



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Investigação de diferentes rotas de adição de nióbio ao TiFe,
baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de
hidrogênio**

JOSÉ GUILHERME DELLAMANO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

SÃO PAULO

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Investigação de diferentes rotas de adição de nióbio ao TiFe, baseadas em
moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio

Versão Corrigida
Versão Original Disponível no IPEN

JOSÉ GUILHERME DELLAMANO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

SÃO PAULO
2020

Fonte de Financiamento: CNPq: Processo n. 130633/2018-6

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

DELLAMANO, J. G. ***Investigação de diferentes rotas de adição de nióbio ao TiFe, baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio.*** 2020. 64 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dellamano, José Guilherme

Investigação de diferentes rotas de adição de nióbio ao TiFe, baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio / José Guilherme Dellamano; orientador Ricardo mendes Leal Neto. -- São Paulo, 2020.

64 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Armazenamento de hidrogênio. 2. TiFe. 3. TiFe-Nb. 4. Moagem de alta energia. I. Leal Neto, Ricardo mendes, orient. II. Título.

Auxílio CNPq: Processo n. 130633/2018-6.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada à fonte.

DELLAMANO, J. G. ***Investigação de diferentes rotas de adição de Nióbio ao TiFe, baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio.*** 2020. 63p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Dellamano, José Guilherme

Investigação de diferentes rotas de adição de Nióbio ao TiFe, baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio/
José Guilherme Dellamano. Orientador Ricardo Mendes Leal Neto.
São Paulo, 2020.

63 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Tecnologia Nuclear.
Área de concentração (materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
Universidade de São Paulo

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: José Guilherme Dellamano

Título: INVESTIGAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE ADIÇÃO DE NIÓBIO AO TiFe, BASEADAS EM MOAGEM DE ALTA ENERGIA, PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: ___/___/___

Banca examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

A Deus, pelo seu infinito amor

*Aos meus familiares, em especial aos
meus pais, pelo incentivo em meus projetos de vida*

*À minha amada Sílvia, pelos momentos
que passamos juntos e pelos muitos que estão por vir*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador Dr. Ricardo Mendes Leal Neto pela confiança depositada em mim e pelas orientações e ensinamentos ao longo de todo o período do estudo.

A todos os integrantes do Laboratório de Materiais Intermetálicos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (LMI - CECTM/IPEN), com destaque para o Dr. Cláudio José da Rocha e o Dr. Railson Bolsoni Falcão que me ajudaram sobremaneira em trabalhos laboratoriais e com conceitos imprescindíveis e decisivos do projeto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro à infraestrutura do Laboratório de Materiais Intermetálicos, mediante processos: FAPESP – 2001/03961-4 e 2007/50018-2 e CNPq – 481079/2008-4 e 482023/2011-2.

Agradecimentos especiais ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro a este projeto, por 24 meses, mediante processo 130633/2018-6.

Ao Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CECON/IPEN)

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Centro do Combustível Nuclear (CECON/IPEN)

Ao Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM/IPEN)

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM – CECTM/IPEN)

RESUMO

DELLAMANO, J. G. ***Investigação de diferentes rotas de adição de Nióbio ao TiFe, baseadas em moagem de alta energia, para armazenamento de hidrogênio.*** 2020. 63 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Foi estudada a formação da liga TiFe-Nb com 6,8% de Nb em proporção atômica por três rotas distintas, envolvendo a moagem de alta energia, seguida de síntese do composto por reação, para fins de armazenamento de hidrogênio. As rotas se diferenciaram pelos materiais de partida de moagem: Rota 1 - TiH₂+Fe+NbH; Rota 2 - TiFe+NbH e Rota 3 - TiFe+Nb. Foi utilizado um moinho do tipo agitador, sob atmosfera de argônio purificado, em processos de maior e menor energia. As diferenças de parâmetros entre estes processos foram a relação bola/pó em massa, a quantidade de bolas utilizadas e o tempo de moagem. Foram realizadas análises de difratometria de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva dos raios X (EDS) para caracterização das amostras moídas antes e depois da reação de síntese. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) foram feitas para avaliação do comportamento das amostras moídas durante o aquecimento até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As reações de síntese sob vácuo foram realizadas a 615 °C para a Rota 1, 550 °C para as Rotas 2 e 3, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras moídas com menor energia não tiveram - ao fim do processo de reação - a formação completa do composto desejado (TiFe). A Rota 1 apresentou os melhores resultados de rendimento com 65,7% e 65,4% para os processos de menor e maior energia, respectivamente. As curvas termodinâmicas de absorção e dessorção de hidrogênio (PCT) foram obtidas de ensaios feitos por um equipamento do tipo Sieverts, operando em modo dinâmico. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras submetidas à moagem de maior energia da Rota 1, que apresentaram absorção e dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente, sob os platôs de pressão de aproximadamente 9,3 e 2,1 bar (0,93 e 0,21 MPa), respectivamente. A capacidade máxima de armazenamento foi de 0,75% em massa de H₂, sob pressão de até 21 bar (2,1 MPa), com reversão de até 0,73% em massa de H₂, sob pressão de até 0,4 bar

(0,04 MPa). As amostras moídas com processo de maior energia da Rota 2 apresentou melhor reversibilidade, com 0,55% de absorção e 0,55% de dessorção em massa de hidrogênio, para pressões de 0,3 até 21 bar (0,03 e 2,1 MPa) e 11 até 0,4 bar (1,1 e 0,04 MPa).

Palavras-chave: armazenamento de hidrogênio; TiFe; TiFe-Nb moagem de alta energia

ABSTRACT

DELLAMANO, J. G. *Investigation on different routes of adding Niobium to TiFe, based on high energy milling, for hydrogen storage*. 2020. 63 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The formation of the TiFe-Nb 6.8 at.% alloy was studied by three different routes, involving high energy milling, followed by synthesis of the compound by synthesis reaction, for hydrogen storage. The routes were differentiated by the milling starting materials: Route 1 (TiH₂ + Fe + NbH); Route 2 (TiFe + NbH) and Route 3 (TiFe + Nb). A shaker mill (SPEX), under a purified argon atmosphere, was used in higher and lower energy procedures. The differences in parameters between these two processes were the ball to powder weigh ratio, the number of balls used and the milling time. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyzes with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used to characterize the milled samples before and after the synthesis reaction. Differential exploratory calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) analyzes were performed to evaluate the behavior of the milled samples during heating up to 1000 °C, with a heating rating of 10 K.min⁻¹. The synthesis reactions under vacuum were performed with a heating rating of 10 K.min⁻¹ up to 615 °C for Route 1, 550 °C for Routes 2 and 3. The samples milled with less energy did not have - at the end of the reaction process - the complete formation of the desired compound (TiFe). Route 1 presented the best performance results with 65.7% and 65.4% for the processes of lower and higher energy, respectively. Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption and desorption were obtained with a Sieverts-type equipment, operating in dynamic mode (constant flow). The best results were obtained with samples milled at higher energy of Route 1, that obtained hydrogen absorption and desorption at room temperature, under pressure plateaus of approximately 9.3 and 2.1 bar (0.93 and 0.21 MPa), respectively. The H₂ storage capacity was 0.75 wt.% of H₂, at 21 bar (2.1 MPa), with a reversal of 0.73 wt.% of H₂, at 0.4 bar (0.04 MPa). The samples milled with the higher energy process of Route 2 obtained better reversibility, with 0.55% absorption and 0.55% mass desorption of hydrogen, for pressures of 0.3 to 21 bar (0.03 to 2.1 MPa) and of 11 to 0.4 bar (1,1 to 0.04 MPa).

Keywords: hydrogen storage; TiFe; TiFe-Nb high energy milling

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processo de formação de hidreto de metal.....	7
Figura 2 – Isoterma esquemática pressão/composição.....	9
Figura 3 – Representação esquemática do impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó.....	11
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Fe	12
Figura 5 – Curvas PCT para o TiFe para três condições diferentes: a – amorfo; b – nanocristalino; c – ligado.....	13
Figura 6 – a) Quantidade de hidrogênio absorvido durante o processo de primeira hidretação do material pelo tempo, em temperatura ambiente para ligas $FeTi_{1-x}Nb_x-1.0wt.\%Fe_2O_3$ ($x = 0$ a $x = 0,12$) ; b) Curvas PCT à temperatura ambiente (303 K) para ligas $FeTi_{1-x}Nb_x-1.0wt.\%Fe_2O_3$ ($x = 0$ a $x = 0,12$).....	17
Figura 7 – Difratoograma de raios x para liga TiFe+Nb (4%) processadas por moagem de alta energia.....	18
Figura 8 – Curvas PCT de liga TiFe+Nb (2%) para duas condições de processamento: em vermelho, moagem de alta energia; em azul, fusão.....	19
Figura 9 – Fluxograma dos procedimentos utilizados no estudo.....	21
Figura 10 – Caixa de luvas com atmosfera de argônio purificado.....	23
Figura 11 – Equipamentos utilizados para moagem de alta energia, para elaboração do composto TiFe: A – Moinho do tipo planetário; B – Copo de bolas fechado para moagem; C – Copo de bolas desmontado e bolas utilizadas no processo de moagem.....	24

Figura 12 – Retorta utilizada para os processos de reação de síntese, hidretação e desidretação das amostras: A - Retorta montada e carregada; B - Retorta e navícula de aço desmontadas.....	25
Figura 13 – a) Sistema tipo Sieverts (hidretação/Desidretação); b) Retorta conectada ao sistema de hidretação; c) Forno acoplado ao sistema.....	26
Figura 14 – Equipamentos utilizados para moagem de alta energia, para elaboração das Rotas estudadas: A - Moinho do tipo Agitador; B - Copo de bolas fechado para moagem; C - Copo de bolas desmontado e bolas utilizadas no processo de moagem.....	27
Figura 15 – Difractogramas de raios X (DRX) de pós de partida de TiH_2 e de $NbH_{0,89}$	31
Figura 16 – Difractogramas de raios X (DRX) de pós de TiFe produzidos em laboratório.....	32
Figura 17 – Difractogramas de raios X das amostras submetidas a moagens de menor e de maior energia (a) da Rota 1; (b) da Rota 2; (c) da Rota 3.....	36
Figura 18 – Micrografias de varredura de elétrons secundários de pós soltos das amostras das Rotas 1, 2 e 3 depois do processo de moagem de alta energia (STT – sem tratamento térmico).....	38
Figura 19 – Micrografias de varredura de elétrons retroespalhados de pós embutidos das amostras das Rotas 1, 2 e 3 depois do processo de moagem de alta energia (STT – sem tratamento térmico). As áreas destacadas nas micrografias são de regiões ricas em ferro, analisadas por EDS.....	39
Figura 20 – Termogramas das amostras moídas das Rotas 1, 2 e 3 das análises de: (a) de DSC e (b) de TG/DTG	42
Figura 21 – Difractogramas de raios X (DRX) das amostras das Rotas 1, 2 e 3, depois dos ensaios térmicos de DSC e TG	43
Figura 22 – Difractogramas de raios X de amostras moídas com menor e maior energias de moagem, e tratadas termicamente (a) da Rota 1; (b) da Rota 2; (c) da Rota 3.....	45

Figura 23 – Micrografias de varredura de elétrons secundários de pós soltos das amostras das Rotas 1, 2 e 3, depois do tratamento térmico (CTT – com tratamento térmico).....	48
Figura 24 – Micrografias de varredura de elétrons retroespalhados de pós embutidos das amostras das Rotas 1, 2 e 3, depois do tratamento térmico (CTT – com tratamento térmico)	49
Figura 25 – Diferença de pressão do sistema ao longo do resfriamento das amostras moídas com maior energia e submetidas a tratamento térmico a 615 °C da Rota 1 e 550°C da Rota 2.....	52
Figura 26 – Diferença de pressão do sistema em função do tempo para a dessorção e absorção do hidrogênio das amostras moídas com maior energia, submetidas a tratamento térmico e resfriadas sob pressão das Rota 1 e 2.....	53
Figura 27 – Curvas PCT à temperatura ambiente das amostras moídas com maior energia, tratadas e resfriadas das Rotas 1 e 2.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de armazenamento de hidrogênio em alguns compostos intermetálicos.....	13
Tabela 2 – Rotas de processamento	20
Tabela 3 – Comparação dos picos de difração dos materiais produzidos em laboratório com os picos de carta padrão.....	32
Tabela 4 – Rendimentos.....	33
Tabela 5 – Tamanho médio de cristalitos.....	35
Tabela 6 – Microanálises por EDS das amostras moídas das Rotas 1, 2 e 3 (STT – sem tratamento térmico)	40
Tabela 7 – Deslocamento dos maiores picos de TiFe das amostras moídas e tratadas das três rotas em relação aos mesmos picos de carta padrão para o TiFe (PDF – 65 5613) e parâmetros de rede dessas amostras.....	46
Tabela 8 – Microanálises por EDS das amostras tratadas termicamente das Rotas 1, 2 e 3 (CTT – com tratamento térmico)	50
Tabela 9 – Propriedades de hidretação das amostras das Rotas 1 e 2 que foram submetidas a moagens de maior energia.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CLP – Controlador Lógico Programável

CTT – Com tratamento térmico

DSC – Differential scanning calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial

dP – Diferença de pressão

EDS – Energia dispersiva dos raios X

H/M ou H/Me – Relação atômica hidrogênio-metal

MAE – Moagem de alta energia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PCT – Pressure-composition and temperature (Pressão-composição e temperatura)

STT – Sem tratamento térmico

TG – Termogravimetria

TT – Tratamento térmico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Armazenamento de hidrogênio	5
3.2	Formação de hidretos de metal	6
3.3	Medidas de absorção e dessorção	7
3.4	Moagem de alta energia	9
3.5	TiFe	11
3.5.1	Características e armazenamento.....	11
3.5.2	Processamento e ativação.....	13
3.5.3	Propriedades e processamento da liga TiFe-Nb.....	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	 Materiais	20
4.2	 Fluxograma	21
4.3	Métodos	22
4.3.1	Rotas de processamento	22
4.3.2	Moagem de alta energia das rotas de estudo.....	26
4.3.3	Análises térmicas	28
4.3.4	Estudo das propriedades de armazenamento de hidrogênio.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Moagem de alta energia	31
5.1.1	Análise dos materiais produzidos para moagens (TiH ₂ , NbH, TiFe)	31
5.1.2	Rendimentos	33
5.1.3	Estudo de fases	34
5.1.4	Análises microestruturais por MEV.....	37
5.2	Análise térmica	40
5.2.1	Estudo de fases	43
5.2.2	Análises microestruturais por MEV.....	46
5.3	Ensaio de hidretação	50
6	CONCLUSÕES	59
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60

8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
----------	--	-----------

1 INTRODUÇÃO

A energia sob suas variadas formas é essencial para a existência humana. Ela pode ser produzida e armazenada de diversas maneiras. Com vistas à preservação do meio ambiente e preocupação com as próximas gerações, a comunidade científica tem procurado desenvolver formas de produção e armazenamento de energia que sejam, ao mesmo tempo, renováveis, limpas e eficientes.

Com o crescimento populacional e a melhora de sua qualidade de vida ao longo dos próximos anos, estima-se que o clímax do consumo de energia mundial seja em 2035 (ABE et al., 2019). Atualmente as economias do mundo são muito dependentes da energia advinda de combustíveis fósseis. Especula-se que as reservas de combustíveis fósseis podem suportar no máximo 40 anos para o petróleo, 60 anos para o gás natural e 156 anos para o carvão. (ABE et al., 2019).

Há uma expectativa de demanda crescente por hidrogênio, enquanto vetor energético alternativo, por conta de sua abundância no planeta, por ser pouco poluente em combustão, por seu alto poder energético e difusividade em componentes metálicos (ABE et al., 2019).

O hidrogênio é o elemento que apresenta maior relação elétrons de valência/prótons, já que possui um elétron para um único próton, tornando-o interessante, pois tem uma relação de ganho de energia, por perda de elétron muito significativa. A energia química liberada por massa do hidrogênio é de 142 MJ.kg^{-1} (SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001).

O hidrogênio quando queimado com o oxigênio, produz vapor de água, porém, quando queimado com o nitrogênio, presente no ar, produz óxidos de nitrogênio, que são nocivos ao meio ambiente (WINTER e NITSCH, 1988). Portanto, não é uma energia 100% limpa.

Não existe uma única fonte de energia limpa capaz de sozinha suprir toda a demanda. Por isso, é interessante a disponibilidade de fontes locais para compor a matriz energética regional que, combinada ao hidrogênio, forme um diversificado leque de produção e armazenamento de energia limpa e eficiente (PERROTA et. al, 2004).

A característica multifuncional do hidrogênio – que pode ser produzido por meio de diversos insumos e processos, além dos diferentes usos que possui – permite que ele seja associado a outras fontes, especialmente as renováveis, para gerar e

armazenar energia, sanando a principal desvantagem das fontes eólica e solar: a intermitência.

A exploração comercial de hidrogênio como energia depende, dentre outros fatores, de um processo seguro e economicamente viável de armazenamento. A densidade extremamente baixa do hidrogênio faz seu armazenamento ser uma questão técnica relevante e muito estudada nos últimos anos. (ABE et al., 2019)

O hidrogênio pode ser armazenado em fase gasosa, líquida ou até mesmo sólida. Armazená-lo na forma de gás, na temperatura ambiente é menos custoso, pois o ponto de condensação do hidrogênio é 20,26 K e de solidificação é 14,03 K. Porém, o armazenamento gasoso além de ser volumoso, é extremamente perigoso, pela alta inflamabilidade e pelo risco de explosão.

O armazenamento de hidrogênio em hidretos de metal tem sido bastante estudado. Essa forma de armazenamento além de ser mais segura que as demais, apresenta alta densidade de energia volumétrica (~1,5 kWh/L). Trata-se do armazenamento por meio da difusão de átomos de hidrogênio em metais, ligas ou compostos. O hidrogênio se aloja em sítios intersticiais, formando uma liga metal-hidrogênio (M-H) (SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001).

Dentre os vários materiais estudados com essa finalidade, destaca-se o composto intermetálico TiFe. Tal composto é capaz de absorver e desorver hidrogênio de modo reversível, em condições de temperatura ambiente, com boa cinética, apesar de sua baixa capacidade de armazenamento quando comparado aos atuais tanques de gasolina, por exemplo (TOEPLER, BERNAUER e BUCHNER, 1980).

Todavia o composto TiFe precisa ser ativado para armazenar hidrogênio à temperatura ambiente (ABE et al., 2019). A ativação consiste em ciclos térmicos, alternando-se aquecimento do material até altas temperaturas, com o seu resfriamento. Alternam-se também etapas com alta pressurização de hidrogênio e etapas com vácuo (ZALUSKI, ZALUSKA e STRÖM-OLSEN, 1997). O TiFe pode facilmente perder a sua ativação em contato com o hidrogênio, devido à oxidação superficial (SCHLAPBACH e RIESTERER, 1983).

Como investigação de possíveis melhorias na ativação do TiFe, foi sugerido neste presente trabalho uma mudança de composição do TiFe, com a

adição de Nióbio ao composto, este uso do Nb para o TiFe foi pouco explorado na literatura.

O tema desse projeto está associado a desenvolver um material à base de TiFe-Nb com propriedades melhoradas, tendo em vista que o nióbio tem boa afinidade com o hidrogênio (GRIESSEN, DRIESSEN e GROOT, 1984).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar e comparar rotas de processamento da liga TiFe-Nb, por moagem de alta energia, visando a obtenção de boas propriedades de armazenamento de hidrogênio, como ativação, capacidade de armazenamento, cinética de absorção e dessorção e patamares de pressão de sorção.

O trabalho teve como objetivos secundários investigar a influência do nióbio, como terceiro elemento da liga, nas propriedades já citadas, apoiando-se em outros estudos da literatura e, também, avaliar a variação dos parâmetros de moagem para cada etapa do processo, com análises térmicas, microestruturais e de DRX.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Armazenamento de hidrogênio

O armazenamento de hidrogênio pode ocorrer fisicamente, variando-se suas condições de estado (temperatura, pressão, fase) e quimicamente, ou físico-quimicamente em vários compostos sólidos ou líquidos, como: hidretos de metal, nanoestruturados de carbono, borohidretos, metano, metanol, hidrocarbonetos leves (CONTE et al., 2001; JOST, 2002). O armazenamento deve procurar atender às demandas de cada aplicação.

Estima-se que um automóvel movido à célula a combustível precisa de 4 a 6 kg de hidrogênio, ocupando um volume de cerca de 44,4 a 66,6 m³, para uma autonomia de 500 km. É importante então que o hidrogênio seja armazenado de maneira compacta. Enquanto gás, o hidrogênio ocupa 225 litros sob pressões entre 20 MPa e 45 MPa (dependendo do material usado para o seu armazenamento) (SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001) e, para armazená-lo nessas condições é necessário tanques volumosos e dispendiosos. Por outro lado, no armazenamento de hidrogênio em fases líquida e sólida, que são fases mais compactas, existe a dificuldade em se chegar a tais condições. O ponto de condensação do hidrogênio é de 20,27 K, sob pressão de 0,1 MPa. Manter o hidrogênio nessas condições é muito custoso, devido ao alto custo dos tanques criogênicos, e muito dispendioso, pois o consumo de energia é relativamente alto para essa finalidade. Para a solidificação do hidrogênio a dificuldade seria ainda maior. O ponto de solidificação do hidrogênio é de 14,03 K, ou seja, muito próximo do zero absoluto.

Uma solução para estas dificuldades está no armazenamento do hidrogênio em meio sólido. Muitos elementos metálicos, ligas a base de soluções sólidas, certos compostos intermetálicos e ligas amorfas dissolvem algum teor de H em sítios intersticiais e formam uma liga metal-H concentrada, mas não necessariamente estequiométrica, chamada de hidreto de metal (SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001). Algumas vantagens desse processo são o modo seguro de armazenamento, sem riscos de explosão (como ocorre com o armazenamento em altas pressões), e a grande capacidade armazenadora em volume, devido à maior densidade de hidrogênio no metal do que a densidade do próprio elemento puro (líquido ou gasoso) (WRONSKI, 2001). A densidade volumétrica que se obtém ao armazenar hidrogênio num metal é de três a quatro vezes maior do que a de um

tanque de hidrogênio comprimido (CONTE et al., 2001). Outra vantagem é que esta forma de armazenamento pode ocorrer em intervalos de temperatura e pressão de absorção/dessorção e não apenas em um ponto específico de pressão, o que torna os hidretos versáteis frente a várias aplicações.

Os fatores mais relevantes para o processo de hidretação são: a cinética de absorção e dessorção do hidrogênio, ou seja, a velocidade com a qual o hidrogênio consegue entrar e sair do composto ou liga; a temperatura e a pressão para o processo, sendo que as condições ambientes são as mais desejáveis; e a capacidade de armazenamento reversível, normalmente expressa pela proporção H/M (H= número de moles de hidrogênio; M=número de moles de cada elemento que compõe a fórmula química do composto ou liga), ou pela porcentagem em peso de hidrogênio no material.

3.2 Formação de hidretos de metal

A equação química (1) representa a reação de formação de hidretos.



M: pode ser um metal, um composto intermetálico ou uma solução sólida, ou seja, será o material base com o qual o hidrogênio reagirá.

H₂: é a molécula de hidrogênio que ao entrar no material base, será decomposta em dois átomos separados de hidrogênio.

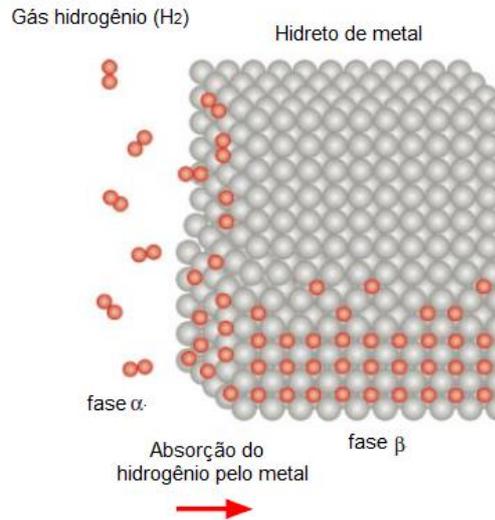
MH_x: é o hidreto formado após a reação

Q: é o calor liberado da reação.

Tanto à temperatura ambiente, quanto em altas temperaturas a reação de formação de hidreto é exotérmica, enquanto que para a liberação do hidrogênio, a reação é endotérmica, sendo necessária a injeção de calor para realizar a dessorção do hidrogênio e consumir a equação reversa (DORNHEIM, 2011).

A Figura 1 ilustra uma foto esquemática de como se dá a interação do gás hidrogênio (H₂) com o metal base.

Figura 1 – Processo de formação de hidreto de metal



Fonte: SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001 (adaptada)

Assim que ocorre a aproximação das moléculas da superfície do metal, começa a haver uma força atrativa entre elas e os átomos da superfície, chamada “Força de Van der Waals”.

Posteriormente, ocorre a interação hidrogênio-metal. Nesta etapa a molécula hidrogênio começa a se dissociar, formando dois átomos separados. Os átomos então se difundem entre os sítios da rede metálica formando uma solução sólida de fase alfa (FUKAI, 2004).

A entrada do hidrogênio faz com que a rede metálica se expanda proporcionalmente com a quantidade de hidrogênio absorvida. Com grandes concentrações de hidrogênio na rede, ocorre uma forte interação hidrogênio-hidrogênio e a fase hidreto beta nucleia e cresce (ZÜTTEL, 2003).

3.3 Medidas de absorção/dessorção de hidrogênio

Os métodos mais utilizados para a captação dos valores de sorção do hidrogênio pelo material base são o volumétrico (método Sieverts) e o gravimétrico.

No método volumétrico, a sorção é medida a partir da variação de pressão monitorada em uma câmara de volume conhecido. No método gravimétrico, a variação de massa da amostra é determinante para se captar os valores de sorção ocorridos.

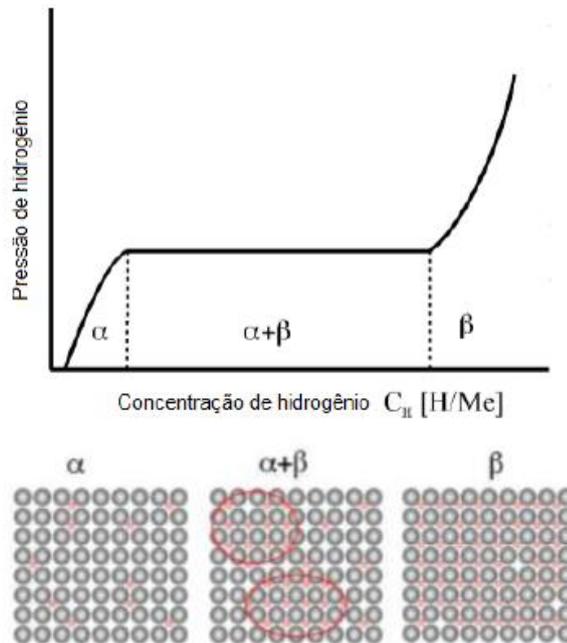
O equipamento do tipo Sieverts é bastante utilizado para o método volumétrico. Para este sistema se medem as variações de pressão e temperatura que acontecem ao longo do tempo. É possível com este equipamento se realizar medidas cinéticas, através da variação de quantidade de hidrogênio absorvido ou desorvido ao longo do tempo. Outro fator importante que pode ser levantado são as curvas isotérmicas de pressão-composição (PCT), que apresentam a variação de pressão no sistema versus a quantidade de hidrogênio absorvido ou desorvido em uma relação H/M, dependente da massa do hidrogênio e do material base.

As medidas volumétricas PCT se baseiam em adicionar (ou remover) constantemente o mesmo volume de gás H₂ para o sistema. Neste processo a temperatura é mantida constante. A quantidade de hidrogênio presente no sistema é acompanhada com a variação de pressão, que se espera também constante quando não houver o fenômeno de sorção, pela Lei dos Gases Ideais, onde a variação de pressão, dentro de um volume constante se dá diretamente proporcional a variação da quantidade de gás do sistema.

As curvas PCT também apresentam um platô de equilíbrio associado com a coexistência do material reagido e o não-reagido com gás. Com isso é possível determinar as fases presentes no material em relação a sorção no sistema. Na Figura 2 é possível notar três etapas: mudança de pressão (aumento ou diminuição), quando o hidrogênio está disperso aleatoriamente na matriz sólida de fase alfa; ocorrência da reação na sorção, onde estão presentes as fases alpha e beta; e, finalmente outra mudança de pressão sem ocorrência de reação, onde o hidrogênio está em sítios estruturais e ligado ao material sólido. Na Figura 2, a concentração de hidrogênio é dada em H/Me, que é a relação atômica hidrogênio-metal. Ela é muitas vezes dada em H/M (ou H:M). Esta forma será mais comumente utilizada no presente trabalho.

Para a PCT em modo dinâmico é possível o sistema ser configurado para fornecer tanto uma taxa de fluxo constante (usada para determinar as isotermas de pressão-composição), como uma pressão de reação constante (usada para o teste cinético) (GOODELL, SANDROCK e HUSTON, 1980).

Figura 2 – Isoterma esquemática pressão/composição



Fonte: (DORNHEIM, 2011)

3.4 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica que tem sido estudada e utilizada desde a década de 60 (SURYANARAYANA, 2001). A MAE é um método simples e eficaz de produzir compósitos ou ligas nanoestruturadas a partir da colisão de bolas, mistura e moagem de pós de partida, ao que se dá o nome de elaboração mecânica de ligas (ZHANG et al., 2003). A técnica e os parâmetros utilizados na mistura e moagem de pós determinam algumas características, como o tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas (GUTIÉRREZ, 2002), alterações significativas na microestrutura, microdeformação da rede cristalina, ocorrência de reações químicas, alterações no tamanho médio de cristalitos (nanoestrutura), dentre outros.

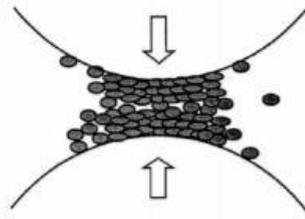
A moagem de alta energia tem como variáveis de processo: o tipo de moinho; a forma, tamanho e material dos recipientes de moagem; a velocidade (rotação) e o tempo de moagem; o material e o tamanho das esferas de moagem; a razão entre a massa de bolas e a massa de pó; a fração de volume do recipiente de moagem ocupado pela carga (bolas e pós); a atmosfera e a temperatura de moagem; a adição de agentes de controle de processo (SURYANARAYANA, 2001).

Os esforços de desenvolvimento acerca desta técnica se pautam pela obtenção de materiais com propriedades distintas, fruto do aperfeiçoamento do desempenho do equipamento resultante da correta combinação das variáveis mencionadas. Vale ressaltar que como este é um processo estocástico, existe uma grande dificuldade em estabelecer modelos matemáticos que descrevam com exatidão os vários mecanismos deste processo, e que, portanto, possam prever com exatidão seus resultados (ZHANG, 2004).

Durante o processo de moagem ocorrem múltiplas colisões entre as esferas e os pós dos elementos que serão ligados ou moídos. Essas colisões geram soldagem entre as partículas, tanto mais intensa quanto maior a energia cinética das bolas, gerando agregados compactados. Devido à repetição dos impactos, ocorre a deformação plástica dos pós (quanto o material que estiver sendo moído for dúctil), seguida de fenômenos como fratura e falha por fadiga (ZHANG, 2004). Dependendo da cinética de colisões e dos parâmetros, estes fragmentos podem chegar a escalas nanométricas (ZHANG, WANG e ZHU, 2003). Na Figura 3 está esquematizado o impacto das bolas sobre as partículas na técnica de MAE e a conseqüente formação de pequenos compactos.

Para resultados satisfatórios do processo de moagem, é imprescindível controlar a soldagem e a aderência das partículas quando estas são muito elevadas. Essa medida é importante para que o rendimento do processo não seja baixo. Este controle pode ser feito com auxílio de agentes controladores de processo (ACP), como o ácido esteárico, o heptano, o hexano, o etanol e o metanol (SURYANARAYANA, 2001), ou com o uso equilibrado de materiais frágeis e dúcteis no processo, no sentido de que a fragilidade é importante para a fratura das partículas e a ductilidade é essencial para a soldagem e deformação das partículas. Durante o processo de moagem é comum que partículas mais dúcteis dos pós exibam forte tendência à soldagem mútua e aderência ao copo e às bolas de moagem (LU e LAI, 1998). O processo de moagem contendo tanto pós dúcteis, quanto frágeis em seu início tendem a apresentar maior rendimento.

Figura 3 – Representação esquemática do impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó



Fonte: (ZHANG, 2004)

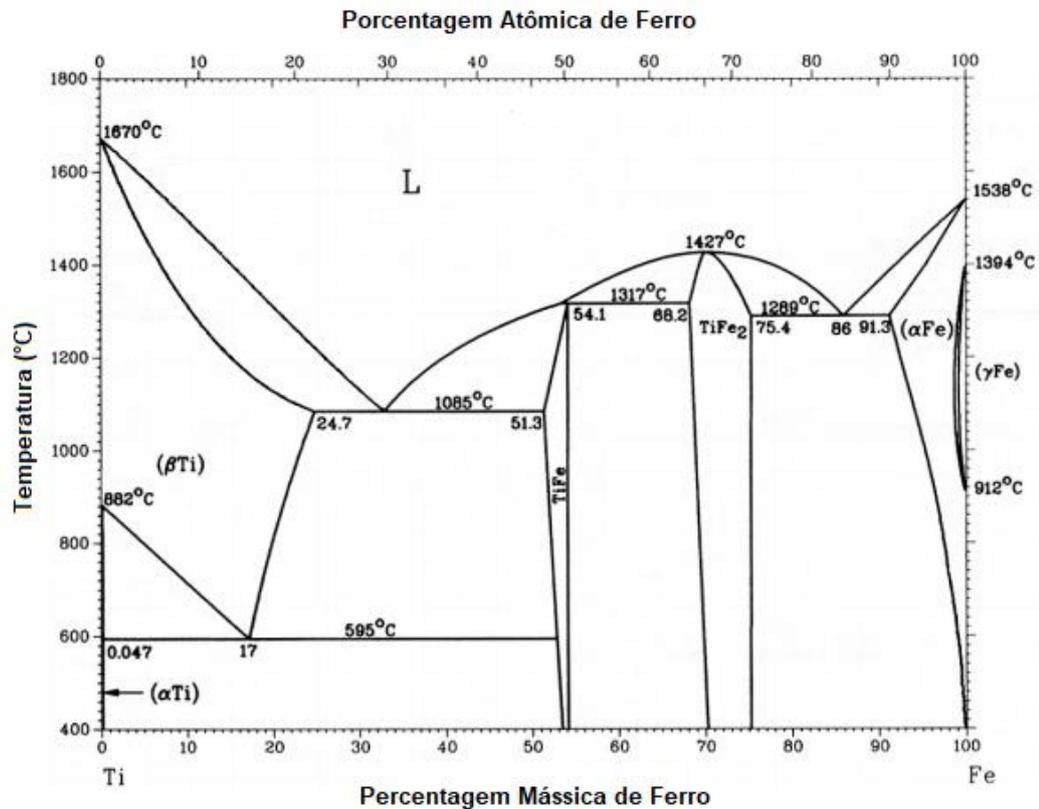
3.5 TiFe

3.5.1 Características e armazenamento

No sistema Ti-Fe há dois compostos intermetálicos, o TiFe e o TiFe₂, conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 4 (MURRAY, 1990). O composto TiFe₂ não absorve hidrogênio. Já o composto TiFe pode absorver hidrogênio e formar os hidretos TiFeH e TiFeH₂. Este último é vantajoso em relação ao primeiro devido a sua razão H/M ser maior.

Os elementos ferro e titânio são abundantes no planeta, o que torna o composto TiFe relativamente barato frente a outros materiais. Este composto, em sua forma policristalina, absorve hidrogênio à temperatura ambiente, sob aproximadamente 0,4 MPa (HOTTA et al., 2007). Durante a formação do hidreto na absorção de hidrogênio (ou dissociação do hidreto na dessorção) a pressão se mantém idealmente constante, gerando um platô na curva de pressão versus composição (H/M ou % em massa de H) (ZALUSKI et al., 1993). A Figura 5 ilustra curvas isotérmicas de pressão-composição para o composto TiFe, do estudo de Zaluski. A absorção de hidrogênio ocorre para as curvas “b” e “c”, que representam o TiFe nanocristalino e ligado, respectivamente, onde é possível notar os platôs de pressão.

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Fe

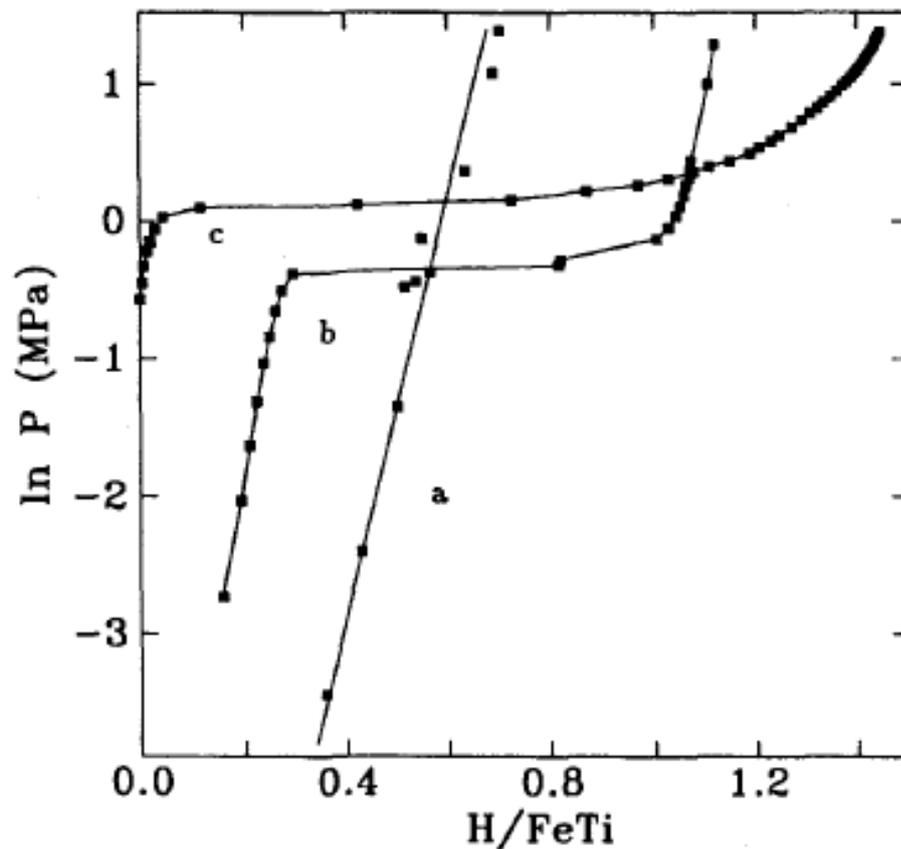


Fonte: (MURRAY, 1990)

A desvantagem do armazenamento em ligas TiFe é a sua baixa densidade de energia gravimétrica, que é de aproximadamente 0,61 kWh/kg (~1,89% em massa de H₂), (REILLY e WISWALL, 1974; SAKINTURA, LAMARI-DARKRIM e HISCHE, 2007) muito inferior se comparada com os atuais tanques de gasolina, que possuem aproximadamente 11 kWh/kg (TOEPLER, BERNAUER, e BUCHNER, 1980).

Apesar disso, o composto intermetálico TiFe, ainda é um dos que apresenta as melhores propriedades de armazenamento. Na Tabela 1 é possível notar que o hidreto do TiFe apresenta baixa capacidade gravimétrica em relação a outros compostos, porém é capaz de absorver hidrogênio à temperatura ambiente.

Figura 5 – Curvas PCT para o TiFe para três condições diferentes: a – amorfo; b – nanocristalino; c - ligado



Fonte: (ZALUSKI et al., 1993)

Tabela 1 – Propriedades de armazenamento de hidrogênio em alguns compostos intermetálicos

Tipo	Composto	Hidreto	Estrutura	% em massa de H ₂	P_{eq} (MPa)	T (K)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	<i>P6/mmm</i>	1.37	0,2	298
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	<i>Fd3m</i>	3.01	10 ⁻⁹	323
AB	TiFe	FeTiH ₂	<i>Pm3m</i>	1.89	0,5	303
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	<i>P6₂22</i>	3.59	0,1	555

A = formador de hidreto; B = não formador de hidreto; P_{eq} = pressão de equilíbrio; T = temperatura de formação do hidreto.

Fonte: (SANDROCK e THOMAS, 2001) (adaptada)

3.5.2 Processamento e ativação

Alguns autores apontam a necessidade de ativação do composto TiFe para sua utilização como armazenador de hidrogênio (ZADOROZHNYI et al.,

2011; ZALUSKI et al., 1993). A ativação consiste em ciclos térmicos, alternando-se aquecimento do material até altas temperaturas, com o seu resfriamento. Alternam-se também etapas com alta pressurização de hidrogênio e etapas com vácuo (ZALUSKI, ZALUSKA e STRÖM-OLSEN, 1997).

Por outro lado, existem estudos (ABE e KUJI, 2007; EMAMI et al., 2015) que não realizaram processos de ativação do composto TiFe depois de efetuada a moagem de alta energia, para a absorção de hidrogênio em temperatura ambiente, porque o processo em si fornecera a ativação ao composto (ativação mecânica). A moagem de alta energia gera um material extremamente ativo que, ao ficar em contato com o ar, pode se contaminar com oxigênio e perder a ativação, sendo necessária sua reativação para que esteja apto a hidretar (FALCÃO et al., 2018).

Outros estudos (ZALUSKA, ZALUSKI e STRÖM-OLSEN, 2001) mostram que a moagem de alta energia propicia a formação de TiFe não estequiométrico, em escalas nanométricas, além de uma grande densidade de defeitos cristalinos. Essas características, facilitam a interação do composto com o hidrogênio, melhorando sua ativação, da seguinte maneira: Os contornos de grão são como caminhos livres para o hidrogênio se difundir no material; a escala nanométrica do material, gera mais contornos de grão, que também servem como caminhos livres para o hidrogênio; e a não estequiometria do material, gera mais espaços na rede cristalina do TiFe, os quais podem também ser caminhos para o hidrogênio ter maior facilidade de entrada (ZALUSKI, ZALUSKA e STRÖM-OLSEN, 1997).

É comum que durante a moagem de pós de Ti e de Fe (necessária para a formação de ligas TiFe), ocorra uma aderência dos pós no ferramental de moagem (recipiente e bolas), o que pode prejudicar ou mesmo inviabilizar o processo (ABE e KUJI, 2007; FALCÃO et al., 2010; EMAMI et al., 2015). Para controlar esta situação, é comum a utilização de agentes controladores de processo (LU e LAI, 1998; SURYANARAYANA, 2001), porém essa alternativa tem como desvantagem a contaminação do material, por exemplo com TiC, como estudado em outro estudo (FALCÃO et al., 2010). Outra opção interessante é realizar primeiramente a hidretação do titânio puro, obtendo o composto TiH₂, que será o elemento frágil importante para o processo de moagem (FALCÃO et al., 2010; FALCÃO, 2011; FALCÃO et al., 2014; FALCÃO et al., 2018). FALCÃO et al., 2018).

Posteriormente, realiza-se a moagem de alta energia com pós de TiH_2 e de Fe, obtendo-se uma mistura homogênea e não aderente. Após isso, realiza-se a reação de síntese do composto mediante aquecimento sob vácuo (FALCÃO et al., 2018).

3.5.3 Propriedades e processamento da liga TiFe-Nb

A adição de um terceiro elemento em compostos intermetálicos do tipo AB afeta de maneira importante as propriedades de absorção/dessorção e armazenamento do material base.

Para o TiFe, a presença de um terceiro elemento, como o Mn, o Zr e o Y, melhora a ativação do material, reduz a pressão de equilíbrio do platô de pressão na absorção e dessorção, aumenta a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, porém reduz a capacidade de armazenamento (ALI et al., 2016; LV e HUOT, 2016; PATEL, SHARMA e HUOT, 2018).

A adição de nióbio ao composto TiFe pode ser uma opção interessante para aperfeiçoar as características de armazenamento de hidrogênio. Pesquisas comparativas a respeito da hidretação por eletrólise em liga TiFe e liga TiFe-Nb foram realizadas e evidenciou-se uma aceleração no processo para a segunda liga de 30 vezes (FUKUSHIMA e TANABE, 1983). Em outro estudo (SASAI et al., 1983), observou-se que a adição de zircônio e nióbio ao TiFe, resultou em melhorias significativas para sua ativação. A ativação de compostos contendo tais elementos (Nb, Zr) pode ser realizada a pressões de aproximadamente 1,01 MPa em temperatura ambiente.

Existem trabalhos importantes na literatura sobre ligas TiFe com o elemento Nb (FUKUSHIMA e TANABE, 1983; ISHIKAWA, WATANABE e AOKI, 2013; NAGAI et al., 1986; SASAI et al., 1983). A rota de processamento, destes estudos, é a fusão de cada um dos elementos com pureza elevada (perto de 100%) em um forno elétrico a arco com argônio (FUKUSHIMA e TANABE, 1983; ISHIKAWA, WATANABE e AOKI, 2013; SASAI et al., 1983). Essa fusão é realizada diversas vezes para garantir a homogeneidade química da liga (FUKUSHIMA e TANABE, 1983; ISHIKAWA, WATANABE e AOKI, 2013). Em certos casos, a liga é recozida após a fusão para homogeneizar a microestrutura (SASAI et al., 1983). Em outro trabalho, além do nióbio, foi adicionado Fe_2O_3 . Lingotes de TiFe-Nb-

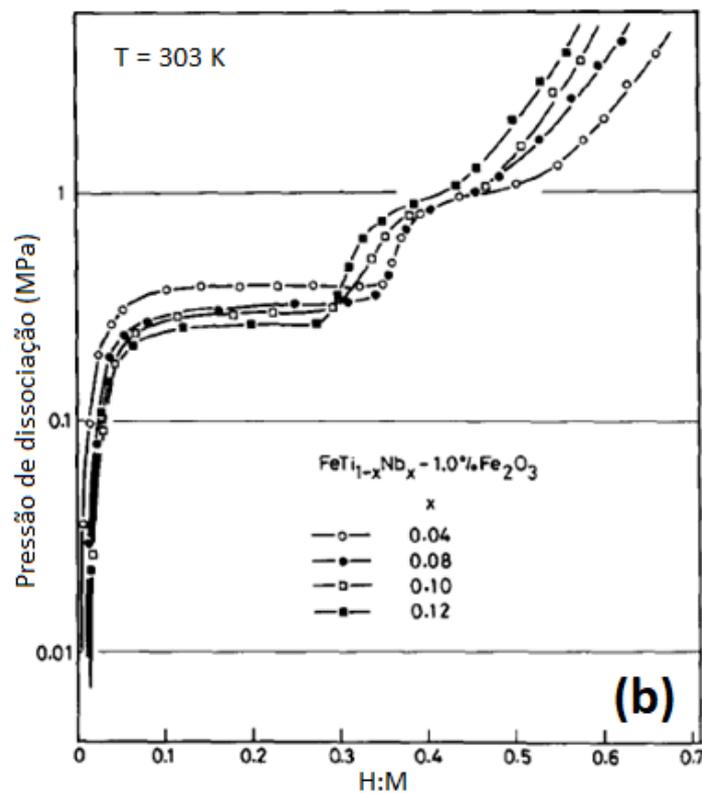
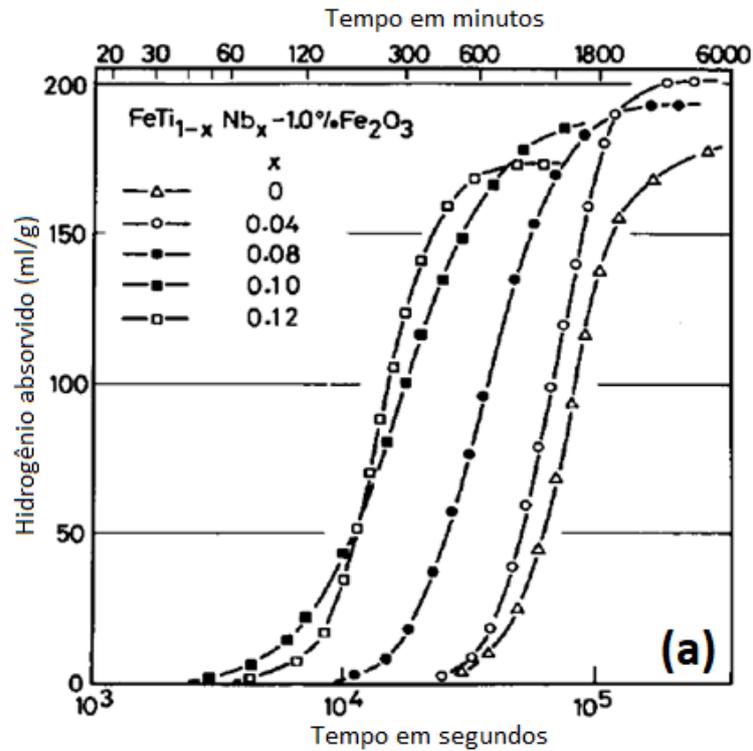
Fe₂O₃ foram obtidos por fusão dos componentes Fe, Ti, Nb e pó de Fe₂O₃ também em forno elétrico a arco sob atmosfera de argônio (NAGAI et al., 1986).

A Figura 6a ilustra curvas de cinética de absorção, que relaciona a quantidade de hidrogênio absorvida em função do tempo, durante a primeira hidretação, para amostras com porcentagens mássicas de nióbio diferentes em suas composições. Nota-se uma absorção mais rápida do hidrogênio nas ligas TiFe-Nb com maior porcentagem em massa de Nb, isso porque as interfaces entre a matriz TiFe e as segundas fases (Fe₂Ti e Fe₇Ti₁₀O₃) formadas pela adição de nióbio atuaram como locais de entrada para o hidrogênio se difundir na liga. Outro resultado do estudo foi que tais ligas puderam ser hidretadas à temperatura ambiente sem a necessidade de tratamentos adicionais de ativação (NAGAI et al., 1986).

A Figura 6b apresenta as curvas isotérmicas de pressão-composição das ligas TiFe-Nb do mesmo estudo para diferentes porcentagens mássicas de nióbio na liga. Nota-se que para as amostras que tinham maior porcentagem de nióbio em sua composição, os patamares de pressão de dessorção de hidrogênio foram mais baixos: para 12% de nióbio, em porcentagem mássica, o patamar foi de 0,27 a 0,18 MPa e para 10%, de 0,32 a 0,18 MPa, enquanto que para 4% de nióbio, o patamar de absorção se deu apenas para 0,40 a 0,30 MPa, aproximadamente. Por outro lado, as amostras com maiores quantidades de nióbio, apresentaram menor capacidade de armazenamento em H:M, com 0,57 e 0,59, para as amostras com 12% e 10% de nióbio, respectivamente e 0,62 e 0,67, para 8% e 4% de nióbio, respectivamente. Isso porque as segundas fases (Fe₂Ti e Fe₇Ti₁₀O₃) formadas não absorvem hidrogênio na temperatura ambiente. Além disso, o Nb tem maior densidade que o titânio e o ferro, o que diminui a capacidade mássica da liga.

O mesmo estudo destacou que o raio atômico do nióbio (1,428 Å) tem valor mais aproximado ao do raio atômico do titânio (1,422 Å) que do ferro (1,239 Å), sendo esse um fator importante para que o nióbio tenda a substituir o titânio no composto TiFe, formando uma liga FeTi_{1-x}Nb_x. Porém, essa substituição do titânio gera menos Fe₂Ti do que as substituições do Fe. Ou seja, torna a liga menos ativa e com absorções em temperaturas maiores, do que quando o Nb substitui o Fe.

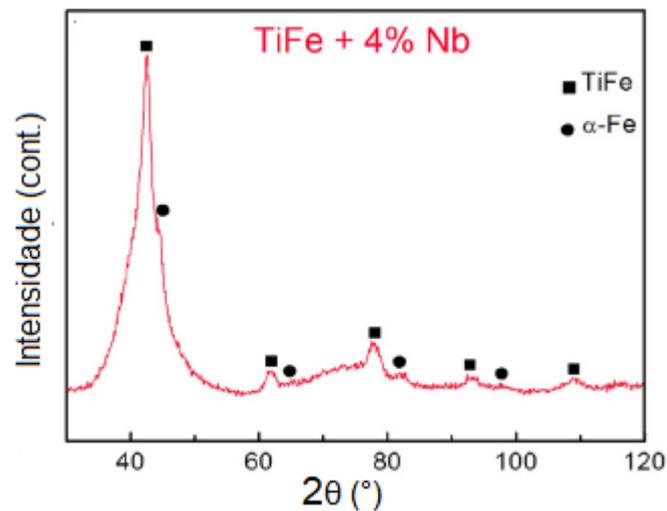
Figura 6 – a) Quantidade de hidrogênio absorvido durante o processo de primeira hidretação do material pelo tempo, em temperatura ambiente para ligas $\text{FeTi}_{1-x}\text{Nb}_x-1.0\text{wt.}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0$ a $x = 0,12$); b) Curvas PCT à temperatura ambiente (303 K) para ligas $\text{FeTi}_{1-x}\text{Nb}_x-1.0\text{wt.}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0$ a $x = 0,12$)



Fonte: (NAGAI et al., 1986) (adaptada)

Em outro estudo (BERDONOSOVA et al., 2019), compostos intermetálicos de $(\text{TiFe})_{100-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Co}$) foram sintetizados a partir de metais puros de Ti, Fe e Nb por moagem de alta energia e por fusão. A concentração máxima de componentes de liga (Nb, Co) que permitiu a formação de TiFe-M foi de 2% em porcentagem atômica. Para adição de 4% de Nb, foi constatado a não formação completa da liga, com a presença de ferro alfa na amostra (Figura 7).

Figura 7 – Difratoograma de raios x para liga TiFe+Nb (4%) processadas por moagem de alta energia

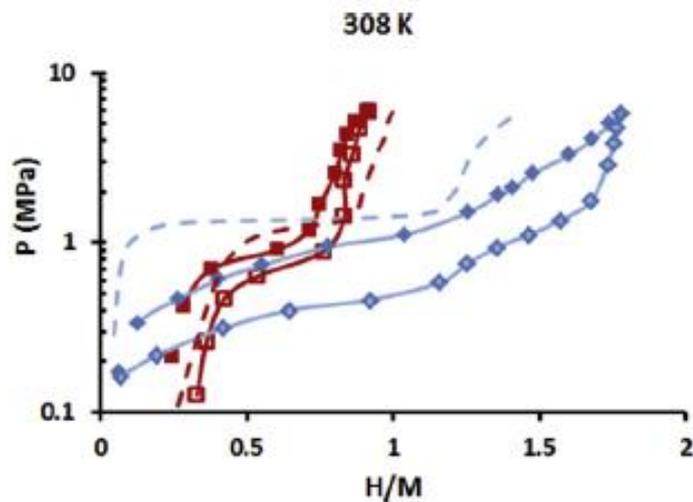


Fonte: (BERDONOSOVA et al., 2019) (adaptada)

Foi constatado neste estudo que a adição do Nb influenciou as propriedades e características do TiFe: houve expansão da região de solução de hidrogênio; redução dos platôs de pressão de absorção e dessorção; redução da capacidade de armazenamento.

Na Figura 8 é possível ver curvas PCT do estudo de Berdonosova para ligas TiFe-Nb que foram processadas por fusão (em azul) e por moagem de alta energia (em vermelho). A capacidade de armazenamento em H:M para a liga processada por fusão foi de 1,78 e de 0,90 para o TiFe-Nb processado por moagem de alta energia.

Figura 8 – Curvas PCT de liga TiFe+Nb (2%) para duas condições de processamento: em vermelho, moagem de alta energia; em azul, fusão.



Fonte: (BERDONOSOVA et al., 2019)

Do que foi levantado da literatura, a adição de nióbio ao composto intermetálico TiFe promove melhoria na ativação do material, bem como redução nos platôs de pressão de absorção e dessorção, isso porque as interfaces entre a matriz TiFe e as segundas fases (Fe, Fe₂Ti e Fe₇Ti₁₀O₃) formadas pela adição de Nb, atuam como locais de entrada para que o hidrogênio se difunda com mais facilidade na liga. As segundas fases, como o Fe₂Ti se formam mais quando o nióbio substitui o ferro no composto TiFe, do que o titânio. Com isso, gera menos segundas fases e a ativação tem melhora menos significativa.

Porém, a adição de nióbio ao TiFe reduz a capacidade de armazenamento do TiFe, porque a segunda fase, formada pela adição de nióbio, não absorve hidrogênio na temperatura ambiente, além de o Nb ter maior densidade que os outros elementos, diminuindo a capacidade mássica da liga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Com intuito de estudar e comparar formas de processamento da liga TiFe-Nb, por moagem de alta energia, foram estipuladas 3 rotas, que se diferenciaram pelos materiais de início de moagem. O material base e a massa nominal total de cada rota, bem como a massa e porcentagem de cada material presente nas amostras estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rotas de processamento

Rotas de Processamento	Material Base	Massa nominal	Massa e porcentagem de cada material
Rota 1	TiH ₂ + Fe + NbH	2,005 g	0,834 g de TiH ₂ (41,75%) 0,934 g de Fe (46,75%) 0,230 g de NbH (11,50%)
Rota 2	TiFe + NbH	2,006 g	1,771 g de TiFe (88,30%) 0,235g de NbH (11,70%)
Rota 3	TiFe + Nb	2,006 g	1,774 g de TiFe (88,45%) 0,232 g de Nb (11,55%)

Fonte: Autor da dissertação

A definição das três rotas teve como critério a maior ou menor utilização de hidretos como materiais de partida, uma vez que são mais frágeis. A Rota 1 é a que utiliza maior quantidade de hidretos e a Rota 3, nenhuma quantidade. O emprego de Ti e Fe livres como materiais de partida foi descartado, tendo em vista a forte aderência no ferramental de moagem, verificada em estudos anteriores (FALCÃO et al., 2010 FALCÃO, 2011; FALCÃO et al., 2014; FALCÃO et al., 2018).

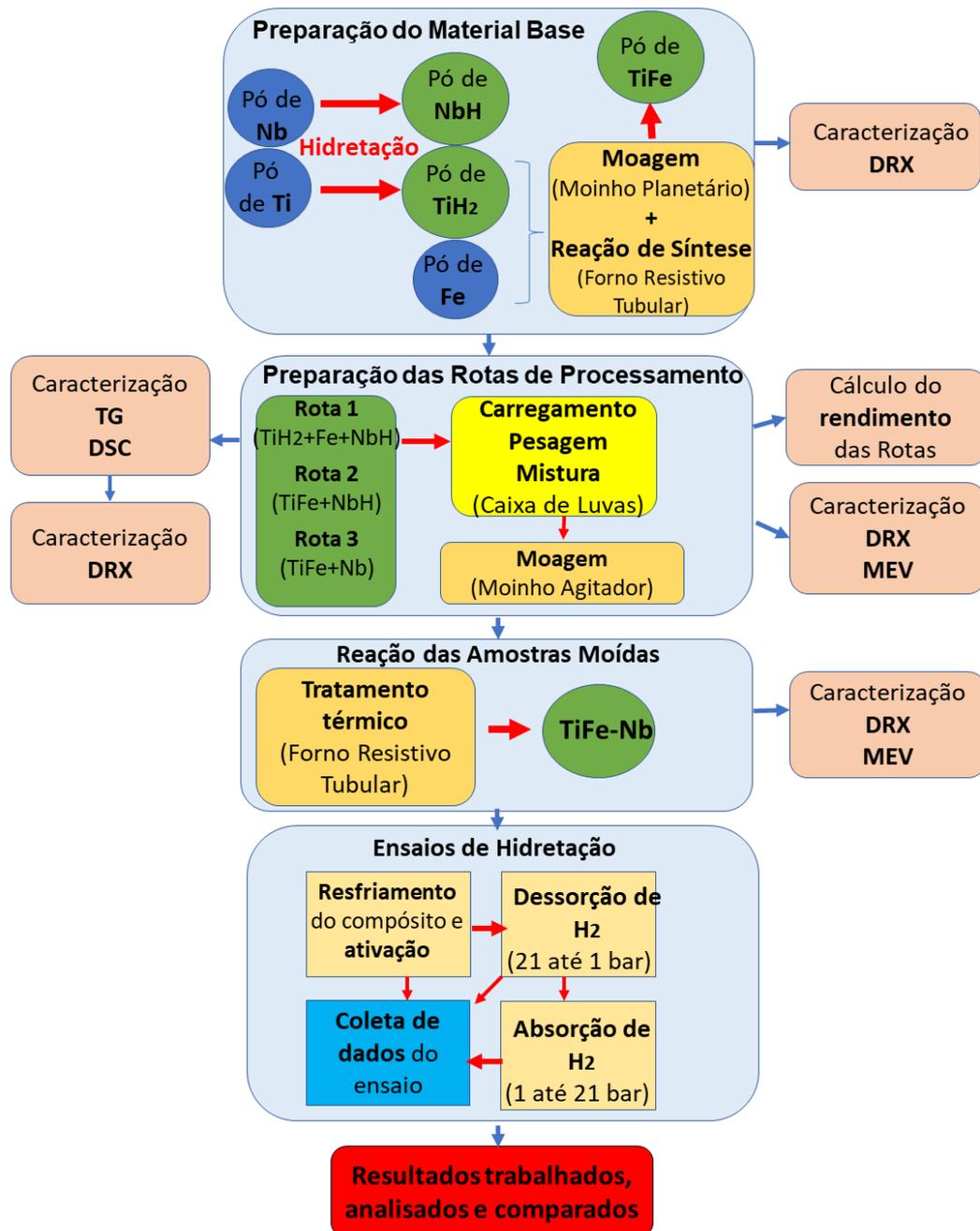
A proporção mássica de nióbio aqui utilizada foi baseada nos estudos de Fukushima e Tanabe (FUKUSHIMA e TANABE, 1983). Esses autores usaram 6,8% de Nb em proporção atômica, o que em massa equivale a 11,55% para o TiFe-Nb.

Os materiais utilizados foram pós de ferro (99,9% de pureza, -325 mesh), titânio (99,7% de pureza, -325 mesh) e nióbio (99,9% de pureza, -325 mesh), adquiridos da AEE (“Atlantic Equipment Engineers”).

4.2 Fluxograma

A Figura 9 apresenta um fluxograma de todos os procedimentos e ações realizados ao longo do estudo.

Figura 9 – Fluxograma dos procedimentos utilizados no estudo



Fonte: Autor da dissertação

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação dos materiais precursores: TiFe, NbH e TiH₂

Os hidretos de nióbio (NbH) e de titânio (TiH₂) utilizados foram produzidos em equipamento de hidretação do tipo Sieverts presente no Laboratório de Intermetálicos do IPEN. Para isso os pós foram manuseados e pesados dentro de uma caixa de luvas (MBraun® LABstar Glovebox) com atmosfera de argônio purificado (99,999%), depositados em uma navícula de aço e introduzidas em uma retorta cilíndrica.

Para a produção de NbH, foi feito, em forno resistivo tubular da marca EDG Equipamentos (modelo EDG CON3P), o aquecimento do pó de nióbio em atmosfera de hidrogênio com alta pureza (99,999%), com pressão de aproximadamente 1,5 bar (0,15 MPa), até a temperatura de aproximadamente 470 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, parâmetros estes selecionados de acordo com testes realizados em laboratório e com estudo de Gabriel (GABRIEL et al., 2012).

O TiH₂, por sua vez, foi obtido por aquecimento no mesmo forno, do pó de titânio, também em atmosfera de hidrogênio, com pressão de aproximadamente 10 bar (1 MPa), até a temperatura de 500 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Estes parâmetros foram utilizados de um estudo referencial (FALCÃO et al., 2018).

Todo o processo para a formação dos dois hidretos foi monitorado com manômetros e termopares. A partir da instalação da retorta junto ao forno e ao sistema de hidretação, cada material foi submetido a pressões iniciais de 1,5 e 10 bar (para Nb e Ti, respectivamente), em seguida, a válvula de entrada e saída de gás no sistema foi fechada, para que o sistema fosse isolado. O forno foi então ligado e submetido a aquecimentos com taxa de 10 °C/min. A partir do momento em que foi percebido uma queda de pressão do sistema, foi considerado o início da hidretação, porque indicou a difusão do hidrogênio no material de cada processo. Todos os dados de pressão, fluxo de gás, temperatura e tempo foram coletados por um controlador lógico programável (CLP) e armazenados em um computador para posteriores análises.

Para a obtenção do composto intermetálico TiFe, empregado nas Rotas 2 e 3, foi usado como referência o mesmo estudo referencial para obtenção de TiH₂. Foram preparadas amostras com massa nominal de 10 g de mistura de pós de TiH₂ e Fe. As massas de cada um dos pós foram de aproximadamente 4,718 g de TiH₂ e 5,282 g de Fe, atendendo a proporção atômica 1:1 (50% de Ti e 50% de Fe). As amostras foram pesadas em balança digital semianalítica (Ohaus Explorer® Pro).

As amostras foram manuseadas, pesadas e seladas com anel de viton, juntamente com as bolas selecionadas, em copo dentro de uma caixa de luvas em atmosfera de argônio purificado. A caixa de luvas está representada nas Figura 10.

Figura 10 – Caixa de luvas com atmosfera de argônio purificado



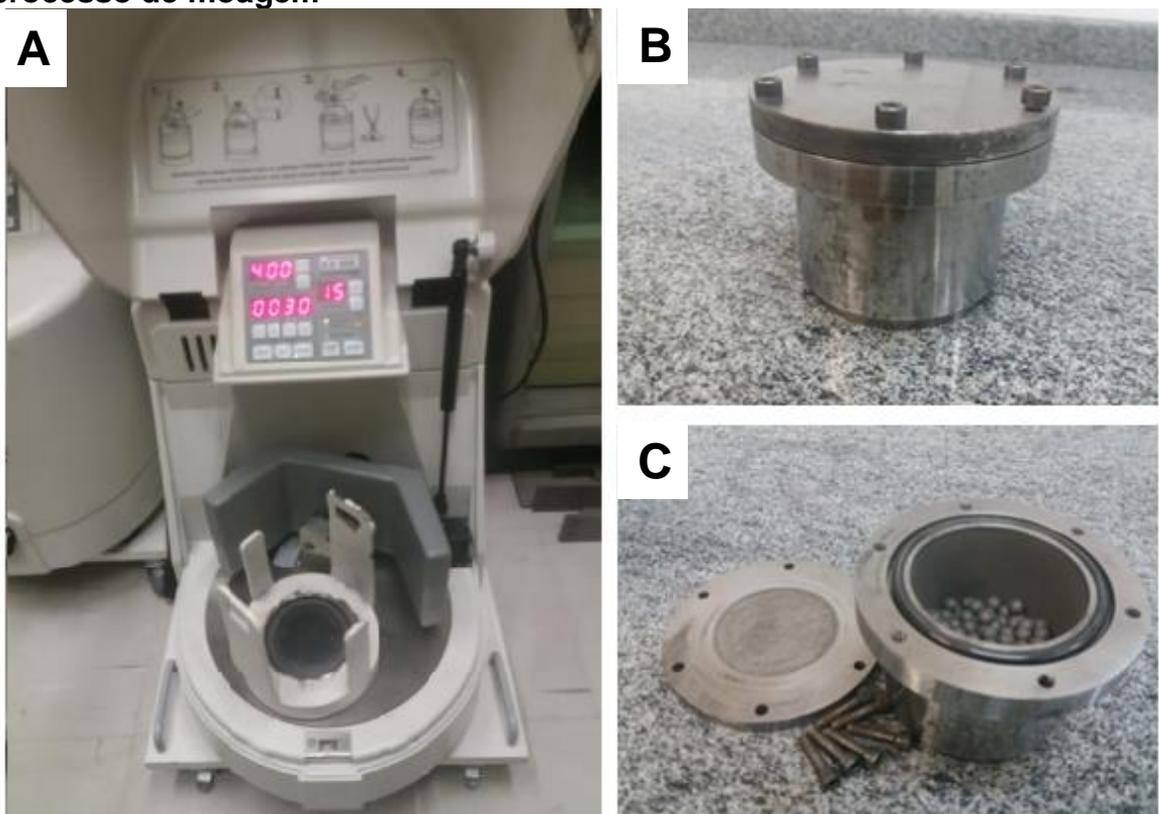
Fonte: Autor da dissertação

A mistura TiH₂+Fe foi submetida a moagem em moinho planetário Fritsch (modelo Pulverisette 6) por um total de 15 h de trabalho útil, com pausas de 30 minutos, para cada 30 minutos de moagem. A rotação foi de 400 RPM. Foram utilizadas 197 bolas de cromo-vanádio (ABNT 52100) de 8 mm de diâmetro e uma relação bola/pó em massa de 40/1. O copo utilizado foi confeccionado segundo

projeto próprio do laboratório. Ele é feito de aço inoxidável endurecido (ABNT 420), com 275 cm³ de volume, selado por um anel de viton e com fundo de cantos arredondados. A Figura 11 apresenta o moinho do tipo planetário e o copo próprio para este moinho utilizados no estudo.

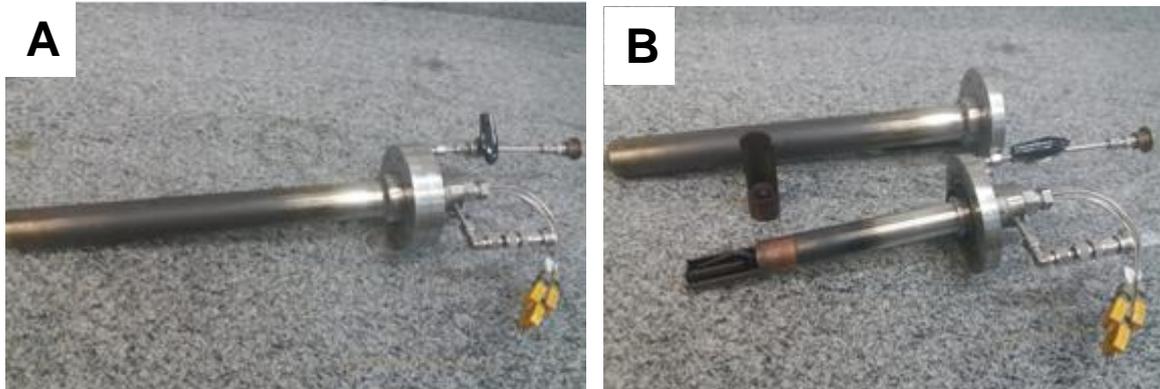
Depois do processo de moagem, as amostras moídas foram descarregadas em caixa de luvas com atmosfera controlada, depositadas em uma navícula de aço e introduzidas em uma retorta cilíndrica, para com isso serem submetidas a tratamentos térmicos para promoção de reação de síntese do composto intermetálico TiFe. Na Figura 12 é mostrado a retorta e a navícula de aço utilizada no processo.

Figura 11 – Equipamentos utilizados para moagem de alta energia, para elaboração do composto TiFe: A - Moinho do tipo Planetário; B - Copo de bolas fechado para moagem; C - Copo de bolas aberto e bolas utilizadas no processo de moagem



Fonte: Autor da Dissertação

Figura 12 – Retorta utilizada para os processos de reação de síntese, hidretação e desidretação das amostras: A - Retorta montada e carregada; B - Retorta e navícula de aço desmontadas



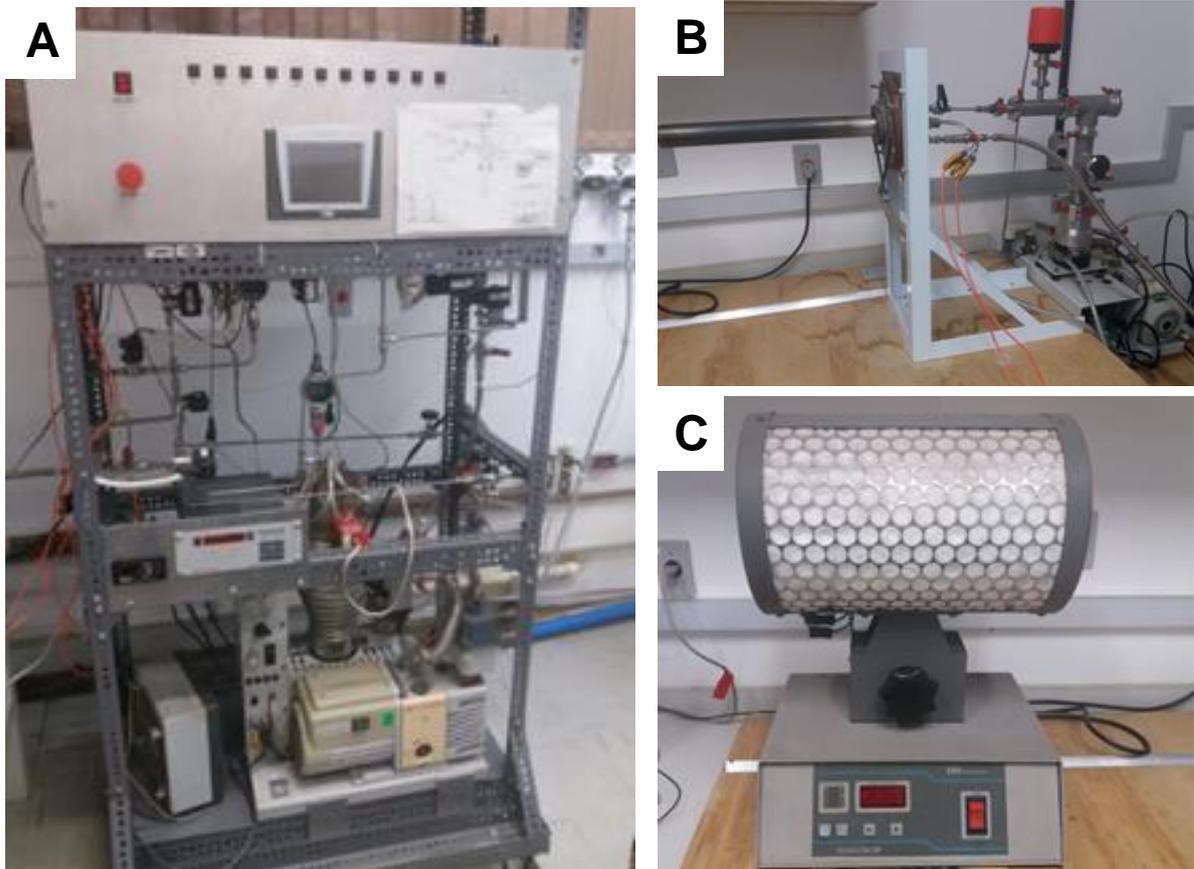
Fonte: Autor da dissertação

Esses tratamentos se deram em forno resistivo tubular. A amostra moída foi submetida a aquecimento com taxa de 10 °C/min, em vácuo dinâmico, até temperaturas próximas a 600 °C. As amostras foram resfriadas à vácuo dinâmico até temperatura ambiente. As duas bombas utilizadas para a geração de vácuo no sistema foram da marca Edwards, modelo RV5. Na Figura 13 é apresentado o forno utilizado para tais trabalhos e o sistema de hidretação.

Foram realizadas análises de difratometria de raios X em *Difratômetro Rigaku, modelo MultiFlex*, para identificação das fases dos materiais produzidos em laboratório, como os hidretos e o TiFe.

Para os hidretos, foram realizadas varreduras angulares de 30° a 80° (para 2θ), passo angular de 0,04°, com 2 segundos por passo. Foi utilizada radiação de cobre $K\alpha$. Para a identificação de fases provenientes da reação de síntese do composto TiFe, foi realizada varredura de 35° a 95° (2θ), passo de 0,04° e 2 segundos por passo. Os picos de fases detectados das amostras analisadas foram comparados com picos de cartas padrão de DRX da base de dados PDF-2.

Figura 13 – A - Sistema tipo Sieverts (Hidretação/Desidretação); B - Retorta conectada ao sistema de hidretação; C - Forno acoplado ao sistema



Fonte: Autor da dissertação

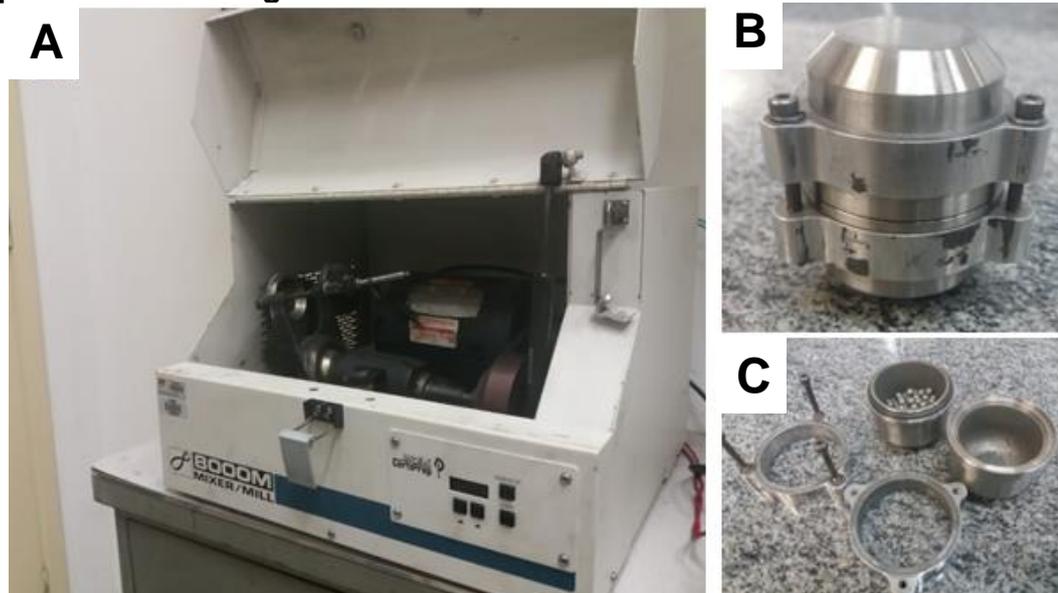
4.3.2 Processamento por moagem de alta energia

As amostras das Rotas 1, 2 e 3 foram sujeitas aos mesmos parâmetros de moagem, para que os resultados pudessem ser comparados de maneira isonômica. Foi utilizado um moinho do tipo agitador modelo Mixer-Mill 8000 da marca Spex, sob atmosfera de argônio purificado, em processos de maior e menor energia. Para as moagens de maior energia, foi adotado massa nominal de 2 g, relação bola/pó em massa de 50/1, bolas de cromo-vanádio com 5,56 mm de diâmetro, 143 bolas e 2 h de moagem. Para as moagens de menor energia foi adotado massa nominal de 2 g, relação bola/pó em massa de 25/1, bolas de cromo-vanádio com diâmetro de 5,56 mm, 71 bolas e 1 h de moagem. As moagens passaram por descansos de 30 minutos, para cada 30 minutos de moagem.

. O copo utilizado foi confeccionado segundo projeto próprio do laboratório. Ele é feito de aço inoxidável endurecido (ABNT 420), com 100 cm³ de

volume, selado por um anel de viton e com fundo de cantos arredondados. A Figura 14 apresenta o moinho agitador e o copo de moagem utilizados no estudo.

Figura 14 – Equipamentos utilizados para moagem de alta energia, para elaboração das Rotas estudadas: A - Moinho do tipo Agitador; B - Copo de bolas fechado para moagem; C - Copo de bolas desmontado e bolas utilizadas no processo de moagem



Fonte: Autor da dissertação

Para serem moídos, os pós de Fe, TiH₂, Nb, NbH_{0,89} e TiFe – de acordo com cada rota – foram manuseados, pesados e juntamente com as bolas selecionadas para o processo, introduzidos em copo selado com anel de viton no interior de uma caixa de luvas em atmosfera de argônio com alta pureza.

As amostras, depois de moídas, foram descarregadas em mesma caixa de luvas com atmosfera controlada e pesadas, sendo possível constatar o rendimento da moagem para cada amostra. Posteriormente, as amostras foram submetidas a ensaios de difratometria de raios X, para análise de fases. Foram realizadas varreduras angulares de 35° a 80° (para 2 θ), passo angular de 0,04 °, com 2 segundos por passo. Foi utilizada a radiação do cobre K α .

Além disso foram determinados o tamanho médio dos cristalitos destas amostras, através da fórmula de Scherer e a partir dos padrões de difração, usando o software Origin, onde o perfil dos picos foi ajustado com técnica de deconvolução.

As amostras foram também caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura Thermo Scientific, modelo Prisma E. Buscou-se, com essa

técnica, informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas das amostras e, também, informações microestruturais e de composições químicas. Para se observar as características morfológicas, foram utilizados pós soltos das amostras que foram dispersos em uma base própria para tal processo. Nesta etapa foi utilizado o sinal de elétrons secundários.

Para a realização das caracterizações microestruturais, utilizou-se o sinal de elétrons retroespalhados para obtenção de micrografias e energia dispersiva dos raios X (EDS) para obtenção das composições químicas das regiões focadas. As amostras foram embutidas em baquelite, para depois serem lixadas com lixas de carbeto de silício de grãos 120, 280, 400, 600, 1000 e 1200 e polidas com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

Os parâmetros estabelecidos para a técnica de DRX nesta fase do estudo foram iguais as usadas anteriormente para caracterização de pós dos materiais base dos processos de moagem.

4.3.3 Análises térmicas

As amostras das rotas 1, 2 e 3 moídas foram submetidas à testes de caracterização térmica por DSC e TG em um analisador térmico da marca Setaram, modelo Setsys 1200, para a obtenção de informações referentes à reação de desprendimento de hidrogênio (para as rotas 1 e 2) e formação do material, possíveis oxidações e outros fenômenos.

Cada amostra com 70 mg de massa foi aquecida até 1000 °C, com fluxo argônio (pureza de 99,999%) de 1 litro por hora e taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

Em seguida as amostras foram submetidas à técnica de caracterização de DRX para a detecção de fases obtidas e, também, análise dos óxidos formados. Foram realizadas varreduras angulares de 35° a 80° (para 2θ), passo angular de 0,04°, com 2 segundos por passo. Foi utilizada radiação de cobre α .

As amostras também foram caracterizadas por MEV, para análise microestrutural, morfológica e de composição química dos pós das amostras tratadas termicamente. As condições de análises foram as mesmas de antes dos tratamentos térmicos.

4.3.4 Estudo das propriedades de armazenamento de hidrogênio

Para o estudo das propriedades de armazenamento de hidrogênio das amostras oriundas das 3 diferentes rotas, foi utilizado o mesmo equipamento usado para a hidretação dos pós de Ti e de Nb. As propriedades buscadas neste processo foram: a capacidade de armazenamento de hidrogênio (tanto em % em massa de H₂, quanto em relação H:M), as faixas de pressão que ocorrem tanto a absorção, quanto a dessorção do hidrogênio, a temperatura de ativação do material e a cinética de sorção.

As amostras de cada rota específica - já processadas por moagem de alta energia - foram manuseadas dentro de uma caixa de luvas e carregadas numa retorta tubular em atmosfera de argônio purificado, posteriormente acoplada ao sistema de hidretação. A retorta possui uma válvula para manter a atmosfera em seu interior.

Os testes se dividiram em quatro etapas: reação (das amostras moídas), seguida de resfriamento sob pressão de 21 bar (2,1 MPa) de gás hidrogênio (para a ativação), dessorção e absorção. As amostras da Rota 1 foram reagidas sob vácuo dinâmico, com aquecimento constante a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de aproximadamente 615 °C. As amostras das Rotas 2 e 3, foram reagidas nas mesmas condições das amostras da Rota 1, porém o pico de temperatura foi de 550 °C. As temperaturas de pico foram mantidas constante por cerca de 10 minutos, para que o todo o processo pudesse ser estabilizado. Em seguida, foi realizado o resfriamento do sistema até temperatura ambiente, sob pressão de gás hidrogênio a 21 bar (2,1 MPa) para a primeira hidretação do material e sua ativação.

Posteriormente, foram realizados testes em modo dinâmico, onde os processos de dessorção e absorção ocorreram sob um fluxo constante de hidrogênio (9 cm³/min. e 99,999% de pureza). O equipamento possui um controlador de fluxo de alta precisão e manômetros integrados a um controlador lógico programável (CLP) para a aquisição automática dos dados do processo como: temperatura, pressão, fluxo de gás e tempo.

Foi realizada, primeiramente, a dessorção, quando, partindo de uma pressão de 21 bar de gás hidrogênio, o sistema sofreu despressurização constante até aproximadamente 0,3 bar em pressão absoluta. Na última etapa, a retorta

começou a ser pressurizada com hidrogênio, partindo de aproximadamente 0,3 bar para dar início à absorção até 21 bar, com fluxo regulado de hidrogênio.

Os dados captados pelas etapas do processo são trabalhados da seguinte forma: para as etapas de absorção e dessorção, a pressão medida dentro da retorta ao longo do processo em cada momento do ensaio - entre 0,3 e 21 bar, para absorção e entre 21 e 0,3 bar, para dessorção - para cada amostra das rotas de processamento, são comparadas com a pressão medida dentro da mesma retorta, com os mesmos parâmetros de ensaio (fluxo de gás, temperatura, volume de trabalho) porém sem que tenha algum material amostral no sistema. Este segundo ensaio comparativo é chamado de “ensaio em branco”. Ao subtrair-se os valores de pressão do ensaio em branco dos valores do ensaio com material, é possível fazer a investigação do comportamento do processo em sua totalidade para cada amostra.

Na etapa de resfriamento e ativação do material que passará pelos ensaios de dessorção e absorção, também é realizado primeiramente um “ensaio em branco”. Os resultados de pressão do ensaio em branco são subtraídos dos resultados de pressão dos ensaios das rotas de processamento para compreensão do comportamento do material e do sistema ao longo do resfriamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

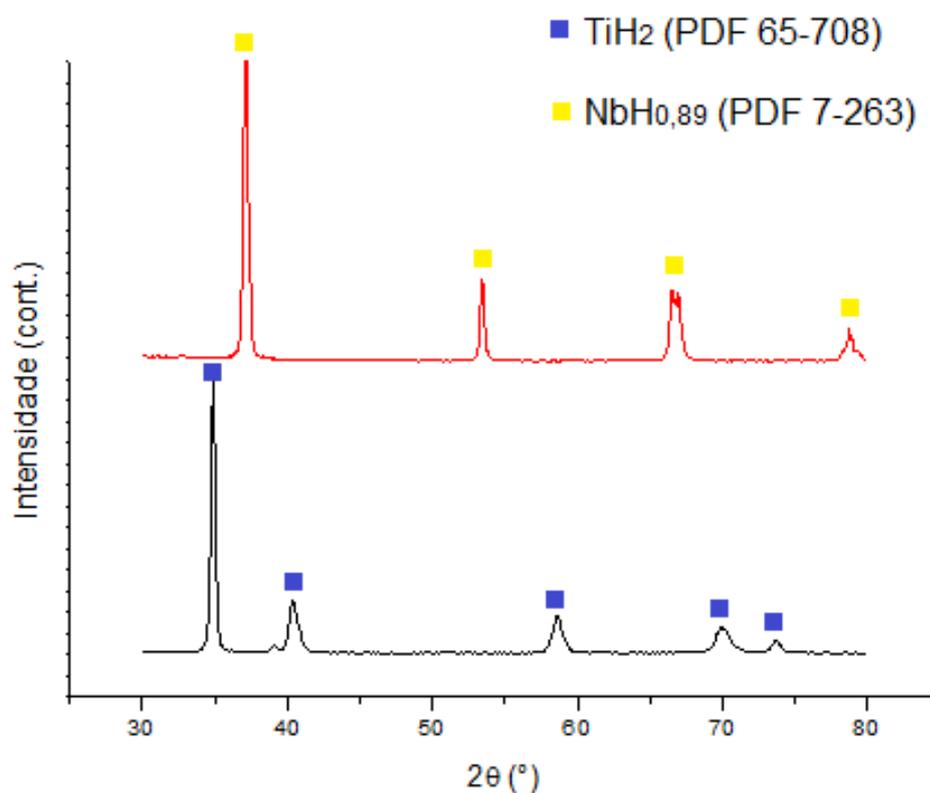
5.1 Moagem de alta energia

5.1.1 Análise dos materiais produzidos para moagens (TiH₂, NbH, TiFe)

A Figura 15 mostra o resultado das análises de DRX dos pós de hidretos de titânio e de nióbio produzidos em laboratório. Os picos de difração do hidreto de titânio analisados têm bom alinhamento com os picos padrão da base de dados PDF-2. A comparação entre estes picos está mostrada na Tabela 3.

Os picos de difração obtidos da técnica de DRX do nióbio hidretado tiveram maior alinhamento com os picos padrão de NbH_{0,89} de fase β . É possível notar pequena defasagem de 0,2° do primeiro pico (37,3°) para a esquerda e os demais picos deslocaram para a direita, comparado com as cartas padrão (Tabela 3).

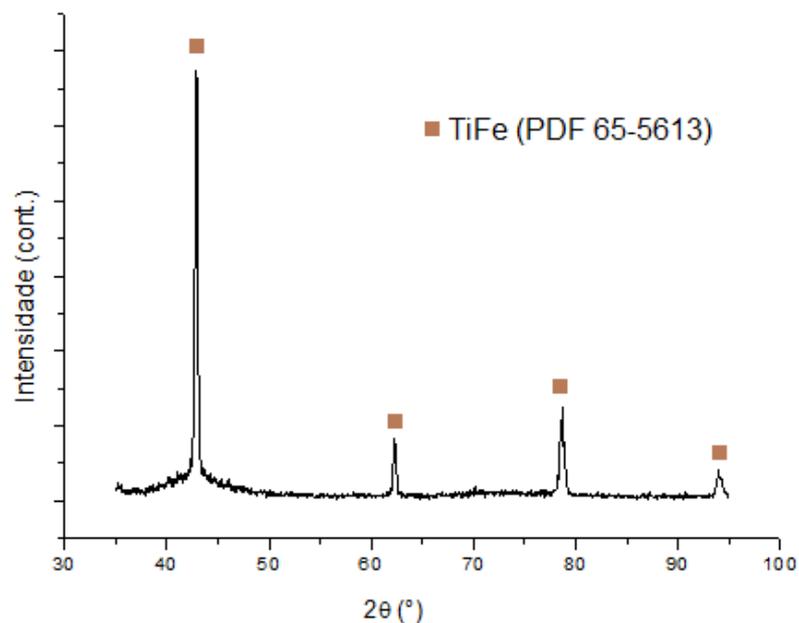
Figura 15 – Difratomogramas de raios X (DRX) de pós de partida de TiH₂ e de NbH_{0,89}



Fonte: Autor da dissertação

O composto intermetálico TiFe produzido por moagem de alta energia, seguida de reação de síntese, também foi caracterizado por DRX. O resultado está apresentado na Figura 16. Os picos de fase de cartas padrão (PDF-2) de TiFe têm bom alinhamento com os picos de difração oriundos da análise feita no material produzido (Tabela 3), além de obedecerem boa proporção de intensidade dos picos.

Figura 16 – Difratoograma de raios X (DRX) do pó de TiFe produzido em laboratório



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 3 – Comparação dos picos de difração dos materiais produzidos em laboratório com os picos de carta padrão

Material (Carta Padrão)	1° Pico	2° Pico	3° Pico	4° Pico	5° Pico
TiH ₂	34,86°	40,38°	58,55°	69,96°	73,74°
(TiH ₂ PDF 65-708)	34,98°	40,56°	58,74°	70,20°	73,80°
NbH _{0,89}	37,12°	53,44°	66,56°	78,72°	
(NbH _{0,89} PDF 7-236)	37,32°	53,24°	66,24°	78,32°	
TiFe	42,88°	62,28°	78,68°	93,96°	
(TiFe PDF 65-5613)	42,96°	62,36°	78,72°	94,12°	

Fonte: Autor da dissertação

5.1.2 Rendimentos

Na Tabela 4 estão os resultados de rendimento dos processos de moagem das Rotas 1, 2 e 3, referentes às duas condições de moagem: de maior e de menor energia.

Tabela 4 – Rendimentos

	Rotas de processamento	Rendimento (%)
Menor energia de moagem	Rota 1	65,7
	Rota 2	41,7
	Rota 3	36,1
Maior energia de moagem	Rota 1	65,4
	Rota 2	45,3
	Rota 3	13,9

Fonte: Autor da dissertação

Não foram verificadas grandes diferenças no rendimento de moagem das amostras sujeitas a processos de maior e menor energia, exceto para as amostras da Rota 3. Porém, houve diferença significativa na comparação entre rotas, sendo a Rota 1 a de melhor rendimento, com cerca de 65,69% de material retirado do copo para moagens de 1 h e 65,41% para moagens de 2 h e a Rota 3 a de pior rendimento, com aproximadamente 36,09% de rendimento para 1 h de processo e cerca de 11% apenas de rendimento para moagens de 2 h de duração.

Essa diferença expressiva de rendimento entre as rotas ocorre pela diferença de aderência ocasionado no processo, isto é, a quantidade de pós que grudaram no ferramental de moagem em cada uma das rotas. Quanto maior a aderência, menor o rendimento.

Durante o processo de moagem é comum que partículas mais dúcteis dos pós exibam forte tendência à soldagem mútua e aderência ao copo e às bolas de moagem. Para que a Liga mecânica seja bem-sucedida, é necessário controlar a tendência de soldagem e aderência das partículas. Isso pode ser feito, por exemplo, com a adição de Agentes Controladores de Processo (ACPs), porém esse método já havia sido usado em outro estudo para esses materiais (FALCÃO et al.,

2010), que apresentaram alguns problemas, como formação de TiC e rendimentos ainda muito baixos.

O processo de moagem contendo tanto pós dúcteis, quanto frágeis em seu início tendem a apresentar maior rendimento do que quando os pós de início contêm apenas materiais dúcteis (LU e LAI, 1998).

No caso das Rota 1 e 2, os hidretos TiH_2 e $NbH_{0,89}$ são materiais frágeis, enquanto o composto TiFe e os elementos à base de βNb e αFe , são dúcteis. Esses hidretos agem atenuando uma aderência excessiva no processo. Já na Rota 3, o material com alta fragilidade está ausente e, portanto, eram esperados piores rendimentos.

A Rota 3, por apresentar resultados relativamente baixos, tornou-se de difícil execução para obtenção de quantidade de material satisfatória para os ensaios de hidretação e, portanto, foi uma rota descartada. Entretanto as caracterizações por técnicas de DRX e de MEV ainda foram realizadas nestas amostras.

5.1.3 Estudo de fases

Observa-se nos difratogramas da Figura 17, que para a Rota 1 (a) o processo de maior energia apresentou, em comparação com o de menor energia, picos mais alargados, em consequência da diminuição da intensidade das reflexões, por conta de uma maior amorfização na rede cristalina e da formação de material nanoestruturado, sendo mais difícil a detecção de fases dos pós de partida, de óxidos ou mesmo de possível elaboração mecânica do composto TiFe.

Tal fenômeno de amorfização é característico da moagem de alta energia (ZALUSKI, ZALUSKA e STRÖM-OLSEN, 1997; LU e LAI, 1998; EMAMI et al., 2015), em virtude das sucessivas colisões das bolas com as partículas metálicas dos pós ao longo do processo de moagem, que provocam severas deformações plásticas, aumentando a densidade de defeitos cristalinos. Para a condição de menor energia, se percebe maior cristalização da rede. Sendo possível detectar os picos de fase dos pós de partida: TiH_2 , Fe e $NbH_{0,89}$.

Nos difratogramas das amostras das Rotas 2, apresentados na Figura 17b, ocorre uma menor diferença da intensidade, do alargamento e da posição dos picos de difração (2θ) entre os processos de moagem de maior e de menor energia. É observado a presença majoritária da fase do TiFe utilizado na moagem. A fase

$\beta\text{NbH}_{0,89}$, em virtude de sua menor quantidade relativa, apresenta picos de menor intensidade. É possível observar apenas um pico em 39° , sendo que para o processo de maior energia, o pico está mais alargado e menos perceptível do que para o processo de menor energia.

Do difratograma da Figura 17c, referente às amostras da Rota 3 submetidas à moagem de menor energia, é possível notar os picos de difração correspondentes ao nióbio livre na mistura, principalmente para as amostras processadas por menor energia de moagem.

Foram também determinados o tamanho médio dos cristalitos para as amostras processadas, os resultados estão apresentados na Tabela 5. Observa-se que o tamanho médio dos cristalitos diminuiu para as três rotas de processamento com o aumento da energia de moagem.

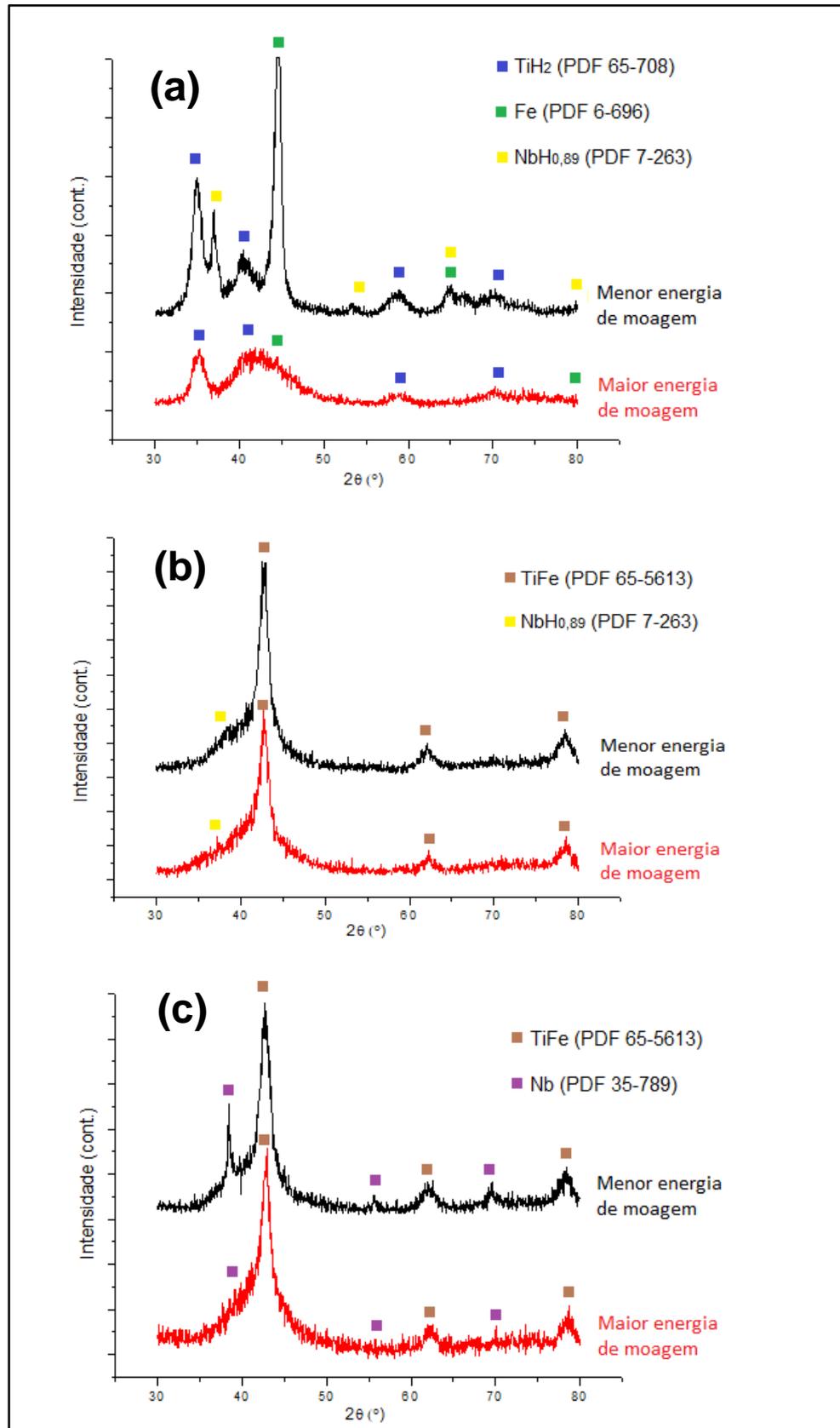
É possível concluir que em nenhum dos processos e para nenhuma rota, foi constatado a formação da liga TiFe-Nb após a moagem de alta energia. As amostras que passaram por moagens de maior energia, foram as que tiveram maior grau de amorfização da rede, a julgar pelo tamanho médio dos cristalitos.

Tabela 5 – Tamanho médio de cristalitos

Rota	Energia de moagem	Tamanho de cristalitos (nm)	Pico analisado (p/ 2θ)
1	Menor	6,2	TiH ₂ em $34,9^\circ$
	Maior	5,0	
2	Menor	5,9	TiFe em $42,9^\circ$
	Maior	5,6	
3	Menor	5,5	TiFe em $42,9^\circ$
	Maior	5,1	

Fonte: Autor da dissertação

Figura 17 – Difratogramas de raios X das amostras submetidas a moagens de menor e de maior energia (a) da Rota 1; (b) da Rota 2; (c) da Rota 3



Fonte: Autor da dissertação

5.1.4 Análises microestruturais por MEV

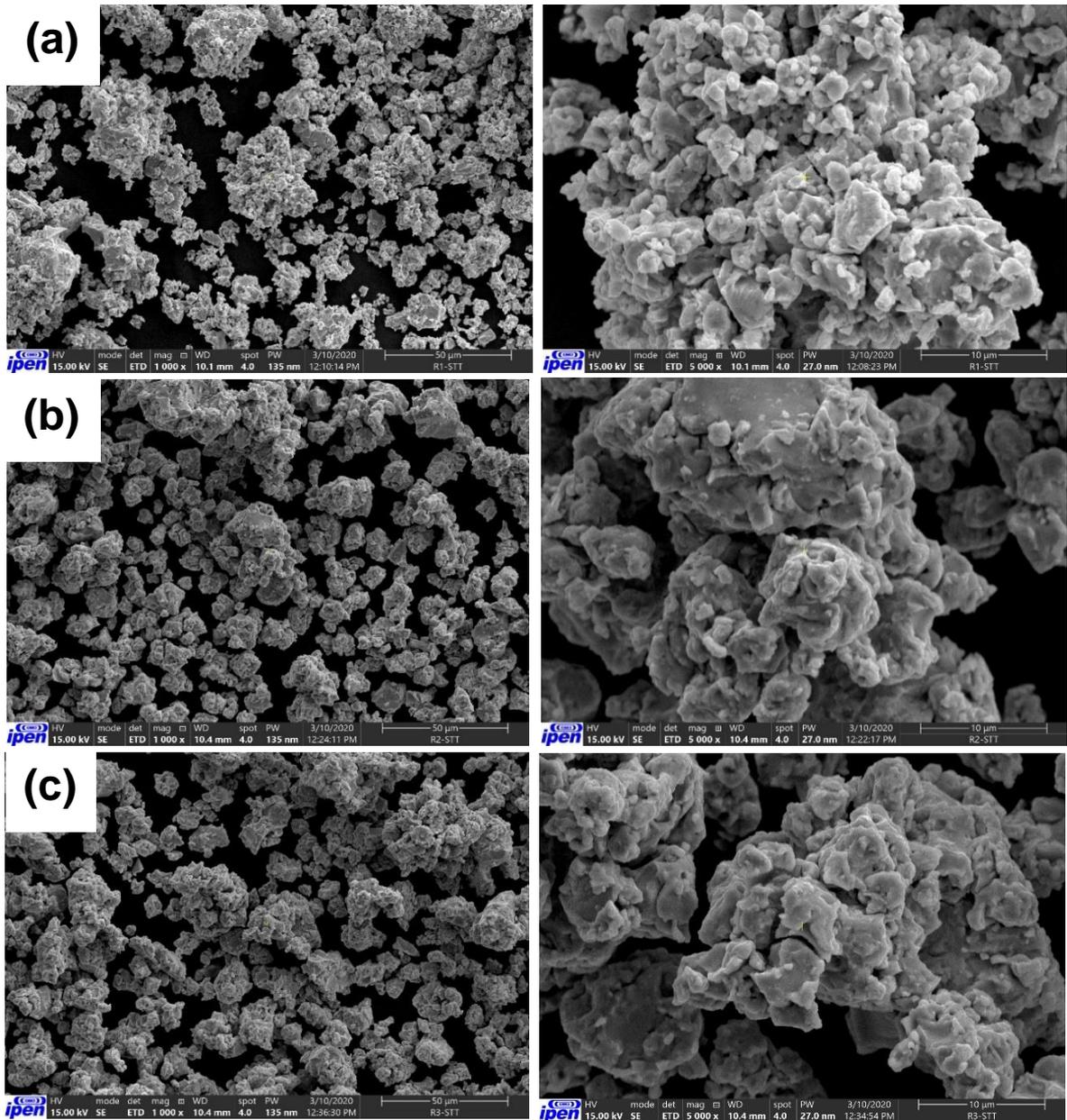
As Figuras 18 e 19 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós soltos e de pós embutidos, respectivamente, das amostras das Rotas 1, 2 e 3, após serem submetidas à moagem de alta energia.

Nas micrografias de pós soltos, é possível observar partículas maiores e agregados menores e mais distribuídos para as amostras das Rotas 2 e 3, por outro lado, para a Rota 1, se observam muitas partículas pequenas. A formação de menores partículas para a Rota 1 que nas demais pode estar relacionada com a maior porcentagem de hidretos na mistura dos pós de partida desta rota, já que os pós de hidreto são mais suscetíveis a fraturas ocasionadas pelo processo de moagem de alta energia.

Nas micrografias de maior magnificação (coluna direita) das amostras embutidas, é possível observar algumas regiões mais claras. Estas regiões foram selecionadas aleatoriamente e submetidas a microanálises por EDS. A porcentagem atômica do ferro nestas regiões variou de 99,19% a 99,59%, outros elementos presentes nestas regiões foram o titânio (0,41 a 0,53%) e o silício (0,28%), elemento residual oriundo, provavelmente, das preparações metalográficas. O tom cinza das micrografias destas amostras sugere uma homogeneização da microestrutura. Parece haver uma integração do Nb ao composto TiFe.

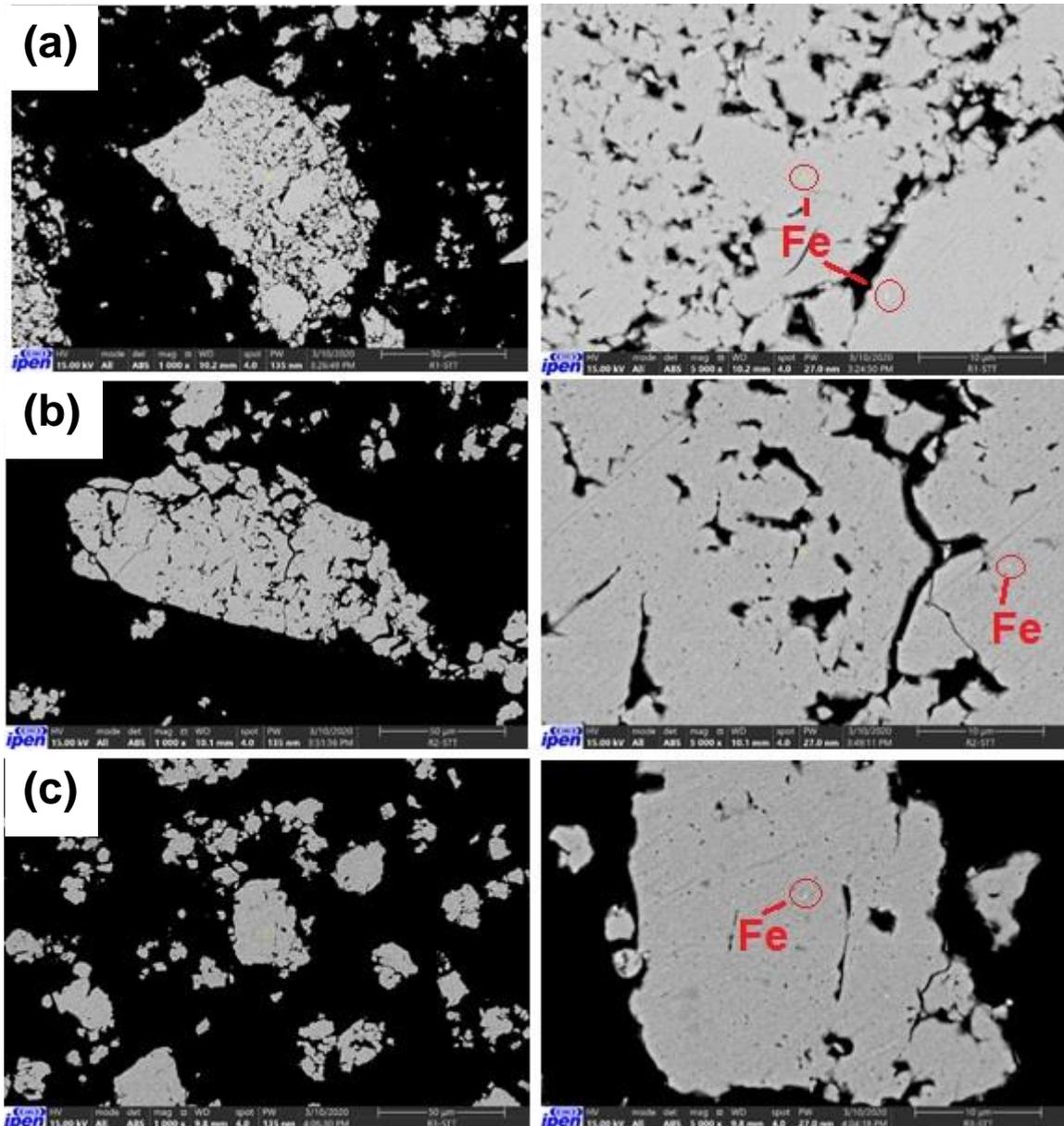
Observando a Tabela 6, referente à composição química das amostras em pontos aleatórios coletados, é possível notar que as amostras das Rotas 2 e 3 tiveram uma variação composicional mais expressiva do que para as amostras da Rota 1. Sendo que se observou um ganho composicional de Fe em relação ao Ti para as amostras de todas as rotas de processamento. Todas as amostras tiveram redução composicional do nióbio. O ganho composicional de Fe pode ter sido em virtude da contaminação com ferro proveniente do ferramental de moagem (copo e bolas).

Figura 18 – Micrografias de varredura de elétrons secundários, com aumentos diferentes, de pós soltos das amostras das Rotas 1 (a), 2 (b) e 3 (c), depois do processo de moagem de alta energia (STT – sem tratamento térmico)



Fonte: Autor da dissertação

Figura 19 – Micrografias de varredura de elétrons retroespalhados, com aumentos diferentes, de pós embutidos das amostras das Rotas 1 (a), 2 (b) e 3 (c), depois do processo de moagem de alta energia (STT – sem tratamento térmico). As áreas destacadas nas micrografias são de regiões ricas em ferro, analisadas por EDS.



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 6 – Microanálises por EDS das amostras submetidas à moagem de maior energia das Rotas 1, 2 e 3 (STT – sem tratamento térmico)

Amostra	Porcentagem atômica (%)					
	Calculado			Experimental (EDS)		
	Ti	Fe	Nb	Ti	Fe	Nb
R1 STT				46,21±0,2	46,89±0,24	6,72±0,12
R2 STT	46,6	46,6	6,8	44,29±0,5	49,54±0,20	5,84±0,05
R3 STT				44,43±0,2	49,06±0,20	6,52±0,02

Amostra	Porcentagem mássica (%)					
	Calculado			Experimental (EDS)		
	Ti	Fe	Nb	Ti	Fe	Nb
R1 STT				40,52±0,2	47,95±0,25	11,43±0,19
R2 STT	40,7	47,5	11,7	38,97±0,4	50,82±0,25	9,96±0,07
R3 STT				38,82±0,2	50,05±0,18	11,06±0,02

Fonte: Autor da dissertação

Após os processos de moagens, foram realizados tratamentos térmicos para a síntese da liga TiFe-Nb. Para definição dos parâmetros deste tratamento, foram realizados ensaios térmicos por meio de análises de DSC e TG das amostras moídas.

5.2 Análise térmica

As análises térmicas de DSC e TG foram realizadas nas amostras das três rotas de estudo que foram processadas por moagem de maior energia e os seus resultados estão ilustrados na Figura 20 (a e b)

Para a Rota 1, observam-se nos termogramas das análises de DSC, dois picos endotérmicos, em aproximadamente 235 °C e 475 °C. Nestes eventos, ocorreram as decomposições do TiH₂ a julgar pela perda de massa verificada na análise de TG. A decomposição do hidreto de titânio em duas etapas já foi observada no estudo de Sharma, Vajpai e Ameyama (SHARMA, VAJPAI e AMEYAMA, 2016), onde os picos endotérmicos se deram em 470 °C e em 537 °C, porém não foi explicada a razão dessa ocorrência. Já a decomposição do hidreto de nióbio foi estudada por GABRIEL (GABRIEL et al., 2012) e notou-se o princípio da decomposição do Nb em 380 °C e o término em 490 °C.

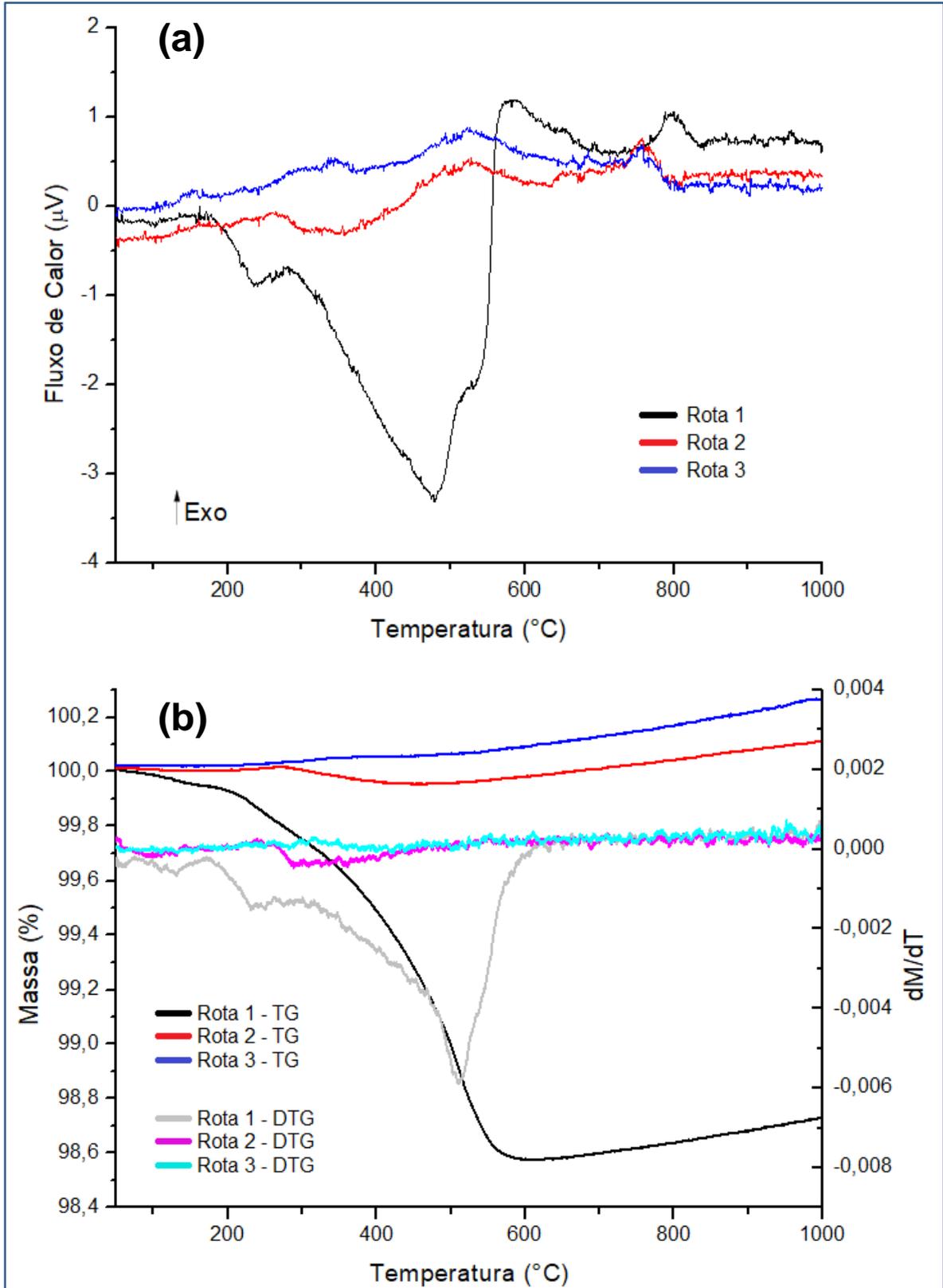
A diferença significativa de temperatura de decomposição dos hidretos, observada no presente estudo e nestes citados, ocorreu por conta da técnica de moagem de alta energia que baixou a temperatura de decomposição dos hidretos nas amostras deste estudo. A energia acumulada na forma de tensões estruturais catalisou a reação de decomposição do hidreto. Ademais, o tamanho de grão reduzido e a área de superfície aumentada, em consequência da moagem de alta energia, também tornaram o fenômeno de decomposição mais acelerado (SHARMA, VAJPAI e AMEYAMA, 2016).

É possível notar ainda dois picos exotérmicos, o primeiro em 580 °C e o segundo em 796 °C. O primeiro pico se refere à formação da liga TiFe-Nb, e é acompanhada de um alívio de tensões internas e recuperação de defeitos da estrutura dos materiais moídos. Nele pode estar havendo sobreposição de dois eventos: decomposição endotérmica dos hidretos (TiH₂ e NbH) e a reação exotérmica para formação da liga, sendo provável que esse pico se dê em temperaturas menores.

Considerando a Rota 2, observa-se o comportamento endotérmico a partir de 270 °C até 358 °C. Durante esse intervalo, o NbH foi decomposto. O primeiro pico exotérmico ocorre em 528 °C, onde ocorre a reação de síntese e o alívio de tensões internas. A Rota 3 apresenta apenas comportamento exotérmico, pois não existe nessa rota a liberação de hidrogênio, como nas demais. O seu pico exotérmico se deu em 522 °C. Tanto para a Rota 2 como para a Rota 3 os segundos picos exotérmicos se dão em temperaturas muito próximas, em aproximadamente 740°C.

Ensaio de difratometria por raios X foram feitos para as amostras das três rotas (Figura 21). Nos difratogramas das três condições é possível observar a formação da fase TiFe. Também é possível notar a presença de segundas fases, como Fe₂Ti₄O e NbO, a formação destas segundas fases pode estar relacionada ao segundo pico exotérmico observado nas análises de DSC.

Figura 20 – Termogramas das amostras moídas das Rotas 1, 2 e 3 das análises de: (a) de DSC e (b) de TG/DTG

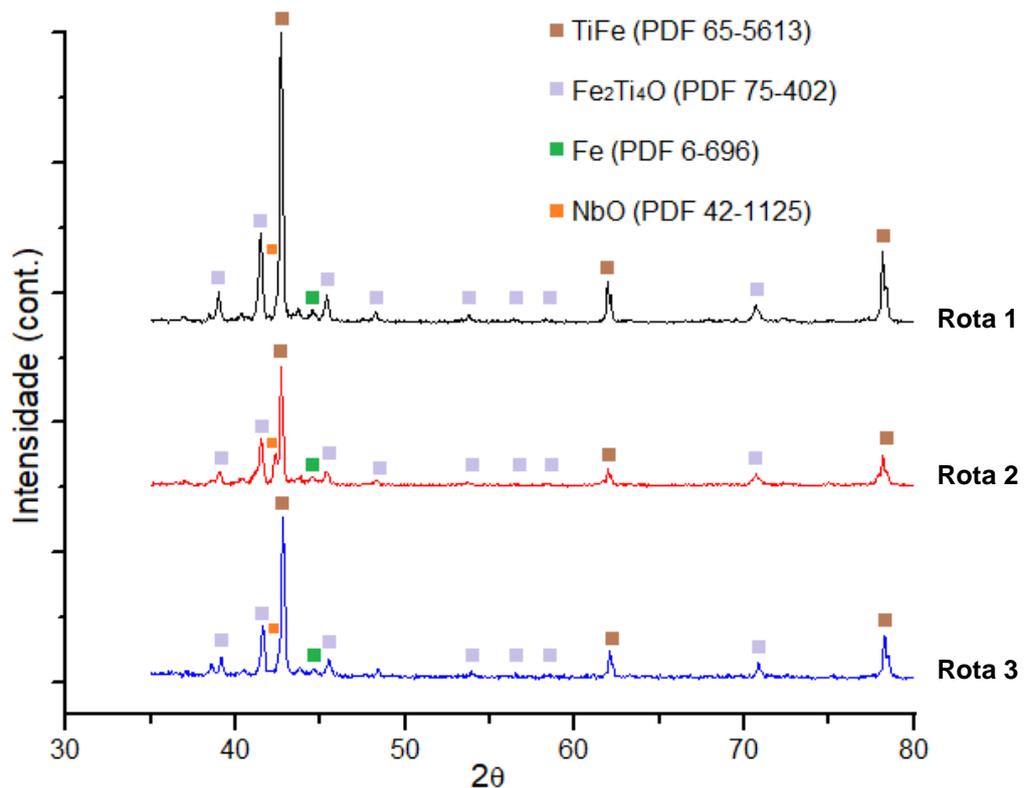


Fonte: Autor da dissertação

Os resultados para a Rota 1 de termogravimetria mostram a perda relativamente alta de massa, a partir de aproximadamente 175 °C, oriunda do desprendimento de hidrogênio. É possível detectar também a partir de 600 °C um ganho de massa no material, decorrente da oxidação. A Rota 2 apresenta perda de massa mais branda que a Rota 1, devido à menor presença de hidretos na mistura da amostra moída. Esta rota apresenta ganho de massa a partir de 490 °C. A Rota 3, pelos resultados de TG, apresenta pequeno ganho de massa ao longo de todo o ensaio térmico, devido a formação de óxidos.

Os estudos térmicos foram essenciais para determinar as temperaturas que seriam utilizadas nos tratamentos térmicos das três rotas de processamento.

Figura 21 – Difratomogramas de raios X (DRX) das amostras das Rotas 1, 2 e 3, depois dos ensaios térmicos de DSC e TG



Fonte: Autor da dissertação

5.2.1 Estudo de fases

As amostras tratadas termicamente foram sujeitas às análises de DRX. Os resultados estão ilustrados na Figura 22. Observa-se que para as três rotas as

amostras moídas com menor energia de moagem apresentaram picos de fase de materiais livres, como o ferro, o titânio e o nióbio para a Rota 1; e o titânio e o nióbio, para as Rotas 2 e 3, ou seja, os parâmetros de moagem dessas amostras não ofereceram energia suficiente para a formação completa da liga TiFe-Nb desejada.

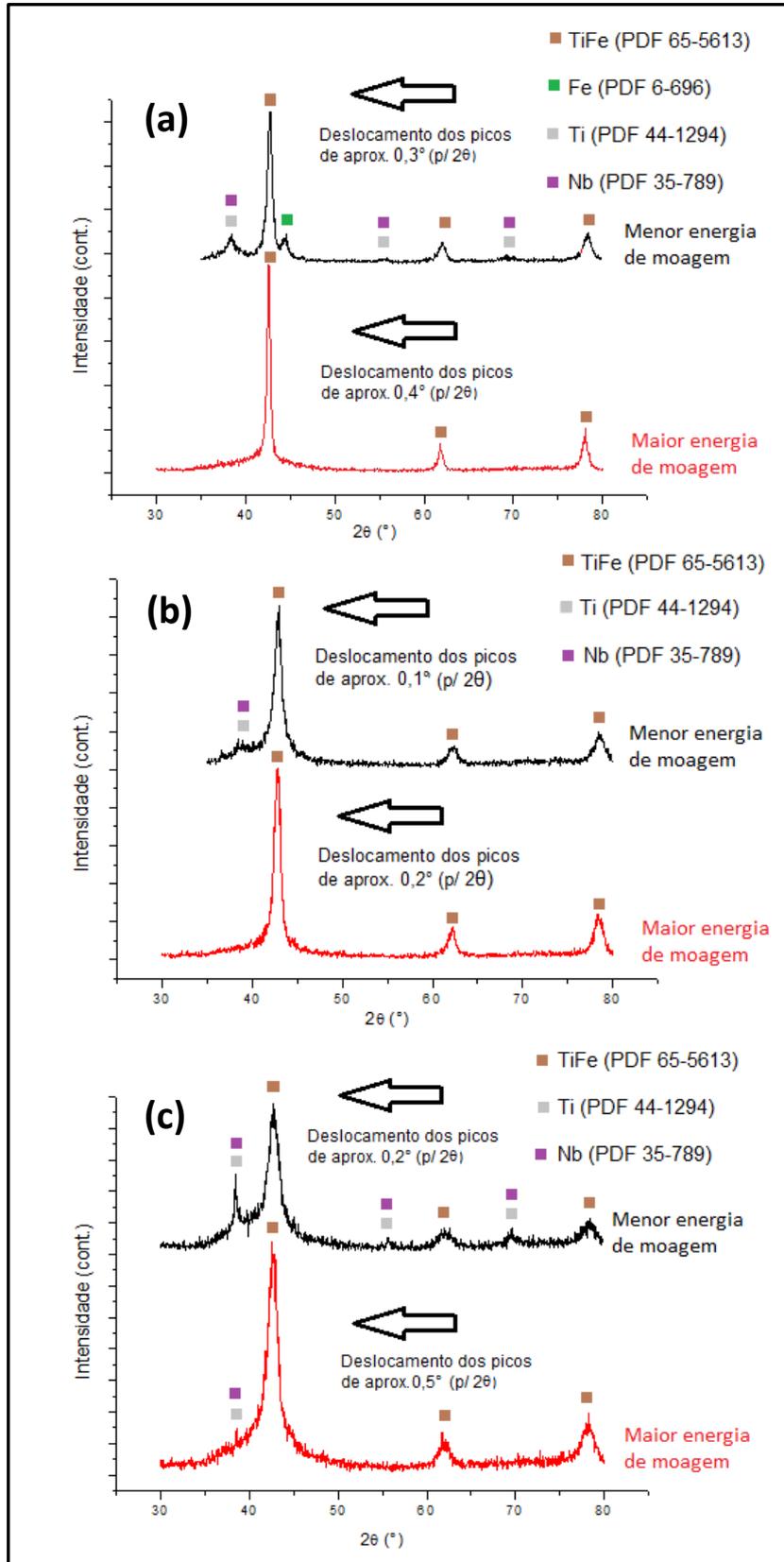
Para as amostras das Rotas 1 e 2 tratadas termicamente, que foram submetidas a processos de maior energia de moagem, os ensaios de DRX apresentaram apenas os picos de TiFe, indicando total formação da liga – sem a presença de Ti e Fe livres – bem como a incorporação do Nb ao próprio TiFe.

Além da ausência dos picos de fases no difratograma, outro indicativo de que o nióbio possa ter incorporado ao TiFe é o deslocamento dos picos de fase deste composto para a esquerda, que teria sido ocasionado pela expansão na rede cristalina do TiFe em decorrência da presença do Nb.

A Tabela 7 apresenta o deslocamento dos maiores picos de TiFe das amostras das rotas de processamento em relação às cartas padrão. Também são apresentadas nessa tabela os novos parâmetros de rede dos materiais em decorrência desse deslocamento.

Tendo em vista a não formação completa da liga TiFe-Nb nas rotas processadas com menor energia de moagem, estas amostras não foram sujeitas a posteriores ensaios de hidretação, para estudos das propriedades de armazenamento de hidrogênio.

Figura 22 – Difratomogramas de raios X de amostras moídas com menor e maior energias de moagem, e tratadas termicamente (a) da Rota 1; (b) da Rota 2; (c) da Rota 3



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 7 – Deslocamento dos maiores picos de TiFe das amostras moídas e tratadas das três rotas em relação aos mesmos picos de carta padrão para o TiFe (PDF – 65 5613) e parâmetros de rede dessas amostras.

Rota	Energia de Moagem	Maior pico do TiFe (2 θ)	Deslocamento (2 θ)	Parâmetro de Rede (nm)
1	Menor energia	42,66	0,30	0,299594
	Maior energia	42,56	0,40	0,300265
2	Menor energia	42,90	0,06	0,297864
	Maior energia	42,76	0,20	0,298926
3	Menor energia	42,75	0,21	0,298937
	Maior energia	42,48	0,48	0,300805

Fonte: Autor da dissertação

5.2.2 Análises microestruturais por MEV

As Figuras 23 e 24 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de pós soltos e de pós embutidos, respectivamente, provenientes das três rotas de processamento, para moagem de maior energia, após serem submetidas aos tratamentos térmicos.

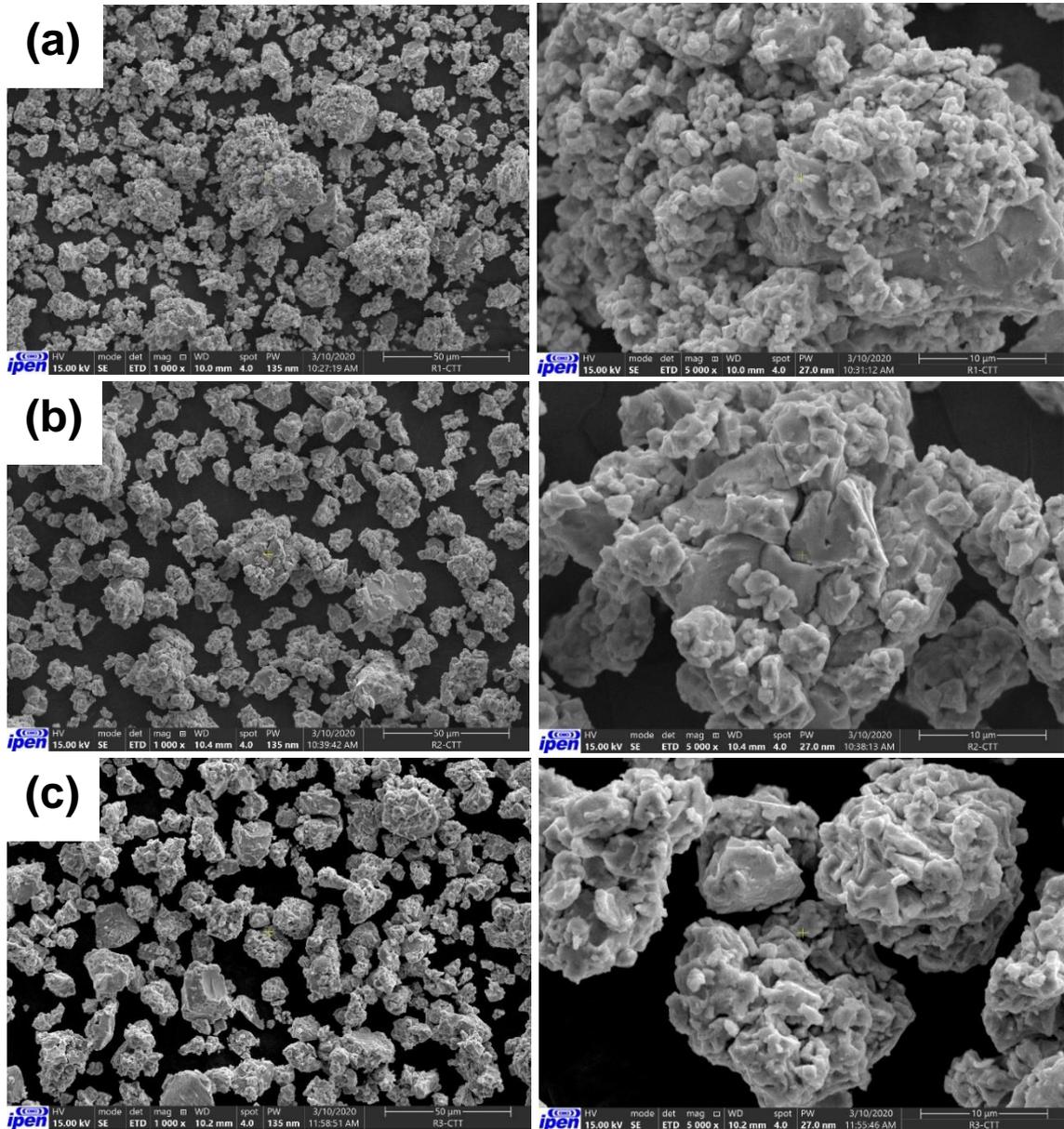
Nas micrografias de pós soltos, é possível observar novamente partículas maiores para as amostras das Rotas 2 e 3, fruto da formação de agregados de partículas. A formação de menores partículas para a Rota 1 do que nas demais rotas, pode estar relacionada às fraturas geradas durante a moagem de alta energia, que é mais ocorrente para os pós de hidreto, por conta da fragilidade. Em comparação às amostras que foram analisadas antes do tratamento térmico, a forma e o tamanho das partículas das amostras tratadas termicamente não apresentaram transformações significativas.

Nas micrografias de maior magnificação (coluna direita) das amostras embutidas, já não é possível mais observar regiões claras e finas (ricas em Fe), como nas amostras antes do tratamento térmico. Isso porque o tratamento térmico homogeneizou a microestrutura das amostras, ocasionando a ausência de regiões com alta concentração de ferro. É possível observar ainda trincas provocadas pelas tensões desenvolvidas durante o aquecimento. Para as amostras da Rota 3, houve maior formação de aglomerados, isso porque os pós utilizados no processo de

moagem desta rota (TiFe e Nb) são mais dúcteis que os pós de hidreto das amostras das Rotas 1 e 2, sendo aqueles mais susceptíveis à soldagem do que à fratura.

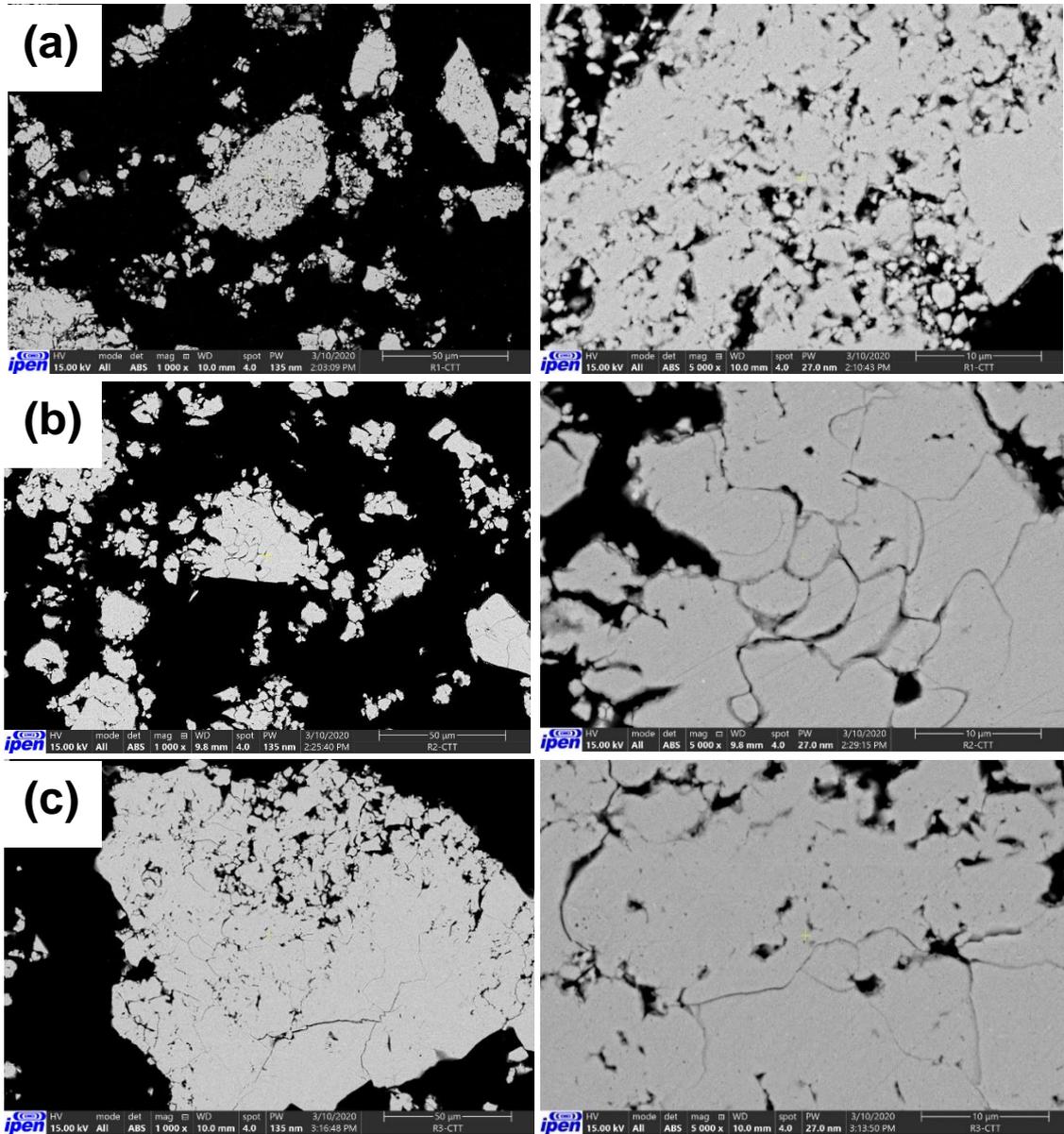
Observando a Tabela 8, referente à composição química das amostras em pontos aleatórios coletados, é possível notar novamente que as amostras das Rotas 2 e 3 tiveram uma variação composicional mais expressiva do que para as amostras da Rota 1. Sendo que se observou um ganho composicional de Fe em relação ao Ti para as amostras das Rotas 1 e 2. Todas as amostras tiveram redução composicional do nióbio. O ganho composicional de Fe pode ter sido em virtude da contaminação com ferro proveniente do ferramental de moagem (copo e bolas).

Figura 23 – Micrografias de varredura de elétrons secundários, com aumentos diferentes, de pós soltos das amostras das Rotas 1 (a), 2 (b) e 3 (c), depois do tratamento térmico (CTT – com tratamento térmico)



Fonte: Autor da dissertação

Figura 24 – Micrografias de varredura de elétrons retroespalhados, com aumentos diferentes, de pós embutidos das amostras das Rotas 1 (a), 2 (b) e 3 (c), depois do tratamento térmico (CTT – com tratamento térmico)



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 8 – Microanálises por EDS das amostras submetidas à moagem de maior energia e tratadas termicamente das Rotas 1, 2 e 3 (CTT – com tratamento térmico)

Amostra	Porcentagem atômica (%)					
	Calculado			Experimental (EDS)		
	Ti	Fe	Nb	Ti	Fe	Nb
R1 CTT				46,79±0,3	46,55±0,30	6,66±0,20
R2 CTT	46,6	46,6	6,8	43,44±0,8	49,97±0,86	6,59±0,09
R3 CTT				43,92±0,3	49,67±0,47	6,40±0,10

Amostra	Porcentagem mássica (%)					
	Calculado			Experimental (EDS)		
	Ti	Fe	Nb	Ti	Fe	Nb
R1 CTT				41,05±0,3	47,61±0,29	11,33±0,33
R2 CTT	40,7	47,5	11,7	37,94±0,7	50,89±0,84	11,17±0,15
R3 CTT				38,44±0,3	50,69±0,49	10,87±0,17

Fonte: Autor da dissertação

5.3 Ensaios de hidretação

Depois dos testes térmicos, novas amostras das Rotas de estudo foram processadas. Após o tratamento térmico das amostras das Rotas 1 e 2, processadas por moagem de maior energia - onde foram aquecidas até temperaturas de 615 °C e 550 °C, respectivamente, sob vácuo dinâmico e uma taxa de 10 °C/min - elas foram mantidas por 10 minutos nestas temperaturas, para que houvesse uma estabilização do sistema, e então, resfriadas sob pressão de hidrogênio de aproximadamente 21 bar até a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Esse resfriamento foi realizado na própria retorta, com o sistema fechado, retirando-a do forno e com ventilação forçada por meio de uma ventoinha. Os dados de temperatura, pressão e tempo do processo foram coletados.

A partir da coleta destes dados, eles foram comparados com dados do resfriamento do sistema em condições de temperatura e pressão semelhantes, porém sem amostras, o que chamamos de “ensaio em branco”. A subtração dos valores de pressão dos ensaios das amostras das Rotas 1 e 2 pelos do “ensaio em

branco” foi relacionada com a temperatura do processo, gerando o gráfico da Figura 25.

A Figura 25 ilustra a primeira absorção das Rotas 1 e 2, quando se dá a ativação do material. A amostra da Rota 1 apresentou a primeira absorção em temperatura mais elevada do que a amostra da Rota 2, sendo em aproximadamente 108,6 °C e 77,4 °C, respectivamente. Isso significa que a amostra da Rota 1 é mais ativa do que a da Rota 2.

As temperaturas de ativação aproximadas foram calculadas com técnica de regressão linear. Foram levantadas as equações das retas do tipo $y = ax + b$ (onde y é a diferença de pressão dP, ao longo do resfriamento, em bar; x a temperatura do processo, em °C, e “a” e “b” são os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente) do intervalo do começo do resfriamento até o começo da ativação das amostras das Rotas 1 e 2.

Os resultados de dP (y) foram calculados para cada temperatura. Em seguida foi calculado o desvio de linearidade das curvas, da seguinte maneira:

$$\% \text{ Desvio} = \frac{(\text{Calculado} - \text{Coletado})}{\text{Coletado}} \times 100 \quad (2)$$

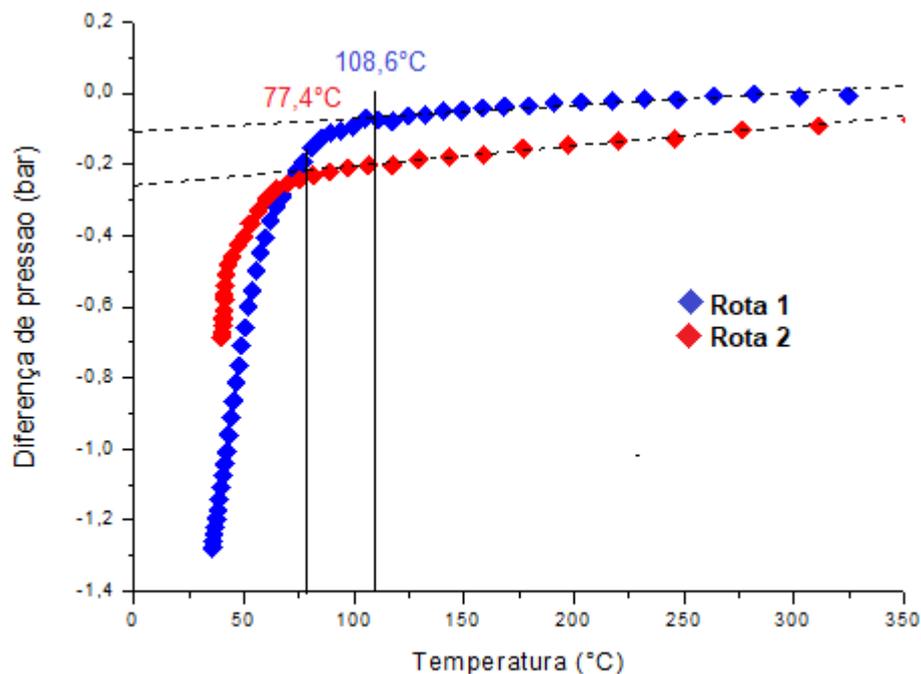
Onde, “Calculado” é a diferença de pressão, em bar, calculada a partir da equação da reta; e “Coletado” é o valor da diferença de pressão, em bar, medido do ensaio de resfriamento do sistema realizado em laboratório. A ativação foi considerada iniciada quando o desvio das curvas passou a ser maior que 10%.

Em estudo de Falcão (FALCÃO et al., 2018) em que foram estudadas as propriedades de armazenamento de hidrogênio para o TiFe estequiométrico e não estequiométrico, foram observadas ativações, durante o resfriamento. Neste estudo, o composto foi processado por moagem de alta energia em moinho do tipo planetário, por diferentes tempos: 5h, 10h, 25h e 40h. Para o TiFe estequiométrico, as ativações se deram a temperaturas de 80,4 °C, 49,9 °C, 46,3 °C e 39,6 °C, respectivamente. Em comparação aos resultados do estudo de Falcão, a Rota 1 da liga TiFe-Nb do presente estudo, apresentou material mais ativo.

Após a ativação do material, foram realizados ensaios de dessorção e absorção de hidrogênio nas amostras. O sistema foi pressurizado com gás hidrogênio até 21 bar em temperatura ambiente, esperou-se 10 minutos para estabilização do sistema, para que então, por meio de controladores, começasse

um fluxo constante de saída do hidrogênio da retorta, reduzindo a pressão do sistema. Ao longo de todo esse processo houve coleta de dados de pressão, temperatura, fluxo de gás e tempo. Quando o sistema estava com pressão próxima ao vácuo, ele começou a ser pressurizado até 21 bar. Outra vez os dados do ensaio foram coletados.

Figura 25 – Diferença de pressão do sistema ao longo do resfriamento das amostras moídas com maior energia de moagem e submetidas a tratamento térmico a 615 °C da Rota 1 e 550 °C da Rota 2



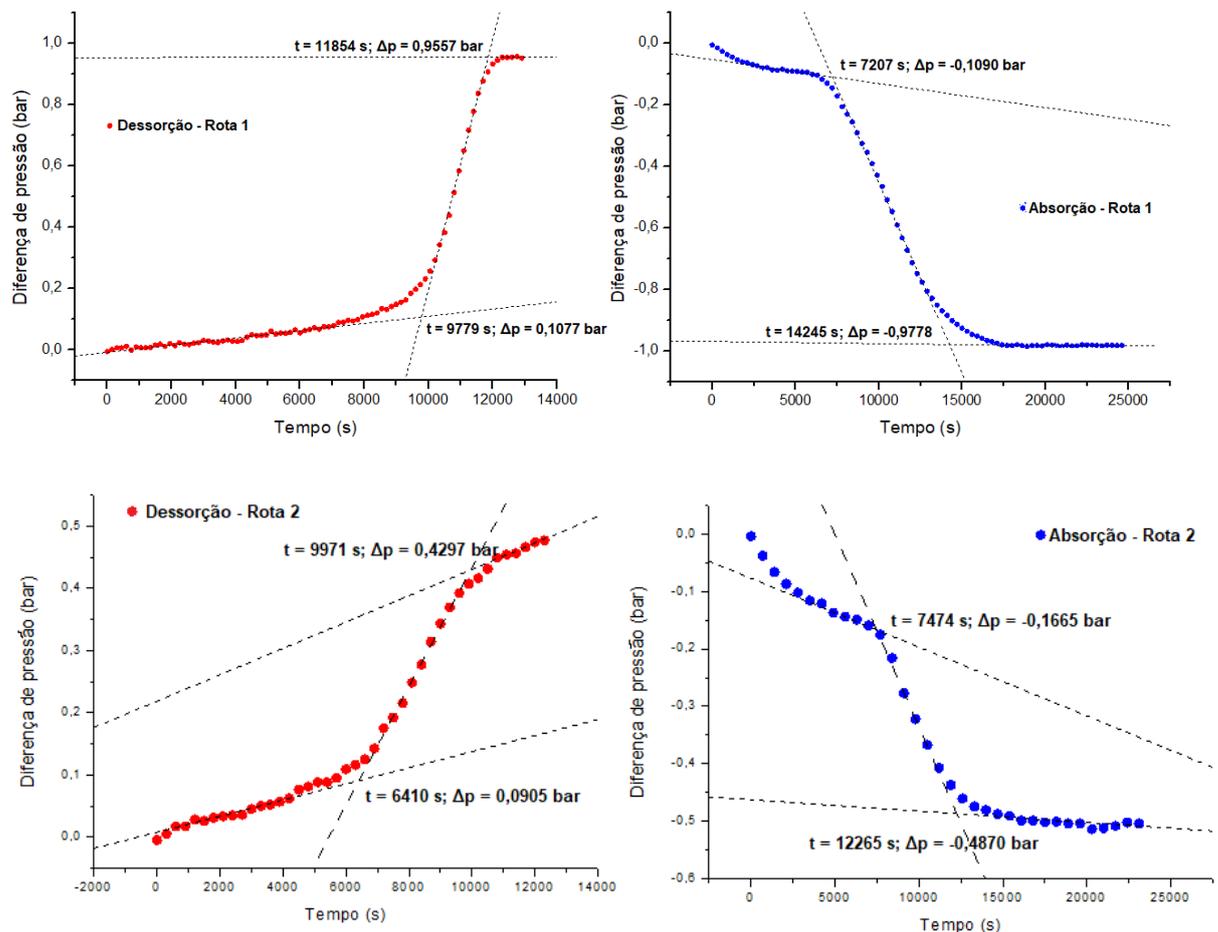
Fonte: Autor da dissertação

Os dados dos ensaios com amostras das Rotas 1 e 2 foram então comparados com dados de despressurização e pressurização do sistema nas mesmas condições de temperatura e pressão, porém sem amostras, para um “ensaio em branco”. Foram subtraídos os valores de pressão do ensaio em branco dos valores de pressão dos ensaios das Rotas 1 e 2. Este resultado foi então relacionado com o tempo de processo gerando o gráfico da Figura 26.

Os gráficos da Figura 26 mostram a diferença de pressão do sistema ao longo dos ensaios de absorção e dessorção de hidrogênio, para as Rotas 1 e 2. Para os gráficos de dessorção, a curva mantém um comportamento de crescimento

(diferença de pressão X tempo), devido ao aumento de pressão no sistema resultante da dessorção do hidrogênio do material. Para os gráficos de absorção, o comportamento é inverso, ou seja, o gráfico ilustra uma diminuição de pressão em consequência da absorção do hidrogênio por parte do material. É possível captar com esses gráficos, dentre outras coisas, o instante do ensaio em que ocorre a sorção mais acentuada no processo.

Figura 26 – Diferença de pressão do sistema em função do tempo para a dessorção e absorção do hidrogênio das amostras moídas com maior energia, submetidas a tratamento térmico e resfriadas sob pressão das Rota 1 e 2



Fonte: Autor da dissertação

Com a relação de diferença de pressão e de tempo é possível calcular o fluxo de entrada de hidrogênio no material. Com este dado, somado aos dados do fluxo de gás constante para o sistema ao longo do processo (determinado para a

válvula controladora de fluxo de alta precisão) e a variação total de pressão do processo, é possível determinar a absorção dV total de hidrogênio pelo material em cm^3 , da seguinte maneira:

$$dV(abs) = \frac{dP(abs)}{\phi_{ent}} \cdot \phi_{vál} \quad (3)$$

Onde: $dV(abs)$ é o volume de hidrogênio absorvido pelo material em cm^3 ; $dP(abs)$ é a variação de pressão observada no sistema ao longo do processo em bar; ϕ_{ent} é o fluxo médio do hidrogênio para dentro do material em função do tempo observado ao longo do processo e $\phi_{vál}$ é o fluxo de gás determinado para a válvula controladora.

O volume de gás absorvido pelo material pôde ser calculado a cada 10 segundos, pois esta é a frequência em que os dados de temperatura, pressão, fluxo de gás e tempo foram adquiridos.

Com o conhecimento do volume de gás hidrogênio absorvido, foi possível calcular a massa de H absorvida em gramas (g), conhecendo-se a densidade do hidrogênio que é de $8,99 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, para pressão ambiente. A partir da massa absorvida calculada é possível relacioná-la com a massa do material armazenador já previamente medida. Com isso, é possível o levantamento da capacidade de armazenamento tanto em % em massa de H_2 , quanto em relação H:M.

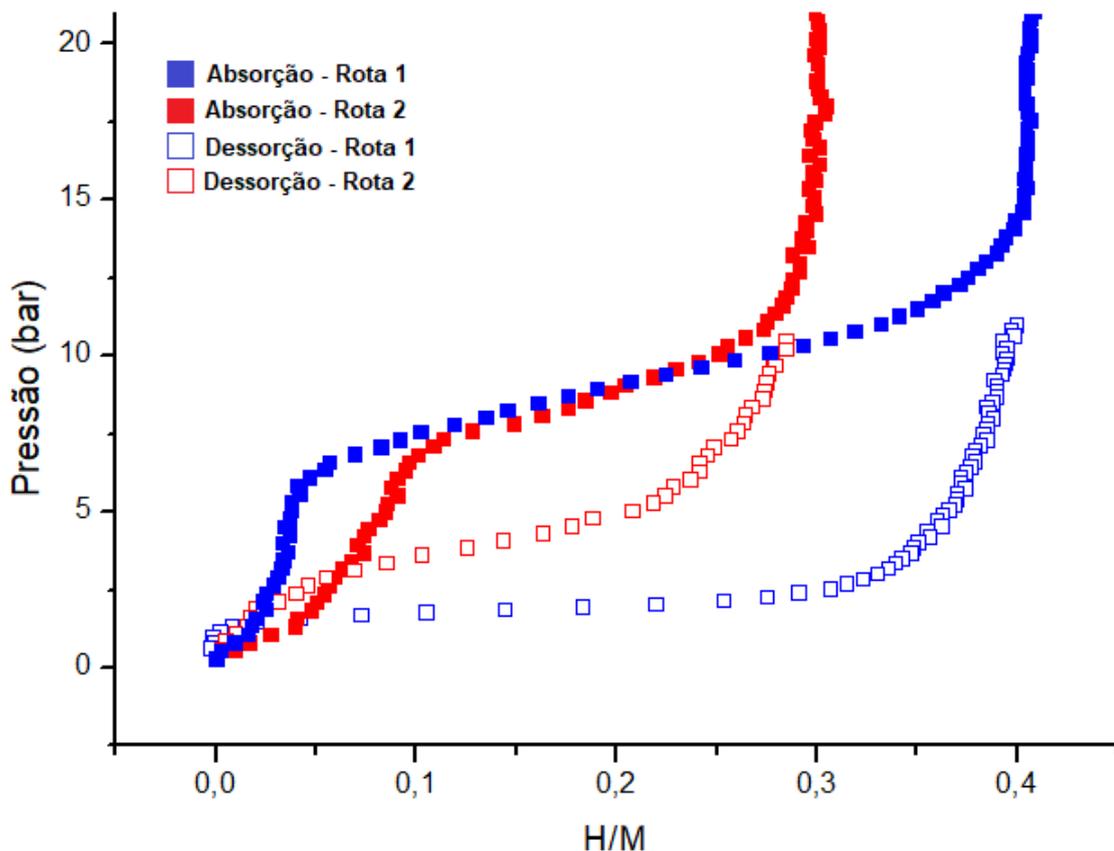
Finalmente essa relação pode ser associada ao longo do processo com tempo e pressão instantâneos. O mesmo procedimento pode ser utilizado para os ensaios de dessorção. E com esses dados é possível a construção das curvas PCT, que estão ilustradas na Figura 27.

Com esse conjunto de informações foram levantados valores de capacidade de armazenamento e de reversão, a faixa de pressão em que ocorre a sorção mais acentuada, os platôs de pressão e a cinética de absorção e dessorção em diferentes intervalos. A Tabela 9 apresenta as principais propriedades obtidas nos ensaios de hidratação realizados para as amostras das Rotas 1 e 2 e para os ensaios de um estudo referencial (FALCÃO et al., 2018).

Alguns pontos importantes para se destacar dos resultados das duas rotas são: A Rota 1 apresentou dessorção expressiva em intervalos de 2,8 a 1,5 bar (0,25 a 0,15 MPa), enquanto para a Rota 2, o intervalo foi de 5,5 a 2,6 bar (0,55 a 0,26 MPa). O platô de pressão mais baixo observado nos ensaios da Rota 1 eram

esperados, já que a ativação das amostras da Rota 1 se deu mais facilmente que nas da Rota 2. Já os patamares de formação mais acentuada dos hidretos nos ensaios de absorção para as duas Rotas não foram tão distintos, com a Rota 1 apresentando intervalos de 6,5 a 12,2 bar (0,65 a 1,22 MPa) e a Rota 2, de 6,8 a 12,2 bar (0,68 a 1,22 MPa).

Figura 27 – Curvas PCT à temperatura ambiente das amostras moídas com maior energia, tratadas e resfriadas das Rotas 1 e 2



Fonte: Autor da dissertação

A cinética de dessorção no intervalo onde ocorreu o platô de pressão e a decomposição mais acelerada dos hidretos no ensaio da Rota 1 foi 3,20 cm³/min, um resultado relativamente importante. Já a cinética de absorção da Rota 1 ao longo dos intervalos de maior absorção foram de 1,12 cm³/min, valores maiores do que os da Rota 2.

A capacidade de armazenamento das amostras das Rota 1 foi superior aos da Rota 2, com 0,75% em massa de H₂ para as primeiras e 0,55% para as

segundas. Porém a reversibilidade da Rota 2 acompanhou a absorção, com 0,55% de dessorção, o que não ocorreu para a Rota 1.

Em resumo, as amostras da Rota 1 tiveram ativação mais fácil, maiores capacidade de armazenamento e cinéticas de absorção e dessorção e menores patamares de pressão de absorção e dessorção. Por outro lado, a Rota 2 apresentou melhor reversibilidade.

Tabela 9 – Propriedades de hidratação das amostras das Rotas 1 e 2 que foram submetidas a moagens de maior energia e das amostras de TiFe estequiométrico, que foram moídas por diferentes tempos de moagem em moinho planetário de estudo referencial (FALCÃO et al., 2018)

		Amostra					
		Rota 1	Rota 2	Falcão 5h	Falcão 10h	Falcão 25h	Falcão 40h
D E S S O R Ç Ã O	Faixa de Decomposição (bar)	2,8 a 1,5	5,5 a 2,6	6,6 a 3,9	4,4 a 2,4	5,3 a 3,3	5,1 a 2,5
	Reversão (% massa)	0,73	0,55	0,661	0,755	0,841	0,933
	Reversão (H:M)	0,40	0,30	0,342	0,391	0,437	0,485
	Cinética de dessorção (cm³/min)	3,20	0,83	1,03	2,02	1,79	1,88
A B S O R Ç Ã O	Faixa de absorção (bar)	6,5 a 12,2	6,8 a 10,8	9,2 a 16,1	6,5 a 8,6	12,2 a 16,9	10,6 a 15,5
	Absorção (% massa)	0,75	0,55	0,763	0,741	0,901	0,995
	Absorção (H:M)	0,40	0,30	0,396	0,384	0,468	0,517
	Cinética de absorção (cm³/min)	1,12	0,60	0,76	1,34	0,80	0,73

Fonte: Autor da dissertação

Na tabela 9, é possível perceber que as amostras da Rota 1 tiveram maior capacidade de armazenamento (em H:M) que as amostras com menores tempos de moagem (5h e 10h) do estudo de Falcão, porém menor que as amostras

moídas com maiores tempos de moagem (25h e 40h). Já para a reversão, excetuando as amostras moídas por 5h, a Rota 1 da liga TiFe-Nb apresentou menores valores que o composto TiFe.

Considerando o platô de pressão de absorção, a Rota 1 teve valores absolutos mais altos que as amostras do composto TiFe moído por 10 h. Porém para a dessorção, a liga TiFe-Nb apresentou platô de pressão de 2,8 a 1,5 bar, valores mais baixos que as amostras do composto TiFe estequiométrico.

Para a cinética de absorção no intervalo de maior entrada de hidrogênio no material base, a Rota 1 teve valores menores se comparada com as amostras de TiFe moídas por 10 h, porém, maiores que para as outras três condições estudadas. Para a cinética de dessorção no intervalo de maior saída de hidrogênio do material base, a Rota 1 apresentou valores maiores do que o composto TiFe estequiométrico para todas as condições de moagem, com 3,20 cm³/min.

Resumidamente, em geral, observou-se materiais mais ativos, maiores cinéticas de absorção e dessorção e menores patamares de pressão de absorção e dessorção para a liga TiFe-Nb em relação ao composto TiFe. Por outro lado, o nióbio como um terceiro elemento, acaba por diminuir a capacidade de armazenamento do hidrogênio. Esses resultados eram esperados, de acordo com a literatura (NAGAI et al., 1986). É comum que um terceiro elemento aja reduzindo a capacidade de armazenamento do composto, porém promova melhorias na ativação e nas cinéticas de absorção e dessorção (ALI et al., 2016; LV e HUOT, 2016; PATEL, SHARMA e HUOT, 2018, FALCÃO et al., 2018).

Os resultados das amostras deste presente estudo também foram comparados com outros da literatura em que foram feitos ensaios de hidretação com o TiFe-Nb. Em estudo de Berdonosova (BERDONOSOVA et al., 2019) em que foram estudadas ligas TiFe-Nb com aproximadamente 3,4% de nióbio em massa, processadas por moagem de alta energia, foi observada capacidade de armazenamento, em H:M, de 0,90 e platôs de absorção e dessorção de 7 a 11 bar e 9,1 a 4,9 bar, respectivamente. A maior porcentagem de Nb nas amostras das Rotas 1 e 2, em relação às amostras da liga de Berdonosova é um fator determinante para que os platôs de pressão de absorção e dessorção daquelas amostras fossem de valores mais baixos. Isso porque o maior raio atômico do nióbio, em relação ao titânio e ao ferro, expande a rede cristalina do material, o que favorece que o hidrogênio se difunda com mais facilidade na microestrutura. Por

outro lado, a maior porcentagem de nióbio na liga do presente estudo diminui a capacidade de armazenamento do TiFe, isso porque a adição deste elemento - que apresenta maior massa molar que o ferro e o titânio - diminui a relação H:M da liga. (NAGAI et al., 1986).

Nagai (NAGAI et al., 1986) estudou ligas TiFe-Nb, processadas por fusão em forno elétrico a arco com diferentes porcentagens mássicas de nióbio: 4%, 8%, 10% e 12%, encontrando capacidades de armazenamento (em H:M) de 0,67, 0,62, 0,59, 0,57, respectivamente. Considerando as amostras com 12% de massa de Nióbio, que é a amostra com porcentagem mássica de nióbio mais próxima das amostras do presente estudo (11,5% para a Rota 1 e 11,7% para a Rota 2), houve maior capacidade de armazenamento para as amostras do estudo de Nagai, em relação às amostras do presente estudo.

Os platôs de pressão de dessorção para as amostras de 10% e 12% em porcentagem mássica de Nb foram de 3,2 a 1,8 bar e 2,7 a 1,8 bar, respectivamente, valores próximos ao encontrados para as amostras da Rota 1, com platô de 2,8 a 1,5 bar. Para as amostras com 4% de porcentagem mássica de Nb, o platô de dessorção foi de 4 a 3 bar, valores mais altos que da Rota 1, o que pode ter relação com a menor presença de nióbio, que gera menor expansão da rede cristalina da liga, do que para as amostras da Rota 1, tornando menos facilitada a difusão do hidrogênio na liga.

Resumidamente, comparando-se os resultados deste trabalho com o de outros da literatura, quanto maior a porcentagem de nióbio no TiFe, considerando-se um intervalo entre 3,4% e 12% de nióbio em massa, menor será a sua capacidade de armazenamento. Além disso, a liga terá maiores cinéticas de absorção e dessorção, será mais ativa e terá patamares de pressão de absorção e dessorção com valores mais baixos.

6 CONCLUSÕES

Foi feito um estudo exploratório de três rotas de processamento, sendo possível concluir que:

1. As moagens de menor energia para as rotas de processamento estipuladas não formaram a liga TiFe-Nb em sua totalidade, após o tratamento térmico, apresentando Ti, Nb e Fe livres em suas composições.
2. A Rota 3 apresentou rendimentos muito baixos (13,85% para maior energia de moagem) e rendeu pouco material para ensaios de hidretação. Isto porque os pós de materiais dúcteis utilizados para tal rota, tendem a grudar mais facilmente no ferramental do processo.
3. As amostras da Rota 1, por conterem mais hidretos em seus pós de partida, apresentaram partículas menores nas micrografias eletrônicas de varredura do que de outras rotas, isso porque os hidretos são materiais frágeis e a moagem dessas amostras apresentaram mais fraturas.
4. A Rota 1, processada com moagens de maior energia, apresentou as melhores propriedades de armazenamento de hidrogênio, com melhores resultados de ativação (108,6 °C), capacidade de armazenamento de 0,75% em massa de H₂ e 0,40 em H:M, platôs de absorção e dessorção de 9,3 e 2,1 bar (0,93 e 0,21 MPa), respectivamente e cinéticas de absorção e dessorção de 1,12 e 3,20 cm³/min, respectivamente.
5. A liga TiFe-Nb frente ao composto intermetálico TiFe, aparenta ter melhores propriedades de ativação, de cinética de absorção e dessorção e patamares mais baixos de pressão de sorção de hidrogênio. Isto porque a adição de nióbio ao composto TiFe, expande a rede cristalina da liga, favorecendo que o hidrogênio se difunda com mais facilidade na microestrutura. Porém a liga TiFe-Nb apresenta piores resultados de capacidade de armazenamento, porque a adição do nióbio - um elemento mais pesado do que o ferro e o titânio - diminui a relação H:M na liga.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar como o Nióbio se associa à rede do TiFe, em termos de ocupação dos sítios de Fe ou de Ti.
- Variar outros parâmetros da técnica de moagem de alta energia para uma rota de processamento específica, por exemplo a Rota 1, que teve melhores propriedades de hidretação.
- Estudar se há um ótimo composicional do teor de Nióbio no TiFe em termos de pressão de formação e dissociação no hidreto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, M.; KUJI, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds* (446–447). p. 200–203. 2007.
- ABE, J. O.; POPOOLA, A. P. I.; AJENIFUYA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 5072-5086, 2019.
- ALI, W.; LI, M.; GAO, P.; WU, C.; LI, Q.; LU, X.; LI, C. “Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives.” *International Journal of Hydrogen Energy* 30(4) p. 1–10. 2016.
- BENELLI, A. C. “‘Novo petróleo’, hidrogênio funciona como um coringa das fontes renováveis.” *Gazeta do Povo*, São Paulo, 28 jun. 2016.
- BERDONOSOVA, E. A.; ZADOROZHNYI, V. Y.; ZADOROZHNYI, M. Y.; GEODAKIAN, K. V.; ZHELEZNYI, M. V.; TSARKOV, A. A.; KALOSHKIN, S. D.; KLYAMKIN, S. N. Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A Thermochemical Approach. *International Journal of Hydrogen Energy*: p. 1–7. 2019.
- CONTE, M.; IACOBAZZI, A.; RONCHETTI, M.; VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, v. 100, p. 171-187, 2001.
- DORNHEIM, M. Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials. *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*. November. 2011.
- EMAMI, H.; EDALATI, K.; MATSUDA, J.; AKIBA, E.; HORITA, Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia* 88: p. 190–95. 2015.
- FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; DA ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 329-334. 2010.
- FALCÃO, R. B. *Obtenção do TiFe por moagem com alta energia*. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2011.
- FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; DA ROCHA, C. J.; ISHIKAWA, R. U.; DURAZZO, M.; MARTINEZ, L. G.; LEAL NETO, R. M. Synthesis of TiFe compound from ball milled TiH₂ and Fe powders mixtures. *Materials Science Forum*, v. 802 p. 61-65. 2014.
- FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; DA ROCHA, C. J.; ISHIKAWA, R. U.; DURAZZO, M.; MARTINEZ, L. G.; BOTTA, W. J.; LEAL NETO, R. M. An alternative route to produce easily activated nanocrystalline TiFe powder. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(33): p. 16107–16. 2018.

- FUKAI, Y. *The metal-hydrogen system: second, revised and updated*. Edition. Springer. p. 30-36. 2004.
- FUKUSHIMA, S.; TANABE, H. Surface properties of TiFe and TiFe-Nb 6.8 at.% electrodes in aqueous solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 8(1): p. 33–37. 1983.
- GABRIEL, S. B.; BRUM, M. C.; CANDIOTO, K. C. G.; SANDIM, H.R.Z.; SUZUKI, P.A.; NUNES, C.A. Kinetics of thermal decomposition of niobium hydride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. v. 30, p. 38-41. 2012
- GOODELL, P. D.; SANDROCK, G. D; HUSTON, E. L. Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides. *Journal of the Less-Common Metals* 73(1): p. 135–42. 1980.
- GRIESSEN, R.; DRIESSEN, A.; GROOT, D. G. Search for new metal-hydrogen storage. *Journal of the Less-Common Metals* 103: p. 235–44. 1984.
- GUTIÉRREZ, J. A. E. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 209 p. 2002.
- ISHIKAWA, K.; WATANABE, S.; AOKI, K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb-TiFe alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 566: p. 68–72. 2013.
- HOTTA, H.; ABE, M.; KUJI, T.; USHIDA, H. Synthesis of Ti–Fe alloys by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 430: p. 221-226, 2007.
- JOST, K. Fuel-cell commercialization. *Automotive Engineering International*, v. 10, n. 9, p. 26-33, 2002.
- LÜ, L.; LAI, M. O. *Mechanical Alloying*. 1.ed. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- LV, P.; HUOT, J. 2016. Hydrogen storage properties of Ti_{0.95}FeZr_{0.05}, TiFe_{0.95}Zr_{0.05} and TiFeZr_{0.05} alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 41: p. 22128–33. 2016.
- MURRAY, J. L. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2.ed. Org. Metals Park, OH: American Society for Metals (ASM), 1990.
- NAGAI, H.; NAKATSU, M.; SHOJI, K.; TAMURA, H. Effect of simultaneous addition of oxygen with copper or niobium on the hydriding characteristics of FeTi for hydrogen storage. *Journal of Less-Common Metals* 119: p. 131–42. 1986.
- PATEL, A. K.; SHARMA, P.; HUOT, J. Effect of annealing on microstructure and hydrogenation properties of TiFe + X Wt% Zr (X = 4, 8). *International Journal of Hydrogen Energy* 43(12): p. 6238–43. 2018.
- PERROTA, J. A.; LINARDI, M.; FONSECA, F. C.; de CARVALHO, F. M. S. Programa IPEN/CNEN-SP para utilização de hidrogênio como vetor energético e desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. Instituto de

- Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2004.
- REILLY, J. J.; WISWALL, R. H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry* 13(1): 218–22. 1974.
- SAKINTURA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HISCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(9): p. 1121–40. 2007.
- SANDROCK, G.; THOMAS, G. The IEA/DOE/SNL on-line hydride databases. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 72(2): p. 153–55. 2001.
- SASAI, T; OKU, K.; KONNO, H. Hydrogen characteristics of Fe-Ti-Zr-Nb alloys. *Journal of Less-Common Metals* 89: p. 281–85. 1983.
- SCHLAPBACH, L.; RIESTERER, T. The activation of FeTi for hydrogen absorption. *Appl. Phys. A*, v. 32, n. 4, p. 169-182, 1983.
- SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414: p. 353–58. 2001
- SHARMA, B.; VAJPAI, S. K.; AMEYAMA, K. Microestucture and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 656, p. 978-986, 2016.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46(May): p. 1–184. 2001.
- TOEPLER, J.; BERNAUER, O.; BUCHNER, H. Use of hydrides in motor vehicles. *J. Materials for energy systems* 2: p. 668–707. 1980.
- WINTER, C. J.; NITSCH, J. Hydrogen as an energy carrier *Technologies, Systems, Economy*. Springer-Verlag.1988.
- WRONSKI, Z. S. Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy Sources. *International Materials Reviews* 46(1): p. 1–49. 2001.
- ZADOROZHNYI, V. Y.; KLYAMKIN, S. N. Mechanochemical synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline TiFe. *Inorganic Materials* 47(10): p. 1081–86. 2011.
- ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 72(2): p. 157–65. 2001.
- ZALUSKI, L; ZALUSKA, A; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline metal hydrides. *Jornal of Alloys and Compounds* (253–254): p. 70–79. 1997.
- ZALUSKI, L.; TESSIER, P.; RYAN, D. H.; DONER, C. B.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J. O.; TRUDEAU, M. L.; SCHULZ, R. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling. *Journal of Materials Research* 8(12): p. 3059–68. 1993.
- ZHANG, F. L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. Nanostructured WC/Co composite powder

- prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia* v. 49, p 1123-1228. 2003.
- ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*. 49, p. 537-560, 2004.
- ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today* (September): p. 24–33. 2003.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
