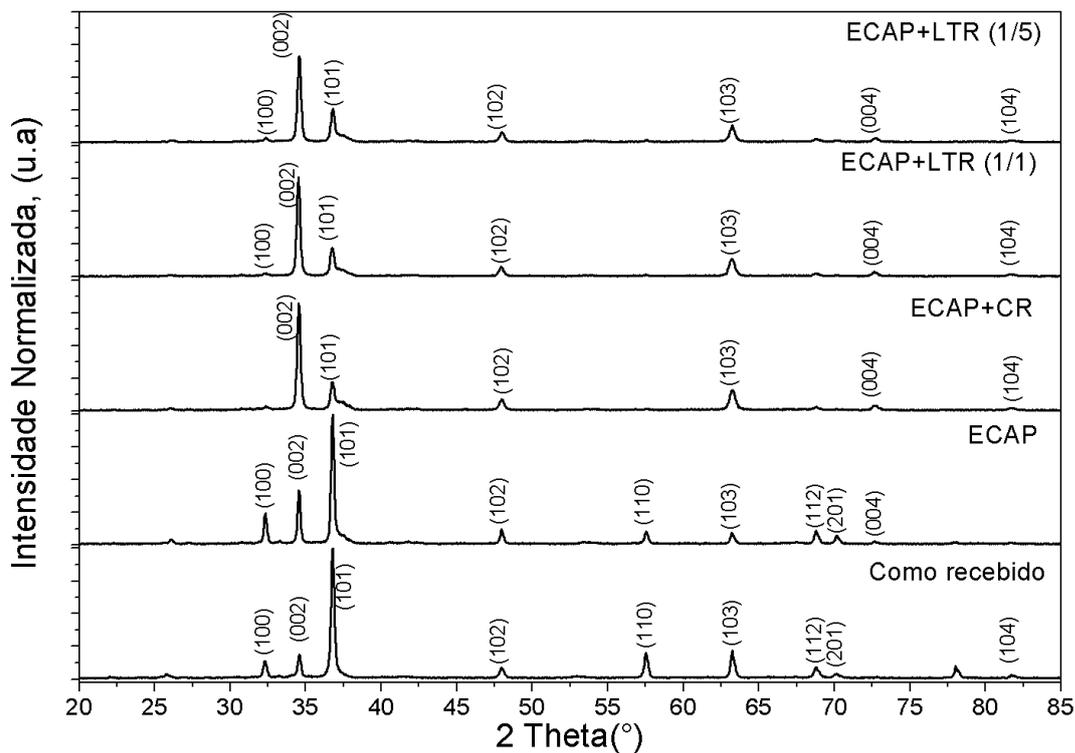


Figura 5.5 Padrões de DRX das amostras de ZK60+2,5%Mm como recebido, processados por ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5).

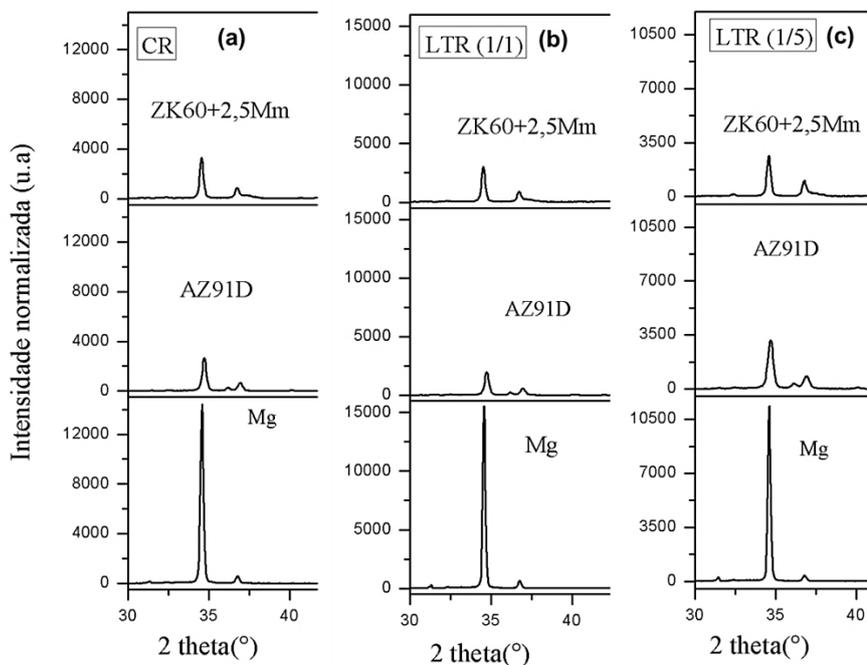


Figura 5.6 Detalhes dos três picos principais de α -Mg observados nos difratogramas de raios-X das amostras do magnésio, AZ91 e ZK60+2,5%Mm processadas via CR (a), LTR (1/1) (b) e LTR (1/5) (c).

Tabela 5.2 Resumo das intensidades relativas de texturas (%) para os três picos principais de α -Mg, observado nos difratogramas do magnésio, AZ91 e ZK60+2,5%Mm das amostras CR, LTR (1/1) e LTR (1/5).

	Quantidade relativa de textura (%)								
	CR			LTR (1/1)			LTR (1/5)		
	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)
Mg	0,75	95,03	4,21	0,75	95,52	3,73	0,76	96,23	3,01
AZ91	2,44	78,53	19,03	3,63	73,73	22,64	2,61	77,22	20,17
ZK60+2,5%Mm	3,21	77,27	19,52	2,88	73,77	23,35	4,16	68,78	27,06

5.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)

A Figura 5.7 mostra as imagens de MEV no modo de Elétrons Secundários (SE –*Secondary Electrons*), que mostram o estado da superfície das diferentes amostras de estudo que foram processadas por ECAP+CR e ECAP+LTR. As micrografias das Figuras 5.7 (a), (b) e (c) correspondem às amostras processadas por ECAP+CR, nas quais o Mg exhibe superfície relativamente lisa e poucas trincas periféricas de baixo alcance para o interior da amostra. Já nas amostras de AZ91 e ZK60+2,5%Mm observou-se um trincamento mais efetivo, com trincas de espessuras e profundidades maiores que se estendem pelo material.

As amostras processadas por ECAP+LTR (1/1) são mostradas nas Figuras 5.7 (d), (e) e (f), nas quais observa-se nitidamente um maior acúmulo de trincas de grandes dimensões e bifurcadas ao longo de todo material, em todas as três amostras quando comparadas com as amostras processadas por CR e LTR (1/5). Entretanto, no ZK60+2,5%Mm destaca-se a nucleação de pequenas trincas sobre todas as áreas da superfície. Essa maior fragilização das amostras à deformação, ocorre quando as amostras são deformadas em temperaturas negativas, exibindo maiores áreas superficiais. Segundo Lang et al. [66], estes aumentos na área de superfície específica melhoram drasticamente a cinética de hidrogenação.

As figuras 5.7 (g), (h) e (i) mostram o efeito do ECAP+LTR, denotando claramente que em temperaturas negativas os materiais apresentam mais fendas e trincas estrelares por toda superfície, associada às camadas extras oriundas da superposição de fragmentos durante o processamento em baixas temperaturas, em contraposição do CR. Asseli et al. [25], processando o Mg por CR e imagem, mostraram que uma maior relação entre superfície/volume garante melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio ligadas a menores tempos de ativação e aumento nas capacidades.

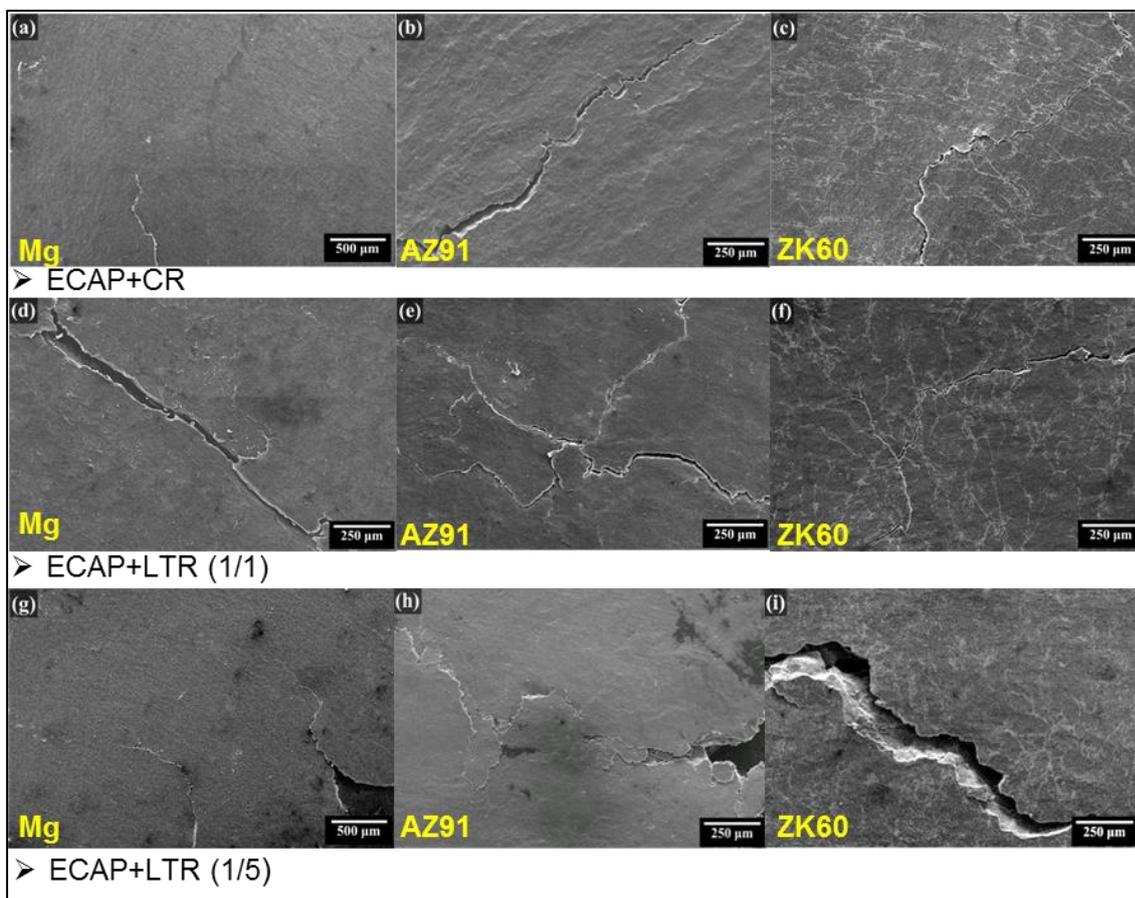


Figura 5.7 Imagens de MEV das amostras processadas por ECAP+CR do (a)Mg, (b) AZ91 e (c) Zk60+2,5%Mm.ECAP+LTR (1/1) do(d) Mg, (e) AZ91 e (f)ZK60+2,5%Mm.ECAP+LTR (1/5) do (g)Mg, (h) AZ91 e (i)Zk60+2,5%Mm.

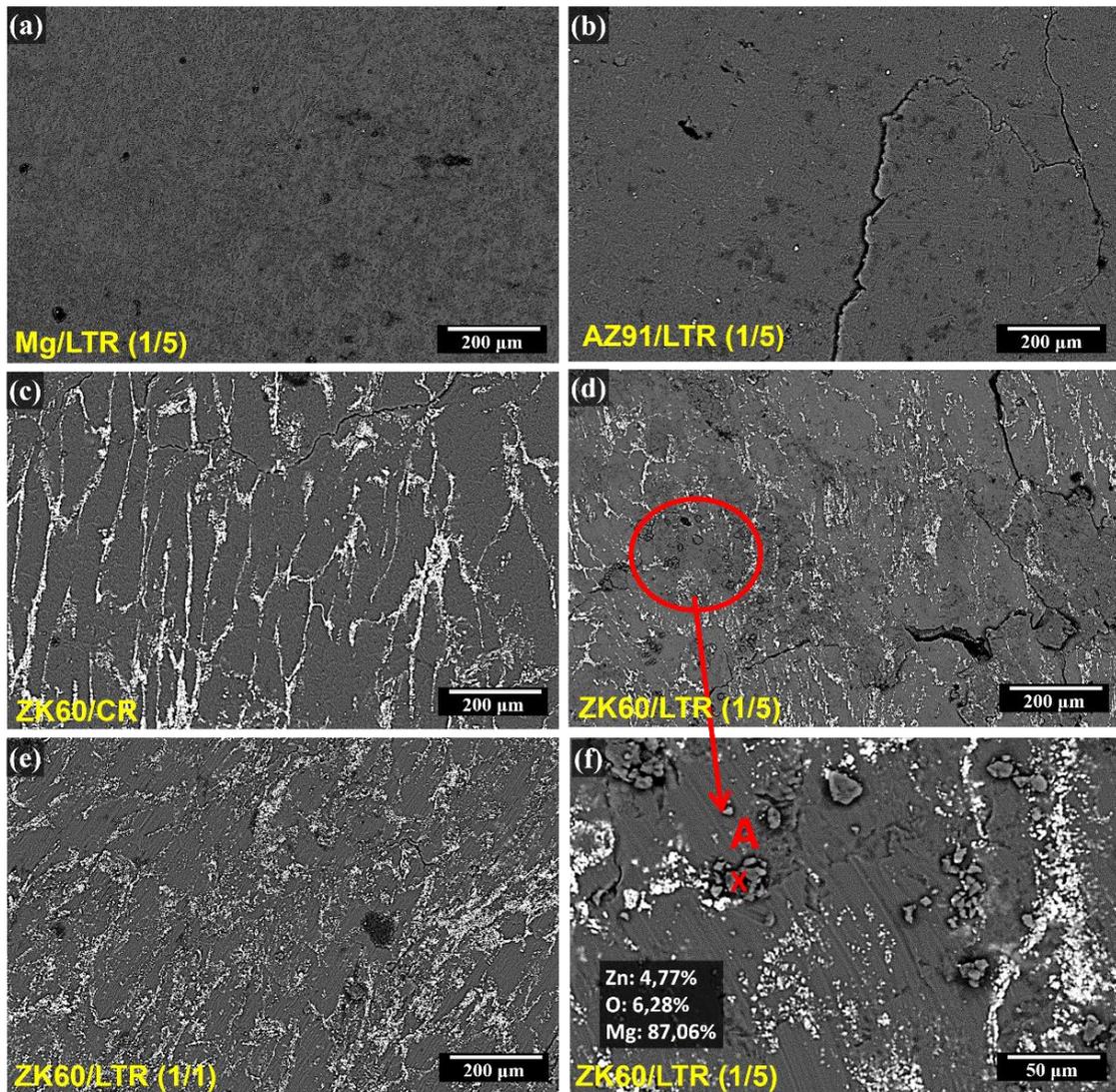


Figura 5.8 Imagens de MEV modo BSE.(a) Mg via ECAP+LTR (1/5), (b) AZ91 via ECAP+LTR (1/5), ZK60+2,5%Mm via: (c) ECAP+CR; (d) ECAP+LTR (1/5) e (e)ECAP+LTR (1/1).Valores de EDS do ponto A para a Figura 5.8 (f) doZK60+2,5%Mm via ECAP+LTR (1/5).

A Figura 5.8 mostra imagens de MEV no modo Elétrons Retroespalhados (BSE- *Backscattered Electrons*) para a caracterização da superfície em relação aos contaminantes dos diferentes materiais. As Figuras 5.8 (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às amostras do Mg via ECAP+LTR (1/5), AZ91 via ECAP+LTR (1/5), ZK60+2,5%Mm via: ECAP+CR; ECAP+LTR (1/5) e ECAP+LTR (1/1), respectivamente. De modo geral, apresentaram alguns pontos de contaminação distribuídos pelas amostras . A análise por

EDS realizada na região, como indicado pelos pontos A nas Figuras 5.8 (f) para a amostra ZK60+2,5%Mm via: ECAP+LTR (1/5), resultou numa quantificação (% em peso) dos elementos especificados nas mesmas figuras.

O ultra refinamento de grãos para as amostras de magnésio comercial é apresentado na Figura 5.9 processadas nas seguintes condições: (a) ECAP (b) LTR (1/5), (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5). As análises das imagens de MEV modo SE revelam claramente uma distribuição homogênea de grãos finos após as quatro passagens por ECAP. Examinando a imagem, evidencia-se a eficiência do ECAP no refinamento dos grãos do magnésio, reduzindo suas dimensões de mais de 1 mm (Figura 5.1 (a)) para em torno de 45 μm após ECAP (Figura 5.9 (a)). Observa-se também que, na amostra processada por ECAP há presença de maclas mecânicas. Isto ocorre devido às restrições de escorregamento de planos e por precisarem de menores tensões de cisalhamento (10 a 35 MPa) do que a necessária para o escorregamento dos planos basais (15 a 45 MPa). O aumento da temperatura facilita o escorregamento dos planos, ativando primeiramente os mais compactos que correspondem ao plano basal (002). Se o plano estiver orientado desfavoravelmente em relação à direção de solicitação, a maclação é novamente favorecida [59]. Este ultrarefino é associado a princípios de recristalização dinâmica, por meio dos quais os grãos finos são nucleados ao longo dos contornos de grãos, bem como nos contornos das maclas [68].

Para mostrar o efeito do ECAP prévio à laminação realizada neste estudo, realizou-se o processamento usando apenas o LTR (1/5) e, verificou-se com este processamento uma estrutura de grãos com tamanhos bimodais de 9 e 30 μm , como mostra na Figura 5.9 (b). Com a associação do CR ao ECAP, o progresso no refinamento foi melhorado quando comparado com a amostra processada na condição LTR (1/5), conferindo à estrutura uma heterogeneidade granular com dimensões de aproximadamente 7 μm , como pode ser constatado na Figura 5.9 (c). Um grande avanço também no refinamento é conferido ao material processado por ECAP+LTR (1/5) mostrado na Figura 5.9 (d). Nesta amostra observa-se grãos com dimensões por volta de 4 μm . No entanto, a diferença nas dimensões dos grãos do CR e LTR foi

pequena. Segundo Edalati et al. [54], que igualmente processaram o magnésio em temperaturas criogênicas através do HPT, o fato do processo realizado à temperaturas criogênicas não obter um refino de grãos bem superior ao realizado à temperatura ambiente, está associado à alta pureza e baixa temperatura de fusão do magnésio.

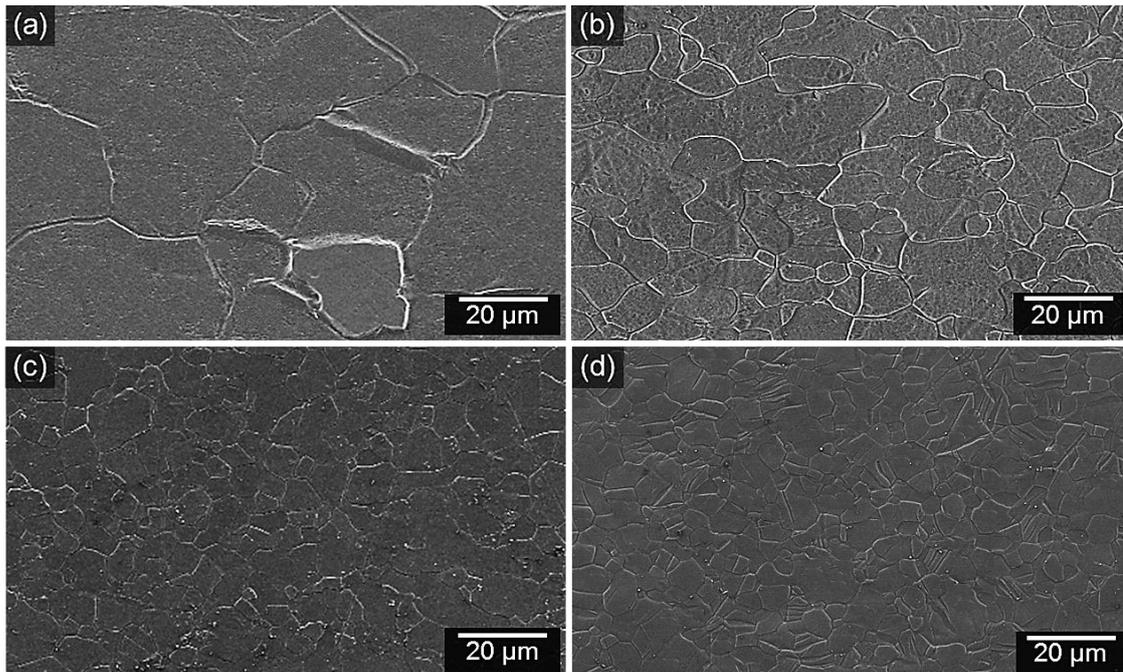


Figura 5.9 Imagens de MEV modo SE das amostras de magnésio comercial nas condições: (a) ECAP, (b) LTR (1/5), (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5).

A Figura 5.10 mostra a microestrutura obtida por MEV modo SE da liga AZ91, (a) após ECAP (b) ECAP+CR e (c) ECAP+LTR (1/5). Nestas imagens podem-se ver grãos ultrarefinados e o avanço na distribuição das fases secundárias, quando comparados aos materiais processados por ECAP em relação aos processados por CR e LTR. Nestas imagens, notam-se grãos bem refinados, com tamanho de aproximadamente 10 μm . No entanto, o processo de refinamento não foi homogêneo no processamento por ECAP. Verificou-se que alguns grãos originais e distorcidos ainda estão visíveis, como mostrado na Figura 5.10 (a). Nesta mesma imagem, notam-se pequenos fragmentos e partículas grandes da fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. A fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, após o CR (Figura

5.10 (b)) e LTR (1/5) (Figura 5.10 (c)), apresenta-se com tamanhos médios uniformes e distribuição mais homogênea, dispersando para o interior da matriz do magnésio. Chen et al. [59] relatam que estes precipitados finos são conhecidos por aumentarem a resistência (mecânica), na qual suprimem o deslizamento basal. Desta forma, a menor relação da textura na orientação (002) sobre a orientação (101) nas condições por CR e LTR, pois as partículas elevam a energia interna de cisalhamento, ativando assim, os planos prismáticos (101). Nessas amostras de AZ91, em nenhum dos processamentos observou-se a presença de maclas, isso ocorre devido ao menor tamanho de grão inicial e à presença dos intermetálicos que não possibilita a sua formação e propagação.

Da mesma maneira que ocorreu para o magnésio, ocorreu também para o AZ91, os tamanhos médios dos grãos são praticamente os mesmos para as amostras processadas por CR e LTR, com dimensões em torno 2 μm . O ultra refinamento, como já foi abordado na revisão bibliográfica deste trabalho, desempenha grande influência nas propriedades de armazenagem de H_2 [45, 46, 48].

Com as análises realizadas via MEV não foi possível visualizar os subgrãos que estão com dimensões na escala nanométrica, sua constatação e visualização serão realizadas via TEM, no decorrer da discussão dos resultados.

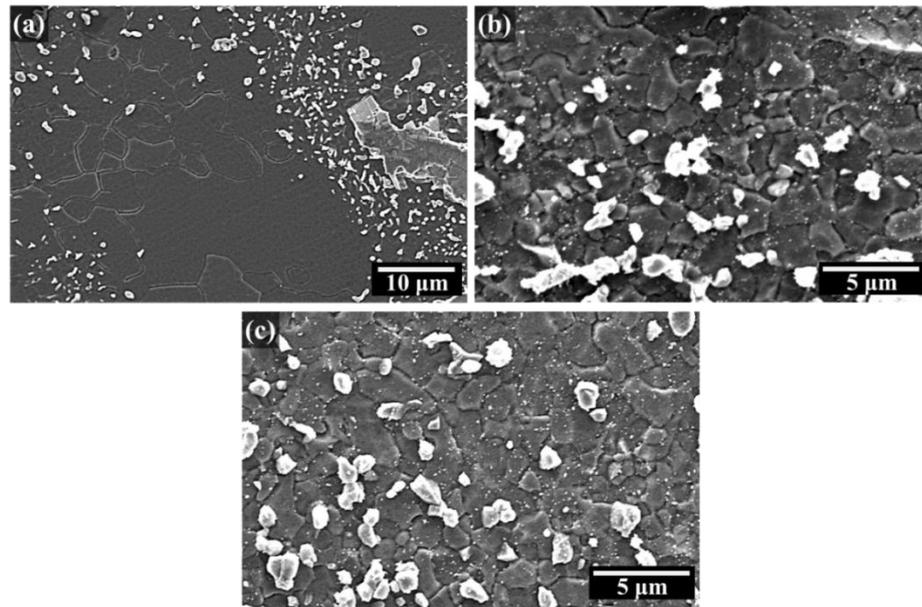


Figura 5.10 Imagens de MEV modo SE das amostras de AZ91 nas condições: (a) ECAP, (b) ECAP+CR e (c) ECAP+LTR(1/5).

Detalhes da distribuição das fases intermetálicas nas amostras de ZK60 + 2.5%Mm: como recebido são mostrados na Figura 5.11(a); ECAP + LTR (1/5) na Figura 5.11 (b). No material como recebido os intermetálicos arranjam-se em forma de redes com crescimento nos contornos dos grãos. Após o ECAP + LTR (1/5), estas redes são quebradas, tornando os intermetálicos mais refinados e melhor distribuídos na matriz de magnésio. Este melhor refino e distribuição dos intermetálicos estão associados ao refinamento dos grãos, pois os mesmos são observados preferencialmente nas regiões de contornos de grãos. Por apresentar baixa ductilidade a presença de partículas dos intermetálicos como uma fase dura na matriz de Mg pode, durante o processamento, auxiliar na ampliação da quantidade de defeitos que é um aspecto importante para a cinética de ativação e cinética de dessorção [69].

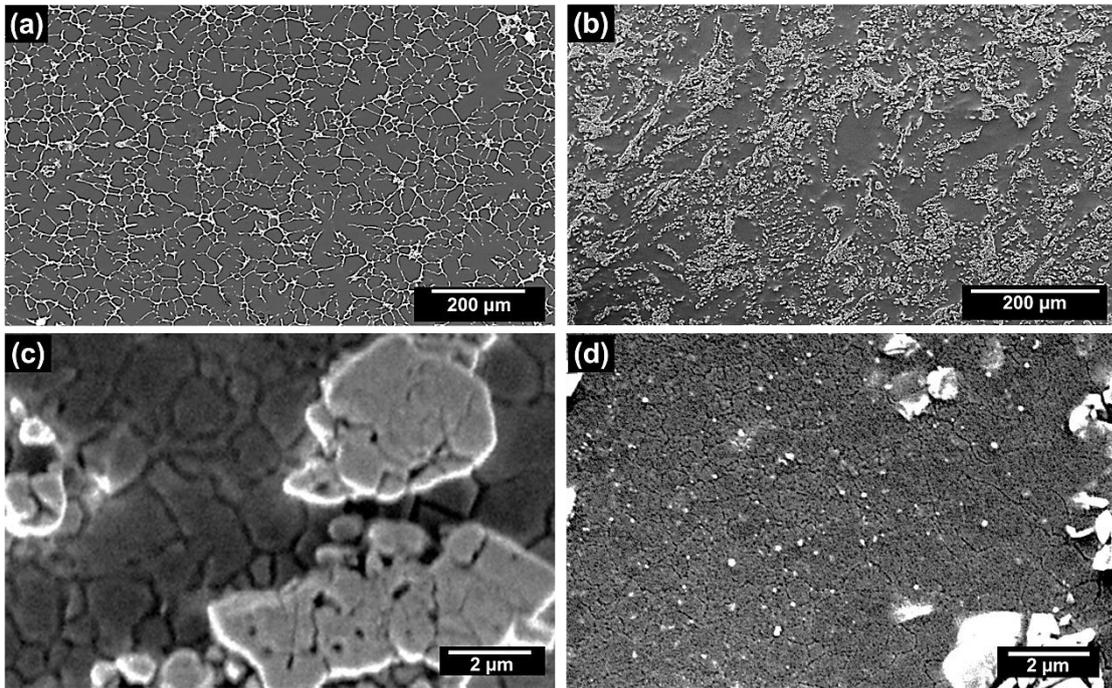


Figura 5.11 Imagens de MEV modo BSE com detalhes da distribuição dos intermetálicos das amostras de ZK60+2,5%Mm nas condições: (a) como recebido e (b) ECAP+LTR (1/5). Imagens de MEV modo SE das amostras de ZK60+2,5%Mm nas condições: (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5).

As imagens de MEV do ZK60+2,5%Mm são mostradas na Figura 5.11 nas condições: (c) ECAP+CR e (d) ECAP+LTR (1/5). As imagens revelam tamanhos de grãos bimodais nas duas condições, grãos nanométricos estão localizados nos contornos dos grãos maiores. Na condição ECAP+CR apresentou grãos com dimensões de 2 μm e alguns com 0,5 nm. Já na condição ECAP+LTR (1/5) obteve um melhor refino, a estrutura de grãos bimodais apresentou tamanhos de 1 μm e uma maior quantidade de grãos nanométricos comparada com ECAP+CR com 0,5 nm. O melhor refino e destruição dos intermetálicos foi conferido também para o processamento por ECAP+LTR (1/5), resultado da maior fragilização que o resfriamento criogênico causa na laminação.

5.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 5.12 mostra as imagens de TEM obtidas em campo claro e campo escuro dos materiais após processamento por ECAP+LTR (1/5). A imagem do Mg processado por ECAP + LTR (1/5) em campo claro (Figura 5.12 a) e campo escuro (Figura 5.12 b) indica uma microestrutura deformada, evidenciada pelas estrias presentes nos anéis de difração (“streaking”), na qual apresentam-se contornos de grão/subgrão e uma textura caracterizada pelos pontos de difração mais intensos, conforme observado no padrão de difração (PD) da Figura 5.12 b. A Figura 5.12 c, obtida em campo claro, e a Figura 5.12 (d), em campo escuro, mostram imagens do AZ91. Nestas imagens, observa-se um maior refino de grão, apresentando-se menos deformada devido provavelmente a uma recristalização mais intensa e com textura menos acentuada que no Mg puro, características estas que podem ser confirmadas pelo padrão de difração da Figura 5.12 (d). Estrutura ainda mais refinada, menos deformada e menos texturizada é apresentada nas imagens de campo claro (Figura 5.12 e) e campo escuro (Figura 5.12 f) da liga ZK60 +2.5%Mn, cujas características podem ser confirmadas pelo PD da Figura 5.12 (f).

A redução em ordem decrescente da textura observada nos padrões de difração das amostras Mg - AZ91 - ZK60 está em conformidade com o que foi observado nos difratogramas de raios-X das figuras 5.2, 5.3 e 5.5.

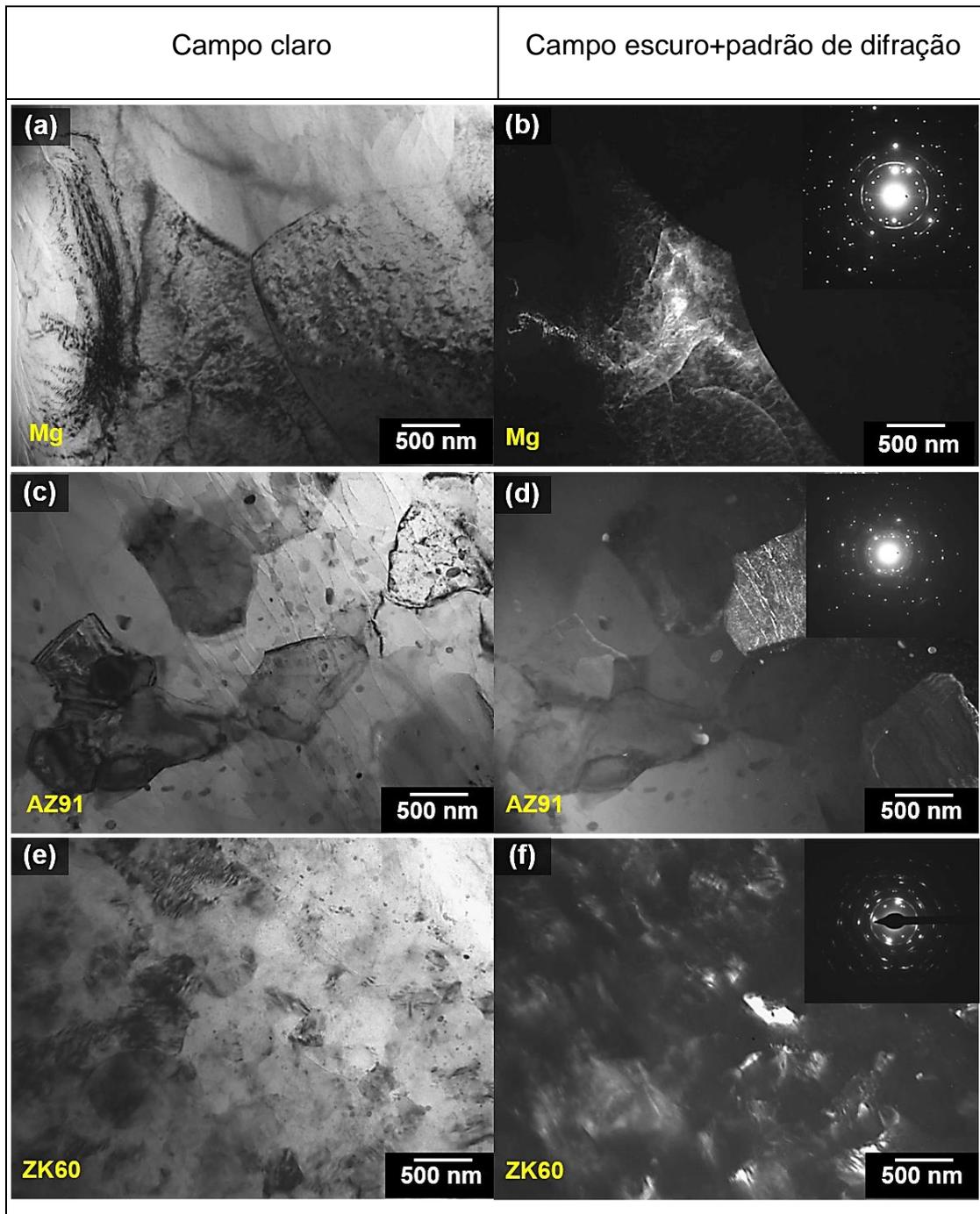


Figura 5.12 Imagens de TEM dos materiais em estudo na condição ECAP+LTR (1/5). (a) Campo claro Mg; (b) campo escuro Mg; (c) campo claro AZ91; (d) Campo escuro AZ91; (e) campo claro ZK60 + 2,5%Mm e (f) campo escuro ZK60 + 2,5%Mm.

A Figura 5.13 mostra as micrografias obtidas por MET (ASTAR) da amostra de Mg após processamento por ECAP+LTR (1/5). A imagem é a indexação de uma região de contornos de grãos, na qual três grãos se encontram, observado claramente na Figura 5.13 (a). Já a Figura 5.13 (b) mostra a distribuição das fases presentes da mesma imagem indexada, que apresentou majoritariamente a fase Mg.

Imagens obtidas por MET (ASTAR) do AZ91 após ECAP+LTR (1/5) são apresentadas na Figura 5.13. A Figura 5.13 © mostra a imagem em campo escuro de uma região com refino de grão maior do que o observado no Mg, utilizando a mesma rota de processamento. Com a análise de distribuição de fases (Figura 5.13 d) constataram as presenças de Mg e $Mg_{17}Al_{12}$, resultados que corroboram com as análises realizadas por DRX.

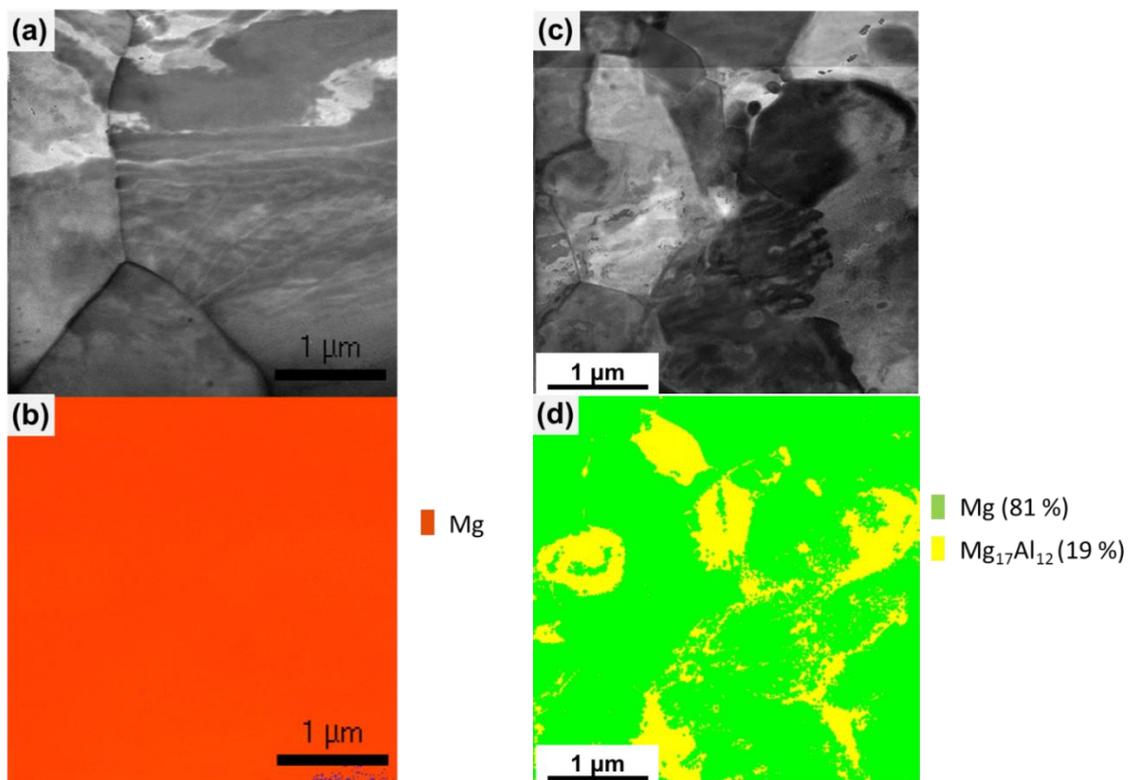


Figura 5.13 Micrografias obtidas por MET (ASTAR) para amostras após processamento por ECAP+LTR (1/5). No magnésio, notam-se as imagens referentes a: (a) campo escuro e (b) distribuição de fases; e no AZ91, notam-se as imagens referentes a: (c) campo escuro e (d) distribuição de fases.

5.5 Caracterização por microtomografia de raios-X utilizando radiação síncrotron

Os resultados da microtomografia foram obtidos na linha de microtomografia do LNLS através da incidência de raios-x paralelos nas amostras de Mg e AZ91 nas condições CR e LTR(1/5). Estes resultados são apresentados na tabela 3 que mostra a relação entre volume de trincas e volume reconstruído da amostra (v_c / v_r). Percebe-se que as amostras de AZ91 obtiveram a maior relação v_c/v_r , quando comparadas com as amostras de magnésio. Quanto ao processamento, foi constatado, para os dois materiais, que a rota utilizando ECAP+LTR (1/5) introduziu uma quantidade significativa de trincas e vazios, tanto superficiais como internos, conseguindo uma maior relação v_c/v_r em comparação com a rota ECAP+CR.

Tabela 5.3 Quantificação do volume de trincas (v_c) em relação ao volume reconstruído da amostra (v_r) obtido por microtomatografia para o magnésio e o AZ91.

Amostra	Volume das trincas (mm^3)	Volume da amostra (mm^3)	V. Trincas/V. Amostra
Mg-CR	$1,15 \times 10^{-4}$	2,85	$4,03 \times 10^{-5}$
Mg-LTR (1/5)	$2,00 \times 10^{-4}$	2,21	$9,04 \times 10^{-5}$
AZ91-CR	$1,63 \times 10^{-3}$	2,18	$7,47 \times 10^{-4}$
AZ91-LTR (1/5)	$6,64 \times 10^{-3}$	3,28	$2,03 \times 10^{-3}$

5.6 Análise de XPS

A Figura 5.14 mostra os espectros de XPS obtidos dos materiais de estudo processados por ECAP+LTR (1/5) no intervalo de energia 48 eV e 53 eV para o pico de Mg 2p. A deconvolução das diferentes contribuições foi feita para os elementos químicos encontrados. Os três principais elementos químicos observados nas amostras processadas via ECAP+LTR (1/5) foram o

magnésio metálico (Mg), óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de magnésio (Mg (OH)₂). O magnésio metálico aparece no pico Mg 2p em torno de 49,9 eV, que, para o ZK60+2,5%Mm Figura 5.14 (c), apresenta em maior intensidade, quando comparado com o magnésio e o AZ91. Como os elétrons tiveram que penetrar na camada de óxido superficial, a presença e a maior intensidade desse pico sugerem uma camada de óxido particularmente mais fina. O pico de Mg2p em aproximadamente 50,82 eV é identificado como óxido de magnésio e hidróxido de magnésio, de acordo com a literatura [70].

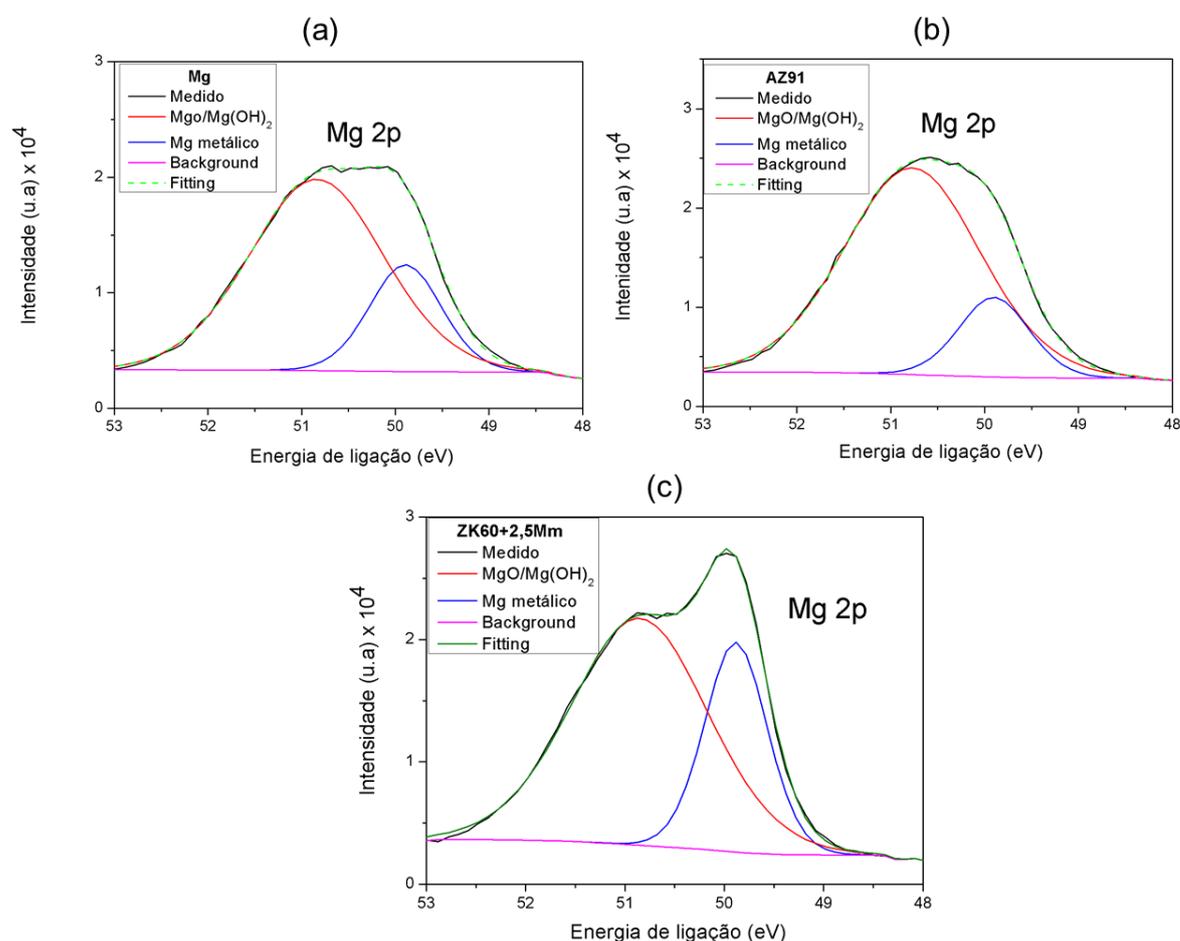


Figura 5.14 Deconvolução do pico Mg 2p das amostras processadas via ECAP+LTR (1/5). (a) Mg, (b) AZ91 e (c) Zk60+2,5%Mm.

A quantificação dos espectros originais de XPS foi realizada ajustando os componentes sob os picos e calculando os índices da área. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4. Dentre as amostras, o AZ91 apresentou

maior área (83.39%) referente ao pico de óxido de magnésio e hidróxido de magnésio. Enquanto que o ZK60+2,5%Mm apresentou a maior área (28.01%) correspondente ao pico de magnésio metálico. Esta menor presença de óxidos e hidróxidos na liga ZK60+2,5%Mm está associada ao efeito que o zinco e o mischmetal têm na melhoria na resistência a oxidação [22].

Tabela 5.4 Parâmetros de ajuste de curva para Mg 2p.

Amostra	Pico de energia (eV)	Espécie	% área sob a curva
AZ91/ECAP+LTR (1/5)	49,9	Mg metálico	16.61
	50,77	MgO/Mg(OH) ₂	83.39
ZK60/ECAP+LTR (1/5)	49,88	Mg metálico	28.01
	50,84	MgO/Mg(OH) ₂	71.99
Mg/ECAP+LTR (1/5)	49,9	Mg metálico	24.17
	50,85	MgO/Mg(OH) ₂	75.83

5.7 Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio

5.7.1 Análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio do magnésio.

A Figura 5.15 apresenta as curvas cinéticas da primeira absorção (ativação) e dessorção para as amostras do magnésio nas três condições investigadas. Pode observar no início da absorção, para tempos inferiores a 6 h, a amostra na condição CR possui cinética mais rápida em relação as amostras LTR, e após este período, a cinética de ativação torna-se mais lenta. Na ativação a amostra processada por ECAP+LTR (1/5) apresentou maior capacidade gravimétrica em torno de 6.2% p. de H₂ e cinéticas mais rápidas, enquanto, na condição ECAP+CR apenas 3.5% p. foram absorvidos.

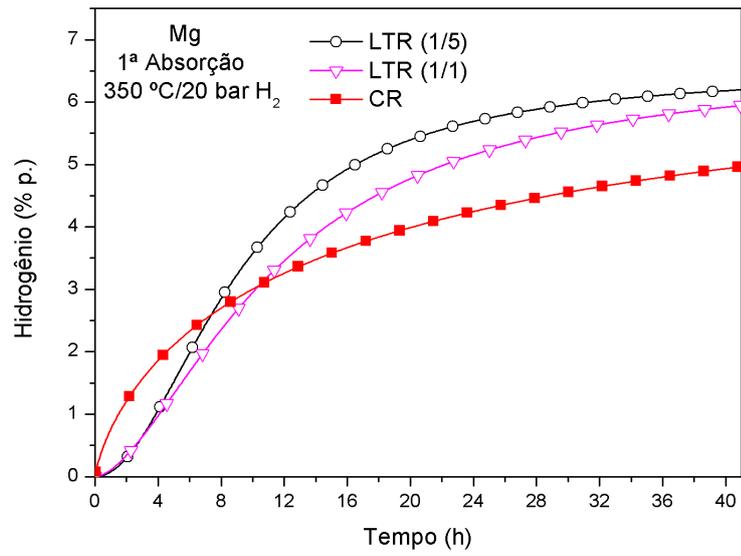
Comparando os resultados de dessorção mostrados na Figura 5.15 (b) pode-se destacar uma melhor cinética para as amostras na condição ECAP + LTR com estabilidade na dessorção de 5.6 % p. de H₂ após 1.5 h, sendo que

para este mesmo período, a amostra ECAP+CR dessorvia apenas 4.7% p. Lima et. al. processaram o magnésio utilizando a rota ECAP seguida de CR e observou-se na primeira dessorção um valor de 4.4% p. de H₂, comparando os resultados obtidos pelos autores ao obtido nesta investigação mostra que, a rota de processamento utilizando o ECAP+LTR obteve um considerável aumento na massa dessorvida de hidrogênio.

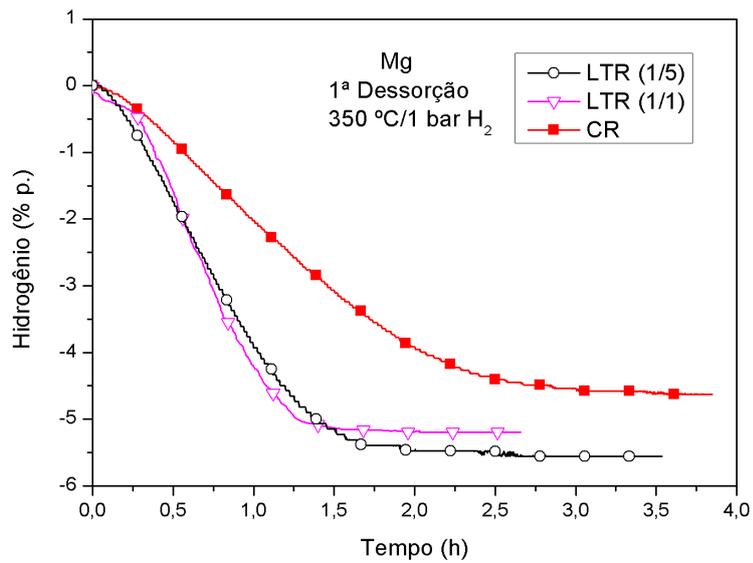
O magnésio é cineticamente lento ao reagir com Hidrogênio e isso pode ser devido à sua capacidade relativamente baixa de dissociar H₂, ou a criação de uma estrutura de hidreto de superfície estável que limita a difusão de hidrogênio atômico na matriz de magnésio [45]. A elevada textura adquirida, a relação superfície/volume e estado mais deformado que são introduzidos com os processos, como a quantidade de defeitos e limites de grãos, são fatores conhecidos por terem um efeito positivo sobre as propriedades de armazenamento de hidrogênio (maiores capacidades, cinética rápida e tempos de incubação reduzidos). As amostras processadas por ECAP + LTR, por exemplo, apresentaram melhores cinéticas devido à soma destes fatores, possibilitando ao hidrogênio maior mobilidade de difusão [71].

De uma maneira geral, no 2 ciclo, as amostras apresentam melhoras significativas nas cinéticas de absorção e dessorção e nas capacidades de H₂.

A Figura 5.16 apresenta as curvas cinéticas da segunda absorção (Figura 5.10^a) e segunda dessorção (Figura 5.16b), para as amostras do magnésio comercial em todas as condições investigadas. Na segunda absorção, a amostra processada por ECAP+LTR(1/5) apresentou maior capacidade gravimétrica e cinéticas mais rápidas de H₂, seguida da amostra por ECAP+LTR(1/1). O pior resultado foi encontrado para a amostra processada via ECAP+CR. Na dessorção, as amostras via ECAP+LTR(1/5) obtiveram melhor cinética de dessorção seguida da ECAP+LTR(1/1), chegando numa estabilidade com menos de 1 hora; já a processada por ECAP+CR apresentou cinética lenta comparada as duas anteriores.

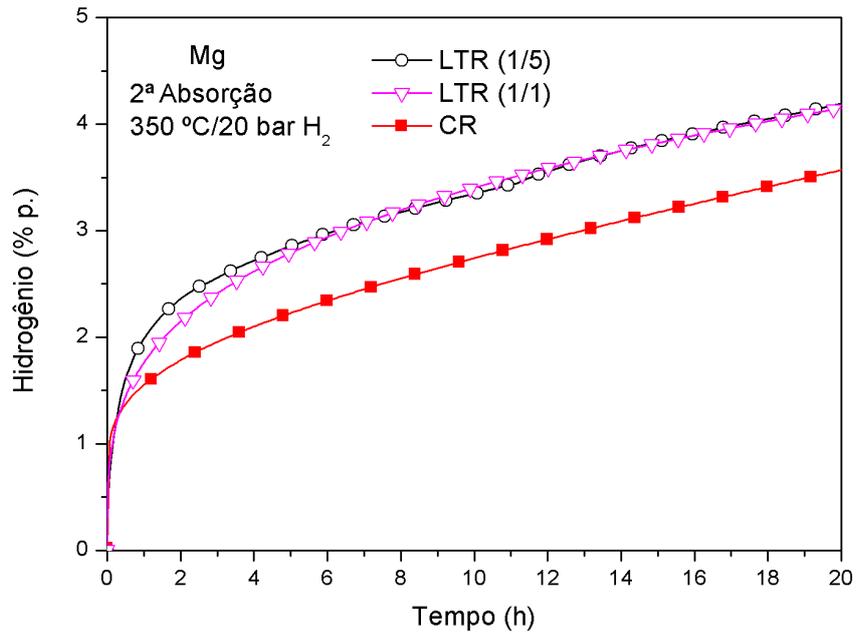


(a)

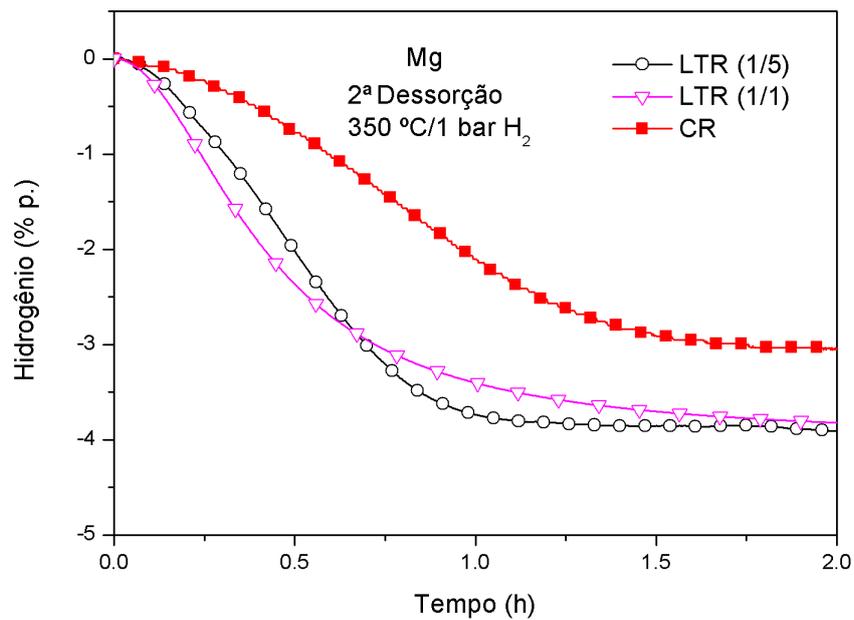


(b)

Figura 5.15 Curvas cinéticas para o magnésio nas três condições de estudo a 350 °C, (a) 1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª dessorção (1 bar).



(a)



(b)

Figura 5.16 Curvas cinéticas para o magnésio nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª desorção (1 bar).

5.7.2 Análises cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga AZ91.

A Figura 5.17 compara as curvas cinéticas da primeira absorção (ativação) e dessorção a 350 °C e 20bar de H₂ para as amostras AZ91 após as condições de processamento via ECAP+CR, ECAP+LTR (1/5) e ECAP+LTR (1/1). Na Figura 5.17(a), podemos ver claramente que, no início, as amostras mostraram um período de incubação durante a ativação de aproximadamente 2h para a amostra ECAP+LTR (1/1), e de e 6h para as amostras ECAP+CR e ECAP+LTR (1/5).

Após o período de 40 horas, a capacidade de hidrogênio medida é superior para a amostra de ECAP+LTR (1/5), sendo de 6% em peso de H₂ em comparação com as demais amostras de estudo. A amostra com menor capacidade absorvida é a amostra ECAP+CR.

A primeira dessorção mostrou-se quase que semelhantes para as duas condições com resfriamento criogênico, apresentando cinéticas parecidas, no entanto, a amostra ECAP+LTR(1/5) teve um desempenho levemente superior em termos de quantidade H₂ dessorvido, como pode ser visto na Figura 5.17(b). As amostras processadas por resfriamento criogênico atingem a capacidade máxima dessorvida após 1,7h. A amostra processada via ECAP+CR apresentou as piores propriedades durante a dessorção, com cinética lenta e menor capacidade dessorvida de H₂.

Já a segunda absorção mostrada na Figura 5.18 (a), as amostras apresentaram quedas nas capacidades em relação a ativação, porém as cinéticas são mais rápidas e com capacidade superior para ECAP+LTR(1/5) após 20h de hidrogenação. Conforme a Figura 5.10 (b), as curvas de cinética para o a segunda dessorção do AZ91 mostram a vantagem do processamento por LTR em relação ao CR. As taxas de reação são maiores para as rotas LTR, mostrando que o material possui características favoráveis, tais como uma maior área superficial específica em relação ao volume de material, diminuindo assim as distâncias de difusão e conseqüentemente aumentando a taxa e eficiência na dessorção como também na absorção.

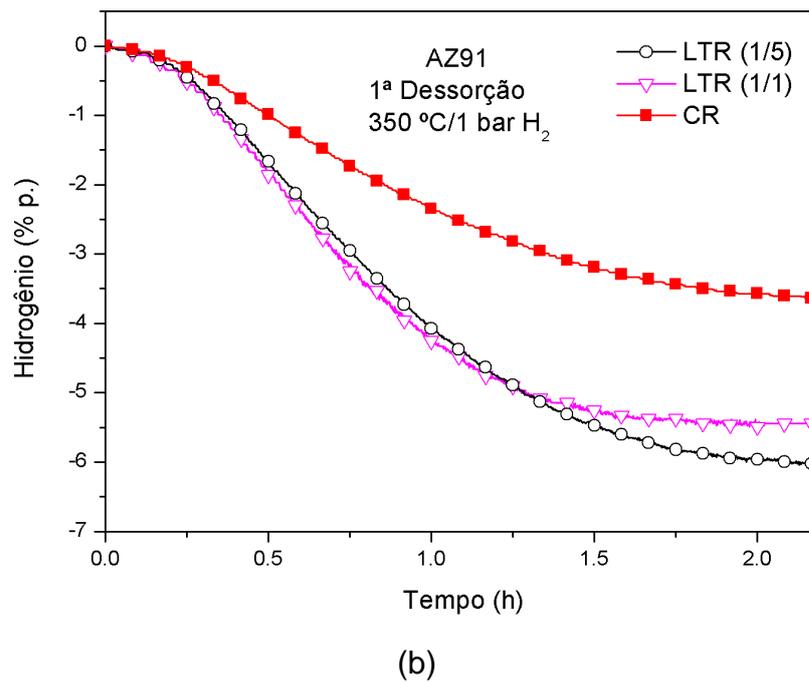
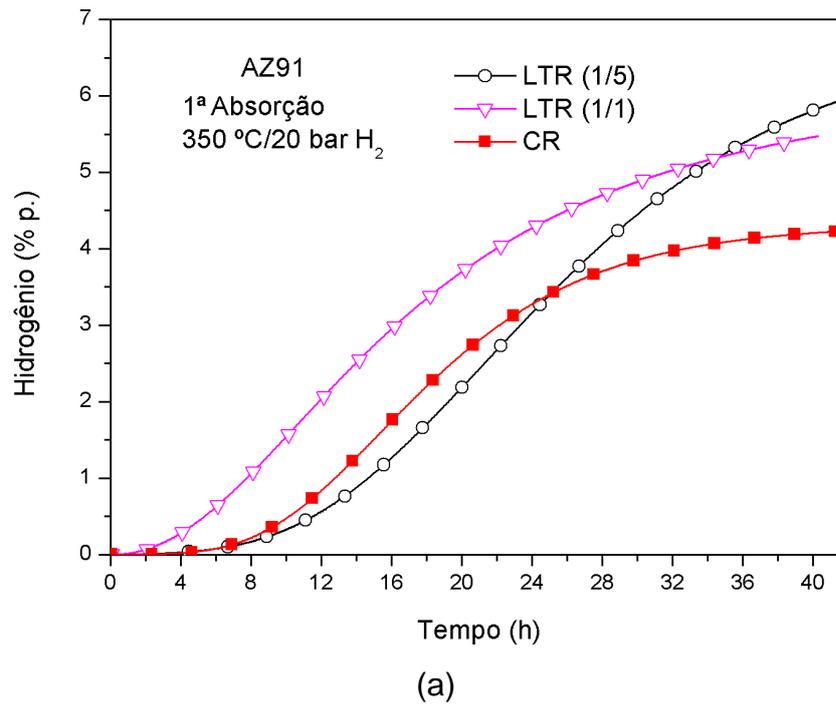
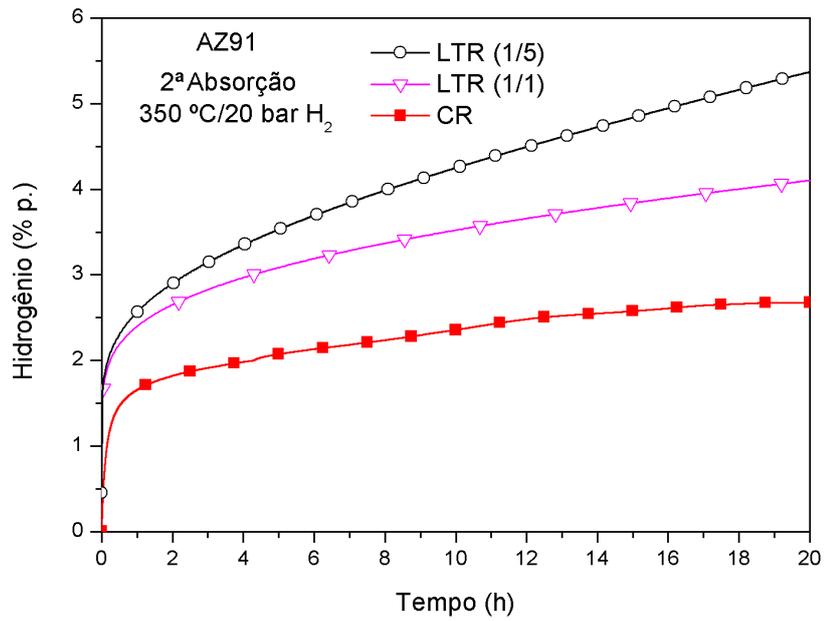
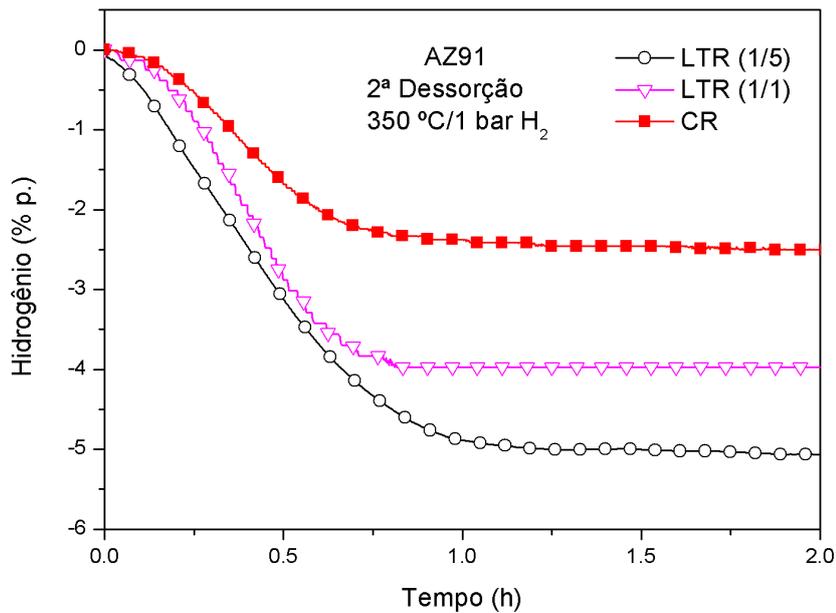


Figura 5.17 Curvas cinéticas para a liga AZ91 nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª desorção (1 bar).



(a)



(b)

Figura 5.18 Curvas cinéticas para a liga AZ91 nas três condições de estudo à 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª dessorção (1 bar).

5.7.3 Análises cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60+2,5%Mm.

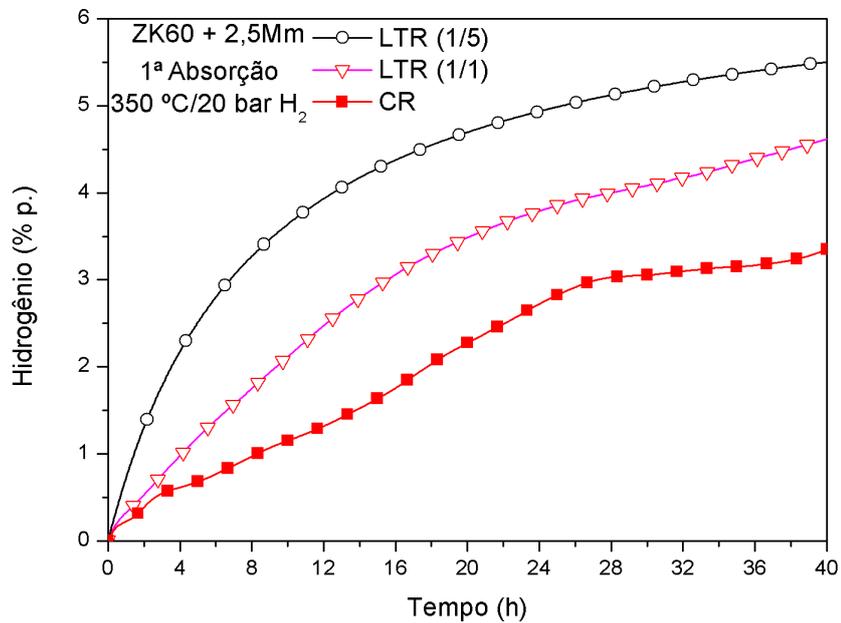
As curvas cinéticas de H₂ durante a primeira absorção (ativação) e

primeira dessorção de todas às condições estudadas para a liga ZK60+2,5%Mm são mostradas na Figura 5.19.

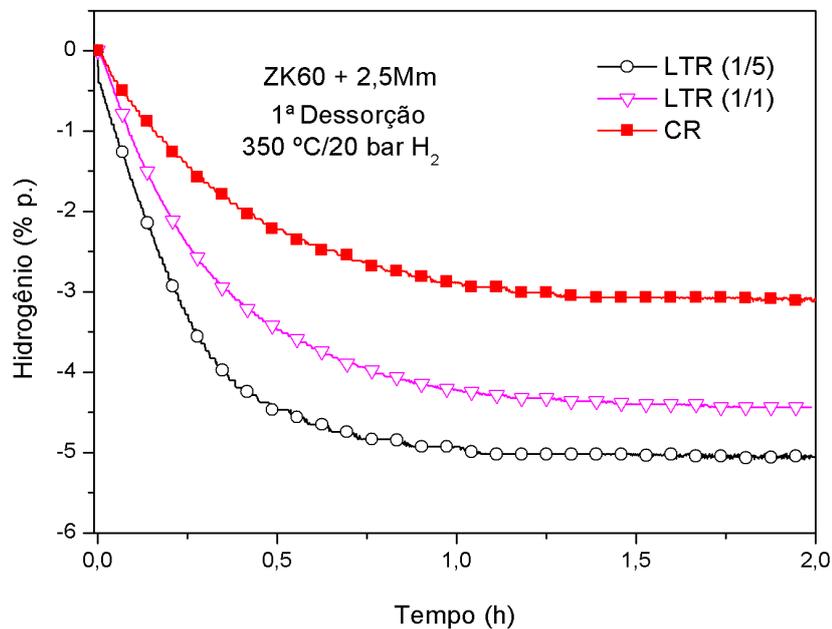
Observa-se durante a ativação que as amostras obtidas nas condições ECAP+LTR(1/5) e ECAP+LTR (1/1) apresentaram os melhores resultados nas cinéticas em relação a amostra ECAP+CR. As curvas denotam cinéticas rápidas sem tempo de incubação e capacidades gravimétricas de H₂ superiores à encontrada na condição ECAP+CR, absorvendo cerca de 5,6% em peso de hidrogênio na condição ECAP+LTR (1/5), como pode ser observado na Figura 5.19(a). Estes resultados são superiores aos obtidos por Soyama et al. [7]. Neste caso não foi verificado tempo de incubação no início da hidrogenação e isso pode estar associado à pouca oxidação produzida pelo material durante os processamentos. Além disso, os elementos do *mischmetal* agem como inibidores para a formação de óxidos, diminuindo a quantidade de óxidos formados com a fase α -Mg. Na dessorção, as condições ECAP+LTR (1/5) e ECAP+LTR (1/1) revelaram os melhores resultados, após o período de 30 minutos a amostra na condição ECAP+LTR(1/5) já havia dessorvido praticamente toda massa de H₂ (cerca de 5 %), como pode ser constatado na Figura 5.19(b).

Os resultados da segunda absorção e dessorção do ZK60+2.5%Mm são mostrados na Figura 5.20. Evidencia-se que a amostra processada por ECAP+LTR (1/1) na Figura 5.20 (a) apresenta boas propriedades de armazenagem de hidrogênio, obtendo cinética mais rápida e maior capacidade após 20h de hidrogenação em comparação à amostra ECAP+CR. Pode-se ressaltar também o melhor desempenho cinético do ECAP+LTR (1/5) durante a absorção e dessorção quando comparado às outras vias de processamento e também quando comparado às amostras de magnésio e o AZ91. Esta vantagem sobre o magnésio é obtida devido o efeito catalisador dos elementos de ligas e do *mischmetal* [72, 31], que melhoram a adsorção e dissociação de hidrogênio na superfície da liga além de servirem como sítios ativos de nucleação para a formação da fase hidreto [7]. O efeito do catalisador pode ser especialmente notado na Figura. 5.20 (b) na cinética de dessorção, considerando que uma grande porção de hidrogênio pode ser dessorvido em

pouco tempo (cerca de 20 min) para ECAP + LTR (1/5).

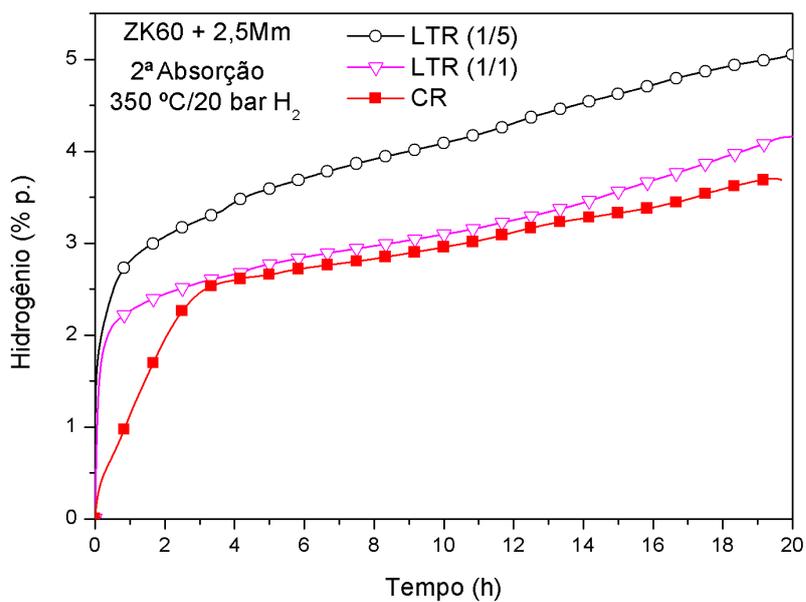


(a)

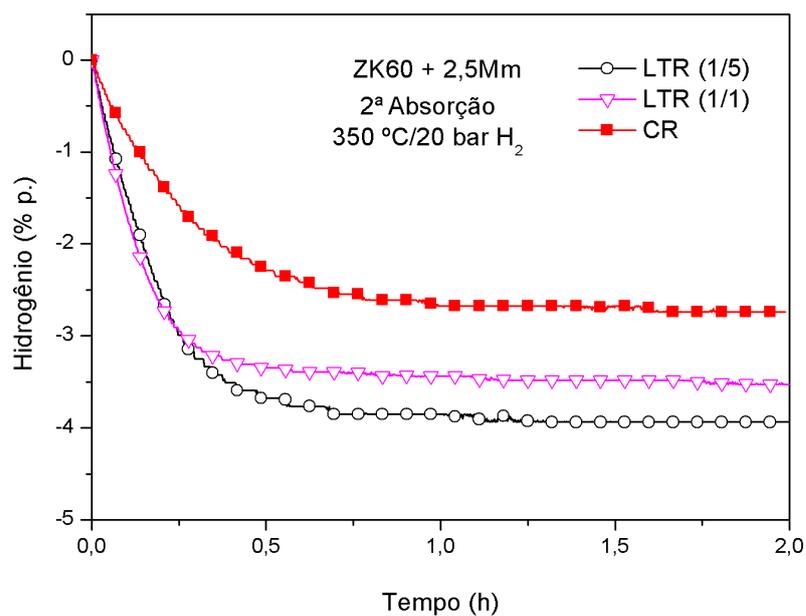


(b)

Figura 5.19 Curvas cinéticas para a liga ZK60+2,5%Mm nas três condições de estudo a 350 °C, (a) (1ª absorção (ativação) (20 bar) e (b) 1ª dessorção (1 bar).



(a)



(b)

Figura 5.20 Curvas cinéticas para a liga ZK60+2,5%Mm nas três condições de estudo a 350 °C, (a) 2ª absorção (20 bar) e (b) 2ª desorção (1 bar).

As Figuras 5.19 e 5.20 mostraram que a liga ZK60+2,5%Mm obteve um desempenho cinético superior, principalmente durante a desorção, quando comparada com liga AZ91 e o magnésio comercialmente puro.

5.7.4 Análise de DSC

O Mg apresenta as maiores temperaturas de início e de pico de dessorção, sendo estas de 413 °C e 455 °C, respectivamente. Por outro lado, o AZ91 apresenta temperaturas de início e de pico de dessorção reduzidas para 403 °C e 446 °C, respectivamente. Já o Zk60+2,5%Mm apresentou as menores temperaturas com 387 °C para início da reação de dessorção e 443 °C de pico, conforme indica a Figura 5.21 (b).

As análises de QMS indicam que nas amostras Mg e AZ91 a ocorrência de apenas um pico endotérmico está relacionada a dessorção do hidrogênio do material. Porém, na amostra ZK60, percebe-se que dos três picos de dessorção observado na curva de DSC, somente um deles (~ 443°C) está diretamente relacionado a saída de hidrogênio do material. Já os outros dois picos estão associados à dissolução dos intermetálicos Mg_7Zn_3 (344 °C) e $MgZn_2Ce$ (515 °C) presentes no material conforme reportado por [55, 65, 73].

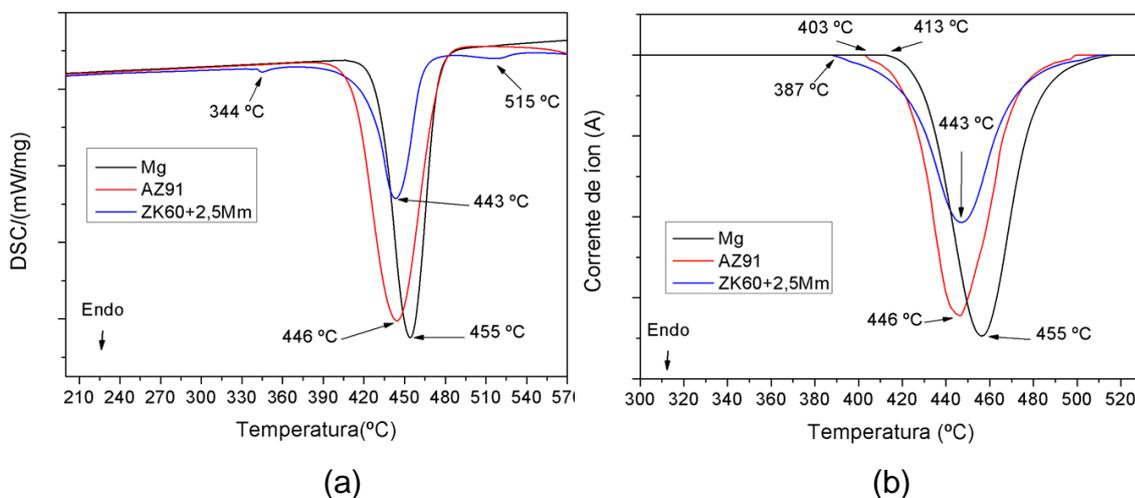


Figura 5.21 Curvas de DSC do Mg, AZ91 e ZK60+2,5%Mm processados por ECAP+LTR (1/5), após cinética de 1ª absorção (a) e QMS para a saída de hidrogênio (b).

5.7.5 Análises de cinéticas para primeiro ciclo de absorção/dessorção de hidrogênio em todas as amostras estudadas

As amostras processadas por ECAP+LTR(1/5) foram as que apresentaram melhores propriedades cinéticas, por isso, este tópico será dedicado apenas às elas.

A Figura 5.22 mostra as curvas comparativas de cinética do primeiro ciclo para os materiais de estudos processados via ECAP+LTR (1/5). Nota-se que ao término de 10 horas a amostra AZ91 apresentou um baixo desempenho cinético, na qual absorveu menos de 0,5 % p. de hidrogênio. Enquanto o magnésio e o ZK60+2,5%Mm absorveram a mesma quantidade de hidrogênio, com um melhor desempenho cinético nas horas iniciais. Ao analisar as curvas a 20 horas de ensaio, observa-se que o AZ91 apresentou uma melhora no seu desempenho cinético, no entanto, sua absorção de hidrogênio se manteve abaixo do ZK60+2,5%Mm e na sequência do magnésio. Já, ao analisar a capacidade em 40 horas o AZ91 apresentou uma capacidade maior do que o ZK60+2,5%Mm e um pouco menor da apresentada pelo magnésio.

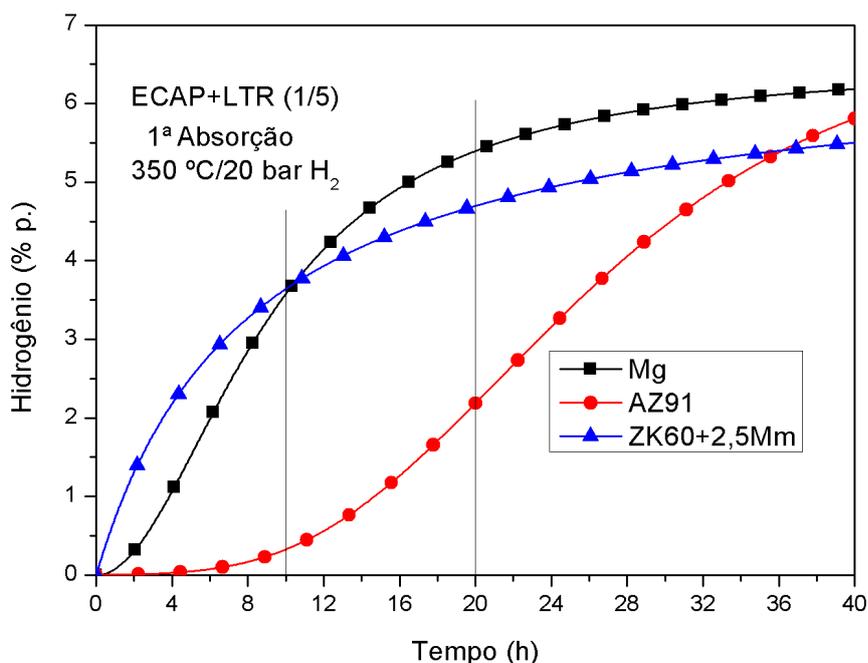


Figura 5.22 Curvas comparativas de cinética de absorção de 1º ciclo dos materiais de estudo processados por ECAP+LTR (1/5).

Ao analisar as capacidades absorvidas em relação a fração da capacidade teórica, o melhor desempenho cinético em 10hrs é apresentado pela amostra ZK60+2,5%Mm seguida pelo magnésio e por último AZ91. Após 20 horas de ensaio, a situação muda, o magnésio apresenta a maior capacidade em termo de fração da capacidade teórica 72,3%, o ZK60+2,5%Mm obteve 69,1 % e o AZ91 35,5 %, como pode ser observado na Tabela 5.5, na qual, resume também os resultados da capacidade adquirida e a fração da capacidade teórica para a 1ª absorção durante 20 horas de cinética para todos os materiais e rotas analisadas.

Tabela 5.5 Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo e 20 horas de cinética para as amostras estudadas.

Rota	Reação		Capacidade max. teórica (%H)	Capacidade max. alcançada (%H)	Tempo (h)	Fração da cap. teórica
ECAP+LTR (1/5)	Mg	1ª Abs.	7,6	5,5	20	72,3
	AZ91	1ª Abs.	6,2	2,2	20	35,5
	ZK60+2,5%Mm	1ª Abs.	6,8	4,7	20	69,1
ECAP+LTR (1/1)	Mg	1ª Abs.	7,6	5,0	20	65,8
	AZ91	1ª Abs.	6,2	3,7	20	59,7
	ZK60+2,5%Mm	1ª Abs.	6,8	3,7	20	54,4
ECAP+CR	Mg	1ª Abs.	7,6	4,1	20	60,0
	AZ91	1ª Abs.	6,2	2,7	20	43,5
	ZK60+2,5%Mm	1ª Abs.	6,8	2,3	20	33,8

A Figura 5.23 exibe as curvas comparativas de cinéticas para 1º ciclo dos materiais de estudos processados via ECAP+LTR (1/5). Pode-se notar que, com 2 horas de ensaio as amostras haviam completado sua transformação da fase MgH_2 em Mg e as curvas a partir deste ponto já apresentavam um comportamento retilíneo. Neste ponto, as três amostras já haviam finalizado as reações de dessorção de H_2 e, o desempenho em relação a taxa de absorção ficou de acordo com a sequência: AZ91 > ZK60+2,5%Mm > Mg, obtendo conforme a Tabela 5.6 as frações da capacidade teórica de 93,9, 78,5 e 73,7 %, respectivamente. Já ao avaliar-se o desempenho cinético das amostras com 1 hora de ensaio, mostra que, no ZK60+2,5%Mm, apresenta as melhores propriedades de cinética; a transformação de fase de hidreto metálico havia chegado ao fim, enquanto que no Mg e AZ91 apresentavam-se em estágio de transformação da fase MgH_2 .

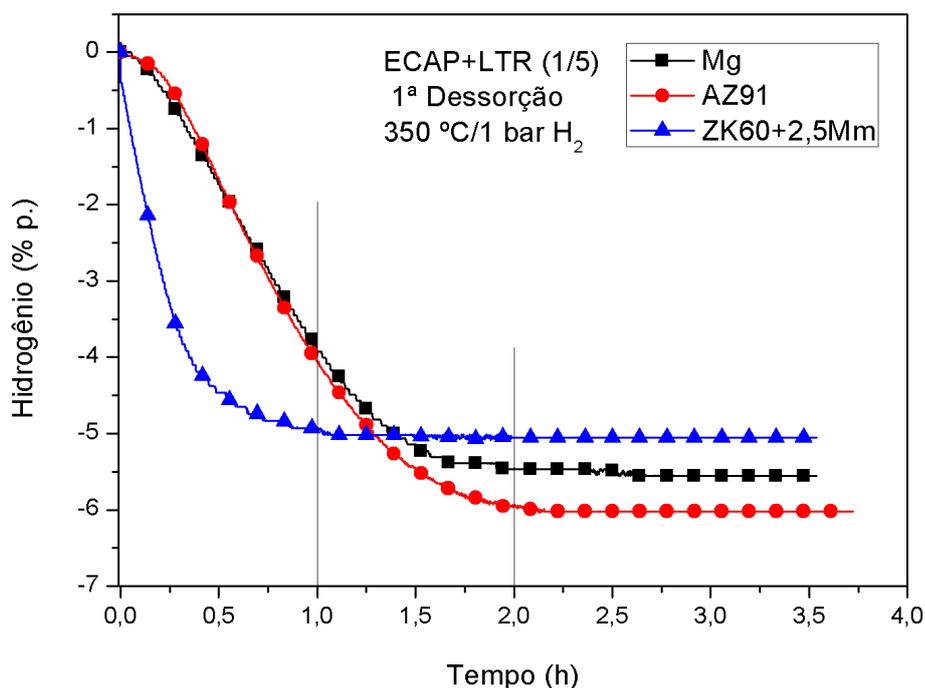


Figura 5.23 Curvas comparativas de cinética de dessorção de 1º ciclo dos materiais de estudo processados por ECAP+LTR (1/5).

Quando se analisa a fração em relação a capacidade teórica a 40 horas de ensaio, o AZ91 se destaca com (96,7%), com 80,9% o ZK60+2,5%Mm,

enquanto o magnésio com uma fração de 80,3%, conforme indica na Tabela 5.6. Além dos resultados cinéticos de primeiro ciclo de absorção/dessorção para a rota de processamento ECAP+LTR (1/5), a Tabela 5.6 resume também os resultados da capacidade adquirida e a fração da capacidade teórica para as rotas ECAP+LTR (1/1) e ECAP+CR.

Tabela 5.6 Resumo dos dados das curvas de cinética em primeiro ciclo para as amostras estudadas.

Rota	Reação		Capacidade max. teórica (%H)	Capacidade max. alcançada (%H)	Tempo (h)	Fração da cap. teórica
ECAP+LTR (1/5)	Mg	1ªAbs.	7,6	6,1	40	80,3
		1ªDes.	7,6	5,6	2	73,7
	AZ91	1ªAbs.	6,2	6,0	40	96,7
		1ªDes.	6,2	6,0	2	96,7
	ZK60+2,5%Mm	1ªAbs.	6,8	5,5	40	80,8
		1ªDes.	6,8	5,1	1	75,0
ECAP+LTR (1/1)	Mg	1ªAbs.	7,6	5,9	40	77,6
		1ªDes.	7,6	5,2	2	68,4
	AZ91	1ªAbs.	6,2	5,5	40	88,7
		1ªDes.	6,2	5,5	2	88,7
	ZK60+2,5%Mm	1ªAbs.	6,8	4,5	40	66,2
		1ªDes.	6,8	4,3	1	63,2
ECAP+CR	Mg	1ªAbs.	7,6	4,9	40	65,8
		1ªDes.	7,6	4,0	2	52,6
	AZ91	1ªAbs.	6,2	4,0	40	64,5
		1ªDes.	6,2	3,5	2	56,4
	ZK60+2,5%Mm	1ªAbs.	6,8	3,4	40	50,0
		1ªDes.	6,8	3,2	1	47,1

6 CONCLUSÕES

O magnésio comercial e as ligas AZ91 e ZK60+2,5%Mm foram processados nas condições: ECAP+CR, ECAP+LTR (1/1) e ECAP+LTR (1/5). As principais conclusões deste estudo são:

- O uso do ECAP levou ao refinamento de grãos de todos os materiais estudados; no magnésio, por exemplo, partiu de > 1 mm para $45 \mu\text{m}$, após processamento por ECAP. Testes realizados em amostras processadas por LTR, sem o uso prévio do ECAP, mostraram que o tamanho de grão foi maior do que o obtido pela associação dos dois processos.
- Após a deformação plástica severa por CR e LTR, as amostras processadas pelas duas rotas de laminação com resfriamento criogênico apresentaram menor ductilidade, favorecendo a fragilização da estrutura dos materiais e, conseqüentemente maior trincamento e fragmentação, garantindo, neste caso, uma maior área de superfície, quando comparado com os materiais processados via CR.
- Foi observada, para todas as amostras processadas por CR e LTR uma forte orientação preferencial do tipo (002) da fase $\alpha\text{-Mg}$, sendo mais acentuada para as amostras de magnésio, na sequência as do AZ91 e com um pequeno decréscimo para as do ZK60+2,5%Mm, com menor textura. Essa textura é responsável por garantir às amostras boas propriedades na armazenagem de H como observado na literatura. Porém, o ZK60+2,5%Mm apresentou o maior número de trincas e, conseqüentemente, a maior área superfície/volume; a liga AZ91 também apresentou uma acentuada fração de trincas. .
- Os resultados de XPS mostraram que, nas amostras processadas por ECAP+LTR(1/5), o ZK60+2,5%Mm exibiu uma melhor resistência a formação de óxidos (MgO) e hidróxidos (Mg(OH)_2), e conseqüentemente uma maior área livre destes contaminantes, que por sua vez garantiu boas cinéticas de formação do hidreto MgH_2 , sem a presença de período de incubação durante ativação.

- A caracterização volumétrica mostrou que amostras processadas por LTR (1/5) apresentaram os melhores ganhos em propriedade de armazenagem, em relação à capacidade, ativação, cinéticas de absorção/dessorção de H₂, comparadas às outras duas rotas empregadas. A presença acentuada de microfissuras expostas na amostra LTR(1/5) foi utilizada para explicar essas boas propriedades cinéticas.
- Ao analisar as amostras da rota ECAP+LTR (1/5) verificou-se que após 20 horas de ativação o magnésio apresentou a maior taxa de absorção de hidrogênio (72,3 % p.) contra 69,1 % p. para o ZK60+2,5%Mm e 34% p. para o AZ91. Na dessorção o ZK60+2,5%Mm obteve a melhor cinética com tempo de 1 h, já os outros dois materiais apresentaram cinéticas parecidas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Processamento das ligas Mg, AZ91 e ZK60+2,5%Mm por ECAP seguido de Laminação com resfriamento criogênico (1/5). Após cada ciclo de absorção e dessorção realizar análises detalhadas de DSC, DRX e TEM, com o objetivo de investigar as perdas de capacidades que ocorrem nas ligas, principalmente após o primeiro ciclo.

Produção de ligas de magnésio (Mg, AZ91 e ZK60+2,5%Mm) pulverizadas (limalhas, cavacos) associadas ao resfriamento criogênico. Os processos de torneamento, limagem automática, fresagem que geralmente são processos rápidos e de baixo custo serão realizados com a associação do resfriamento criogênico. As propriedades de armazenagens serão analisadas para cada material combinado com as rotas de processamento e assim selecionar a melhor liga.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **JAIN, I.P., LAL, C., JAIN, A.** Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5133-5144, (2010).
- [2] **ZHANG, F., ZHAO, P., NIU, M., MADDY, J.** The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 14535-14552, (2016).
- [3] **KLYAMKIN, S.N.** Metal hydride compositions on the basis of magnesium as materials for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*, v. 77, p. 712-720, (2007).
- [4] **ZÜTTEL, A.** Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, v. 91, p. 157-172, (2004).
- [5] **BÉRUBÉ, V., RADTKE, G., DRESSELHAUS, M., CHEN, G.** Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *International Journal of Energy Research*, v. 31, p. 637-663, (2007).
- [6] **YAO, X., LU, G.** Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives. *Chinese Science Bulletin*, v. 53, p. 2421-2431, (2008).
- [7] **SOYAMA, J., LEIVA, D.R., GUO, Y.F., JORGE, A.M., DA SILVA, E.P., PINTO, H.C., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S. BOTTA, W.J.** Severely deformed ZK60+2.5% Mg alloy for hydrogen storage produced by two different processing routes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 11284-11292, (2016).
- [8] **LANG, J., HUOT, J.** A new approach to the processing of metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. L18-L22, (2011).
- [9] **DUFOUR, J., HUOT, J.** Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5at.%. In *Journal of Alloys and Compounds*, v. 439(Issues 1–2), p. L5-L7, (2007).

- [10] **LIMA, G.F., TRIQUES, M.R.M., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J., JORGE, A.M.** Hydrogen storage properties of pure Mg after the combined processes of ECAP and cold-rolling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, p. S405-S408, (2014).
- [11] **PANIGRAHI, S.K., JAYAGANTHAN, R.** A study on the mechanical properties of cryorolled Al–Mg–Si alloy. *Materials Science and Engineering*, v. 480, p. 299-305, (2008).
- [12] **PEDERSEN, A.S., KJOLLER, J., LARSEN, B., VIGEHOLM, B.** Magnesium for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 8, p. 205-211, (1983).
- [13] **GROSDIDIER, T., FUNDENBERGER, J.J., ZOU, J.X., PAN, Y.C., ZENG, X.Q.** Nanostructured Mg based hydrogen storage bulk materials prepared by high pressure torsion consolidation of arc plasma evaporated ultrafine powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 16985-16991, (2015).
- [14] **SCHULZ, R., HUOT, J., LINAG, G., BOILY, S., LALANDE, G., DENIS, M.C., DODELET, J.P.** Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 267, p. 240-245 (1999).
- [15] **YOO, M.H., AGNEW, S.R., MORRIS, J.R., HO, K.M.** Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: source mechanisms. *Materials Science and Engineering: A*, v: 319–321, p. 87-92, (2001).
- [16] **SILVA, E.P.** Fundição, laminação e soldagem por fricção e mistura mecânica de ligas de magnésio com adição de mischmetal. Tese (Doutorado em Desenvolviemnto, caracterização e aplicação de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São carlos, (2016).
- [17] **CATORCENO, L. L.C.** Estudo do encruamento, recristalização e crescimento de grão em chapa da liga de magnésio AZ31B (Mg - 3%Al - 1%Zn - 0,3%Mn). Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, (2013).

- [18] **KABIRIAN, F., KHAN, A. S., GNÄUPEL-HERLOD, T.** Plastic deformation behavior of a thermo-mechanically processed AZ31 magnesium alloy under a wide range of temperature and strain rate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 673, p. 327-335, (2016).
- [19] **PEKGULERYUZ, M. O., KAYA, A. A.** Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications. *Advanced engineering materials*, v. 5 (n. 12), p. 866-878, (2003).
- [20] **FRIEDRICH, H. E., MORDIKE, B. L.** *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006).
- [21] **RÉVESZ, Á., GAJDICS, M., VARGA, L. K., KRÁLILICS, G., PÉTER, L., SPASSOV, T.** Hydrogen storage of nanocrystalline Mg–Ni alloy processed by equal-channel angular pressing and cold rolling. *international journal of hydrogen energy*, v. 39 (n.18), p. 9911-9917, (2014).
- [22] **GUPTA, M., SHARON, N. M. L.** *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites.* John Wiley & Sons, (2011).
- [23] **KHANI, S., ABOUTALEBI, M. R., SALEHI, M. T., SAMIM, H. R., PALKOWSKI, H.** Microstructural development during equal channel angular pressing of as-cast AZ91 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 678, p. 44-56, (2016).
- [24] **MÁTHIS, K., GUBICZA, J., NAM, N. H.** Microstructure and mechanical behavior of AZ91 Mg alloy processed by equal channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 394 (n. 1), p. 194-199, (2005).
- [25] **HUOT, J., AMIRA, S., LANG, J., SKRYABINA, N., FRUCHART, D.** Improvement of hydrogen storage properties of magnesium alloys by cold rolling and forging. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. v. 63, p. 012114 (2014).
- [26] **AMIRA, S., HUOT, J.** Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 520, p. 287-294, (2012).

- [27] **GRILL, A., HORKY, J., PANIGRAHI, A., KREXNER, G., ZEHETBAUER, M.** Long-term hydrogen storage in Mg and ZK60 after Severe Plastic Deformation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 17144-17152, (2015).
- [28] **KRYSTIAN, M., SETMAN, D., MINGLER, B., KREXNER, G., ZEHETBAUER, M.J.** Formation of superabundant vacancies in nano-Pd–H generated by high-pressure torsion. *Scripta Materialia*, v. 62, p. 49-52, (2010).
- [29] **GARCÍA, E. M.** Influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn based alloys. *Dissertacion*, Technischen Universität Berlin, Germany, (2009).
- [30] **TRAN, N. E., ASHRAF IMAM, M., FENG, C.R.** Evaluation of hydrogen storage characteristics of magnesium–misch metal alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, p. 225-229, (2003).
- [31] **TRAN, N. E., LAMBRAKOS, S.G., ASHRAF IMAM, M.** Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium–misch metal alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 407, p. 240-248, (2006).
- [32] **ZALUSKA, A., ZALUSKI, L., STRÖM-OLSEN, J.O.** Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 288, p. 217-225, (1999).
- [33] **SKRIPNYUK, V.M., RABKIN, E., ESTRIN, Y., LAPOVOK, R.** The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. *Acta Materialia*, v. 52, p. 405-414, (2004).
- [34] **UEDA, T.T., TSUKAHARA, M., KAMIYA, Y., KIKUCHI, S.** Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni–Mg₂Ni laminate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 386, p. 253-257, (2005).
- [35] **KUSADOME, Y., IKEDA, K., NAKAMORI, Y., ORIMO, S., HORITA, Z.** Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion. *Scripta Materialia*, v. 57, p. 751-753, (2007).
- [36] **ASSELLI, A.A.C., HÉBERT, N.B., J. HUOT, J.** The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 12778-12783, (2014).

- [37] **LEIVA, D.R., FRUCHART, D., BACIA, M., GIRARD, G., N. SKRYABINA, N., VILLELA, A.C.S., MIRAGLIA, S., SANTOS, D.S., BOTTA, W.J.** Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. *International Journal of Materials Research*, v. 100, p. 1739-1746, (2009).
- [38] **LEIVA, D.R., L F CHANCHETTI, L.F., FLORIANO, R., ISHIKAWA, T.T., BOTTA, W.J.** Exploring several different routes to produce Mg- based nanomaterials for Hydrogen storage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 63, p. 012115, (2014).
- [39] **FLORIANO, R., LEIVA, D. R., MELO, G. M., HUOT, J., KAUFMAM, M., FIGUEROA, S., MENDOZA-ZÉLIS, L., DAMONTE; L. C., BOTTA,W.J.** Low Temperature Rolling of AZ91 Alloy for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, (Submetido em 31 de julho de 2017).
- [40] **VALIEV, R.** Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nat Mater* 3(8) (2004) 511-516.
- [41] **MENDES FILHO, A. D. A., PRADOS, E. F., VALIO, G. T., RUBERT, J. B., SORDI, V. L., FERRANTE, M.** Severe plastic deformation by equal channel angular pressing: product quality and operational details. *Materials Research*, v. 14 (n: 3), p. 335-339, (2011).
- [42] **VALIEV, R.Z., LANGDON, T.G.** Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*, v. 51, p. 881-981, (2006).
- [43] **MISHRA, A., KAD, B.K., GREGORI, F., MEYERS, M.A.** Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis. *Acta Materialia*, v. 55, p. 13-28, (2007).
- [44] **LANGDON, T. G., FURUKAWA, M., NEMOTO, M., HORITA, Z.** Using equal-channel angular pressing for refining grain size. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials society*, v. 52, n. 4, p. 30-33. Abril. 2000.
- [45] **JORGE, A.M., LIMA, G.F., TRIQUES, M.R.M., BOTTA, W.J., KIMINAMI, C.S., NOGUEIRA, R.P., YAVARY, A.R., LANGDON, T.G.** Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 3810-3821, (2014).

- [46] **KRYSTIAN, M., ZEHETBAUER., M.J., KROPIK, H., MINGLER, B., KREXNER, G.** Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. S449-S455, (2011).
- [47] **ASSELLI, A.A.C., LEIVA, D.R., HUOT, J., KAWASAKY, M., LANGDON., T.G., BOTTA, W.J.** Effects of equal-channel angular pressing and accumulative roll-bonding on hydrogen storage properties of a commercial ZK60 magnesium alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 16971-16976, (2015).
- [48] **LEIVA, D.R., HUOT, J., ISHIKAWA, T.T., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S., JORGE, A.M., BOTTA, W.J.** Hydrogen activation behavior of commercial magnesium processed by different severe plastic deformation routes. *Materials Science Forum*, v. 667-669, p. 1047-1051, (2011).
- [49] **VINCENT, S.D., HUOT, J.** Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. L175-L179, (2011).
- [50] **VINCENT, S.D., LANG, J., HUOT, J.** Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 512, p. 290-295, (2012).
- [51] **JORGE, A.M., PROKOFIEV, E., KOFIEV., LIMA, G.F., RAUCH, M. VERON, M., BOTTA, W.J., KAWASAKI, M., LANGDON, T.G.** An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 8306-8312, (2013).
- [52] **YU, H.I., TIEU, A.K., LU, C., LIU, X.H., GODBOLE, A., KONG, C.** Mechanical properties of Al–Mg–Si alloy sheets produced using asymmetric cryorolling and ageing treatment. *Materials Science and Engineering*, v. A 568, p. 212-218, (2013).
- [53] **PANIGRAHI, S.K., JAYAGANTHAN, R.** Development of ultrafine-grained Al 6063 alloy by cryorolling with the optimized initial heat treatment conditions. *Materials & Design*, v. 32, p. 2172-2180, (2011).

- [54] **EDALATI, K., CUBERO-SESIN, J.M., ALHAMIDI, A., MOHAMED, I.F., HORITA, Z.** Influence of severe plastic deformation at cryogenic temperature on grain refinement and softening of pure metals: Investigation using high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering*. v. A 613, p. 103-110. (2014).
- [55] **SILVA, E.P., BATISTA, L.F., CALLEGARI, B., FEIERABEND, I., BUZOLIN, R.H., COELHO, R.S., WARCHOMICKA, F., REQUENA, G.C., PINTO, H.C.** Casting in the semi-solid state of ZK60 magnesium alloy modified with rare earth addition. *Materials Science Forum*, v. 922, p. 694-699, (2014).
- [56] **IMX Beamline: X-ray Imaging. Consulta realizada em 28/11/2016 no Site:**http://lnls.cnpem.br/wpcontent/uploads/2016/07/LNLS__IMX_Manual.pdf.
- [57] **SCHOEN, H.** *Handbook of Purified Gases*. Springer, 2015.
- [58] **BRESCIANI Filho, E. (Coord).** *Conformação plástica dos metais*. Ed. da Unicamp, v. 6 ed, (2011).
- [59] **CATORCENO, L. L.C., ZIMMERMANN, A.J.O., PADILHA, A. F.** Efeito na temperatura de laminação na deformabilidade da liga de magnésio AZ31B. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, v. 19, p. 1906-1914, (2010).
- [60] **CHEN, B., LIN, D.L., JIN, L., ZENG, X.Q., LU, C.** Equal-channel angular pressing of magnesium alloy AZ91 and its effects on microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering*: v. 483–484, p. 113-116 (2008).
- [61] **DA SILVA, E.P., BUZOLIN, R.H., CALLEGARI, B., WARCHOMICKA, F., REQUENA, G.C., PINTO, H.C.** Effect of mischmetal Additions and Solution Heat Treatments (T4) on the Microstructure and Mechanical Properties of Thixocast ZK60-RE Magnesium Alloys. *Materials Science Forum*, v.879, p. 2300-2305, (2016).
- [62] **LÉON, A., KNYSTAUTAS, E.J., HUOT, J., SCHULZ, R.** Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films. *Thin Solid Films*, v. 496, p. 683-687, (2006).

- [63] **LANG, J., SKRYABINA, N., FRUCHART, D., DANAIE, M., HUOT, J.** Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications. *Chemistry for Sustainable Development*, v. 21 p. 1-8, (2013).
- [64] **SOYAMA, J., TRIQUES, M.R.M., LEIVA, D.R., JORGE, A.M., DA SILVA, E.P., PINTO, H.C., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S. BOTTA, W.J.** Hydrogen storage in heavily deformed ZK60 alloy modified with 2.5 wt.% Mn addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 4177-4184, (2016).
- [65] **SILVA, E.P., MARQUES, F., NOSSA, T.S., ALFARO, U., PINTO, H.C.** Impact of Ce-base mischmetal on the microstructure and mechanical behavior of ZK60 magnesium casting alloys, *Materials Science and Engineering: A*. (2018).
- [66] **LANG, J., ASSELLI, A., HEBERT, N., HUOT, J.** The Influence of Morphology on the Hydrogen Storage Properties of Magnesium Based Materials Processed by Cold Rolling. *Advanced Materials Research*, v. 922, p. 400-405, (2015).
- [67] **FLORIANO, R., LEIVA, D.R., CARVALHO, J.A., ISHIKAWA, T.T., BOTTA, W.J.** Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 4959-4965, (2014).
- [68] **FIGUEIREDO, R.B., LANGDON, T.G.**, Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 4827-4836, (2010).
- [69] **DANAIE, M., MAUER, C., MITLIN, D., HUOUT, J.** Hydrogen storage in bulk Mg–Ti and Mg–stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36 (Issue 4), p. 3022-3036, (2011).
- [70] **FRIEDRICHS, O., SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C., LÓPEZ-CARTES, C., DORNHEIM, M., KLASSEN, T., BORNMANN, R., FERNÁNDEZ, A.** Chemical and microstructural study of the oxygen passivation behaviour of nanocrystalline Mg and MgH. *Applied Surface Science*, v. 252 (Issue 6), p. 2334-2345, (2006).

- [71] **HONGO, T., EDALATI, K., ARITA, M., MATSUDA, J. AKIBA, E., HORITA, Z.** Significance of grain boundaries and stacking faults on hydrogen storage properties of MgNi intermetallics processed by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, v. 92, p. 46-54, (2015).
- [72] **SADHASIVAM, T., HUDSON, M. S. L., PANDEY, S. K., BHATNAGAR, A., SINGH, M. K., GURUNATHAN, K., SRIVASTAVA, O. N.** Effects of nano size mischmetal and its oxide on improving the hydrogen sorption behaviour of MgH, *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38 (Issue 18), p. 7353-7362, (2013).
- [73] **HOLTZ, R. L., IMAM, M. A.** Hydrogen storage characteristics of ball-milled magnesium-nickel and magnesium-iron alloys. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 11, p. 2655-2663, (1999).