HAL
open science

ÉTUDE DE L'ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE PAR BROYAGE À HAUTE ÉNERGIE ET DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE

Daniel Rodrigo Leiva

To cite this version:

Daniel Rodrigo Leiva. ÉTUDE DE L'ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE PAR BROYAGE À HAUTE ÉNERGIE ET DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00425933

HAL Id: tel-00425933

https://theses.hal.science/tel-00425933v1

Submitted on 22 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE

Thèse présentée par

DANIEL RODRIGO LEIVA

pour obtenir le titre de Docteur en Physique des Matériaux - Nanostructures

ayant pour titre

ÉTUDE DE L'ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D´HYDROGÈNE PAR BROYAGE À HAUTE ÉNERGIE ET DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE

et soutenue le 31 mars 2009

Composition du Jury

Président	Alberto M. Jorge Junior	Professeur, Universidade Federal de São Carlos
Rapporteur (France)	Nataliya Skryabina	Professeur, Université de Perm, Russie
Rapporteur (Brésil)	Dilson Silva. dos Santos	Professeur, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Directeur de thèse	Daniel Fruchart	Directeur de Recherches, CNRS et UJF
Directeur de thèse	Walter José Botta Filho	Professeur, Universidade Federal de São Carlos
Directeur de thèse	Salvatore Miraglia	Directeur de Recherches, CNRS et UJF

Thèse preparée au sein du Département de Matière Condensée, Matériaux et Fonctions – Institut Néel – CNRS/Grenoble et du Departamento de Engenharia de Materiais –UFSCar/Brésil

Présentation de la thèse

Cette thèse franco-bresiliènne a été preparée en co-tutelle entre l'Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) et l'Université Joseph Fourier (UJF). Le directeur et le co-directeur de thèse brésiliens sont respectivement Walter José Botta Filho et Tomaz Toshimi Ishikawa. Le directeur et le co-directeur de thèse français sont respectivement Daniel Fruchart et Salvatore Miraglia.

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été effectué au Departamento de Engenharia de Materiais à l'UFSCar (São Carlos, Brésil) et à l'Institut Néel/CNRS à Grenoble, dans l'équipe "Intermétalliques et Interstitiels – Conversion de l'Énergie".

Ce travail se situe dans le cadre général de l'étude de la synthèse et d'élaboration des nanocomposites à base de magnesium pour le stockage d'hydrogène. Dans le premières pages se trouve le résumé de chaque chapitre de la thèse. Ensuite, la thèse complete est presentée en langue portugaise.

REMERCIEMENTS

A Dieu, l'auteur de tous mes moments.

A Renata e a Heitor, pour leur amour, encouragement et compréhension.

A mes parents, José Carlos e Ivani, pour leur soutien inconditionel et leurs prières.

A mon directeur bresilien, Walter José Botta Filho, et à mon directeur français, Daniel Fruchart, pour leur confiance, amitié et support.

Um merci special a Tomaz Toshimi Ishikawa et a Salvatore Miraglia pour la co-direction dans lês côtés bresilien et français, respectivement.

Aux plusieurs collègues de São Carlos et de Grenoble qui ont colaboré directement pour le succès de ce travail. Em particulier, je voudrais remercier à André Castro de Souza Villela e à Maria Bacia pour leurs contribuitions.

RESUME

Les alliages nanocrystallines et les nanocomposites à base de magnesium sont des matériaux prometteurs pour le stockage d'hydrogène dans l'état solide, pour offrir une plus grande sécurité et efficaté de stockage que le H_2 aux états gazeux ou liquide. Dans ce travail, la synthèse et l'élaboration de ces matériaux par les techniques de broyage à haute énergie (HEBM – *High-energy Ball milling*) et de déformation plastique sévère (SPD – *Severe Plastic Deformation*) ont été étudiés. Nanocomposites à base de MgH_2 et de Mg_2FeH_6 ont été préparés par broyage réactif sous atmosphère d'hydrogène (une technique de HEBM) sous plusieurs conditions, pour obtenir une meilleure compréhension des effets des différents paramètres d'élaboration sur la synthèse des hydrures. De plus, l'utilisation des techniques de SPD de torsion sous haute pression (HPT – *High-pressure Torsion*) et extrusion en canal angulaire (ECAP – *Equal Channel Angular Pressing*) ont été explorés pour composer des routes d'élaboration de mélanges réactifs à base de Mg pour le stockage de H_2. Les matériaux preparés par les différentes méthodes ont été caracterisés par des techniques d'analyse structurale comme, parmi d'autres, difraction de rayons-X, microscopie optique, microscopie electronique en transmission et à balayage. Le comportement pendant la désorption a été étudié par calorimetrie différentielle de balayage, et des échantillons séléctionnés on été soumis à cycles d'absorption et désorption de H_2 pour mesures cinétiques. La corrélation des résultats pour les plusieurs systèmes à base de Mg a permis l'obténtion d'un meilleur contrôle de la synthèse des nanocomposites et une meilleure connaissance du potentiel d'utilisation des techniques de SPD pour composer des routes d'élaboration en envisageant les applications pour le stockage d'hydrogène.

RESUMO

Ligas nanocristalinas e nanocompósitos à base de magnésio são materiais promissores para armazenagem de hidrogênio no estado sólido, oferecendo maior segurança e eficácia do que a armazenagem de H_2 no estado líquido ou gasoso. No presente trabalho, a síntese e o processamento desses materiais através de técnicas de moagem de alta energia (HEBM – *High-energy Ball milling*) e de deformação plástica severa (SPD – *Severe Plastic Deformation*) foram estudados. Nanocompósitos à base de MgH_2 e de Mg_2FeH_6 foram preparados por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio (uma técnica de HEBM) em várias condições, visando a obtenção de um melhor entendimento dos efeitos de diferentes parâmetros de processamento na síntese dos hidretos. Além disso, o uso das técnicas de SPD de torção sob alta pressão (HPT – *High-pressure Torsion*) e de extrusão em canal angular (ECAP – *Equal Channel Angular Pressing*) foi explorado para compor rotas de processamento de misturas reativas à base de Mg para armazenagem de H_2. Os materiais preparados pelos diferentes métodos foram caracterizados através técnicas de análise estrutural, incluindo, entre outras, difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de transmissão ou de varredura. O comportamento durante a dessorção foi estudado por calorimetria diferencial de varredura e amostras selecionadas foram submetidas a ciclos de absorção/dessorção de H_2 para medidas cinéticas. A correlação de resultados para os diferentes sistemas à base de Mg levou a um melhor controle da síntese por moagem reativa dos nanocompósitos assim como a um melhor conhecimento do potencial de uso das técnicas de SPD na composição de rotas de processamento visando as aplicações de armazenagem de hidrogênio.

STUDY OF THE SYNTHESIS AND PROCESSING OF MAGNESIUM BASED NANOCOMPOSITES FOR HYDROGEN STORAGE USING HIGH-ENERGY BALL MILLING AND SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Mg-based nanocrystalline alloys or nanocomposites are promising materials for hydrogen storage in the solid state, being more effective and safe storing media than pressurized or liquefied hydrogen. In this work, the synthesis and processing of theses materials by high-energy ball milling (HEBM) and severe plastic deformation (SPD) were studied. MgH_2- and Mg_2FeH_6- based nanocomposites were prepared by reactive milling under hydrogen atmosphere using different conditions in order to clarify the effects of several processing parameters in the hydride synthesis. Beside this, the use of the SPD techniques of high-pressure torsion (HPT) and equal-channel angular extrusion (ECAP) was explored to compose processing routes for Mg-based reactive mixtures for hydrogen storage. The materials prepared by the different methods were characterized by structural analysis techniques as, among others, X-ray diffraction, optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy. The desorption behavior was studied by differential scanning calorimetry and selected samples were submitted to H-sorption cycles for kinetic measurements. The correlation of the results for the different Mg-based systems has promoted a better control of the synthesis of the nanocomposites by reactive milling and also a better knowledge of the potential of use of the SPD techniques in the composition of processing routes aiming hydrogen storage applications.

PUBLICAÇÕES

VAICHERE, A.; LEIVA, D. R.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA FILHO, W.J. Synthesis of MgH_2 and Mg_2FeH_6 by Reactive Milling of Mg-based mixtures containing fluorine and iron. **Materials Science Forum**, v. 570, p. 39-44, 2008.

LEIVA, D. R.; VILLELA, A. C. S.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA FILHO, W.J. Mecano-síntese de Pós Nanocristalinos à base de Mg_2FeH_6. In: 62° CONGRESSO ANUAL DA ABM. **Proceedings...** Vitória – ES. Junho, 2007.

LEIVA, D. R.; VAICHERE, A.; MIRANDA, M.M.; COIMBRAO, D. D.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA FILHO, W.J. Mecano-síntese de Pós Nanoestruturados à base de MgH_2. In: 17O CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS. **Proceedings...** Foz do Iguaçu – PR. Novembro, 2006.

LEIVA, D. R.; VAICHERE, A.; VILLELA, A. C. S.; SAIDA, J.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA FILHO, W.J. Microstructural Characterization of Reactive Milled Mg-based Mixtures for Hydrogen Storage. In: XXI CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE: MULTIDISCIPLINARIDADE DA MICROSCOPIA - XXI CSBMM. **Proceedings...** Armação dos Búzios – RJ. Agosto, 2007.

LEIVA, D. R.; VILLELA, A.C.S.; ISHIKAWA, T.T.; COIMBRÃO, D. D.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W. J. High-yield synthesis of magnesium complex hydrides using reactive milling of the metallic elements under hydrogen. In: 15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS - ISMANAM 2008. **Proceedings…** Buenos Aires, Argentina. Julho, 2008.

LEIVA, D. R.; KESTENBACH, H.-J.; CHANCHETTI, L. F.; JORGE JUNIOR, A.M.; BOTTA FILHO, W.J. Grain Refinement in Magnesium by High Pressure Torsion. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS - BNM 2007. **Proceedings…** Ufa, Rússia. Agosto, 2007.

LEIVA, D. R.; VILLELA, A. C. S.; PERES, L. S.; ISHIKAWA, T.T.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA FILHO, W.J. Synthesis of the Complex Hydride Mg_2FeH_6 by Reactive Milling. In: 14TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE AND NANO-MATERIALS - ISMANAM 2007. **Proceedings…** Corfu, Grécia. Agosto, 2007.

SUMÁRIO

RÉSUMÉ..... vii
RESUMO..... ix
ABSTRACT..... xi
PUBLICAÇÕES..... xiii
SUMÁRIO..... xv
ÍNDICE DE TABELAS..... xvii
ÍNDICE DE FIGURAS..... xix
RÉSUMÉ SUBSTANTIEL EM LANGUE FRANÇAISE..... 1
VERSÃO COMPLETA EM LÍNGUA PORTUGUESA..... 47
1 INTRODUÇÃO..... 49
2 REVISÃO DE LITERATURA 53
2.1 Nanocompósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio..... 53
2.2 Técnicas de HEBM aplicadas ao processamento de materiais armazenadores de hidrogênio..... 63
2.3 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de materiais armazenadores de hidrogênio 66
3 MATERIAIS E MÉTODOS..... 71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 75
4.1 Síntese de nanocompósitos à base de MgH_2 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio..... 75
4.2 Síntese de nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio..... 75
4.3 Processamento de nanocompósitos à base de MgH_2 por HPT e HEBM..... 101
4.4 Processamento da liga de magnésio AZ31 para armazenagem de hidrogênio por ECAP, laminação a frio e HEBM..... 107
4.5 Sumário dos resultados..... 118
5 CONCLUSÕES 121
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... 123

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 125
APÊNDICE A..... 133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Rotas de processamento, condições experimentais e capacidade gravimétrica de armazenagem de trabalhos selecionados sobre a síntese de Mg_2FeH_6. Adaptado de Puszkiel, Arneodo Larochette e Gennari [64]..... 61
Tabela 2.2 Analogia entre a cinética de reação em processos termicamente e mecanicamente ativados, utilizada na construção do modelo de Bab e Mendoza-Zélis [44]..... 65
Tabela 4.1 Tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 para as composições Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe e Mg + 5% FeF_3 para diferentes tempos de processamento no moinho planetário..... 82
Tabela 4.2 Tamanho médio calculado para as fases MgH_2, Mg_2FeH_6, Fe e razão das intensidades integradas dos picos principais de DRX de Mg_2FeH_6 e Fe, de acordo com o tempo de moagem das misturas 2Mg-Fe moídas sob 3 MPa de H_2 usando o moinho planetário..... 88
Tabela 4.3 Parâmetros de refinamento da análise de Rietveld realizada para a mistura 2Mg-Fe processada no moinho SPEX (Fe em pó, 12 h, 40:1, 3MPa de H_2)..... 94
Tabela 4.4 Resultados obtidos com a análise de Rietveld detalhada na tabela 4.3..... 95
Tabela 4.5 Temperaturas de dessorção para diferentes misturas 2Mg-Fe moídas selecionadas para análise térmica. Dados do MgH_2 nanocristalino preparado por moagem reativa estão incluídos para comparação..... 96
Tabela 4.6 Tamanho médio de cristalito dos hidretos de magnésio β e γ de acordo com o número de voltas utilizado, calculados a partir do alargamento de picos dos padrões de DRX da figura 4.18..... 105
Tabela 4.7 Parâmetros de HEBM no moinho planetário e produtos de moagem observados para a liga AZ31 após ECAP a 200°C e laminação a frio..... 116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando uma partícula de ferro junto a outra de magnésio. (b) Curvas cinéticas a 300°C de absorção/dessorção de H_2 do Mg moído com 1% em peso de Fe. Adaptado da referência [61]..... 55
Figura 2.2 (a) Curvas cinéticas a 220°C de absorção/dessorção de H_2 de misturas MgH_2 – Mg_2NiH_4 moídas. (b) Curvas cinéticas de dessorção a 240 e 280°C. Adaptado da referência [17]..... 56
Figura 2.3 Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito MgH_2 + 2% mol Ni preparado por moagem de alta energia. (a) Imagem de MEV com contraste de elétrons secundários. (b) Mesma região de (a), porém observada com contraste de elétrons retroespalhados. (c) Imagem de MET em campo claro. Os pontos 1 e 2 passaram por microanálise por EDX e correspondem a Ni (1) e Mg (2). Adaptado de Hanada et al. [11]..... 57
Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio Mg-Fe, mostrando a imiscibilidade entre os dois elementos (ASM, [62]). No detalhe, representação da estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 [63]..... 58
Figura 2.5 Capacidade de armazenagem de hidrogênio do Mg_2FeH_6 sob condições severas de ciclagem (148-138 bar, 510-590°C). Adaptado de Bogdanovič et al [9]..... 59
Figura 2.6 Validação do modelo cinético Bab e Mendoza-Zélis [44], para o caso de moagem reativa sob atmosfera de H_2. Número de átomos de hidrogênio absorvidos (n) em função do tempo de moagem (t_m) para (a) háfnio e (b) zircônio. A linha contínua representa o modelo proposto, enquanto os pontos representam os experimentais..... 65
Figura 2.7 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio a 350°C do nanocompósito Mg – 2,5% Pd (em átomos), moído e laminado a frio. A pressão de absorção é de 10 bar e a dessorção foi realizada sob vácuo. Adaptado de Dufour e Huot [12]..... 67
Figura 2.8 Padrões de DRX do $MgNi_2$ antes e após HPT usando 2,8

GPa e número de voltas N = 2, 5 ou 10 [37]..... 68
Figura 2.9 Modelo para o refino de grão por ECAP do Mg proposto por Su, Lu e Lai a partir de análise microestrutural. (a) Microestrutura anterior ao processamento por ECAP, formada por grãos grosseiros e equiaxiais. (b) Imediatamente após a deformação por cisalhamento, grãos originais deformados ao longo do plano de cisalhamento, bandas de deformação e empilhamento de discordâncias formados no interior dos grãos. (c) Um pouco após a deformação, a recuperação devida ao aquecimento leva ao rearranjo de discordâncias e à formação de estruturas de subgrãos e à nucleação de novos grãos livres de deformação no interior das bandas de deformação. (d) Crescimento de grão devido ao aquecimento leva à formação de contornos de alto ângulo a partir dos subgrâos e grãos recristalizados, e dessa maneira formam-se grãos refinados e equiaxiais [50]..... 69
Figura 3.1 O moinho centrífugo utilizado no presente trabalho (a) e o sistema para injeção e evacuação de gases do frasco de moagem (b). Ambos os equipamentos encontram-se instalados no DEMa/UFSCar.... 71
Figura 3.2 (a), (b) e (c) - Imagens do equipamento de HPT, instalado no DEMa/UFSCar. (d), (e), (f) – Imagens do equipamento de ECAP, instalado no Institut Néel/CNRS..... 72
Figura 4.1 (a) Padrões de DRX do Mg puro moído sob hidrogênio no moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1) pelos tempos indicados. (b) Padrão de DRX do Mg moído no moinho centrífugo em condições semelhantes (3 MPa de H_2, 40:1), mas com tempo de moagem superior. (c) Curvas de DSC das amostras indicadas..... 77
Figura 4.2 Resultados de DRX e MEV obtidos para a mistura Mg + 5%FeF_3 processada no moinho centrífugo por 2h (a e c) e no moinho planetário por 1 h (b e d)..... 78
Figura 4.3 Padrões de DRX da mistura Mg + 5% FeF_3 moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1)... 80
Figura 4.4 Imagens de MET de uma mesma área do nanocompósito moído por 4 h. A imagem (a) foi obtida através da técnica de HAADF e

a imagem (b) através de ADF..... 80
Figura 4.5 Padrões de DRX da mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe (reagentes nanocristalinos) moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1)..... 81
Figura 4.6 Padrões de DRX da mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe (Fe em grânulos) moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1)..... 82
Figura 4.7 Curvas de DSC para as composições: Mg puro, Mg + 5% FeF_3 e Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, todas moídas por 12 h sob hidrogênio no moinho planetário (3 MPa, 40:1)..... 84
Figura 4.8 (a) Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem reativa de misturas 2Mg-Fe sob 3 MPa de H_2 usando um moinho planetário e poder de moagem de 40:1. (b) *Zoom* no padrão de DRX da mistura moída por 12 h evidenciando o pico devido à reflexão (0002) do Mg..... 87
Figura 4.9 (a) e (b) Imagens de MEV usando elétrons secundários da mistura moída por 24 h usando dois aumentos diferentes..... 87
Figura 4.10 Imagens de MET da mistura 2Mg-Fe (Fe em grânulos) moída sob hidrogênio sob 3 MPa de hidrogênio por 24 h. (a) SAEDP, (b) imagem de campo claro e (c) imagem de campo escuro usando o segundo anel de difração, o qual corresponde aos planos (101) do Mg e (110) do Fe..... 89
Figura 4.11 Padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe moídas sob hidrogênio em diferentes condições: (a) com poder de moagem de 20:1 a 40:1 no moinho SPEX (3 MPa de H_2, 12 h); (b) com pressões de H_2 de 1 a 3 MPa no moinho SPEX (40:1, 12 h); (c) idem, porém no moinho centrífugo (48 h); (c); (d) em diferentes moinhos e tempos de moagem, como indicado (3 MPa de H_2, 40:1), utilizando Fe em grânulos ao invés de Fe em pó como em (a), (b) e (c)..... 93
Figura 4.12 Padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe processadas no moinho centrífugo (48 h, 40:1, 3 MPa de H_2) usando (a) Fe em grânulos e (b) Fe em pó, com e sem pequenas adições de MgF_2

nanocristalino (teores em porcentagem molar)..... 94
Figura 4.13 Curvas de DSC de amostras selecionadas preparadas por moagem reativa de misturas 2Mg-Fe (40:1, 3 MPa de H_2). O tipo de moinho e o tempo de moagem estão indicados. A curva para o MgH_2 nanocristalino está incluída para comparação..... 98
Figura 4.14 Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe após 7,5 h de moagem no moinho planetário (Fe em grânulos, 40:1, 3 MPa de H_2) e após aquecimento até 260°C no calorímetro diferencial de varredura a 10°C/min..... 98
Figura 4.15 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de H_2 em diferentes condições de temperatura e pressão. (a) Absorção a 300°C sob 10, 15 ou 20 bar de H_2. (b) Dessorção a 300°C sob vácuo e da mistura após absorção como em (a). (c) Absorção a 300 e 350°C sob 20 bar de H_2. (d) Dessorção sob vácuo após absorção como em (c). (e) Absorção a 250, 275, 300°C sob 10 bar de H_2. (f) Dessorção sob vácuo após absorção como em (e)..... 99
Figura 4.16 Padrão de DRX da mistura 2Mg-Fe moída no moinho planetário por 7,5 h (Fe em grânulos, 40:1, 3 MPa de H_2), após absorção de hidrogênio a 300°C e 20 bar de H_2. Tamanhos de cristalito calculados pela fórmula de Scherrer: Mg_2FeH_6 – 40 nm, MgH_2 – 112 nm, Fe – 47 nm..... 100
Figura 4.17 Padrão de DRX da mistura 2Mg-Co processada no moinho SPEX (Co em pó, 12 h, 40:1, 3 MPa de H_2)..... 100
Figura 4.18 (a) Padrões de DRX do Mg comercial e (b) processado por HPT usando 5 e 10 voltas. (c) micrografia óptica do magnésio comercial e (d) após 10 voltas de HPT..... 102
Figura 4.19 Padrões de DRX (a) do pó de MgH_2 como recebido; (b) do disco de MgH_2 compactado sob 5 GPa no equipamento de HPT sem o uso de voltas e (c) dos discos de MgH_2 processados por HPT usando de 1 a 10 voltas..... 104
Figura 4.20 Disco obtido por HPT do pó de MgH_2 após 5 voltas..... 104
Figura 4.21 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio de

diferentes amostras de MgH_2 + 5% Fe sob diferentes condições, como indicado..... 106
Figura 4.22 (a) Barras de AZ31 após dois passes ECAP nas temperaturas indicadas. No detalhe, visão do interior da liga processada a 150°C. (b) Imagem de MO da liga AZ31 como recebida. Os pequenos pontos cinza na microestrutura são *pits* de corrosão devido à ação da solução usada para o ataque químico..... 109
Figura 4.23 Imagens de MO da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas indicadas..... 110
Figura 4.24 Imagens de MO da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas indicadas (maior aumento)..... 111
Figura 4.25 Imagens de MET (campo claro) da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas de (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C e (d) 300°C. Observe as diferentes escalas..... 112
Figura 4.26 Figuras de pólo inversas das amostras (a) como recebida, (b) após ECAP a 200°C e (c) após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio. Direções de amostra consideradas: de extrusão para (a) e de saída do canal de ECAP para (b) e (c)..... 113
Figura 4.27 (a) Padrões de DRX da liga AZ31 como recebida, após ECAP a 200°C e após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio, como indicado. (b) Imagem de MO da amostra após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio..... 115
Figura 4.28 Padrão de DRX da amostra moída sob 1 MPa de H_2 no moinho SPEX por 1 h (80: 1). Apenas picos devidos ao Mg estão presentes. No detalhe, mostram-se as intensidades relativas esperadas para o Mg puro..... 117
Figura 4.29 Curva cinética de absorção de hidrogênio da liga AZ31 após ECAP a 200°C, laminação a frio e HEBM..... 117

Thèse em Cotutelle

Résumé

ÉTUDE DE L'ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D´HYDROGÈNE PAR BROYAGE À HAUTE ÉNERGIE ET DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE

Auteur: Daniel Rodrigo Leiva

Soutenue le 31 Mars 2009

Directeur de thèse français: Daniel Fruchart
Co-directeur de thèse français: Salvatore Miraglia

Directeur de thèse brésilien: Walter José Botta Filho
Co-directeur de thèse brésilien: Tomaz Toshimi Ishikawa

1.INTRODUCTION

L'hydrogène est un vecteur d'énergie très intéressant, si l'on considère son fort pouvoir calorifique, son utilisation en piles à combustible et le sub-produit de son utilisation: l'eau. Cependant, plusieurs progrès technologiques sont necessaires pour la constitution de systèmes energétiques complets basés sur le H_2, principalement pour sa production, stockage, transport et utilisation [1]. Considérant les applications mobiles, pendant que les méthodes de stockage déjà relativement avancées utilisant l'hydrogène gaseux sous haute pression ou hydrogène liquide ne peuvent pas accomplir les buts dans l'avenir [2], le stockage dans l'état solide en hydrures métaliques ou complexes est encore une alternative prometeuse, pour offrir une plus grande securité et capacités gravimétriques et volumétriques de stockage [3].

Il y a une quantité considérable d'études sur le magnesium et ses alliages pour les applications mobiles de stockage d'hydrogène, motivés pour les capacitées de stockage qui peuvent être atteintes sous un coût relativement bas, ce qui est dû en partie à l'abondance du Mg [3].

L'hydrure de magnesium a comme attraits principaux sa haute capacité gravimétrique de 7,6%, la plus grande entre les hydrures métalliques, sa reversibilité et stabilité cyclique (4-6). De plus, sa densité volumétrique d'hydrogène est aussi importante: 101 Kg de H_2/m^3. Pour la comparaison, dans le cas de l' hydrogène liquide cette densité est de 70 Kg de H_2/m^3. Les principaux désavantages du MgH_2 comme moyen de stockage sont la necessité de hautes températures pour l'absorption/désorption de H_2, et sa faible resistance aux contaminants présents dans l'air, comme l'oxygène et l'humidité [7, 8].

Le Mg_2FeH_6 présente une capacité gravimétrique élévée, de 5,.% et prend place pour avoir la plus grande densité volumétrique de stockage d'hydrogène connue, de 150 Kg de H_2/m^3. Bogdanovic et al. [9] ont démontré que cet hydrure est réversible et présente une forte stabilité cyclique, bien que sont nécessaires des températures relativement élévées pour les réactions avec l'hydrogène.

Nanocomposites à base de Mg tranformés pour HEBM ont été developpés ayant pour objectif l'obtention d'une cinétique rapide d'absorption/désorption de H_2 à de plus basses températures. Telles améliorations résultent de la microstructure rafinée du matériau broyé, qui favorise l'absorption/désorption et la diffusion de l'hydrogène.

Il s'agit d'une poudre de forte aire superficielle, souvent formées par d'agglomérats de nanoparticules. La taille moyennes des cristalites des phases présentes est assez reduite et présent typiquement quelques dizaines de nanométres [10, 11]. Plus récemment, des techniques de SPD ont été utilisées dans le traitement d'alliages de Mg pour le stockage d'hydrogène, et résultats prometteurs ont été obtenus, tel une activation rapide et une résistance aux contaminants présents dans l'air [12]. Ces améliorations sont associées aux caracteristiques microstructurels, à l'aire superficielle et la texture obtenue. De cette manière les techniques SPD sont en train d'être explorées pour le traitement des alliages de Mg pour stockage d'hydrogène et les résultats sont souvent comparés à ceux obtenus par HEBM.

Dans le présent travail, nanocomposites à base de Mg ont été préparés par différentes types de processus englobant techniques de HEBM et de SPD. La caractérisation microstructurelle, alliée à la determination des proprietés d'absorption/desorption de H_2, a permis d'obtenir un plus grand contrôle de la synthèse et du traitement de ces matériaux envisageant les applications de l'hydrogène.

Nanocomposites à base de MgH_2 et aussi à base de Mg_2FeH_6 ont été préparés par broyage réactif sous atmosphère d'hydrogène, en utilisant différentes conditions de traitement. En plus, techniques de SPD (HPT et ECAP) combinées ou non à une étape de HEBM ont été appliquées pour la préparation des poudres réactives à base de Mg. Les résultats ici présentés contribuent à une meilleure compréhension des corrélations entre traitement, structure et proprietés des alliages et composites à base de magnésium pour stockage d'hydrogène.

2. ÉTAT DE L'ART

Les alliages nanocristalins sont des policristaux monophasés ou multiphasés, avec une taille de grain de l'ordre des nanomètres (jusqu'à 100 nm). Ces alliages sont constituées de deux principaux composants structurels: des nombreuses cristallites avec un ordre à longue distance et différentes orientations cristallografiques, constituant le composant cristallin et un réseau de régions intercristallines, les contours de cristallites appelés de composant interfacial. Ce composant interfacial présente des séparations interatomiques variables, de manière à ce qu'une organisation de courte ou longue portée ne soit pas identifié [13].

La diffusion de l'hydrogène à travers des contours de cristallites est plus rapide qu'à travers du réseau cristalin et les contours sont régions préférentielles pour la formation et la décomposition de la phase hydrure [14]. C'est pour cela que les alliages et les composites nanocristallins, grâce à son forte densité de interfaces, possèdent une cinétique supérieure de réaction avec l'hydrogène en comparaison avec ses composants microcristallins.

En plus du niveau de raffinement de la microestructure, un autre paramêtre déterminant de la cinétique d'absorption/désorption de H_2, sont les dimensions extérieures du matériau, par exemple la taille des particules dans le cas d'un matériau sous la forme de poudre. Ces dimensions determinent l'aire superficielle, qui est proportionnelle au taux de réaction de superfície du metal avec l'hydrogène et est en relation avec distances parcourues pendant la diffusion jusqu'au volume du matériau [14].

Le traitement par HEBM a été appliqué aux alliages et composites de plusiers systèmes différents pour l'élaboration des poudres nanocristallines aire superficielle elevée, et donc présentent des propriétés intéressantes pour les applications de stockage d'hydrogène [15].

L'idée principale pour la préparation de composites pour le stockage d'hydrogène est obtenir un matériau conjugué avec des meilleures propriétés d'absorption/désorption de H_2 que ses composants individuels, dû à l'interation synergique entre eux. Si le composite est nanostructuré, cette synergie,

combinée avec l'existance de fraction des contours elevées, produit un matériau aux propriétés encore plus intéressantes pour le stockage d'hydrogène.

Zaluski et al. [16] ont obtenu de très bons résultats d'absorption/désorption d'hydrogène après l´élaboration des composites en additionant paladium, en concentrations inferieures à 1% en masse, comme additif aux alliages nanocristalines Mg_2Ni, FeTi et $LaNi_5$. Les composants majoritaires ont été tranformés par HEBM, avec l'introduction de Pd dans les stages finaux de broyage. Dans tous les cas est obsorvé une accéleration de la cinétique d'absorption d'hydrogène. Dans les cas du Mg_2NiH_x, l'alliage nanocristallin avec Pd a absorbé l'hydrogène même à la température ambiente et à 12 atm, sans le besoin d'utiliser un processus d'activaction (x= 2,2 em 60 min.). Aux mêmes conditions, l'alliage Mg_2Ni nanocristalin sans Pd a absorbé x= 1,6 en 60 minutes.

Zaluska et al. [17] ont étudié l'effet du broyage à haute energie dans les propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène dans les hydrures MgH_2 et Mg_2NiH_4. Ces auteurs ont observé qu'il y a eu une diminution significative dans la température de désorption d'hydrogène des ces hydrures et que cette diminution depend des paramêtres de broyage utilisés. Ces changements sont dûs à l'insertion de défauts dans les hydrures pendant le broyage et à la grande activité superficielle des hydrures broyés.

La désorption d'hydrogène du composite contenant 65% en masse de MgH_2 et 35% de Mg_2NiH_4, est arrivée entre 220-240ºC, c'est-à-dire, dans la gamme de température attendue pour le Mg_2NiH_4. La quantité d'hydrogène désorbée pour le mélange a été plus grande que 5% en poids, ce que confirme que le MgH_2 a participé à cette réaction. Les auteurs réfèrent ce comportement a l'effet synergique de ce mélange intime entre les phases MgH_2 et Mg_2NiH_4 et pour la désorption du Mg_2NiH_4 qui arrive à une température plus basse. Cela, selon les auteurs, provoque l'arrivée de tensions dans la phase MgH_2. Les résultats ont été réproductibles pendant les plusiers cycles d'absorption/désorption d'hydrogène réalisés (20 cycles). Ce comportement

synergique a été déjà observé en mélanges MgH_2-Mg_2FeH_6 [18], bien qu' il n'ait pas été systématiquement étudié.

Des nanocomposites à base de MgH_2 contenant des petites teneurs en différents additifs ont été préparés par HEBM envisageant de meilleures propriétés de stockage d'hydrogène. Parmi les divers types d'additifs étudiés [3] il peut être mis en relief, en fonction des résultats déjà obtenus, les métaux de transition [19-22], ainsi que ses oxides [23, 24] et fluorures [25-27].

L'hydrure complexe Mg_2FeH_6 appartient à la famille Mg_xTH_y (T=Fe, Co, Ni), et présente une plus grande capacite gravimétrique de stockage que le Mg_2NiH_4 (3,6% en masse) et que le Mg_2CoH_5 (4,5%). À l'inverse de ce qui se passe avec le Mg_2Ni, les composés intermétalliques Mg_2Fe et Mg_2Co n'existent pas, à moins qu'ils soient combinés avec l'hydrogène. Il a déjà été reconnu que les hydrures Mg_2FeH_6 et Mg_2CoH_5 ne peuvent pas être facilement preparés comme des matériaux monophasés en utilisant des processus conventionnels d'hydrogènation à partir de ses élements [28]. Cependant, à travers du traitement par HEBM combiné ou non à une étape postérieure de frittage sous atmosphère de H_2, des mélanges riches dans ces hydrures complèxes peuvent être obtenus uniquement si les conditions de synthèse sont bien controlées [8, 29-32].

Huot et al. [29] ont préparé nanocomposites riches en Mg_2FeH_6 et Mg_2CoH_5 à partir de mélanges 2Mg-Fe et 2Mg-Co de broyage de haute energie sous argon ou hydrogène suivie par frittage (24h à 250ºC, sous une pression de H_2 de 50 bar). Dans un autre travail [30], Huot et al. ont broyé MgH_2 et Fe sous argon pour 60h sans frittage postérieure et ont produit une poudre qui contenait 54% en masse de Mg_2FeH_6. Les auteurs ont observé une plus grande reversibilité que celle trouvée dans les échantillons preparés dans leur recherche antérieure, et ont attribué ce comportement à la microstructure rafinée trouvée dans les mélanges broyées de MgH_2 et Fe.

Gennari et al. [31] ont synthetisé l'hydrure Mg_2FeH_6 à partir du mélange 2Mg-Fe par broyage réactif sous atmosphère d'hydrogène, à température ambiente. La plus grande proportion atteinte a été de 26% en masse de Mg_2FeH_6 utilisant le temps plus long de broyage, de 60h. Selon les auteurs, la

formation du Mg_2FeH_6 arrive dans deux étapes: la formation de MgH_2 dans les temps courts de broyage, et la réaction de MgH_2 et Fe pour former Mg_2FeH_6. Par ailleurs, la decomposition du Mg_2FeH_6 arrive dans une seule étape, résultant en un mélange de Mg et Fe.

Postérieurement, Castro et Gennari ont synthétisé une proportion plus petite de Mg_2FeH_6 (15,6% en masse), incorporant un mélange $2MgH_2$-Fe sous hydrogène pendant 100h (32). Il a fallu presque le double du temps pour produire environ la moitié de la proportion atteinte dans le broyage du mélange 2Mg-Fe sous conditions semblables. Les différences observées ont été expliquées avec l'appui des propriétés mécaniques et des les microstructures des mélanges initiaux.

Différents types de traitement peuvent être associes à l'utilisation d'un broyage à haute energie (*high energy ball milling*): élaboration mécanique d'alliages (*mechanical alloyi*ng) broyage conventionnel (*mechanical milling*-pulvérisation ou amorphisation, purement mécanique) ou broyage réactif (*mecanochemistry* ou *reactive milling* – pulvérisation ou amorphisation mécanochimiste). Ces processus sont activés mécaniquement au contraire de plusieurs processus conventionnels qui sont thermiquement activés. Selon les variables de traitement, un ou plus des processus indiqués ci-dessus peuvent arriver pendant un broyage à haute energie.

Le traitement des poudres par broyage à haute energie permet un mélange à niveau atomique, suivi d'un travail mécanique intense des matériaux intégrants. De cette manière, est possible de produire des nanocomposites ou des alliages nanocristalins à partir de mélanges de poudres élémentaires, composés ou éléments réactifs, ou encore à partir de poudres d'alliages [33]. Une route de traitement récemment investiguée pour la préparation de alliages et composites pour le stockage d'hydrogène est le broyage réactif sous une atmosphère d'hydrogène. Ce processus consiste en un broyage à haute energie des élements ou composés purs qui contituent l'alliage ou composite, réalisé sous atmosphère d'hydrogène [22]. Il arrive la fragilisation des alliages ou composites pendant le broyage, dû à la réaction avec hydrogène, en facilitant la diminution de la taille de particules durant le traitement et en

conséquence, augmentant l'aire superficielle. En plus, les hydrures métaliques sont obtenus pendant le traitement et se trouvent dans un état activé. Augmente aussi la quantité de matériau recuperé après le broyage, en relation à HEBM réalisée sous atmosphère inerte.

Les paramêtres controleurs des processus qui peuvent être associes à un broyage à haute energie sont essentiellement les mêmes. La majorité de ces paramêtres est liée avec l'efficacité du broyage, c'est-à-dire, à la quantité d'energie transferée par l'impact des billes contre le matériau par unité de temps. Parmi ces paramètres, peuvent être soulevés [33]: type de broyeur; vitesse ou fréquence de broyage; quantité, taille des billes et distribution de ces tailles; taille, forme et dureté des particules du matériau; rapport entre la masse de billes et la masse de matériau; volume rempli du récipient; température; temps de broyage et atmosphère à l'intérieur du récipient.

Les travaux récents ont démontré que les routes de traitement englobant la déformation plastique sevère sont aussi prometteuses pour la préparation des alliages de Mg dans le but du stockage d'hydrogène [12, 34-37]. Parmi les avantages qui peuvent être obtenus avec ce type de traitement, en relation au broyage de haute energie, on soulève: la plus grande résistance attendue en relation à l'action d'impuretés présentes dans l'air (tels: H_2O, CO, CO_2, O_2), dû à la plus petite aire superficielle, l'incorporation dans un niveau très bas d'impuretés pendant le processus et la possibilité de traitement dans des temps courts.

Huot et Dufour [12] ont préparé du Mg contenant 2,5% at. Pd utilisant deux voies de traitement: broyage à haute énergie pendant 2 h et plusieurs passes de laminage à froid de feuilles empilées de Mg et Pd. Bien qu'il presente une microstructure moins rafinée, le composé laminé a presenté un temps d'activation pour l'absorption de H_2 très inférieur à celui démontré pour l'échantillon broyé. La cinétique des processus d'absorption/désorption est supérieure dans le cas du matériau laminé, ainsi que la résistance dans l'air. Les auteurs présentent comme possible explication pour ce dernier résultat la plus petite rélation entre l'aire superficielle et volume des films laminés quand comparée à des poudres broyés.

Dans un autre travail [34], les mêmes auteurs ont montré que le processus de laminage à froid peut être utilisé pour la synthèse du intermétalique Mg_6Pd et ont reporté meilleures propriétés de stockage d'hydrogène pour des films laminés que pour des poudres broyés également pour cette composition.

Skrypniuk et al. [35] ont appliqué une déformation plastique sevère à un alliage fondu de Mg-Ni avec composition eutetique à travers du processus ECAP utilisant plusieurs passes. Les grains de Mg et Mg_2Ni ont été reduits à une échelle sous-micrométrique et les grains de Mg ont presenté une supersaturation de Ni, lequel était distribué de forme hétérogène au long des grains. L'alliage transformée par ECAP a presenté une excellente cinétique de désorption, libérant 5% en masse d'hydrogène en 5 minutes à une température inférieur à 300ºC.

Kusadome et al. [37] ont récemment utilisé la technique de HPT en poudres de $MgNi_2$. Cet intermétalique, au contraire du Mg_2Ni, n'est pas un formateur de hydrures. Les auteurs ont observé dans ce travail que l'augmentation du nombre de rotations pendant le traitement menait à une intense déformation et par conséquent un raffinage de grain jusqu'au niveau de 20 nm. Le matériau traité par HPT a montré être capable d'absorber des petites concentrations d'hydrogène (0,1% en masse) après l'hydrogènation à 100ºC. Selon les auteurs, l'hydrogène absorbé serait logé dans les contours du grain.

La microstructure de différents alliages ou composites à base de Mg peut être en príncipe manipulée à travers du controle des variables de traitement en routes englobant HEBM et/ou SPD. De cette manière, l'étude de différentes conditions de synthèse et de traitement dans la microstructure et dans les propriétés dans les systèmes d'intérêt est assez pertinente et les avances atteintes doivent contribuer pour le développement de matériaux plus intéressants pour les applications de stockage d'hydrogène.

3 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Différents broyeurs ont été utilisés pour la préparation de poudres réacves par HEBM: un broyeur centrifuge (Fritsch, modèle P6), deux broyeurs planétaires (Fritsch, modèles P5 et P7) et un broyeur SPEX (modèle 8000M *Mixer/Mill*). Les broyages ont été réalisées sous pression d'hydrogène (jusqu'à 3 MPa) ou sous atmosphère inerte d'argon, utilisant bols en acier inoxydable et billes de broyage en acier chromé.

Le traitement par HPT a été fait à froid sous tension de 5GPa utilisant jusqu'à 10 tours, dans une fréquence de rotation de 3rpm. Les disques préparés présentaient 7 mm de diamêtre et environ 0,4 mm d'épaisseur.

Des barres de 11x12x50 mm de l'alliage de magnesium commercial AZ31 (composition nominale de 3% en Al et 1% en Zn, en masse) ont été transformées par ECAP avec un angle interne de canal de 105° et externe de 70°. Il a été utilisée la route B_C [38] et le numéro de passes a été fixé en deux. La température a été variée de 150 à 300°C. Un échantillon sélectionné a été laminé à froid dans un laminateur conventionnel de laboratoire.

Les analyses de diffraction de rayons-X (DRX) ont été réalisées dans un diffractomètre Siemens D5005 (opérant avec cathodes de cobalt ou molibdéne) et dans un diffractomètre Rigaku (opérant avec cathodes de cobre et monocromateur de grafite). À partir de mesures d'élargissement de pics dans les diffractogrammes de rayons X, les tailles moyennes de cristalite ont été calculés par les méthodes de Scherrer ou de Hall-Williamson, conforme la description présentée par Lu et Lai [39]. Les figures de pôle ont été mesurées en utilisant un goniomètre Siefert mis sous un génerateur de rayons-X avec une cathode de cuivre. Les données expérimentales ont été traitées par le programme LaboTex® pour les analyses de texture et ont permis le calcul de la fonction de distribution d'orientations (ODF – *Orientation Distribution Function*) et les tracés de figures de pôle inverses.

Différents échantillons ont été analysés par calométrie differentielle de balayage (DSC). Les principaux aspects observés ont été les stages et les températures de désorption d'hydrogène. Les échantillons ont été chauffés

dans un calorimètre Netzsch DSC 404, avec un taux de chauffage constant de de 10 °C/min sous flux d'argon. Les échantillons ont été préparés mettant en place entre 20 et 30 mg du matériau dans un creuset d'alumine.

La caractérisation morphologique de plusieurs poudres obtenus, a été réalisée par analyses de microscopie électronique à balayage (MEB), utilisant un microscope d'émission de champ Phillips XL 30 equipé avec microanalyse par spectroscopie de dispersion d'energie de rayons-X (EDS). Il a été observé l'homogénéité du mélange, la taille et la superfície des agglomérats de particules et la composition chimique locale.

Les échantillons préparés par metalographie ont été analysés par microscopie optique (MO) avec l'aide du contraste additionnel par interférence obtenu avec l'usage de la lumière polarisée.

Les analyses de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées avec différents microscopes: Phillips CM 120 (120 kV), FEI TECNAI (200 kV) e Phillips CM 300 (300 kV). Les échantillons volumineux ont été préparés pour une observation au travers d'un polissage életrochimique (TENUPOL 5.0) de lames fines (~100 μm).

Les mesures de cinétique d'absorption et désorption ont été mesurées par deux dispositifs volumétriques différerents: PCT HERA C2-3000 et HyEnergy PCTPro-2000. Pour les échantillons hydrogenés au départ, le premier cycle d'absorption/désorption de H_2 a été normalement ignoré.

Toute la manipulation des échantillons sensibles à l'exposition à l'air a été réalisée dans boîtes à gants sous atmosphère d'argon.

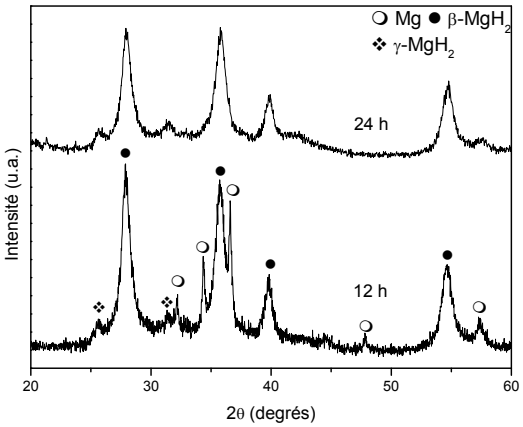
4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Synthèse de nanocomposites à base de MgH_2 par broyage réactif sous atmosphère d' hydrogène

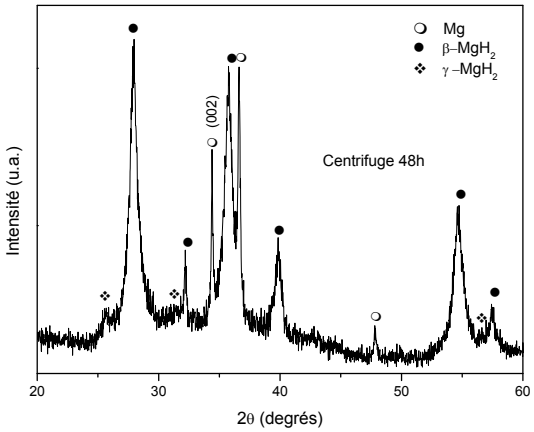
Dans cette section sont présentés les résultats de l'étude de la synthèse de nanocomposites à base de MgH_2 contenant fer et flúor, traités en conditions plus sevères de broyage que dans nos études anterieures [22, 40]. Le principal but était de révéler les effets de l'usage d'un broyeur plus énergétique et différents temps de broyage dans la synthèse des ces matériaux.

La figure 1 (a) et (b) présente des résultats de DRX pour le Mg broyé sans additifs sous hydrogène utilisant un broyeur planétaire (plus énergétique) et un broyeur centrifuge (moins énergétique), utilisant des temps distincts de broyage. Il peut être observe que, pendant le traitement, le Mg est transformé en β-MgH_2 et dans une moindre quantité de la phase metastable γ-MgH_2. La détéction de cette phase de haute pression durant le broyage réactif a été relaté premièrement par Gennari, Castro et Urretavizcaya al. [41]. Avec 12 h de broyage dans le broyeur planétaire, il y a encore du Mg dans le mélange, lequel est completement consommé pour la formation des hydrures avec la continuation du broyage jusqu'à compléter 24 h. La taille moyenne de cristalites pour la phase β-MgH_2 est estimés par la formule de Scherrer est de respectivement 11 et 10 nm pour le Mg broyé par 12 et 24 h sous hydrogène.

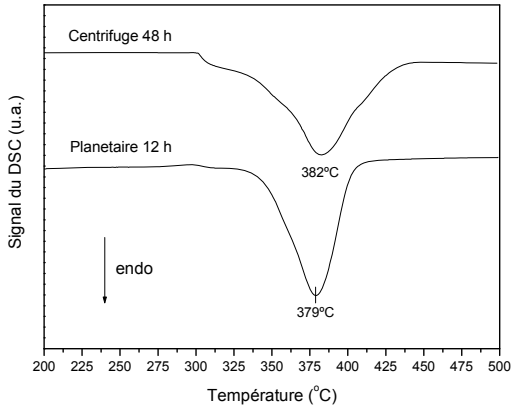
Les résultats obtenus avec paramètres semblables de traitements, cependant avec l útilisation du broyeur centrifuge – figure 1 (b), [40], ont montré que le Mg commercialement pur n'est pas complètement hydrogené dans ce broyeur avec temps de broyage allant jusqu'à 48 h. En effet, comme prouvé precedement [22], l'augmentation de temps du broyage de 25 h pour 48 h n'a pas provoqué qu'une fraction plus grande de Mg ait été transformée pour ses hydrures, conforme l'analyse d'intensités relatives des pics de DRX. La taille moyenne de cristalites calculée pour le β-MgH_2, dans ce cas est de 13nm.



(a)



(b)



(c)

Figure 1 (a) Diffractogrammes de rayons X du Mg pur broyé sous hydrogène dans le broyeur planétaire (3 MPa de H_2, 40:1) pour les temps indiqués. (b) Diffractogramme de rayons X du Mg broyé dans le broyeur centrifuge en conditions semblables (3 MPa de H_2, 40:1), mais avec temps de broyage superieur. (c) Courbes de DSC des échantillons indiqués.

La figure 1 (c) montre les courbes de DSC otenues pour le Mg broyé par 12 h dans le broyeur planétaire et par 48 h dans le broyeur centrifuge, avec l'indication des températures de pic de désorption d'hydrogène, assez proches dans les deux cas. La température de désorption est aussi semblable.

Il est montré que l'utilisation du broyeur planétaire en comparaison à du centrifuge resulte en une synthèse plus rapide de MgH_2. En plus, en temps courts (24h), il est possible de convertir tout le Mg en ses hydrures, fait qui s'était pas produit avec le broyeur centrifuge alors que les paramètres de traitement étaient semblables. Il est important d'observer que les températures de désorption observée pour le Mg broyé par 12h dans le broyeur planétaire sont semblables à celles atteintes après 48h de broyage dans le centrifuge, ainsi que les tailles moyennes de cristalite dans la phase β-MgH_2 La plus

grande efficacité du broyeur planétaire dans la synthèse du MgH_2 en comparaison au broyeur centrifuge a pu être aussi observée dans des éxperiences de broyage réalisées avec le mélange initial Mg+5% molaire de FeF_3.

Cette plus grande efficacité dans la synthèse du MgH_2 peut être expliquée par la plus grande energie spécifique d'impact des billes obtenu avec le broyeur planétaire dû au mouvement additionnel de rotation, comparativement au broyeur centrifuge dans lequel existe seulement le mouvement de translation [42]. Ces résultats sont en accord avec le modèle présenté par Bab et Mendoza-Zélis pour la cinétique de réactions gaz-solide assistées mécaniquement [43, 44], selon lequel l'énergie transferée pour les poudres après pendant le traitement mécanique a un rôle similaire à d'autres formes d'énergie communément employées pour provoquer des transformations chimiques et physiques.

La figure 2 (a) présente les diffractogrammes de rayons X du mélange Mg+5% molaire de FeF_3 broyé par différents temps sous hydrogène, utilisant le broyeur planétaire. Après seulement une heure de broyage, d'intenses pics intenses de difraction dû à l'hydrure de magnesium sont détectés, et il est possible de vérifier la présence de pics de difraction dûs au Fe. Il est un des produits de réaction de transfert du fluor du FeF_3 au Mg, avec des effets bénéfiques dans la cinétique d'absorption/désorption de l'hydrogène par les nanocomposites [25]. L'autre produit, le MgF_2, ne peut pas être détecté par DRX à cause de sa basse densité électronique et fraction volumétrique, mais aussi à cause de la superposition de ses pics avec ceux du MgH_2 [25]. Après seulement 4h de broyage, tout le Mg du mélange est hydrogéné et il est possible de détecter clairement la présence d'hydrure complexe Mg_2FeH_6. La formation de ces hydrures est assez rapide comparée à celle obtenue dans des études antérieures [22, 41].

La figure 2 (b) montre images de MET obtenues par *high angle annular darkfield* (HAADF) et par *angular darkfield* (ADF) pour le mélange Mg+5% FeF_3 broyé par 4h. Les images ont souligné la petite taille des cristalitse, d'environ 10 nm avec une fine distribution des additifs. Cette microstructure raffinée favorise

l'événement des processus d'absorption/désorption d'hydrogène avec cinétique rapide.

La taille moyenne des cristalites de la phase β-MgH_2 ont été calculés par la formule de Scherrer et sont les suivantes: 15 nm pour 1 h de broyage, 11 nm pour 12 et 24 h, et 10 nm pour 48 h. Les valeurs sont cohérentes à celles vérifiées par MET. La taille moyenne de cristalite calculée pour la phase Mg_2FeH_6 est de 10nm pour les mélanges broyés par 12, 24 et 48 h. Les analyses de EDS réalisées dans l'echantillon broyé par 48h ont révélé une contamination par Fe originaire du bol et billes de broyage de 1 à 2% en mol.

Une autre composition initialle a été étudiée, Mg+ 2,5% MgF_2 + 5% Fe (teneurs en mol), et les tranformations de phase observées par DRX durant le broyage en comparaison avec le mélange initial Mg + 5% FeF_3 sont assez distinctes. Alors que dans le premier cas (Mg + 5% FeF_3), il est vérifié une hydrogènation complete du Mg et la formation claire de Mg_2FeH_6 avec seulement 4h de broyage. Dans le deuxième cas (Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe) l'hydrogenation du Mg est complétée qu'après 12h de broyage et apparaissent des signes de la formation du Mg_2FeH_6 seulement avec 48h de traitement. La formation de la phase γ-MgH_2 observée pour le Mg pur et pour le mélange Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe en temps de broyage supérieurs à 12h n'est pas vérifié pour les mélanges contenant initialement FeF_3.

Pour les deux compositions contenant fer et flúor, ainsi que pour le Mg pur broyé sous H_2, le prolongement du broyage ne cause pas diminutions de la taille moyenne des cristalites de la phase β-MgH_2 pour des valeurs inférieures à 9 nm, possiblement dû au processus de recupération, dans ce cas auxilié par les niveaux élévés de déformation et élévée fraction des contours.

Pour évaluer l'influence des différentes phases formées durant le broyage dans le comportement de désorption des nanocomposites résultants, des courbes de DSC ont été obtenus pour les trois compositions séléctionnées broyées par 12 h: Mg pur, Mg + 5% FeF_3 et Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe. Comme il a été vu précédement, la taille moyenne de cristalite de la phase β-MgH_2 résultante en chaque mélange est de 11, 10 et 9 nm, respectivement.

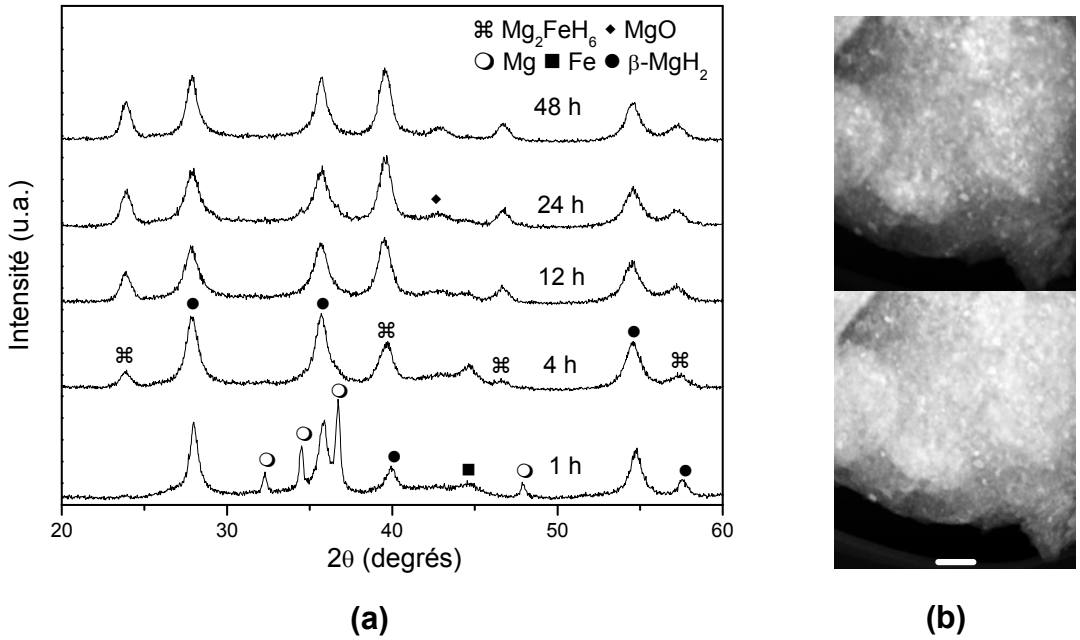


Figure 2 (a) Diffractogrammes de rayons X du mélange Mg + 5% FeF_3 broyé par les temps indiqués, utilisant le broyeur planétaire (3 MPa de H_2, 40:1). (b) Images de MET d'une même aire superficie du nanocomposite broyé par 4 h. L' image ci-dessus a été obtenu à travers de la technique de HAADF et l'image ci-dessous à travers de ADF. La barre présentée dans l'image ci-dessous a 50 nm.

L'analyse de la figure 3 montre que le mélange broyé avec FeF_3 décrit seulement un stage de désorption, avec de petites températures de début et du pic de transformation, lorsque comparées aux des courbes correspondants au Mg pur broyé sous hydrogène. D'un autre côté, le nanocomposite résultant du broyage containant 2,5% MgF_2 e 5% Fe présente deux stages de désorption. La température de début de decomposition est la plus petite parmi les trois mélanges, bien que, la température du deuxième pic soit équivalant à celle observée pour le Mg broyé sans addicfis.

Au-delà des effets connus de l'action du Fe comme catalyseur et de la réduction de la taille du grain dans la diminution des températures de désorption, ces résultats permettent discuter le fait que le numéro de stages de la transformation peut être associé à la décomposition d'une seconde phase

d'hydrure pendant le chauffage. Dans le cas du mélange Mg + 5% FeF_3, il est important la présence d'hydrure complexe Mg_2FeH_6, et dans le cas du mélange Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, il est important la présence d'une petite quantité de la phase γ-MgH_2, comme observée dans l'analyses de DRX. Ces résultats sont en accord avec les résultats préalables de la litterature qui montrent que le Mg_2FeH_6 comme catalyseur pour la désorption d'hydrogène du MgH_2 [8] et que la phase metastable γ-MgH_2 est la première à se décomposer,déstabilisant une fraction d'hydrure β-MgH_2 [41].

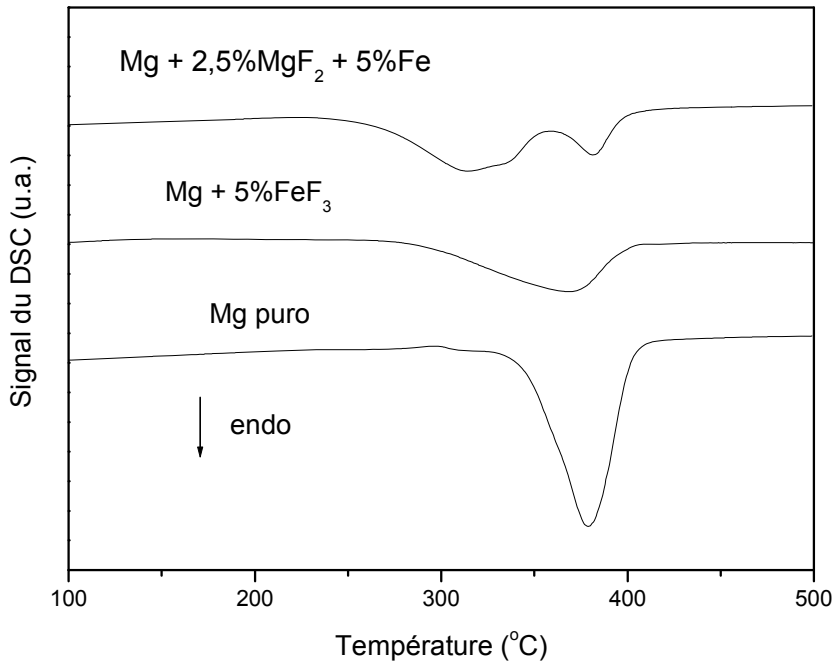


Figure 3 Courbes de DSC pour les compositions (a) Mg pur, (b) Mg + 5% FeF_3 et (c) Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, tous broyés pour 12 h sous hydrogènes dans broyeur planétaire (3 MPa, 40:1).

4.2 Synthèse de nanocomposites à base de Mg_2FeH_6 pour broyage réactif sous atmosphère d' hydrogène

Dans cette section, sont présentés les principaux resultats obtenus dans l'étude de la synthèse de nanocomposites à base de Mg_2FeH_6 pour broyage réactif a partir de mélanges précurseurs 2Mg-Fe. Le principal objectif était

d'atteindre un meilleur contrôle de la synthèse de cet hydrure complexe a travers de l'analyse de l'influence des principaux paramètres de traitement: temps de broyage, pression et quantité disponible d' hydrogène, rapport entre la masse des billes et de matériau, type de broyeur, etc.

Les résultats anterieurs de la littérature [8, 31, 32] indiquaient des difficultés dans la synthèse de fortes teneurs en Mg_2FeH_6 par broyage réactif à partir des éléments, cependant une étude plus complete sur l'influence des variables de traitement n'avait pas été encore réalisé, ainsi comme des stratégies comme l'usage de broyeurs plus énergiques ou plus grandes pressions d'hydrogène n'avaient pas été encore apliquées.

La figure 4 (a) présente les modèles de DRX du mélange 2Mg-Fe broyé sous H_2 dans le broyeur planétaire avec des temps de broyage qui varient de 1 a 72 heures. Son analyse montre qu'après 3 heures de broyage, une quantité importante de MgH_2 est déjà presenté dans le mélange, et après 6 heures tout le Mg a pratiquement été consumé pour la formation de son hydrure. La synthèse de Mg_2FeH_6 est déjà initiée avec ce temps de broyage. La poudre broyée pendant 7,5 heures est riche en MgH_2 et en Mg_2FeH_6 et présente aussi une fraction importante de Fe.

Pics de DRX à cause du Mg ne peuvent pas être clairement identifiés. Après 9 heures de broyage, une quantité plus marquée en hydrure complexe est présente dans le mélange et après 12 heures les poudres sont constitués principalement deMg_2FeH_6, même si la présence d'une petite quantité de fer puisse tout de même être rencontré. A partir de ce point, aucun changement important n'apparaît dans les differentes phases qui composent les nanocomposites avec l'augmentation du temps de broyage.

Un détail important dans le diffractogramme de rayons X de l'échantillon broyé pendant 12 heures est la présence d'un petit pic de diffraction à cause des plans basals (0002) du Mg. Ce pic peut être observé dans le *zoom* présenté dans la figure 4. La detection du Mg ou du MgH_2 par DRX dans certains mélanges est difficile à cause de sa petite taille de cristalline, sa baisse fraction volumétrique et sa baisse densité électronique par rapport au Mg_2FeH_6 et au Fe. Cependant, la texture de déformation du magnésium provoque un

agrandissement dans l'intensité du pic (0002) et permet sa detection dans le mélange broyé pendant 12 heures.

Le tableau 1 présente les tailles moyennes des cristallites calculées par la formule de Scherrer pour les phases MgH_2, Mg_2FeH_6 et Fe a partir des modèles de DRX de la figure 4, et aussi les valeurs de le rapport entre les intensités intégrées des picos principaux du Mg_2FeH_6 et du Fe, qui sert comme indicateur de la conversion du Mg et Fe pour Mg_2FeH_6. La taille moyenne de cristallite du Mg_2FeH_6 varie entre 12 et 15 nm pour les temps de broyage de 9 à 72 h. Les petits agrandissements de taille de cristallite observés sont expliqués par l'occurence de récupération, comme dans le cas des nanocomposites à base de MgH_2 de la section 4.1. Les valeurs du rapport d'intensité intégrée indiquent que la conversion pour Mg_2FeH_6 n'avance pas de façon importante a partir de 12 heures de broyage.

Le mélange broyé pendant 24 heures a été selectioné pour caractérisation par microscopie électronique. La figure 4 (c) montre des images de MEV en utilisant des eléctrons secondaires de l'échantillon selectionné, observé avec des differents agrandissements. La poudre est homogène et est formé par des agglomérats de particules très fines, dont les diametres peuvent atteindre 20 nm, comme vu dans la figure 4 (c). Il est également possible d'observer la surface des particules plus grandes est très irregulière. Ces caracteristiques morphologiques sont interessantes pour des applications de stockage d'hydrogène, puisque des valeurs élevés d'aire superficielle specifique favorisent l'occurence de l'absorption/désorption de H_2 avec cinétique rapide [14].

Le même échantillon a été caracterisé par MET. Après quelques secondes seulement sur l'action du faisceau d'électrons, l'hydrure complexe s'est décomposé en ses composants métalliques, ce qui a été confirmé par la diffraction d'elétrons de l'aire sélectionné (SAEDP). Les images de champ ombre ont révélé que la majorité des cristallites de Fe et pour le Mg avaient des tailles qui varient entre 5 et 10 nm. Ces observations sont importantes, car des échantillons riches en Mg_2FeH_6 ont été peu étudiés par MET. La conduite du Mg_2FeH_6 obtenu par broyage réactif sous action du faisceau d' eléctrons est

similaire à celle observée pour le MgH_2 [45, 46] mais different de celui verifiée par l'hydrure complexe $LiAlH_4$, lequel se montre stable pendant les observations de MET [47].

Selon Gennari, Castro et Andrade Gamboa [31], les étapes suivantes ont lieu dans la synthèse du Mg_2FeH_6 par broyage réactif a partir des mélanges 2Mg-Fe:

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 \qquad \text{(équation 1)}$$

$$3MgH_2 + Fe \rightarrow Mg_2FeH_6 + Mg \qquad \text{(équation 2)}$$

Dans une première étape, le Mg est transformé en son hydrure, lequel, après quelque temps de broyage, se transforme en Mg_2FeH_6 quand il se combine avec le Fe. Ces conclusions sont en accord avec les résultats de DRX de ce travail presentés dans la figure 4. La vérification de la formation du Mg comme produit intermédiaire dans la synthèse du hydrure complexe, figure 4 (b), confirme le modele proposé par les auteurs. Dans des résultats anterieurs, la présence du Mg n'avait pas été détectée, ce que avait été attribué à une possible amorphisation de l'élément pendant le broyage, un fait qui paraît improbable [31].

La figure 2 présente des modèles de DRX de mélanges 2Mg-Fe broyées sous hydrogène dans différentes conditions (type de broyeur, préssion d'hydrogène et rapporte entre la masse de billes et de matériau). Sont indiqués les valeurs du parametre R, qui est le rapport entre le número d'atomes d'hydrogène disponibles et le número d'atomes métalliques (Mg et Fe) pour chaque broyage. Il est important de rappeler que le rapport entre le número d'atomes d'hydrogène et de métaux dans le Mg_2FeH_6 est 6/(2+1)=2.

Si l'on compare les diffractogrammes de rayons X des figures 5 (a) et (b) on peut observer que la diminution du rapport entre la masse de billes et de matériau influencie la synthèse de Mg_2FeH_6 de forme plus prononcée que la diminution de pression initiale de H_2, pour le cas d'utilisation du broyeur SPEX, qui est très énergétique.

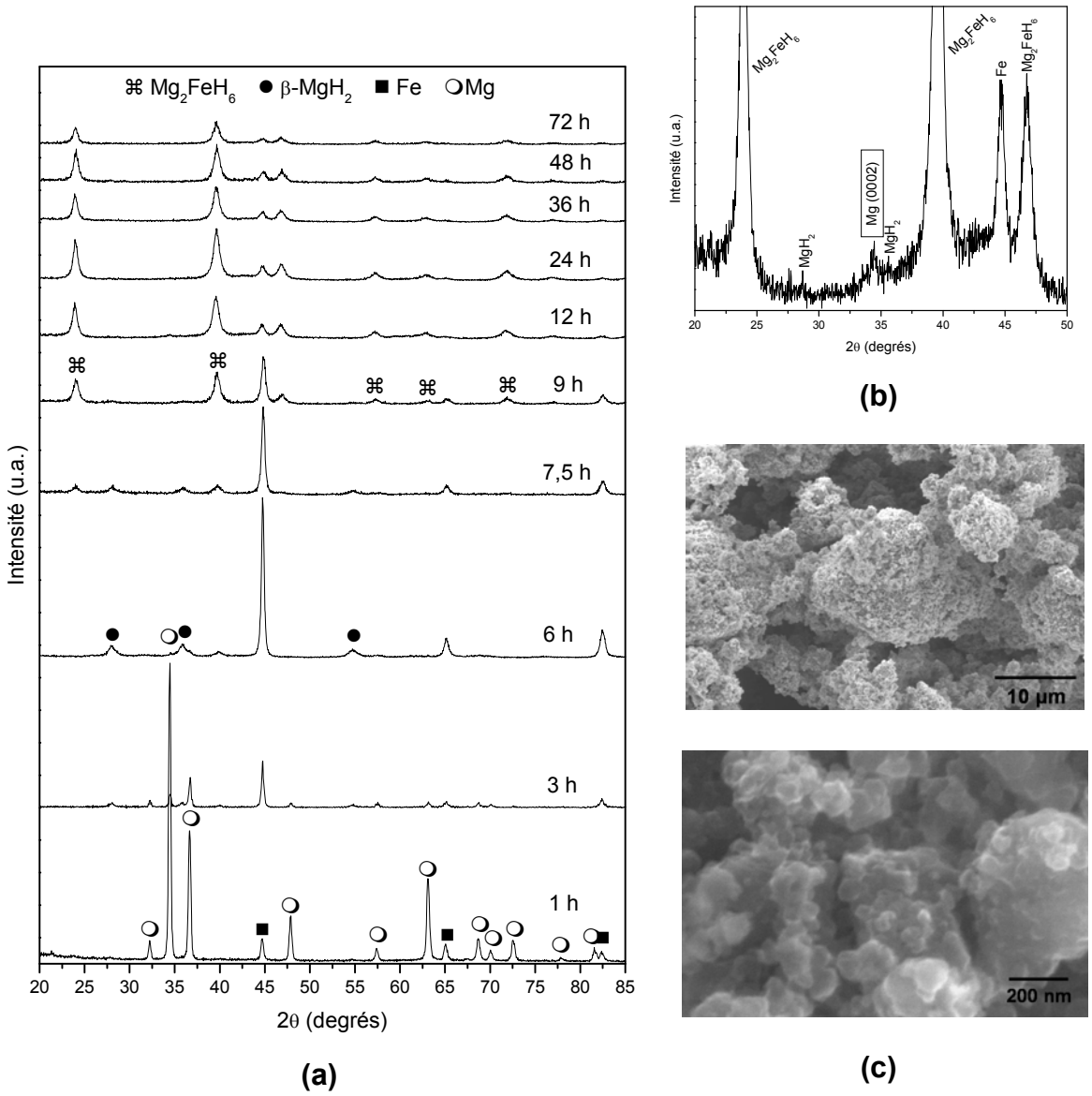


Figure 4 (a) Diffractogrammes de rayons X qui montrent l'évolution des phases formées pendant le broyage réactif de mélanges 2Mg-Fe sous 3 MPa de H_2 en utilisant un broyeur planétaire et puissance de broyage de 40:1. (b) *Zoom* dans le modèle de DRX du mélange broyé pendant 12 heures en mettant en évidance le pic à cause de la réflexion (0002) du Mg. (c) Des images de MEV en utilisant elétrons sécondaires du mélange broyé pendant 24 heures.

Tableau 4 La taille moyenne calculée pour les phases MgH_2, Mg_2FeH_6, Fe et rapport des intensités intégrées des pics principaux de DRX de Mg_2FeH_6 et Fe, d'accord avec le temps de broyage des mélanges 2Mg-Fe broyées sous 3 MPa de H_2 en utilisant le broyeur planétaire.

Temps de broyage (heures)	**Hydrure – taille de cristallite (nm)**	**Taille de cristallite du Fe (nm)**	**Rapport des intensités integrés entre les pics principaux de DRX de Mg_2FeH_6 et Fe[a]**
3	MgH_2 - 20	41	-
6	MgH_2 - 17	27	-
7,5	MgH_2 - [b] Mg_2FeH_6 - [b]	27	-
9	Mg_2FeH_6 - 13	20	-
12	Mg_2FeH_6 - 12	16	3.30
24	Mg_2FeH_6 - 13	21	3.56
36	Mg_2FeH_6 - 14	14	3.56
72	Mg_2FeH_6 - 15	14	3.56

[a] Calculé seulement pour les temps de broyage plus grands que 9 heures

[b] Pas calculé à cause de la baisse intensité des pics de DRX

C'est évident dans ce cas, que la synthèse a comme facteur limitatif l'énergie donnée pour le broyeur et pas les conditions stoechiométriques pour la formation de Mg_2FeH_6. D'un autre côté, les diffractogrammes de DRX de la figure 5 (c), obtenus pour des échantillons préparés dans le broyeur centrifuge, bien moins énergique, montrent que l'effet de la pression a la plus grande influence dans des conditions moins sévères de broyage, bien que le temps de broyage utilisé dans le broyeur centrifuge est quatre fois plus grand que l'utilisé pour le SPEX.

La figure 5 (d) montre les modèles de DRX de mélanges 2Mg-Fe broyés en utilisant des différents broyeurs et temps, comme il est indiqué. La quantité de Mg_2FeH_6 augmente avec l'utilisation de broyeurs plus énergétiques. Il est intéressant d'observer une plus grande conversion dans le cas du broyeur SPEX, fait qui n'avait pas été verifié avec l'augmentation du temps de mélange au dessus de 12 heures dans les expériences réalisés dans le broyeur planétaire, figure 4 (a). Ces résultats révélent que de plus grands teneurs en hydrure complexe peuvent être obtenues en utilisant un broyeur plus énergétique, avec des temps de traitement plus réduits.

Pour les tests de la figure 5 (d), le Fe utilisé se présente dans la forme de granulés, au contraire des essais des figure 5 (a), (b) et (c), où on a utilisé fer en poudre. La comparaison des diffractogrammes de rayons X des échantillons broyés dans le broyeur centrifuge sous 3 MPa de H_2, figures 5 (c) et (d) mettent en évidence qu'une plus grande aire superficielle specifique du Fe accélere la cinétique de formation de Mg_2FeH_6 pendant le broyage.

L'échantillon préparé en utilisant le broyeur SPEX, avec 3 MPa de pression initiale de H_2, PM de 40:1 et temps de broyage de 12 heures a été soumis à l'analyse de Rietveld (R_{wp} = 9,44; S=1,11). La teneur en masse de Mg_2FeH_6 a été estimé à 79%. Sai Raman et al [48] ont présenté des valeurs de 63% de Mg_2FeH_6 en utilisant un broyeur *attritor* réglé pour 6,67 Hz, avec approximativement 1 MPa de pression de H_2, puissance de broyage 20:1 et temps de broyage de 20 heures. Il est aussi rapporté que la synthèse s'est initiée à partir de 14 heures de broyage.

Les résultats présentés ici montrent que le temps nécessaire pour la synthèse autant que la quantité final de Mg_2FeH_6 obtenue dependent principalement de la quantité d'énergie fournie aux réactifs, ce qui est en accord avec le modèle de Bab et Mendoza-Zélis, applicable à la synthèse d'hydrures par broyage réactif des éléments sous atmosphère d'hydrogène [43, 44]. Il est important de détacher le fait que la teneur de Mg_2FeH_6 présenté ici est la plus grande déjà obtenue à travers du broyage réactif des mélanges 2Mg-Fe, en surpassant les résultants antérieurs de la litératture [31, 48].

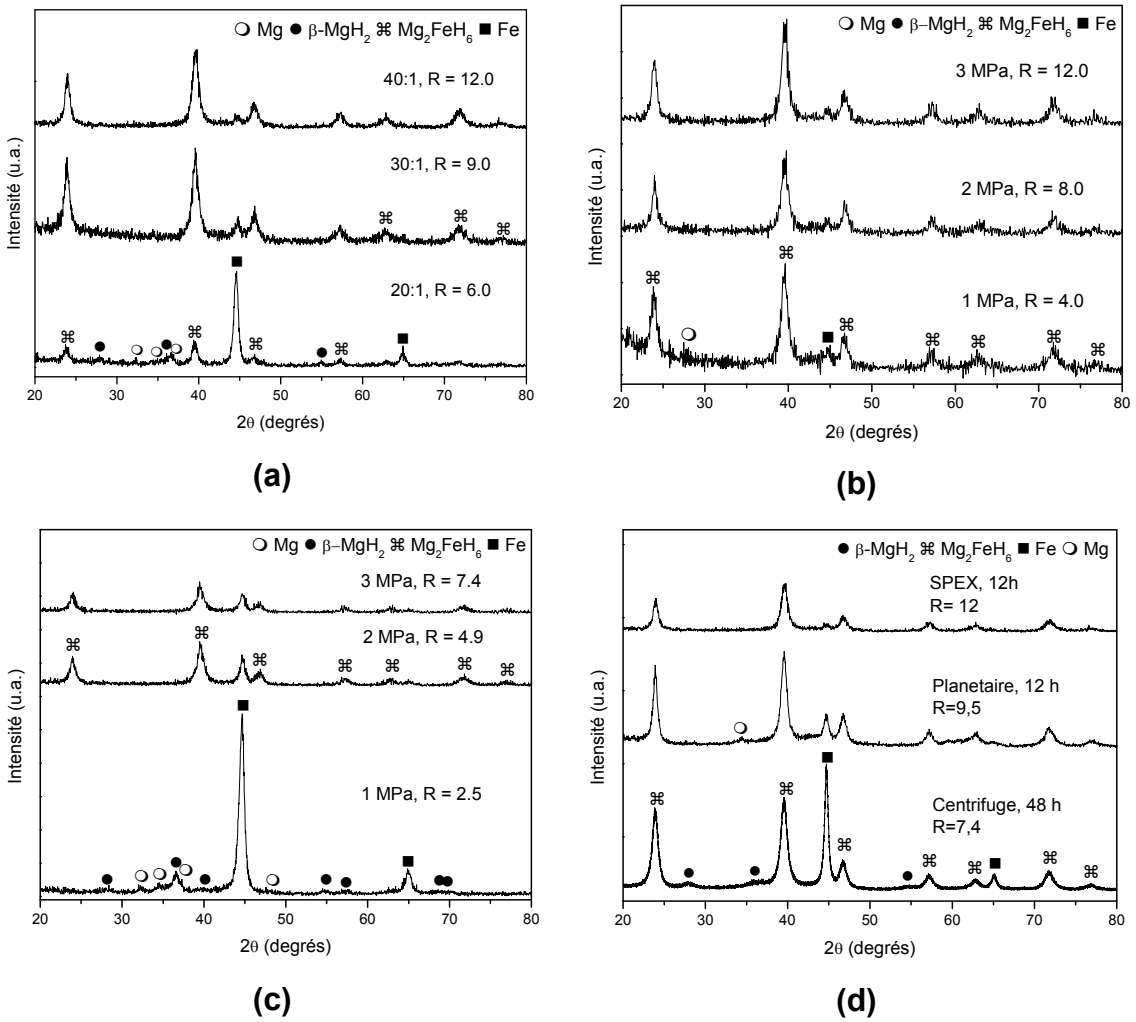


Figure 5 Diffractogrammes de rayons X de mélanges 2Mg-Fe broyés sous hydrogène en différentes conditions: (a) avec rapport de 20:1 à 40:1 dans le broyeur SPEX (3 MPa de H_2, 12 heures); (b) avec des pressions de H_2 de 1 a 3 MPa dans le broyeur SPEX (40:1, 12 h); (c) égal, mais dans le broyeur centrifuge (48 heures); (c); (d) en differents broyeurs et temps de broyage, comme indiqué (3 MPa de H_2, 40:1), en utilisant Fe granulé à l'envers de Fe en poudre comme em (a), (b) e (c).

Différents échantillons broyés sous hydrogène ont été analysés par DSC, et les courbes obtenues sont présentés dans la figures 6, avec l'indication des paramètres de traitement. La courbe relative au MgH_2 nanocristalline aussi préparé par broyage réactif avec des paramètres semblables est insérée pour

une comparaison. Les tailles des cristallites des phases hydrure sont comparables dans toutes les essais, et elles sont entre 10 et 20 nm.

On peut observer que les témperatures de désorption des mélanges 2Mg-Fe arrivent en valeurs très inférieures à celles observées pour le MgH_2 nanocristalline. De plus, le mélange riche en tous les deux hydrures et avec un teneur considérable de Fe libre (broyé dans le broyeur planétaire pendant 7,5 heures), c'est elle qui présente les témperatures de désorption plus réduites, ce qui peut être attribué a un effet synérgique dans la décomposition du MgH_2 et Mg_2FeH_6, combiné à l'action du Fe.

Des analyses de DRX après chauffage ont indiqué que le MgH_2 est la première phase à se décomposer. Les échantillons plus riches en Mg_2FeH_6 (selon les analyses de DRX) ont des valeurs un peu plus élevés des témperatures de désorption que le mélange broyée pendant 7,5 heures.

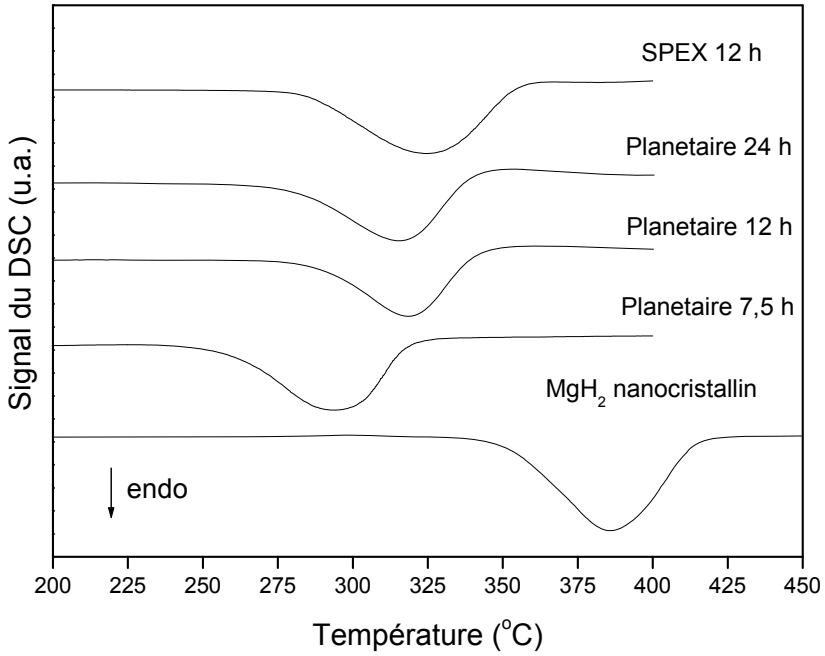


Figure 6 Courbes de DSC d'échantillons sélectionnés, préparés par broyage réactif de mélanges 2Mg-Fe (40:1, 3 MPa de H_2). Le type de broyeur et le temps de broyage sont indiqués. Le courbe por le MgH_2 nanocristallin est montré pour comparaison.

Le mélange broyée dans le broyeur planétaire pendant 7,5 heures a été sélectionné pour des mésures cinétiques d'absorption et désorption

d'hydrogène, comme on peut voir dans la figure 7. Les résultats ont été reproductibles pendant touts les cycles réalisés (jusqu'à 5). Les mesures de absorption ont été realisés sous différentes pressions d'hydrogène (10 à 20 bar) à 300°C. Une cinétique ultra-rapide d'absorption et désorption a été verifiée, qui ont atteint la capacité maximale entre 1 et 3 minutes, et ces résultats peuvent être considerablement encourageants du point de vue des applications, et sont similaires à ceux rapportés par Zaluska et al. [17] pour mélanges MgH_2-Mg_2NiH_4. L'absorption en pressions à partir de 15 bar conduit à une augmentation de près de 1% de capacité de stockage, à cause de la formation de Mg_2FeH_6, comme confirmé par analyse de DRX après l'absorption de H_2.

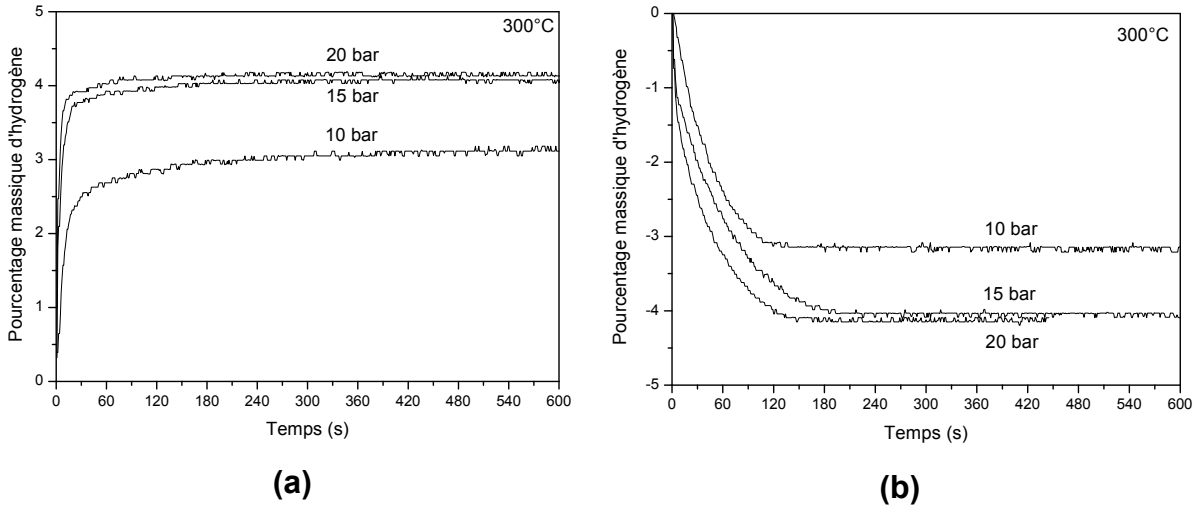


Figure 7 (a) Courbes de cinétique d'absorption en différentes pressions de H_2 à 300°C et (b) respectives courbes de desorption sous vide, dans la même témperature.

4.3 Traitement de nanocomposites à base de MgH_2 par HPT et HEBM

Dans cette partie sont présentés les principaux résultats obtenus dans l'étude de la préparation de nanocomposites à base de MgH_2 par la technique HPT combinée ou pas à une étape de HEBM. Les principaux objectifs de la présente étude étaient d'explorer les possibilités de raffinage microstructurel utilisant HPT et investiguer le comportement d'absorption/désorption de H_2 des

matériaux ainsi préparés. Il n'y a pratiquement pas d'études sur l'application de cette technique de SPD pour traiter des matériaux pour les applications d'hydrogène, et pour la première fois un hydrure a été soumis à HPT.

La figure 8 montre les diffractogrammes de rayons X et images de microscopie optique obtenus pour le Mg commercialement pur traités par HPT utilisant 5 GPa et 5 ou 10 tours. Il est vérifié que le raffinage microstructurel obtenu est limité. Il n'a pas eu d'élargissement important des pics de DRX, et la majorité des grains observés après 10 tours ont entre 2 et 20 µm de diamètre. Les pics de DRX dûs aux plans basals (0002) présentent grande intensité, résultat de l'orientation préferentielle des échantillons selon ces plans, qui a constitué le principal système de déformation du Mg.

Une fois que le raffinage microstructurel s'est montré insuffisant pour l'obtention d'une cinétique rapide d'absorptio/désorption d'hydrogène, dû a sa taille élévée de grain [14], une autre stratégie a été testée: la consolidation de poudres d'hydrure de magnesium commerciales par HPT. Les figures 9 (a), (b) et (c) montrent les diffractogrammes de rayons X du MgH_2 commercial et des disques obtenus après HPT sous 5 GPa et différents numéros de tours (de 0 à 10). La figure 9 (d) montre une photo de disque de MgH_2 obtenu par HPT. Il est observé que l'hydrure est consolidé avec succès dans un disque qui présente une brillance métalique. Les disques ainsi obtenus sont assez fragiles et se brisent facilement.

Au contraire de celui qui a été vérifié pou le Mg, le traitement par HPT du MgH_2 provoque un intense raffinage microstructurel comme montre l'élargissement des pics de DRX des échantillons consolidés à 5 GPa, indépendamment du numéro de tours. Même si l'échantillon qui n'a pas été soumis à la torsion (seulement compréssé), fig.9 (b), a ses pics de DRX assez larges. Les échantillons transformés par HPT présentent une orientation préferentielle, conforme l'augmentation d'intensité relactive des pics des plans (101). Une partie importante du β-MgH_2 est transformée à la phase de haute pression γ-MgH_2 , comme attendu [49].

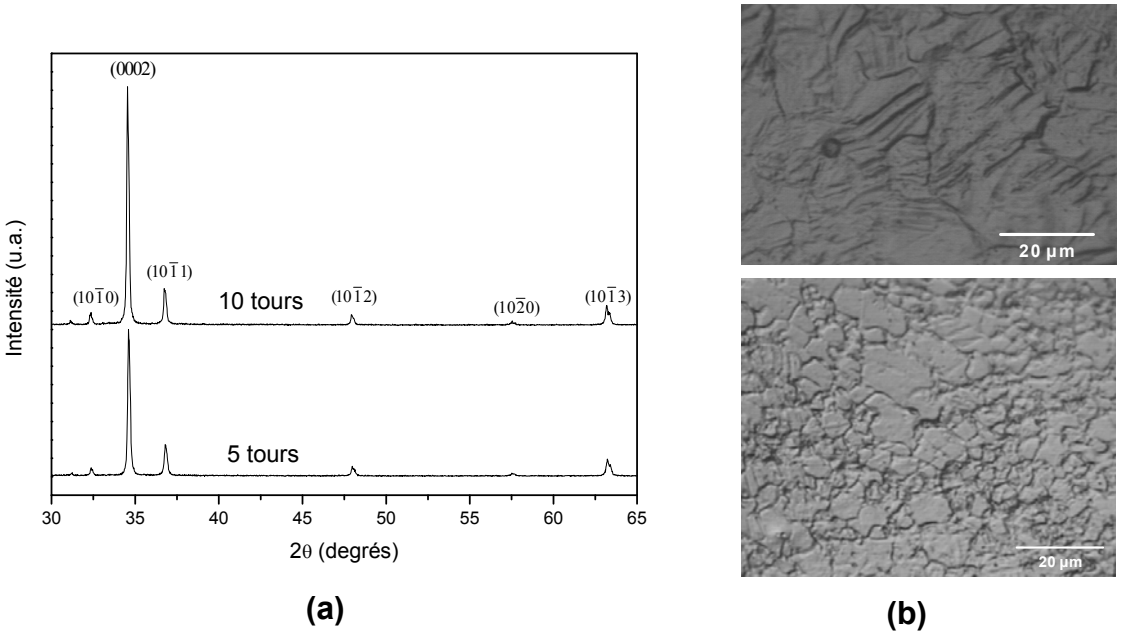


Figure 8 (a) Diffractogrammes de rayons X du Mg commercial tranformé par HPT utilisant 5 et 10 tours et (b) micrographie optique du magnesium comme reçu (ci-dessus) et après 10 tours de HPT (ci-dessous).

La taille moyenne des cristalites des phases présentés dans les disques préparés par HPT a été estimée pour la formule de Scherrer et sont présentées dans le tableau 2. Il est observé que la taille des cristalites de la phase β-MgH_2 est reduite à 30 nm après la compression à 5 GPa. Un raffinage addionnel est atteint en soumettant le matériau à torsion, bien qu'il n'ait pas été vérifié un effet important du numéro des tours dans la taille des cristalites de la phase β-MgH_2 entre 10 et 20 nm, comme déjà verifié par Kusadome et al. [37] pour l'intermétallique $MgNi_2$. Cettes valeurs sont comparables à celles qui peuvent être obtenues par HEBM.

Disques de MgH_2 avec 5% en mol de Fe nanocristalline ont été preparés et le même niveau de raffinage microstructurel a été atteint. Ces échantillons ont été broyés en deux temps différents dans un broyeur planétaire (par 0,5h et 2h), avec capacité de broyage de 120:1. Des différences dans la granulométrie des échantillons broyés ont pu être observées même à l'oeil nu, la poudre broyé en 0,5h étant un peu plus grossiere que celui broyé en 2 h. Toutefois, le

broyage en 0,5h n'a pas mené à une diminution importante de la taille des cristalites de la phase β-MgH_2 (qui est passée de 18 à 17 nm) au contraire de celui observé par le broyage en 2 h (réduction de 18 à 13 nm).

Échantillons de MgH_2 + 5% Fe en différentes conditions ont été soumis aux cycles d'absorption/désorption d'hydrogène pour les mesures cinétiques. Il a été analysée la poudre seulement mélangé (sans applications de HPT ou HEBM); morceaux de disques (d'environ 1 à 3 mm de diamètre) après HPT, poudres obtenus après HPT suivis de HEBM (en 0,5h et 2h); et poudres obtenus après 2h de HEBM. Les courbes sont présentés dans la fig. 10. La fig. 10 (a) montre le comportement observé durant la première désorption sous vide à 300°C pour des morceaux de disques de MgH_2 + 5% Fe et pour les poudres seulement mélangés.

Pendant que la désorption commence tout de suite pour les morceaux de disques, un temps de incubation d'environ 9,5h est nécessaire pour la première désorption du mélange de poudres. Cependant, après ce long temps d'incubation, le mélange de poudres libere hydrogène à un taux relativement élevé.

Les figures 10 (b) et (c) montrent respectivement les courbes cinétiques d' absorption à 10 bar de H_2 et désorption sous vide, étant les deux processus réalisés à 350°C, pour différents échantillons de MgH_2 + 5% Fe. Il est observé clairement que le traitement par HPT produit des améliorations cinétiques tant à l'absorption qu' à la désorption d'hydrogène en rélation au mélange non transformé.

Cependant, la capacité absorbée dans le mélange qui n'est pas passé par HPT est supérieure, et doit être le résultat de sa plus grande aire superficielle specifique. Cela est en accord avec l'observation d'une plus grande capacité d'absorption pour échantillon qui a passé par HPT et HEBM pendant 0,5h. Cette étape de HEBM de 0,5h a aussi influencé positivement la cinétique de désorption, figure 10 (c). Il est évalué aussi l'effet d'un traitement d'activation (20 h à 350°C et 20 bar de H_2) pour l'échantillon de morceaux de disques. Ce procédé n'a pas provoqué d'améliorations cinétiques dans

l'absorption ou dans la désorption, bien que, il ait causé la même augmentation de capacité vérifiée pour l'échantillon broyé en 0,5h.

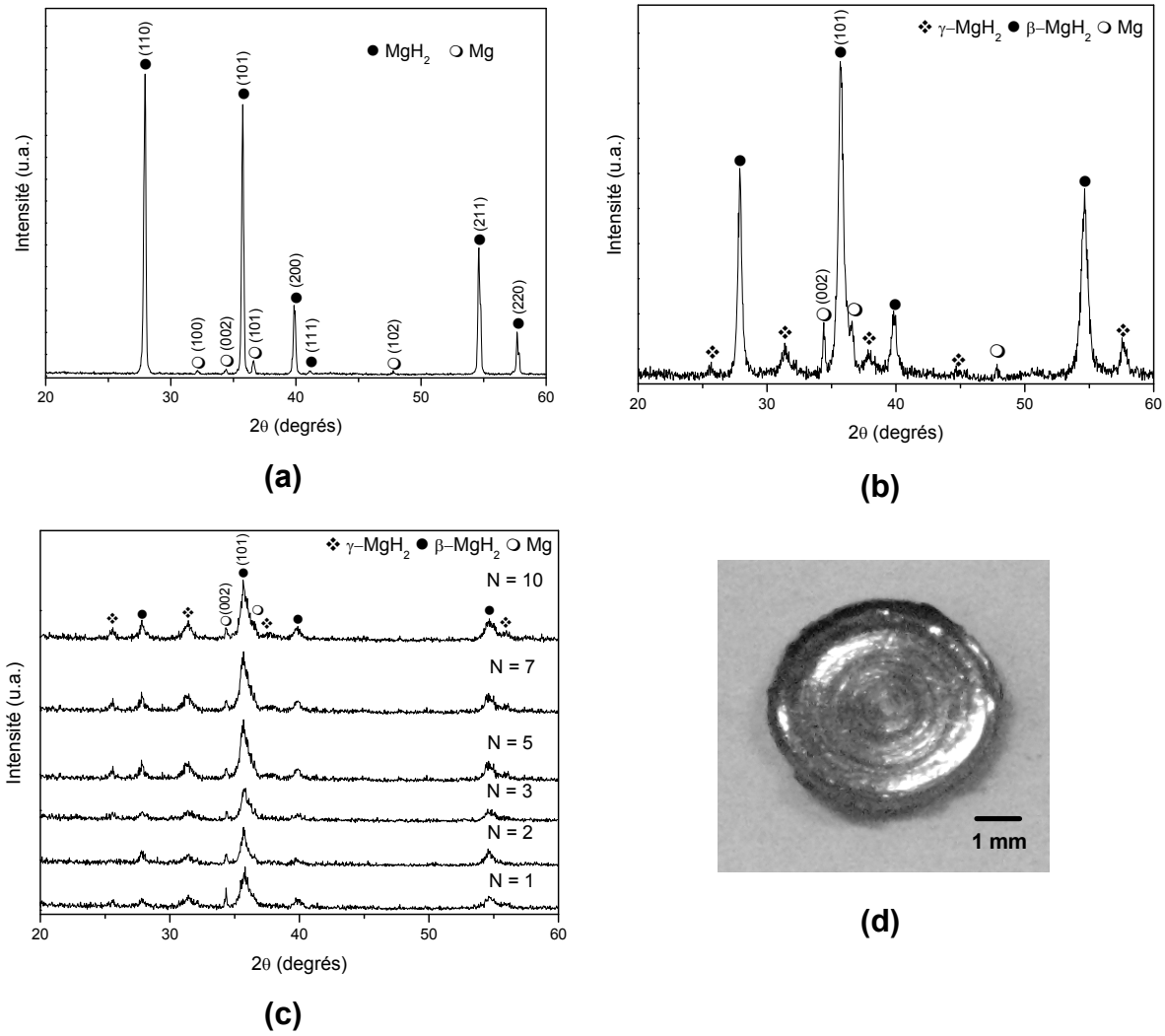


Figure 9 Diffractogrammes de rayons X (a) de la poudre de MgH_2 comme reçu; (b) du disque de MgH_2 compacté sous 5 GPa dans l'équipement de HPT sans l'usage de tours et (c) des disques de MgH_2 traités par HPT utilisant de 1 à 10 tours. (d) Disque obtenu par HPT du poudre de MgH_2 après 5 tours.

Les figures 10(d) et (e) montrent respectivement les courbes d'absorption à 10 bar de H_2 et de désorption sous vide (300°C pour absorption et 300, 325 et 350°C pour désorption) pour des échantillons broyés en 2h avec et sans étape préalable. De HPT. La combinaison des ces procedures de HPT et HEBM mene à une cinétique plus rapide soit d'absorption, soit de désorption

d'hydrogène, en comparaison à l'échantillon seulement traité par HEBM. De plus, le prolongement de HEBM par un temps plus long a provoqué des améliorations cinétiques notables en relation à l'échantillon qui a passé par HPT et 0,5h de HEBM, conforme il peut être noté quand comparé aux courbes des figures10 (b) à (e).

Tableau 2 Taille moyenne des cristalites des hydrures de magnesum β et γ en accord avec le numéro de tours utilisé.

Numéro de tours (N)	**Taille de cristalite (nm) β-MgH_2**	**Taille de cristalite (nm) γ-MgH_2**
N = 0	30	18
N = 1	20	21
N = 2	20	14
N = 3	15	16
N = 5	20	14
N = 7	10	16
N = 10	20	13

Les résultats des mesures ici présentés sont intéressants, car revèlent une influence positive du traitement par HPT suivi ou pas de HEBM dans la cinétique d'absorption et de désorption du MgH_2.

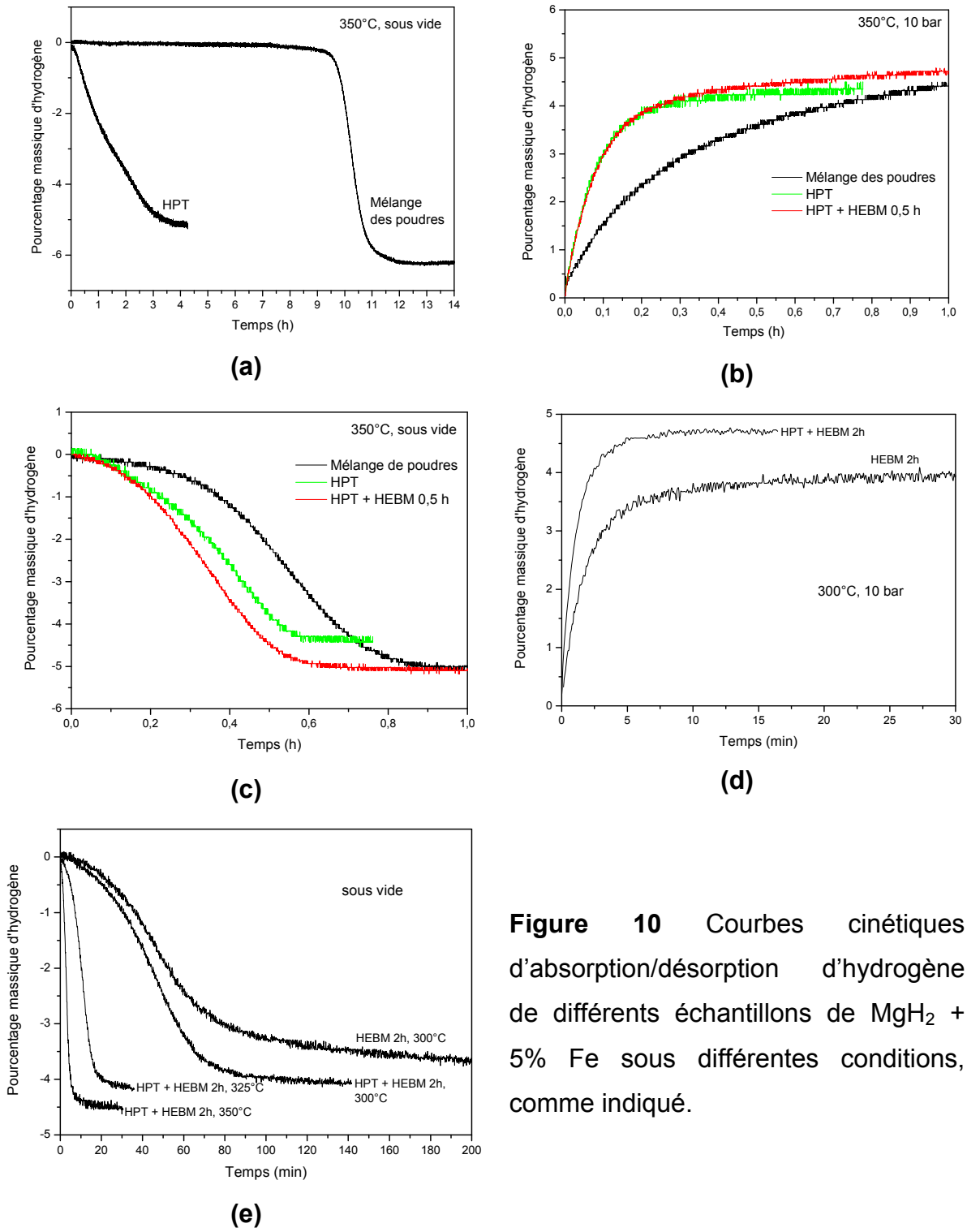


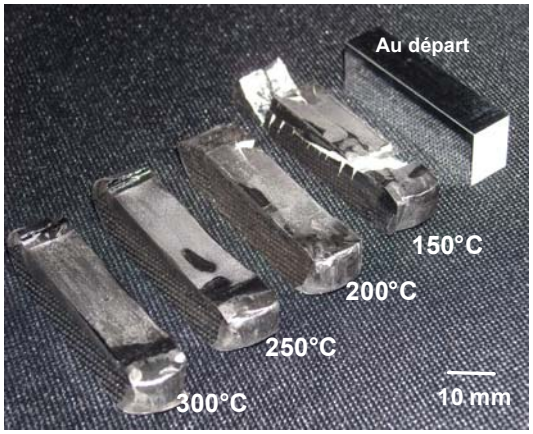
Figure 10 Courbes cinétiques d'absorption/désorption d'hydrogène de différents échantillons de MgH_2 + 5% Fe sous différentes conditions, comme indiqué.

4.4 Traitement de l'alliage de magnesium commercial AZ31 pour le stockage d' hydrogène par ECAP, laminage à froid et HEBM

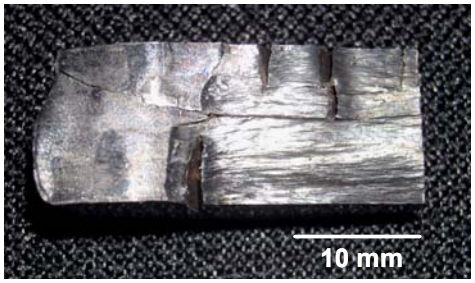
Il est présenté dans cette section les principaux résultats de l'etude du traitement de l'alliage commmerciel de AZ31 dans le but d'applications pour le stockage d'hydrogène, au travers des combinaisons des techniques de ECAP, laminage à froid et HEBM, réalisé en temps courts de broyage. Il a été cherché d'explorer le potentiel de combinaison de ces techniques envisageant l'obtention d'un matériau pulverisé de microstructure raffinée et présentant de texture du type fibre (0002), qui est favorable à l'absorption de H_2 [12]. La séquence de traitement avait comme objectifs l'obtention d'un raffinage microstructurel progressif (ECAP→ laminage à froid → HEBM), la modification de la texture pour (0002) (à travers du laminage à froid) et la pulvérisation du matériau pour l'obtention d'une aire superficielle specifique plus grande.

L'étude de routes de traitement pour alliages nanocristalins ou nanocomposites à base de Mg englobant techniques de SPD est interessant car elle peut mener à la préparation de matériaux en temps reduit avec plus de resistance aux contaminants presents dans l'air (comme oxygène et l'humidité), et montrant une activation rapide [12]. La température de ECAP a été identifiée comme un paramètre-clé dans le traitement, controlant la taille du grain final et la formabilité de l'alliage, et donc, a été choisie pour une étude systématique.

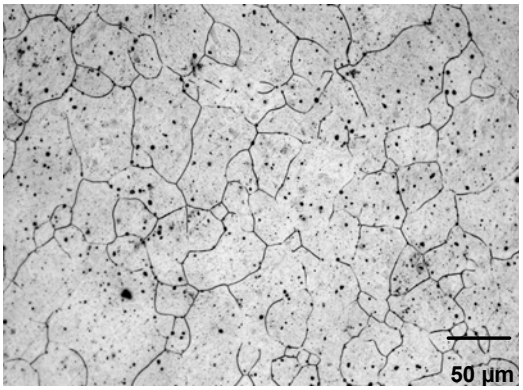
La figure 11 (a) montre les barres de AZ31 transformées par 2 passes ECAP à150, 200, 250 et 300°C en utilisant la route B_C [38], où on peut vérifier l'augmentation de la formabilité avec la température. L'echantillon transforme à 150°C frature de forme catastrophique après deux passes, figure 11 (b), et même à 200°C quelques craquellures peuvent être observés dans l'échantillon. À partir de 250°C les barreaux ECAPés sont libres de craquelures. La figure 11 (c) montre la microstructure de l'alliage comme reçu, qui a passé par extrusion en hautes températures, Les grains sont relativement grossiers, la majorité d'entre eux ont un diamètre compris entre 30 et 60 µm.



(a)



(b)



(c)

Figura 11 (a) Barreaux de AZ31 après deux passes ECAP dand les températures indiquées. (b) Vision de l'intérieur de la alliage transformé à 150°C. (c) Image de MO de l'alliage AZ31 comme reçue.

Les micrographies optiques de la section transversale des échantillons transformes dans différentes températures sont présentées dans la figure 12. Après ECAP à 150°C, la microstructure est constituée de grands grains originaux deformés, avec intense maclage en son intérieur, des grains beaucoup plus petits, venant du processus de recristallisation dynamique à l'intérieur des bandes de déformation. La déformation localisée est aussi visible dans cet échantillon, comme le montre la figure 11(b), où les bandes de déformation sont visibles même à l'oeil nu (vision longitudinale).

La microstructure de l'echantillon transforme après 200°C présente une plus grande fraction de grains recristalisés, même si une quantité importante des grains originaux deformés est encore présente. L'augmentation de la température de traitement pour 250°C cause la recristalisation complète de la microstructure qui devient constituée par de petits grains de diamètre d'environ 5 µm et qui sont libres de déformation. Dans l'echantillon transforme à 300°C,

une croissance déjà importante des grains recristalisés est vérifiée, la majorité présentant entre10 e 15 µm de diamètre.

Les détails des microstructures des échantillons transformés par ECAP ont été reveles par des analyses MET, figure 13. Des enchevêtrements de dislocations, macles et des bandes de déformation contenant des grains recristalisés en son intérieur peuvent être observés dans la micrographie réferente au échantillon qui a passe par ECAP à 150°C, figure 13 (b). Dans une micrographie de l'échantillon transformé à 200°C, des grains submicrocristallins sont montrés. Des grains plus grands, résultat de la recristalisation complète et de la croissance de grains sont montrés dans les figures 13(c) e (d) (températures de 250 et 300°C, respectivement).

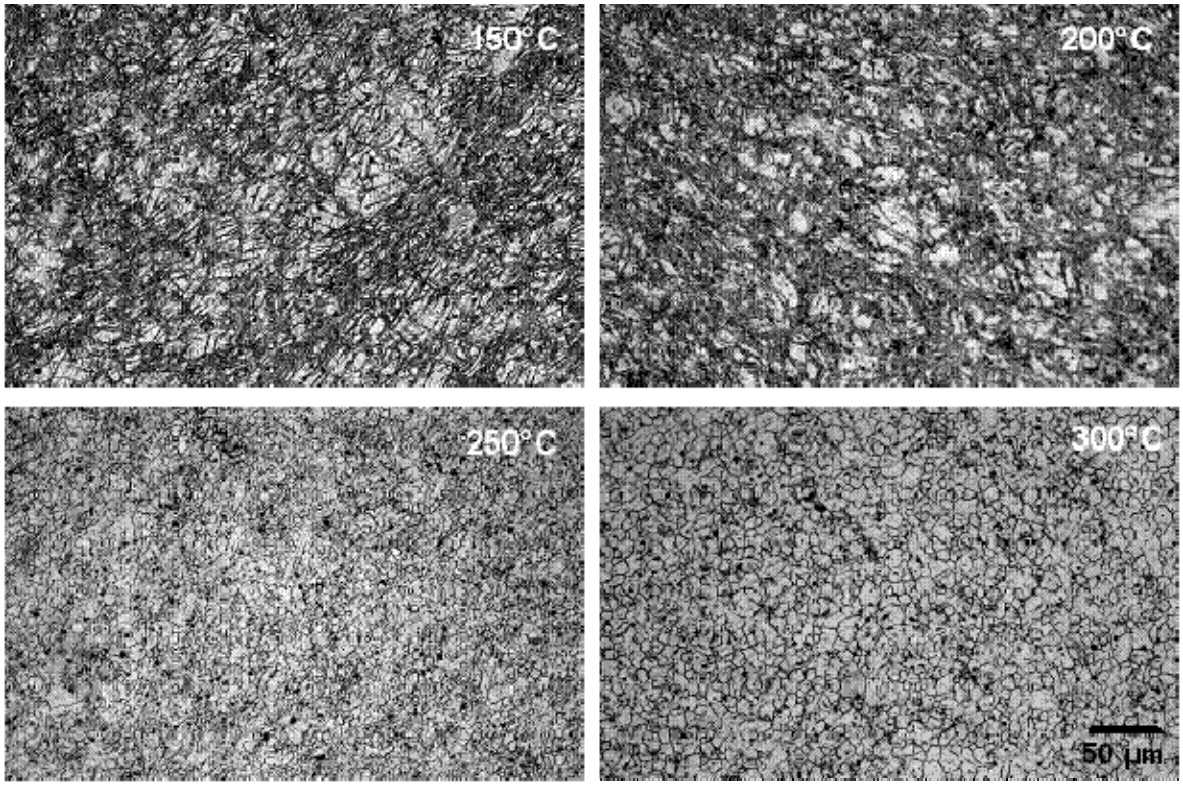


Figura 12 Images de MO de la alliage AZ31 après ECAP dans les températures indiquées.

Les observations ici réalisées sont en accord avec le modèle proposé par Su, Lu et Lai [50] pour le raffinage microstructurel de la alliage AZ31 par

ECAP, basé dans l'action du processus de recristallisation dynamique. De plus, le type de microstructures observé est similaire à celui rapporté dans les autres études [50-52].

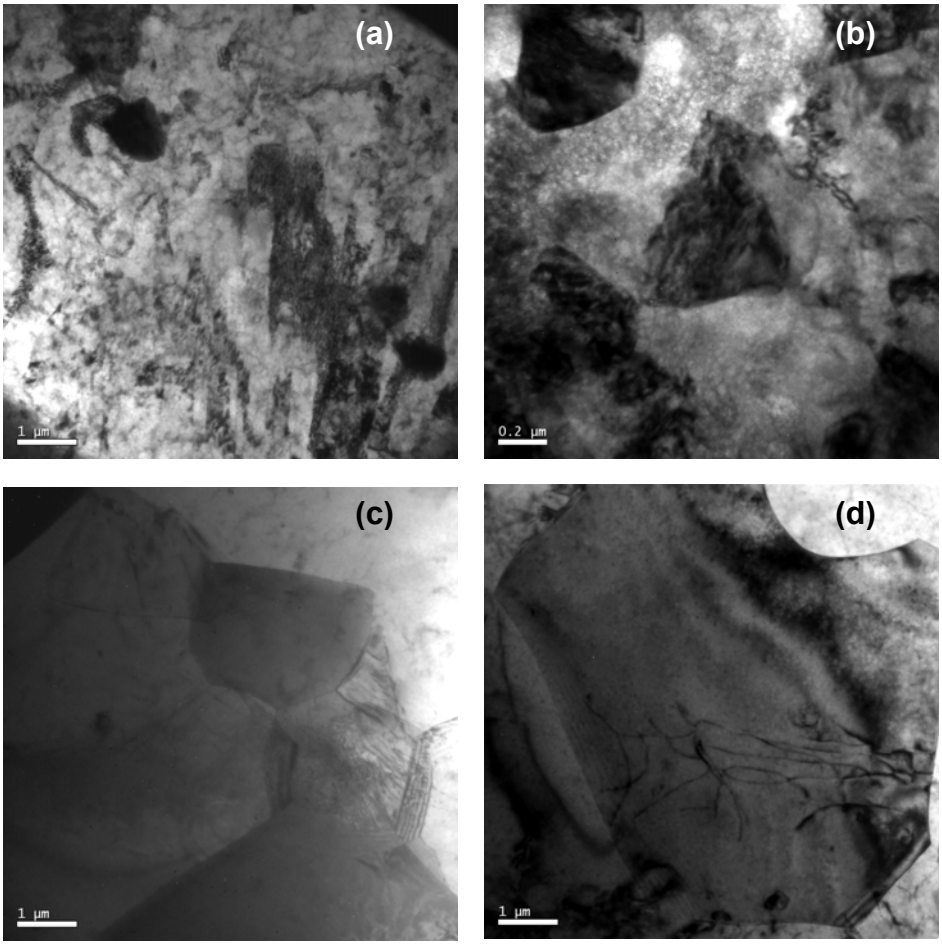


Figure 13 Images de MET (champ claire) de la alliage AZ31 après ECAP dans températures de (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C et (d) 300°C. Observé à différentes échelles.

L'echantillon transformé par ECAP à 200°C a été sélectionné pour un traitement additionnel par laminage à froid et HEBM. Le barreau déformée a été coupé en lames d 'environ 1 mm d'épaisseur, lesquelles ont été soumises à plusieurs passes de laminage à froid, jusqu'à l'apparition de fractures catastrophiques, au moment que les lames étaient reduites en petits morceaux. La reduction d'épaisseur atteint dans ce processus était d'environ 50%.

La figure 14 montre les figures de pôles inverses de l'alliage AZ31 en différentes conditions (a) comme reçue, (b) après ECAP à 200C et (c) après ECAP à 200C et (c) après ECAP à 200C suivi de laminage à froid. La texture initiale est typique d'une extrusion à hautes températures pour l'alliage AZ31, du type fibre avec les directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ parallèles à l'axe de extrusion, fig. 14(a). Comme montre la figure 14(b) après les passes de ECAP, une partie de la texture initiale est maintenue, ce qui peut être associe à la presence de grains originaux dans la microstructure, cependant une réorientation importante est introduite dû au cisaillement par ECAP, comme attendu [53, 54]. Toutefois les passes de laminage à froid modifient de nouveau l'orientation menant à une texture typique de laminage, du type fibre (0002). Comme mentionné, l'obtention de ce type de texture était attendue, car il est montré que sa présence améliore la cinétique d'absorption de H_2 [12].

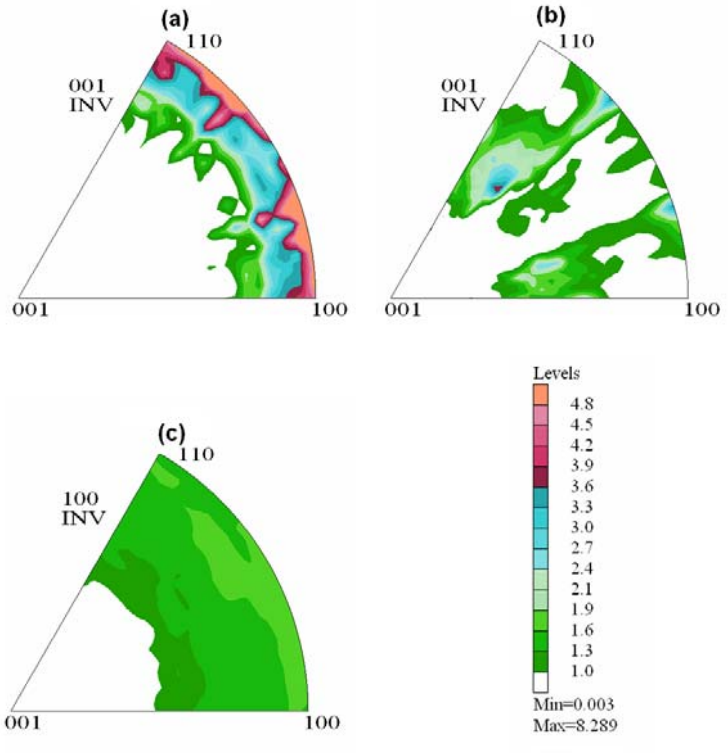


Figura 14 Figures de pôle inverses des échantillons (a) comme reçus, (b) après ECAP à 200°C e (c) après ECAP à 200°C suivie de laminage à froid. Directions d'échantillon considérées: d'extrusion pour (a) et de sortie du canal de ECAP pour (b) et (c).

Des résultats de DRX sont montrés dans la figure 15 (a) pour les mêmes échantillons soumis à l'analyse de texture (section transversale des barreaux). Au-delà des changements d'intensité relative dues aux différents types de textures montrés à chaque échantillons, il est observé un élargissement important des pics de DRX pour l'échantillon laminé à froid, ce qu'indique sa densité élévée de dislocations. L'image de MO de l'échantillon après ECAP suivi de laminage montre que la microstructure du matériau continue d'être constituée par des grains relativement grands et par d'autres beaucoup plus petits, résultat de la recristallisation à l'interieur des bandes de déformation. Les grains après le laminage se trouvent orientés dans la direction de laminage, le même pour les bandes de déformation.

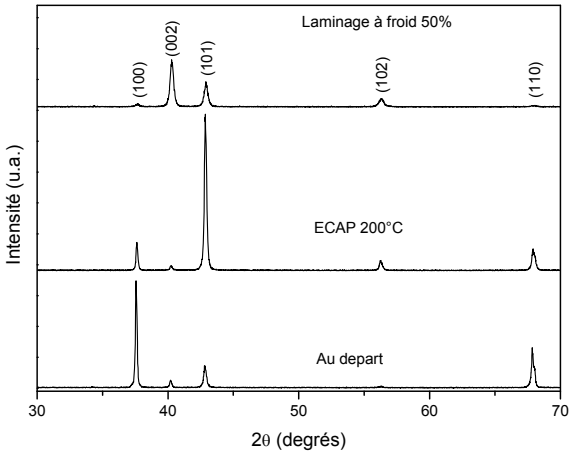
Les morceaux de l'alliage comme laminé ont été soumis à un test d'hydrogenation pendant 20h à 350°C et 13,3 bar de H_2, cependant le matériau n'a pas absorbé hydrogène dans ces conditions.

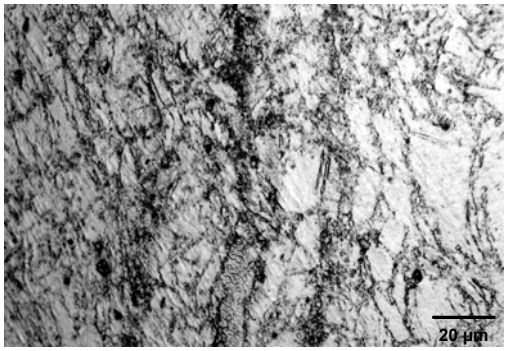
Le matériau comme laminé avec additions de MgH_2 en poudre (10% en masse) a été soumis à un traitement additionel par HEBM dans un broyeur planétaire sous atmosphère d'argon à différentes conditions, tel que décrit dans le tableau 3. Les additions de MgH_2 ont été fait en cherchant à créer des points de nucléation pour la phase hydrure durant l'absorption. Comme il peut être observé dans l'analyse du tableau, deux difficultés ont été retrouvées: le matériau présente une resistance à la pulvérisation en temps courts de broyage, et dans le cas ou il y a eu pulvérisation de l'alliage, utilisant un temps plus longs, le matériau a été soudé dans le fond du bol de broyage, ce qui a empêché son utilisation postérieure.

Le produit de broyage après 1h avec rapport de 100:1 a été soumis sans succès à un test d'hydrogenation par/pendant 60h à 350°C et 20 bar de H_2.

Pour surmonter les difficultés de pulvérisation et de récupération de l'alliage après le broyage, l'alliage comme laminé a été soumis à 1h de broyage dans le broyeur SPEX, sous 1 MPa d'hydrogène, avec pouvoir/puissance de broyage de 80:1. Dans ce cas le matériau a été pulverisé en une poudre hétérogène et relativement grossière, lequel peut être presque totalement récupéré, restant seulement une petite fraction adhérée aux billes de broyage.

Le diffractogramme de rayons X de cette poudre est présenté dans la fig. 16. Il na pas été détecté la formation de MgH_2. La taille moyenne des cristalites, a été estimée en 38nm, et la déformation interne en 0,1% (graphs de Hall-Williamson). Comme il a été observé , le pic (0002) continue avec intensité augmentée en relation à l'attendu théoriquement, indiquant qu'au moins une partie de la texture type fibre (0002) a été maintenue.





(a) **(b)**

Figure 15 (a) Diffractogrammes de rayons X de alliage AZ31 comme reçue, après ECAP à 200°C et après ECAP à 200°C suivi de laminage à froid, comme indiqué. (b) Image d'échantillon de MO d'échantillon après ECAP à 200°C suivi de laminage à froid.

Cet échantillon broyé sous hydrogène a été soumis à un test d'hydrogenation et a absorbé environ 6% en masse après 70 h à 350°C et 15 bar de H_2 (figure 17)

Tableau 3 Paramètres de HEBM dans le broyeur planétaire et produits de broyage observés pour la alliage AZ31 après ECAP à 200°C et laminage à froid.

Principaux paramètres de broyage, y compris (numéro de sphères utilisé/diamètre)	**Produit de broyage observé**
Alliage laminé + 10% en masse de MgH_2 360 rpm, 1h, 100 :1 (03/10 mm, 04/08 mm, 02/06 mm)	MgH_2 disperse dans fragments apparemment non pulverisés de l'alliage
Alliage laminé + 10% en masse de MgH_2 360 rpm, 1h, 200 :1 (01/20 mm, 01/04 mm, 01/08 mm)	MgH_2 disperse dans fragments apparemment non pulverisés de l'alliage
Alliage laminé + 10% en masse de MgH_2 360 rpm, 7h, 100 :1 (03/10 mm, 04/08 mm, 02/06 mm)	Deux fractions: 1) MgH_2 disperse dans fragments apparemment non pulverisés de l'alliage et 2) matériau attaché au fond du bol de broyage

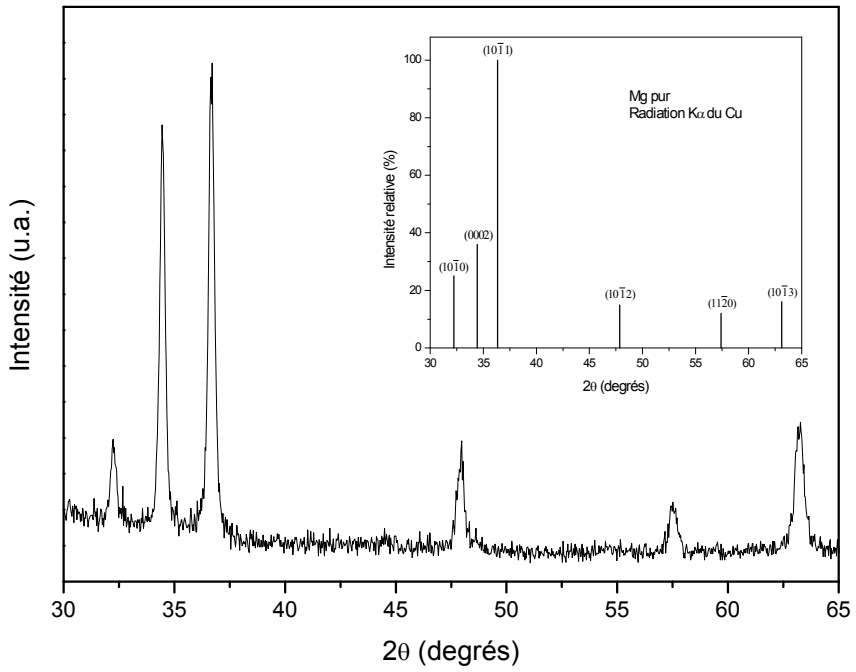


Figure 16 Diffractogramme de rayons X d'échantillon broyé sous 1 MPa de H_2 dans le broyeur SPEX par 1 h (80: 1). Seulement pics dûs au Mg sont présents. Il sont montrées les intensités relatives attendues pour le Mg pur.

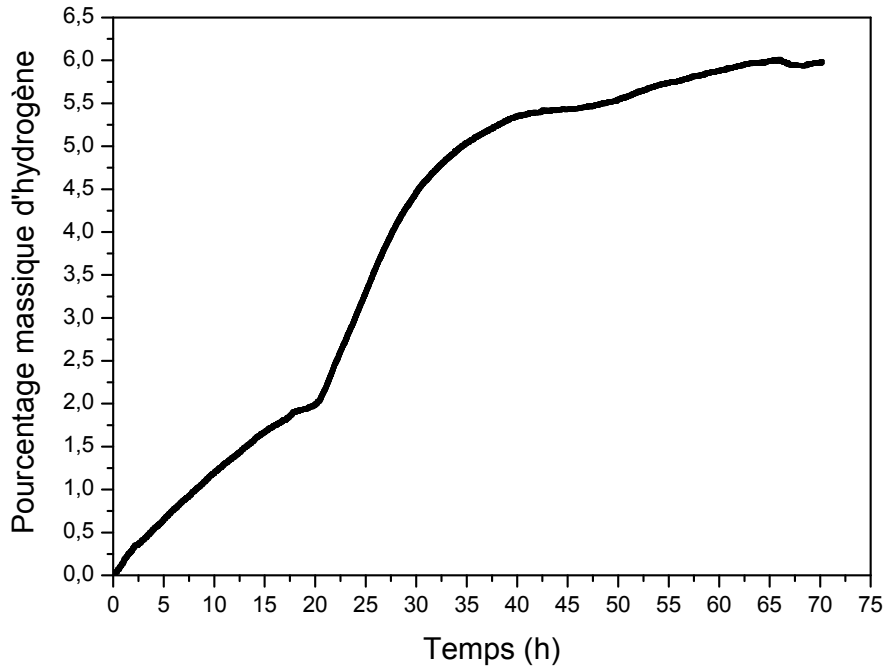


Figure 17 Courbe d'absorption de l'alliage AZ31 après ECAP, laminage à froid et broyage sous hydrogène.

5 CONCLUSIONS

- La formation de MgH_2 par broyage réactif ative du Mg sous atmosphère d'hydrogène peut être accelérée et completée par l'utilisation d'un broyeur plus energétique (au cas, le broyeur planétaire au lieu du centrifuge), menant à l'obtention des mélanges avec une taille moyenne des cristalites de la phase β-MgH_2 similaires (au tour de 10nm) et avec un comportement de désorption semblable.
- La composition initiale Mg + 5% FeF_3 s'est montrée plus intéressante que la composition Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe dans les expériences de broyage réactif, pour mener à la synthèse de MgH_2 avec une cinétique plus rapide.
- Les broyages prolongés du Mg sous hydrogène avec ou sans différents additifs n'ont pas mené à une diminution importante de la taille moyenne des cristalites du MgH_2 produit, lequel se stabilise au tour d'une valeur mínimum après un temps déterminé de broyage.
- La synthèse de Mg_2FeH_6 par broyage réactif sous hydrogène des mélanges 2Mg-Fe arrive en deux etapes: l'hydrogenation du Mg pour la formation de son hydrure et la combinaison du MgH_2 avec le Fe pour la formation du Mg_2FeH_6, ayant le Mg comme sous-produit. La taille des cristalite des phases présentes atteint une limite avec l'augmentation du temps de broyage, dû à l'action du processus de récupération. La convertion pour Mg_2FeH_6 atteint aussi une limite durant le broyage, et une augmentation importante du teneur d'hydrure complexe n'est pas vérifié avec l'augmentation du temps de traitement.
- Le temps pour la formation du Mg_2FeH_6 et la quantité finale obtenue dépend principalement de l'intensité du broyage, soit, de l'energie transferée aux réactifs. Ainsi, paramètres comme le type de broyeur et le rapport entre la masse des billes et de matériau sont très importants pour définir la cinétique de formation de l'hydrure complexe et son teneur final.

- L'étude des variables de traitement a permis l'obtention d'un grand contrôle de la synthèse de Mg_2FeH_6 par broyage réactif sous atmosphère d' hydrogène, et les teneurs en hydrure complexe altteintes dans le présent travail sont les plus grandes déjà obtenues à partir de mélanges 2Mg-Fe.
- Il a été vérifié un effet synergique prononcé dans la diminution de températures de désorption dû à la présence des hydrures MgH_2 et Mg_2FeH_6 dans les mélanges 2Mg-Fe broyés. Les mesures d'absoption et désorption d' hydrogène ont révélé une cinétique ultra-rapide, arrivant à la capacité maximale de 1 à 3 min, et les résultats ont été reproductibles durant les cycles réalisés (jusqu'à 5). La reversibilité de la formation de Mg_2FeH_6 dans ces mélanges à 300°C et 5 bar de H_2 a été confirmé.
- Le traitement par HPT de poudres de MgH_2 a été fait par la prémiere fois et il a mené à la formation d'une fraction de phase γ-MgH_2, à l'orientation préferentielle de l'hydrure β-MgH_2 selon (101), et, en plus, à un raffinage microstructurel très important, avec une taille finale des cristalites pour les phases hydrure estimé entre 10 et 20 nm. Il n'a pas été observé une reduction progressive de la taille des cristalites avec l'augmentation du numéro de tours. Malgré la fragilité du MgH_2, ces poudres ont pu être compactés avec succès, et ont été produits des échantillons sous forme de disques.
- Les mesures de cinétique d'absorption et désorption d'hydrogène ont révélé une influence positive du traitement par HPT dans les proprietés, lesquelles peuvent encore être améliorées par une etape additionnelle de HEBM.
- L' alliage AZ31 a vu sa microstructure raffinée progressivement utilisant la sequence de traitement ECAP → laminage à froid → HEBM, avec formation de la texture type fibre [0002] après le laminage et sa manutention au moins partielle après le broyage sous hydrogène, lequel a permis la pulvérisation de l'alliage sans soudure importante dans le bol de broyage, au contraire de celui observé utilisant atmosphère d'argon.

- La recristallisation dynamique agit durant le traitement par ECAP modifiant la microstructure dans un niveau qui dépend fortement de la température, menant à l'obtention d'une microstructure partiellement ou complètement recristallisée.
- L'absorption d'hydrogène a été seulement en conditions relativement sevères et avec cinétique lente pour l'alliage AZ31 après ECAP, laminage à frroid et broyage sous atmosphère de H_2.

SÍNTESE E PROCESSAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Versão completa em português

ÉTUDE DE L'ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D´HYDROGÈNE PAR BROYAGE DE HAUTE ÉNERGIE ET DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE

Version complète em portugais

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um vetor energético muito interessante, considerando seu elevado poder calorífico, sua possibilidade de utilização em células a combustível e o subproduto de sua utilização: a água. Entretanto, diversos avanços tecnológicos são necessários para a constituição de sistemas energéticos completos baseados no H_2, com destaque para sua produção, armazenagem, transporte e utilização [1].

Considerando as aplicações móveis, enquanto os métodos de armazenagem já relativamente avançados usando hidrogênio gasoso sob alta pressão ou hidrogênio líquido não podem cumprir as metas futuras [2], a armazenagem no estado sólido em hidretos metálicos ou complexos continua sendo uma alternativa promissora, por oferecer maior segurança e maiores capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem [3].

Nos últimos anos, diversas ligas e compósitos têm sido estudados visando aplicações envolvendo hidrogênio. Os mais importantes sistemas considerados [3] são à base de Mg, de hidretos complexos (principalmente à base de Mg, Al ou Li), de soluções sólidas CCC (como as ligas Ti-Cr-V), e de compostos intermetálicos das famílias AB, A_2B, AB_2 e AB_5 (em que os principais representantes são respectivamente TiFe, Mg_2Ni, ZrV_2 e $LaNi_5$). Tais sistemas têm demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico.

Estes materiais podem ser utilizados, por exemplo, em compressores de H_2, em sensores de gases ou de temperatura, em fixadores (*getters*) de H_2 e de outros gases, em eletrodos de baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico (Ni-MH), na armazenagem de energia térmica, na armazenagem e transporte de hidrogênio usando tanques maciços, além de usos nos processos de catálise heterogênea, de recuperação e purificação do hidrogênio ou ainda de separação de seus isótopos [55-60].

Existe uma quantidade considerável de estudos sobre o magnésio e suas ligas para aplicações móveis de armazenagem de hidrogênio, motivados pelas elevadas capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem

que podem ser atingidas a custos relativamente baixos, devidos em parte à abundância do Mg [3].

O hidreto de magnésio tem como principais atrativos sua alta capacidade gravimétrica de 7,6 %, a maior entre os hidretos metálicos, e sua reversibilidade e estabilidade cíclica [4-6]. A sua densidade volumétrica de hidrogênio também é elevada: 101 kg de H_2/m^3. Para comparação, no caso do hidrogênio líquido esta densidade é de 70 kg de H_2/m^3. As principais desvantagens do MgH_2 como meio de armazenagem são a necessidade de altas temperaturas para absorção/dessorção de H_2 e sua baixa resistência a contaminantes presentes no ar, como o oxigênio e a umidade [7, 8].

O Mg_2FeH_6 apresenta uma capacidade gravimétrica relativamente elevada, de 5,5%, e se destaca por possuir a maior densidade volumétrica de armazenagem de hidrogênio conhecida, de 150 kg de H_2/m^3. Bogdanović et al. [9] demonstraram que este hidreto é reversível e apresenta elevada estabilidade cíclica, embora sejam necessárias temperaturas relativamente elevadas para as reações com hidrogênio.

Nanocompósitos à base de Mg processados por HEBM têm sido desenvolvidos visando a obtenção de cinética rápida de absorção/dessorção de H_2 a temperaturas mais baixas. Tais melhorias resultam da microestrutura refinada do material moído, que favorece a absorção/dessorção e a difusão do hidrogênio. Tratam-se de pós de elevada área superficial, freqüentemente formados por aglomerados de nanopartículas. Os tamanhos médios de cristalito das fases presentes são bastante reduzidos, e apresentam tipicamente algumas dezenas de nanômetros [10, 11].

Mais recentemente, técnicas de SPD têm sido utilizadas no processamento de ligas de Mg para armazenagem de hidrogênio, e resultados promissores têm sido obtidos, como ativação rápida e resistência à contaminantes presentes no ar [12]. Essas melhorias estão associadas às características microestruturais, à área superficial e à textura obtidas. Dessa forma as técnicas SPD estão sendo exploradas para ligas de Mg para armazenagem de hidrogênio e os resultados estão sendo comparados aos obtidos por HEBM.

No presente trabalho, nanocompósitos à base de Mg foram preparados por diferentes rotas de processamento envolvendo técnicas de HEBM e de SPD. A caracterização microestrutural, aliada à determinação de propriedades de absorção/dessorção de H_2, permitiu obter um maior controle na síntese e no processamento destes materiais visando aplicações de hidrogênio. Nanocompósitos à base de MgH_2 e também à base de Mg_2FeH_6 foram preparados por moagem reativa sob atmosfera de H_2, utilizando diferentes condições de processamento. Além disso, técnicas de SPD (HPT e ECAP) combinadas ou não a uma etapa de HEBM foram aplicadas para a preparação de pós reativos à base de Mg. Os resultados aqui apresentados contribuem para um melhor entendimento das correlações entre processamento, estrutura e propriedade das ligas e compósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Nanocompósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio

As ligas nanocristalinas são policristais monofásicos ou multifásicos, com tamanho de grão da ordem de nanômetros (até 100 nm). Estas ligas são constituídas por dois componentes estruturais principais: muitos cristalitos com ordem de longo alcance e diferentes orientações cristalográficas, constituindo o componente cristalino, e uma rede de regiões intercristalinas, os contornos de cristalitos, chamada de componente interfacial. Este componente interfacial apresenta espaçamentos interatômicos variáveis, de maneira que ordenamentos de curto ou longo alcance não são identificados [13].

A difusão de hidrogênio através dos contornos de cristalito é mais rápida do que através da rede cristalina, e, além disso, os contornos são regiões preferenciais para a formação e decomposição da fase hidreto [14]. Dessa forma, as ligas e os compósitos nanocristalinos, graças à sua elevada densidade de interfaces, possuem cinética superior de reação com o hidrogênio que à dos seus correspondentes microcristalinos.

Além do nível de refinamento da microestrutura, outro parâmetro determinante da cinética de absorção/dessorção de H_2 são as dimensões exteriores do material, por exemplo, o tamanho de partícula no caso de um material na forma de pó. Essas dimensões determinam a área superficial, que é proporcional à taxa de reação de superfície do metal com o hidrogênio e está relacionada às distâncias percorridas durante sua difusão até o volume do material [14].

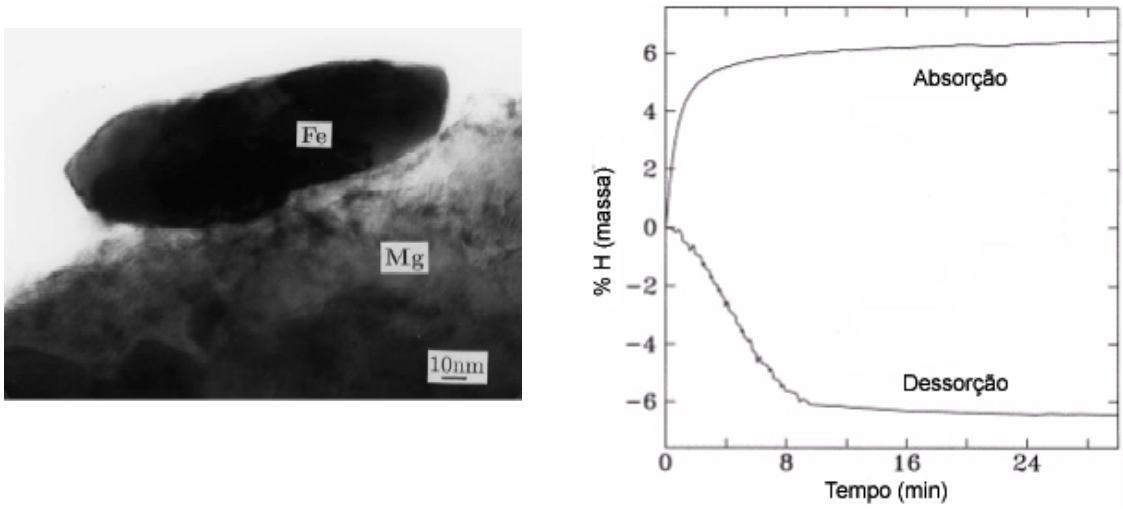
O processamento através de HEBM tem sido aplicado a ligas e compósitos de diversos sistemas diferentes para a preparação de pós nanocristalinos de elevada área superficial, e que, portanto, apresentam propriedades interessantes para aplicações de armazenagem de hidrogênio [15].

A idéia básica para a preparação de compósitos para armazenagem de hidrogênio é obter um material conjugado com melhores propriedades de absorção/dessorção de H_2 que os seus componentes individuais, devido à interação sinérgica entre os mesmos. Se o compósito é nanoestruturado, esta sinergia, combinada com a existência de elevada fração de contornos, produz um material de propriedades ainda mais elevadas para a armazenagem de hidrogênio.

Zaluski et al. [16] obtiveram ótimos resultados de absorção/dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos adicionando paládio, em concentrações inferiores a 1% em massa, como catalisador às ligas nanocristalinas Mg_2Ni, FeTi e $LaNi_5$. Os componentes majoritários foram processados por HEBM, com a introdução de Pd nos estágios finais de moagem. Em todos os compósitos, observou-se uma aceleração da cinética de absorção de hidrogênio. No caso do Mg_2NiH_x, a liga nanocristalina com Pd absorveu hidrogênio mesmo à temperatura ambiente e a 12 atm, sem necessidade de utilização de processos de ativação (x = 2,2 em 60 min). Nas mesmas condições, a liga Mg_2Ni nanocristalina sem Pd absorveu x = 1,6 em 60 min.

Na busca de substitutos mais baratos que o paládio, o ferro mostrou-se como um aditivo também bastante efetivo quando introduzido na forma de nanopartículas na superfície do magnésio [61], como mostrado na figura 2.1 (a). A cinética de absorção/dessorção de hidrogênio é bastante rápida a 300°C, como mostra a figura 2.1 (b), sendo necessários apenas alguns minutos para alcançar a capacidade máxima do nanocompósito.

Zaluska et al. [17] estudaram o efeito da moagem de alta energia nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio nos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4. Os autores observaram que houve uma significativa diminuição na temperatura de dessorção de hidrogênio desses hidretos, e que essa diminuição depende dos parâmetros de moagem utilizados (poder e tempo de moagem). Essas mudanças ocorreram devido à inserção de defeitos durante o processamento e à alta atividade superficial dos hidretos moídos.



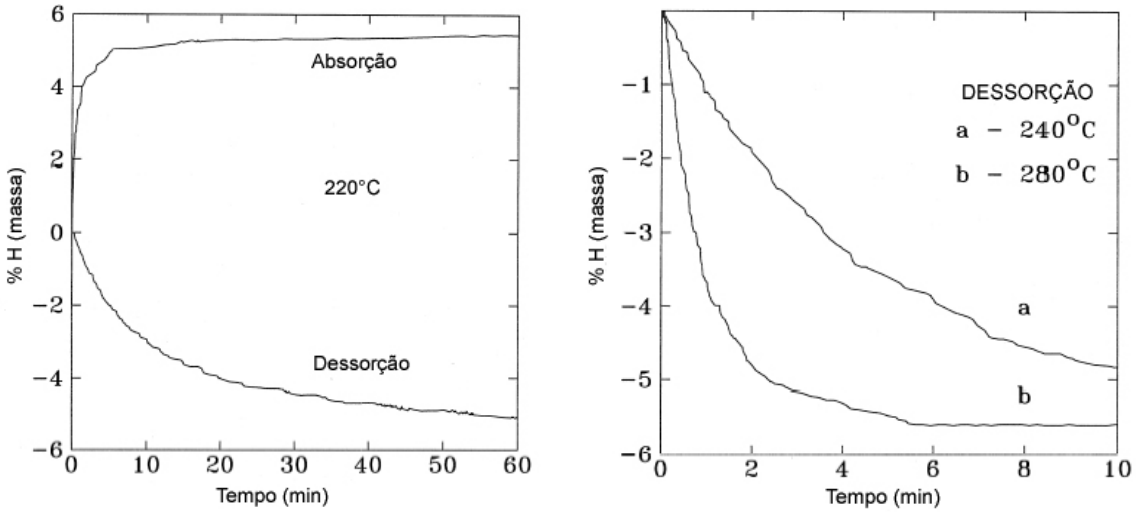
(a) **(b)**

Figura 2.1 (a) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando uma partícula de ferro junto a outra de magnésio. (b) Curvas cinéticas a 300°C de absorção/dessorção de H_2 do Mg moído com 1% em peso de Fe. Adaptado da referência [61].

A dessorção de hidrogênio do compósito contendo 65% em peso de MgH_2 e 35% em peso de Mg_2NiH_4 ocorreu entre 220-240°C, ou seja, na faixa de temperatura do Mg_2NiH_4. A quantidade de hidrogênio dessorvida pela mistura foi maior que 5% em peso, comprovando que o MgH_2 participou dessa reação. Os autores atribuem este comportamento ao efeito sinérgico da mistura íntima entre as fases MgH_2 e Mg_2NiH_4 e pela dessorção do Mg_2NiH_4 que ocorre a uma temperatura mais baixa. Isso, segundo os autores, causa o surgimento de tensões na fase MgH_2.

A mistura de hidretos moída apresentou excelente cinética durante a ciclagem com H_2. Em temperaturas entre 260 e 280°C, a capacidade máxima é obtida em poucos minutos, tanto na absorção quanto na dessorção. Em temperaturas maiores, a cinética era tão rápida que não podia ser registrada pelo equipamento de medidas PCT. Mesmo a 220°C, como mostra a figura 2.2, a absorção ocorre em cerca de 5 min e a dessorção em cerca de 60 min.

Essas propriedades elevadas foram reprodutíveis e se mantiveram durante os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio realizados (20 ciclos).



(a) **(b)**

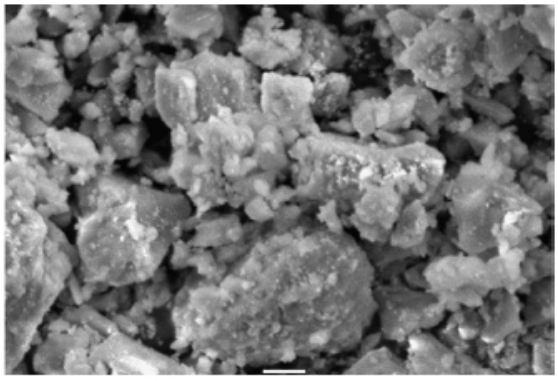
Figura 2.2 (a) Curvas cinéticas a 220°C de absorção/dessorção de H_2 de misturas MgH_2 – Mg_2NiH_4 moídas. (b) Curvas cinéticas de dessorção a 240 e 280°C. Adaptado da referência [17]

É importante destacar que este comportamento sinérgico no abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção já foi observado em misturas MgH_2-Mg_2FeH_6 [18], embora ele não tenha sido sistematicamente estudado.

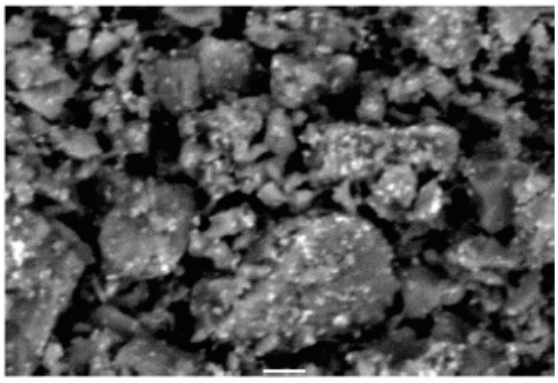
Nanocompósitos à base de MgH_2 contendo pequenos teores de diferentes aditivos têm sido preparados por HEBM visando melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio. Entre os diversos tipos de aditivos estudados [3], podem-se destacar, em função dos resultados já obtidos, os metais de transição [19-22], assim como seus óxidos [23, 24] e fluoretos [25-27].

O tipo de microestrutura obtida para nanocompósitos à base de MgH_2 preparados por moagem de alta energia é bem ilustrado no trabalho de Hanada et al. [11], como mostra a figura 2.3. O pó é constituído por aglomerados de partículas muito pequenas, e o aditivo (no caso, Ni) é finamente distribuído nestes aglomerados. O refinamento em escala nanométrica desse tipo de

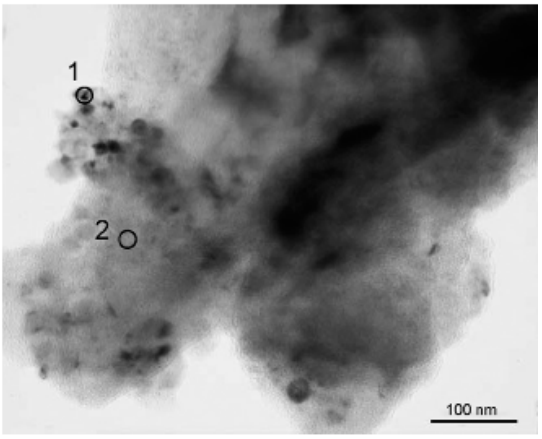
microestrutura é responsável pelas propriedades cinéticas elevadas de reação com o hidrogênio exibido pelos nanocompósitos em torno de 300°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3 Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito MgH_2 + 2% mol Ni preparado por moagem de alta energia. (a) Imagem de MEV com contraste de elétrons secundários. (b) Mesma região de (a), porém observada com contraste de elétrons retroespalhados. (c) Imagem de MET em campo claro. Os pontos 1 e 2 passaram por microanálise por EDX e correspondem a Ni (1) e Mg (2). Adaptado de Hanada et al. [11]

O hidreto complexo Mg_2FeH_6 pertence à família Mg_xTH_y (T = Fe, Co, Ni), e apresenta maior capacidade gravimétrica de armazenagem do que o Mg_2NiH_4 (3,6% em massa) e do que o Mg_2CoH_5 (4,5%). Além disso, apresenta a maior capacidade volumétrica conhecida de armazenagem de H_2, de 150 kg de H_2/ m^3.

Ao contrário do que ocorre para o Mg_2Ni, os compostos intermetálicos Mg_2Fe e Mg_2Co não existem, a não ser combinados com hidrogênio. A figura 2.4 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Mg-Fe, em que nota-se a solubilidade praticamente nula do Fe no Mg. No detalhe, observa-se uma

representação da estrutura cristalina do Mg_2FeH_6. O hidrogênio age como um elemento de ligação entre o magnésio e o ferro, que são imiscíveis.

Já é bem conhecido que os hidretos Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 não podem ser facilmente sintetizados como materiais monofásicos utilizando processos convencionais de hidrogenação a partir dos elementos [28]. Entretanto, através do processamento por HEBM combinado ou não a uma etapa posterior de sinterização sob atmosfera de H_2, misturas ricas nestes hidretos complexos podem ser obtidas, desde que as condições de síntese sejam bem controladas [8, 29-32].

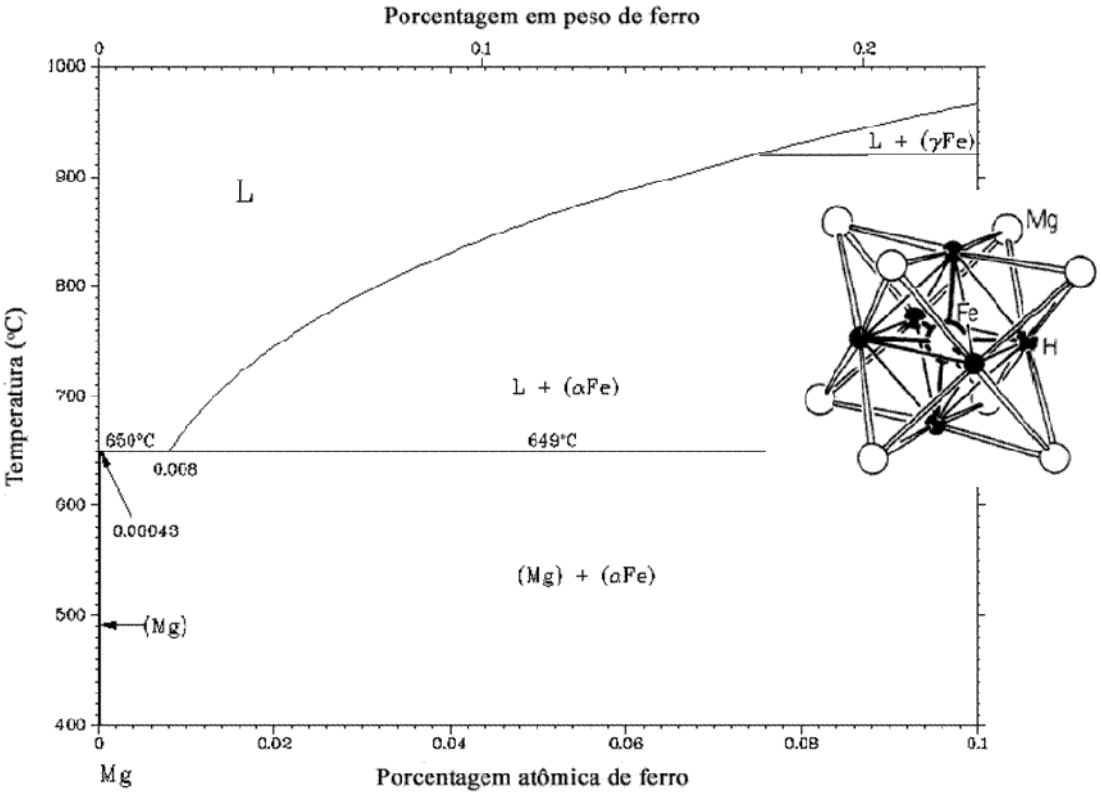


Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio Mg-Fe, mostrando a imiscibilidade entre os dois elementos (ASM, [62]). No detalhe, representação da estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 [63].

Como mostra a figura 2.5, o Mg_2FeH_6 apresenta excelente estabilidade cíclica, mas para isso condições severas de absorção/dessorção podem ser necessárias para alcançar a valores próximos da capacidade teórica, como indicado.

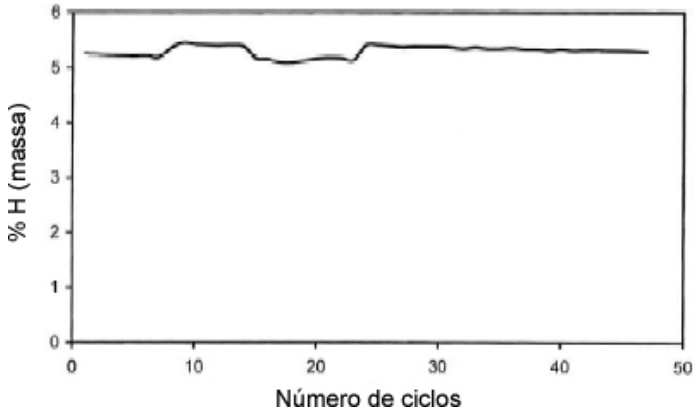


Figura 2.5 Capacidade de armazenagem de hidrogênio do Mg_2FeH_6 sob condições severas de ciclagem (148-138 bar, 510-590°C). Adaptado de Bogdanovič et al [9]

Huot et al. [29] prepararam nanocompósitos ricos em Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 a partir de misturas 2Mg-Fe e 2Mg-Co através de moagem de alta energia sob argônio ou hidrogênio seguida por sinterização (24h a 250°C, sob uma pressão de H_2 de 50 bar). Em outro trabalho [30], Huot e seus colaboradores moeram MgH_2 e Fe sob argônio por 60h, sem sinterização subseqüente, e produziram um pó que continha 54% em massa de Mg_2FeH_6. Os autores observaram maior reversibilidade do que a encontrada nas amostras sinterizadas produzidas em seu trabalho anterior, e atribuíram este comportamento à microestrutura refinada encontrada nas misturas moídas de MgH_2 e Fe.

Gennari et al. [31] sintetizaram o hidreto Mg_2FeH_6 a partir da mistura 2Mg-Fe por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio, à temperatura ambiente. A maior proporção alcançada foi de 26% em massa de Mg_2FeH_6, utilizando o tempo mais longo de moagem, de 60h. Segundo os autores, a formação do Mg_2FeH_6 envolve duas etapas: a formação de MgH_2 em tempos curtos de moagem, e a reação de MgH_2 e Fe para formar Mg_2FeH_6. Por outro lado, a decomposição do Mg_2FeH_6 ocorre em uma única etapa, resultando em uma mistura de Mg e Fe. Posteriormente, Gennari e seus colaboradores sintetizaram uma menor proporção de Mg_2FeH_6 (15,6% em massa), moendo

uma mistura $2MgH_2$-Fe sob hidrogênio por 100 h [32]. Foi necessário quase o dobro do tempo para produzir cerca de metade da proporção alcançada na moagem da mistura 2Mg-Fe sob condições similares. As diferenças observadas foram explicadas com base nas propriedades mecânicas e nas microestruturas das misturas iniciais.

A tabela 2.1 apresenta de forma resumida as condições de processamento utilizadas em diversos trabalhos da literatura sobre a síntese do hidreto complexo Mg_2FeH_6. Os tipos de procedimentos foram classificados em dois grandes grupos: sinterização e HEBM. As rotas classificadas como “sinterização” envolvem etapas preliminares (prensagem, moagem e/ou ciclagem) seguidas por tratamentos térmicos em altas temperaturas e altas pressões de hidrogênio. São mostradas as capacidades gravimétricas alcançadas em cada caso. Como indicado, os procedimentos de síntese do Mg_2FeH_6 não são triviais e muitas vezes as capacidades atingidas são baixas, apesar das condições severas de processamento utilizadas.

Tabela 2.1 Rotas de processamento, condições experimentais e capacidade gravimétrica de armazenagem de trabalhos selecionados sobre a síntese de Mg_2FeH_6. Adaptado de Puszkiel, Arneodo Larochette e Gennari [64].

Rota	Materiais de partida	Prensagem, HEBM e/ou ciclagem	Condições experimentais[b]	Capacidade de armazenagem de hidrogênio (em massa)[c]	Referência
	2Mg-Fe	Prensagem	450 – 520°C, 2 – 12 MPa, 2 – 10 dias	~2,7	[63]
	~6Mg-Fe	HEBM (sob Ar)	310 – 430°C, 0,7 – 4 MPa	3,6	[28]
Sinterização	2Mg-Fe	HEBM (sob Ar) e prensagem	450°C, 5 MPa, 2 – 5 dias	3,4	[48]
	2Mg-Fe	Prensagem	450 – 500°C, 0,7 – 4 MPa, 7 – 10 dias	Alta	[65]
	2Mg-Fe	HEBM (sob Ar ou sob H_2) e prensagem	350°C, 5 MPa, 1 dia	~1,2 (Ar) e 3,6 (H_2)	[29]

Tabela 2.1 (continuação)

	2Mg-Fe	Ciclagem	450°C – 547°C, 8,2 – 9,5 MPa, 223 ciclos	~5,0	[9]
Sinterização	$2MgH_2$-Fe	Ciclagem	400 – 520°C, 4 – 4,4 MPa, 50 ciclos	4,6	[9]
	2Mg-Fe	HEBM (sob Ar)	400°C, 6 MPa, 15 h	4,5	[64]
	2Mg-Fe	HEBM (sob H_2)	1,0 MPa, 20 h	3,4	[48]
	$2MgH_2$-Fe	HEBM (sob Ar)	0,1 MPa, 60 h	3,1	[30]
	2Mg-Fe	HEBM (sob H_2)	0,5 MPa, 60 h	1,6	[31]
HEBM[a]	$2MgH_2$-Fe	HEBM (sob H_2)	0,5 MPa, 100 h	0,9	[32]
	2Mg-Fe	HEBM (sob H_2)	0,75 MPa, 270 h	1,9	[66]
	$2MgH_2$-0,5Fe	HEBM (sob H_2)	0,7 MPa, 80 h	4,9	[67]
	2Mg-Fe	HEBM (sob H_2)	0,88 MPa, 270 h	3,1	[68]

[a] Realizada à temperatura ambiente.

[b] As condições de síntese são dadas de acordo com a rota de processamento.

[c] Pode incluir a contribuição do MgH_2.

2.2 Técnicas de HEBM aplicadas ao processamento de materiais armazenadores de hidrogênio

Diferentes tipos de processamento podem estar associados à utilização de uma moagem de alta energia (*high-energy ball milling*): elaboração mecânica de ligas *(mechanical alloying)*, moagem convencional (*mechanical milling* - cominuição ou amorfização, puramente mecânica), ou moagem reativa (*mecanochemistry* ou *reactive milling* - cominuição ou amorfização mecano-química). Esses processos são ativados mecanicamente, ao contrário de muitos processos convencionais que são termicamente ativados. Dependendo das variáveis de processamento, um ou mais dos processos citados acima podem ocorrer durante uma moagem de alta energia.

O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes. Dessa forma, é possível produzir nanocompósitos ou ligas nanocristalinas a partir de misturas de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda a partir de pós de ligas [33].

Uma rota de processamento investigada recentemente para a preparação de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio é a moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. Este processo consiste numa moagem de alta energia dos elementos ou compostos puros que constituem a liga ou compósito, realizada sob atmosfera de hidrogênio [22].

Ocorre fragilização das ligas ou compósitos durante a moagem, devido à reação com hidrogênio, facilitando a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento e, conseqüentemente, aumentando a área superficial. Além disso, os hidretos metálicos são obtidos durante o processamento e encontram-se em um estado ativado. Aumenta também a quantidade de material recuperado após a moagem, em relação à HEBM realizada sob atmosfera inerte.

Os parâmetros controladores dos processos que podem estar associados a uma moagem de alta energia são essencialmente os mesmos. A maioria desses parâmetros está relacionada à eficiência da moagem, isto é, à

quantidade de energia transferida pelo impacto das bolas para o material, por unidade de tempo. Entre estes parâmetros, podem ser destacados [33]: tipo de moinho; velocidade ou freqüência de moagem; quantidade, tamanho das bolas e distribuição desses tamanhos; tamanho, forma e dureza das partículas do material; massa de bolas em relação à de material (poder de moagem ou de micro-forjamento); volume preenchido do recipiente; temperatura; tempo de moagem e atmosfera no interior do recipiente.

Bab e Mendoza-Zélis [44] apresentaram um modelo interessante para a cinética de reações do tipo gás-sólido assistadas mecanicamente, o qual foi validado através da análise de resultados de moagem reativa de metais refratários sob atmosfera de hidrogênio (como mostra a figura 2.6) ou de nitrogênio.

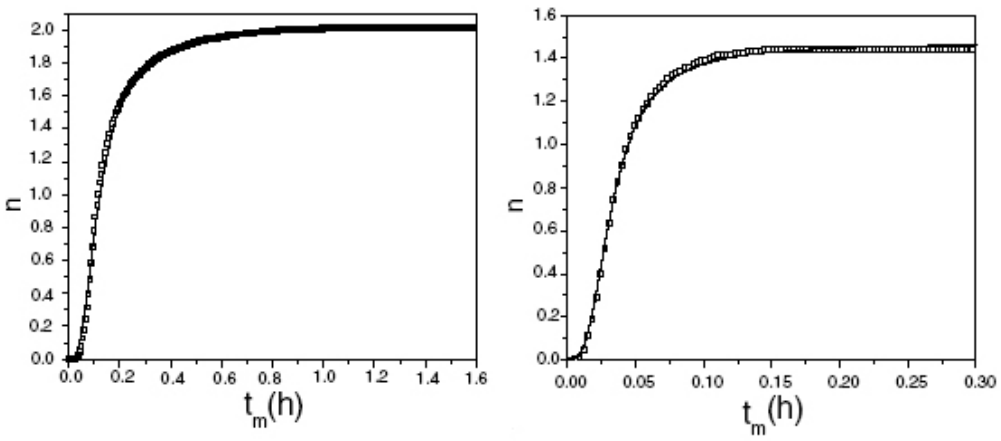
Segundo os autores, a energia transferida aos pós durante seu processamento mecânico tem um papel similar ao de outras formas de energia comumente empregadas para induzir transformações físicas e químicas. Em um trabalho anterior [43], os mesmos autores haviam mostrado, a partir de resultados sobre absorção de nitrogênio pelo háfnio, que o mesmo grau de reação é alcançado para a mesma quantidade de energia transferida a uma massa unitária do pó (mesma dose específica de energia).

O modelo quantitativo proposto é baseado na analogia entre a energia mecânica no processo de moagem e na energia térmica em processos termicamente ativados, como mostra a tabela 2.2. Essa aproximação permite correlacionar as taxas de absorção de N_2 ou H_2 com os parâmetros de moagem.

Tabela 2.2 Analogia entre a cinética de reação em processos termicamente e mecanicamente ativados, utilizada na construção do modelo de Bab e Mendoza-Zélis [44].

Ativação do processo	Equação cinética fundamental[a]	Principal parâmetro envolvido
Térmica	$\frac{dx}{dt} = K(T)f(x)$ (equação 1)	Temperatura T
Mecânica	$\frac{dx}{dt} = K(J)f(x)$ (equação 2)	Parâmetro J, que relaciona a taxa de transferência de energia por unidade de massa do pó com parâmetros de moagem

[a] Detalhamento dos termos das equações: x - grau de transformação; t - tempo; K(T) ou K(J) - constantes de taxa; f(x) – função característica do processo de reação.



(a) **(b)**

Figura 2.6 Validação do modelo cinético Bab e Mendoza-Zélis [44], para o caso de moagem reativa sob atmosfera de H_2. Número de átomos de hidrogênio absorvidos (n) em função do tempo de moagem (t_m) para (a) háfnio e (b) zircônio. A linha contínua representa o modelo proposto, enquanto os pontos representam os experimentais.

2.3 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de materiais armazenadores de hidrogênio

Trabalhos recentes têm mostrado que as rotas de processamento envolvendo deformação plástica severa também são promissoras para a preparação de ligas de Mg para armazenagem de hidrogênio [12, 34-36]. Entre as vantagens que podem ser obtidas com este tipo de processamento, em relação à moagem de alta energia, destacam-se: a maior resistência esperada em relação à ação de impurezas presentes no ar (tais como H_2O, CO, CO_2, O_2), devido à menor área superficial; a incorporação em um nível muito menor de impurezas, e a possibilidade de processamento em tempos menores.

Huot e Dufour [12] prepararam Mg contendo 2,5% at. Pd utilizando duas rotas de processamento: (i) moagem de alta energia por 2 h e (ii) diversos passes de laminação a frio de folhas empilhadas de Mg e Pd. Embora apresentasse microestrutura menos refinada, o material laminado apresentou um tempo de ativação para absorção de H_2 muito inferior ao exibido pela amostra moída. A cinética dos processos de absorção e dessorção é comparável entre os materiais laminado e moído, como mostra a figura 2.7. Outra característica interessante apresentada pelo filmes laminado é alta resistência ao ar. Os autores apresentam como possível explicação para este último efeito a menor relação entre área superficial e volume dos filmes laminados quando comparada à de misturas moídas.

Em outro trabalho [34], os mesmos autores mostraram que o processo de laminação a frio pode ser usado para a síntese do intermetálico Mg_6Pd e reportaram melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio para filmes laminados do que para pós moídos também para esta composição.

Skrypniuk et al [35] aplicaram deformação plástica severa a uma liga fundida de Mg-Ni com composição eutética através do processo ECAP utilizando diversos passes. Os grãos de Mg e Mg_2Ni foram reduzidos à escala sub-micrométrica e os grãos de Mg apresentaram uma supersaturação de Ni, o qual estava distribuído de forma heterogênea ao longo dos grãos. A liga

processada por ECAP apresentou excelente cinética de dessorção, liberando 5% em massa de hidrogênio em 5 min a uma temperatura inferior a 300°C.

Kusadome et al [37] utilizaram recentemente a técnica de HPT em pós de $MgNi_2$. Este intermetálico, ao contrário do Mg_2Ni, não é um formador de hidretos. Os autores observaram neste trabalho que o aumento do número de rotações durante o processamento levava a intensa deformação e conseqüente refino de grão até o nível de 20 nm. O alargamento dos picos de DRX do $MgNi_2$ de acordo com o número de rotações durante o processamento por HPT é mostrado na figura 2.8. O material assim processado mostrou-se capaz de absorver pequenas concentrações de hidrogênio (0,1% em massa) após tratamento de hidrogenação a 100ºC. Segundo os autores, o hidrogênio absorvido estaria alocado nos contornos de grão.

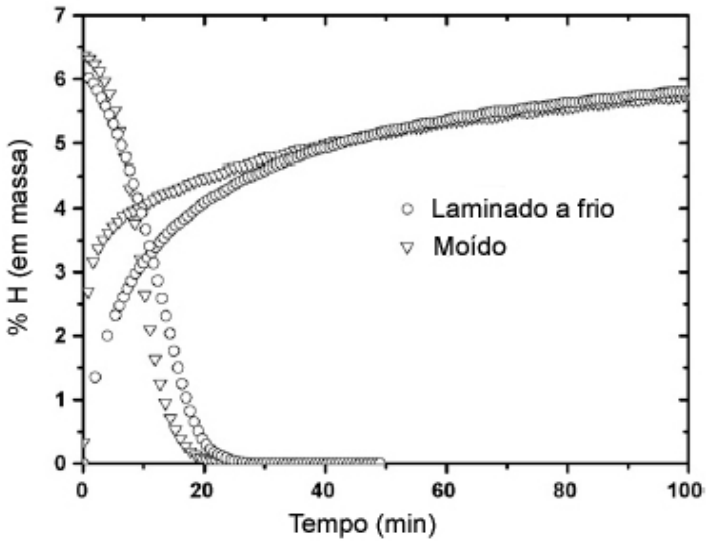


Figura 2.7 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio a 350°C do nanocompósito Mg – 2,5% Pd (em átomos), moído e laminado a frio. A pressão de absorção é de 10 bar e a dessorção foi realizada sob vácuo. Adaptado de Dufour e Huot [12].

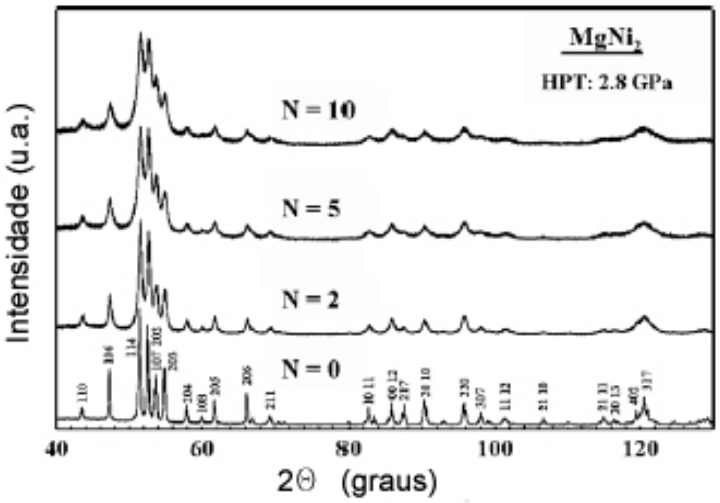


Figura 2.8 Padrões de DRX do $MgNi_2$ antes e após HPT usando 2,8 GPa e número de voltas N = 2, 5 ou 10 [37].

O processamento por ECAP de ligas comerciais de Mg tem sido bastante estudado nos últimos anos [52, 54, 69], tendo em vista aplicações estruturais. Entretanto, as ligas de Mg têm sido consideradas como de processamento difícil por esta técnica, e o grau de refino microestrutural alcançado é normalmente menor do que o obtido em outras ligas, como por exemplo em sistemas à base de Al [69]. A explicação dada para este fato é o número de limitado de sistemas ativos de escorregamento da estrutura HCP do Mg [70].

Su, Lu e Lai [50] propuseram, a partir de análise estrutural por microscopia óptica e eletrônica de transmissão, um mecanismo para o refino microestrutural do Mg processado por ECAP (figura 2.9). A liga AZ31 foi utilizada como referência e os principais parâmetros de processamento (temperatura e número de passes) foram considerados.

Segundo os autores, o mecanismo de refino de grão é uma combinação da ação do cisalhamento mecânico e dos processos contínuos subseqüentes de recuperação, recristalização e crescimento de grãos e de células de sub-grãos. Essa combinação de processos produz grãos refinados e equiaxiais a cada passe de ECAP. A análise dos resultados após múltiplos passes revelou que um refino adicional pode ser incorporado após cada passagem do material

pelo canal. Verificou-se também que a temperatura tem um papel central na efetividade do refino de grão do Mg, além da rota de ECAP utilizada e da quantidade de deformação acumulada.

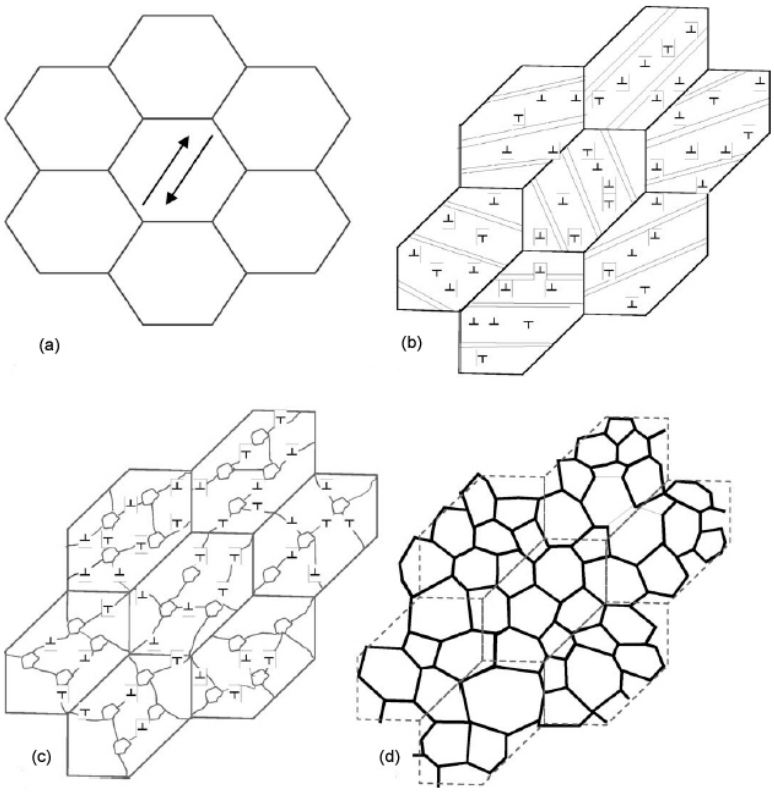


Figura 2.9 Modelo para o refino de grão por ECAP do Mg proposto por Su, Lu e Lai a partir de análise microestrutural. (a) Microestrutura anterior ao processamento por ECAP, formada por grãos grosseiros e equiaxiais. (b) Imediatamente após a deformação por cisalhamento, grãos originais deformados ao longo do plano de cisalhamento, bandas de deformação e empilhamento de discordâncias formados no interior dos grãos. (c) Um pouco após a deformação, a recuperação devida ao aquecimento leva ao rearranjo de discordâncias e à formação de estruturas de subgrãos e à nucleação de novos grãos livres de deformação no interior das bandas de deformação. (d) Crescimento de grão devido ao aquecimento leva à formação de contornos de alto ângulo a partir dos subgrâos e grãos recristalizados, e dessa maneira formam-se grãos refinados e equiaxiais [50].

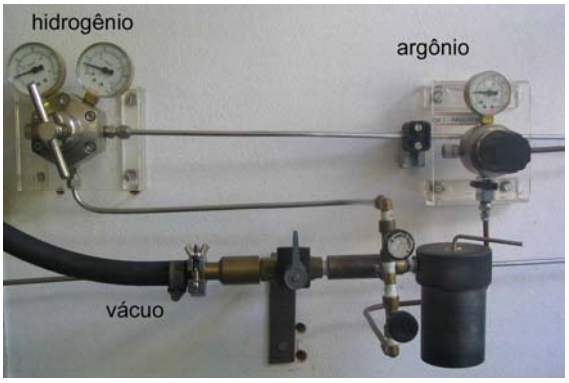
A análise dos resultados da literatura mostra que a microestrutura de diferentes ligas ou compósitos à base de Mg pode ser em princípio manipulada através do controle das variáveis de processamento em rotas envolvendo HEBM e/ou SPD.

O estudo de diferentes condições de síntese e de processamento na microestrutura e nas propriedades nos sistemas de interesse é bastante relevante e os avanços alcançados devem contribuir para o desenvolvimento de materiais mais interessantes para as aplicações de armazenagem de hidrogênio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Diferentes moinhos foram utilizados para a preparação dos pós reativos à base de magnésio por HEBM: um moinho centrífugo (Fritsch, modelo P6), dois moinhos planetários (Fritsch, modelos P5 e P7) e um moinho SPEX (modelo 8000M *Mixer/Mill*). As moagens foram realizadas sob pressão de hidrogênio (até 3 MPa) ou sob atmosfera inerte de argônio, utilizando frascos de moagem de aço inoxidável e esferas de aço ao cromo.

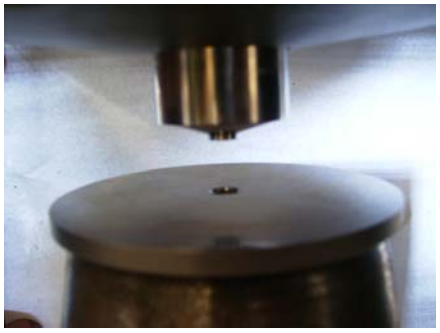
(a)



(b)

Figura 3.1 O moinho centrífugo utilizado no presente trabalho (a) e o sistema para injeção e evacuação de gases do frasco de moagem (b). Ambos os equipamentos encontram-se instalados no DEMa/UFSCar.

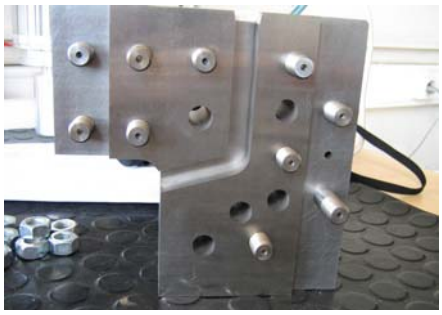
O processamento por HPT foi feito a frio sob tensão de 5 GPa utilizando até 10 voltas, numa freqüência de rotação de 3 rpm. Os discos preparados apresentavam 7 mm de diâmetro e cerca de 0,4 mm de espessura.



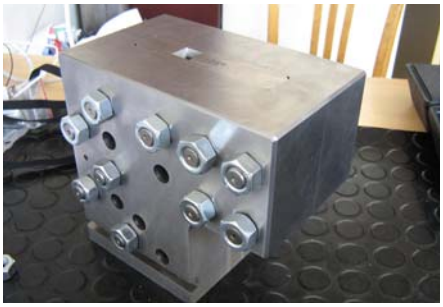
(a)

(b)

(c)



(d)



(e)

(f)

Figura 3.2 (a), (b) e (c) - Imagens do equipamento de HPT, instalado no DEMa/UFSCar. (d), (e), (f) – Imagens do equipamento de ECAP, instalado no Institut Néel/CNRS.

Barras de 11x12x50 mm da liga de magnésio comercial AZ31 (composição nominal de 3% em Al e 1% em Zn, em massa) foram processadas por ECAP com ângulo interno de canal de 105° e externo de 70°. Utilizou-se a rota B_C [38] e fixou-se o número de passes em dois. A temperatura foi variada de 150 a 300°C. Uma amostra selecionada foi laminada a frio em um laminador convencional de laboratório.

Análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D5005 (operando com cátodo de cobalto ou molibdênio) e em um difratômetro Rigaku (operando com cátodo de cobre e monocromador de grafite). A partir de medidas de alargamento de picos nos padrões de DRX, foram calculados os tamanhos médios de cristalito pelos métodos de Scherrer ou de Hall-Williamson, conforme a descrição apresentada por Lu e Lai [39], a qual aparece no apêndice A.

Figuras de pólo foram medidas usando um goniômetro Siefert montado sob um gerador de raios-X com cátodo de cobre. Os dados experimentais foram tratados através do programa LaboTex® para análises de textura e permitiram o cálculo da função de distribuição de orientações (ODF – *orientation distribution function*) e o traçado de figuras de pólo inversas.

Diferentes amostras foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os principais aspectos observados foram os estágios e as faixas de temperatura de dessorção de hidrogênio. As amostras foram aquecidas em um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob fluxo de argônio. As amostras foram preparadas colocando-se entre 20 e 30 mg de material em um cadinho de alumina.

A caracterização morfológica de diversos pós obtidos foi realizada por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio de emissão de campo Phillips XL 30 equipado com microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS). Observou-se a homogeneidade da mistura, o tamanho e a superfície dos aglomerados de partículas, e a composição química local.

Amostras preparadas metalograficamente foram analisadas por microscopia óptica (MO) com ajuda do contraste adicional por intereferência obtido com o uso de luz polarizada.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em diferentes microscópios: Phillips CM 120 (120 kV), FEI TECNAI (200 kV) e Phillips CM 300 (300 kV). As amostras volumosas foram preparadas para observação através de polimento eletroquímico (TENUPOL 5.0) de lâminas finas (~100 μm).

Medidas da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foram medidas através de dois dispositivos volumétricos (aparatos de Sievert) diferentes: PCT HERA C2-3000 e HyEnergy PCTPro-2000. Se a amostra encontrava-se já hidrogenada, o primeiro ciclo de dessorção foi em geral desprezado para o registro das medidas.

Toda a manipulação de amostras sensíveis à exposição ao ar foi realizada em *glovebox* (caixa-seca) sob atmosfera de argônio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de nanocompósitos à base de MgH_2 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio

Nesta seção são apresentados os resultados do estudo da síntese de nanocompósitos à base de MgH_2 contendo ferro e flúor, processados em condições mais severas de moagem do que em nossos estudos anteriores [22, 40]. O principal intuito era revelar os efeitos do uso de um moinho mais energético e diferentes tempos de moagem na síntese destes materiais.

A figura 4.1 (a) e (b) apresenta resultados de DRX para o Mg moído sem aditivos sob hidrogênio usando um moinho planetário (mais energético) e um moinho centrífugo (menos energético), utilizando tempos distintos de moagem. Pode-se observar que, durante o processamento, o Mg é transformado em β-MgH_2 (tetragonal) e numa menor quantidade da fase metaestável γ-MgH_2 (ortorrômbica). O aparecimento desta fase de alta pressão durante a moagem reativa foi relatado inicialmente por Gennari, Castro e Urretavizcaya al. [41].

Com 12 h de moagem no moinho planetário, ainda existe Mg remanescente na mistura, o qual é inteiramente consumido para a formação dos hidretos com a continuação da moagem até completar 24 h. Os tamanhos médios de cristalito para a fase β-MgH_2 estimados pela fórmula de Scherrer são de respectivamente 11 e 10 nm para o Mg moído por 12 e 24 h sob hidrogênio.

Os resultados obtidos com parâmetros semelhantes de processamento, porém com a utilização de moinho centrífugo - figura 4.1 (b), [40], mostram que o Mg comercialmente puro não é completamente hidrogenado neste moinho com tempos de moagem de até 48 h. De fato, como comprovado anteriormente [22], o aumento do tempo de moagem de 25 h para 48 h não acarretou em uma maior fração transformada de Mg para seus hidretos, conforme análise de intensidades relativas dos picos de DRX. O tamanho médio de cristalito calculado para o β-MgH_2 neste caso é de 13 nm.

A figura 4.1 (c) mostra as curvas de DSC obtidas para o Mg moído por 12 h no moinho planetário e por 48 h no moinho centrífugo, com indicação das temperaturas de pico de dessorção de hidrogênio, bastante próximas nos dois casos. A faixa de temperatura de dessorção também é semelhante.

Mostra-se que a utilização do moinho planetário, em comparação à do centrífugo, resulta em uma síntese mais rápida de MgH_2. Além disso, em tempos curtos (24 h), é possível converter todo o Mg a seus hidretos, fato que não tinha sido alcançado com o moinho centrífugo utilizando parâmetros semelhantes de processamento. É importante observar que a faixa de temperaturas de dessorção observada para o Mg moído por 12 h no moinho planetário é semelhante à alcançada após 48 h de moagem no centrífugo, assim como os tamanhos médios de cristalito da fase β-MgH_2.

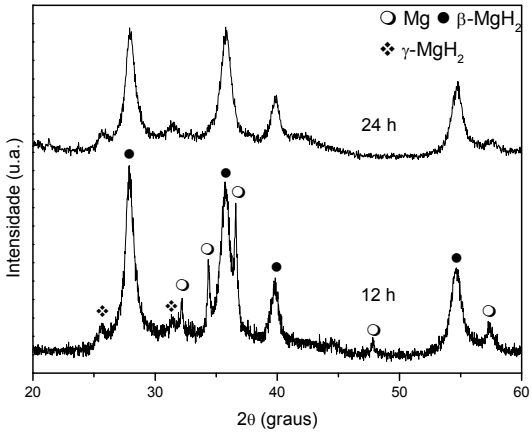
A maior eficiência do moinho planetário na síntese do MgH_2 em comparação ao moinho centrífugo também pôde ser observada em experimentos de moagem realizados com a mistura inicial Mg + 5% molar de FeF_3. O aditivo foi processado previamente por HEBM e apresentava tamanho de cristalito médio de 10 nm, conforme calculado a partir do alargamento do pico principal de DRX.

As moagens para preparação do nanocompósito foram feitas utilizando parâmetros similares de processamento nos moinhos centrífugo e planetário. A figura 4.2 apresenta uma comparação de resultados de DRX e MEV para essa mistura, considerando tempos curtos de moagem.

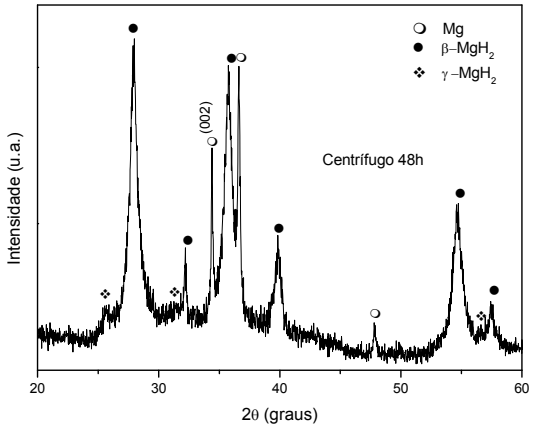
A análise dos padrões de DRX da figura 4.2 mostra que após apenas 1 h de moagem utilizando o moinho planetário, picos de alta intensidade devido ao MgH_2 são observados. O tamanho de cristalito médio calculado pela fórmula de Scherrer é de 15 nm. Por outro lado, o padrão da mesma mistura moída por 2 h utilizando o moinho centrífugo não apresenta picos de difração devidos ao hidreto.

Nos dois padrões de difração da figura 4.2 é observada a presença de uma pequena quantidade de Fe, o qual resulta da reação de transferência de flúor do fluoreto ao magnésio [30, 31]. É importante mencionar que a fase MgF_2, a qual também é produto desta reação de transferência, tem sua

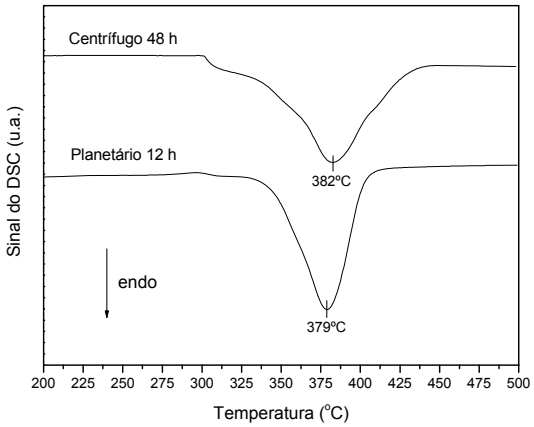
detecção pelas análises de DRX dificultada devido à sua baixa porcentagem volumétrica na mistura, por sua baixa densidade eletrônica e pela sobreposição parcial de picos com os devidos ao MgH_2.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1 (a) Padrões de DRX do Mg puro moído sob hidrogênio no moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1) pelos tempos indicados. (b) Padrão de DRX do Mg moído no moinho centrífugo em condições semelhantes (3 MPa de H_2, 40:1), mas com tempo de moagem superior. (c) Curvas de DSC das amostras indicadas.

Essa maior eficiência na síntese do MgH_2 pode ser explicada pela maior energia específica de impacto das bolas obtida com o moinho planetário, devido ao movimento adicional de rotação, comparativamente ao moinho centrífugo no qual existe apenas um movimento de translação [42]. Estes resultados estão de acordo com o modelo apresentado por Bab e Mendoza-Zélis para a cinética de reações gás-sólido assistidas mecanicamente [43, 44], segundo o qual a energia transferida para os pós durante seu processamento

mecânico tem um papel similar ao de outras formas de energia comumente empregadas para induzir transformações químicas e físicas.

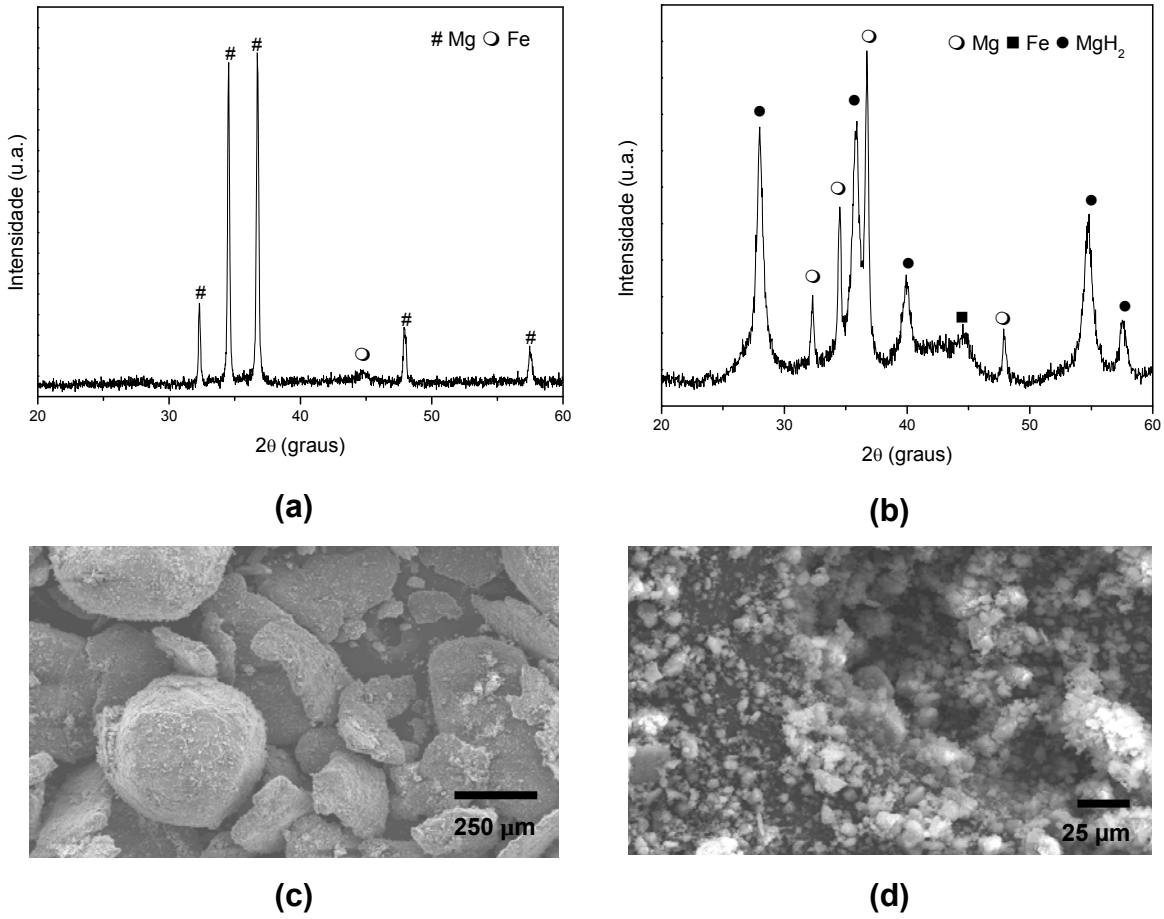


Figura 4.2 Resultados de DRX e MEV obtidos para a mistura Mg + 5%FeF_3 processada no moinho centrífugo por 2h (a e c) e no moinho planetário por 1 h (b e d).

A figura 4.3 apresenta os padrões de DRX da mistura Mg + 5% molar de FeF_3 moída por diferentes tempos sob hidrogênio, utilizando o moinho planetário. Após apenas uma hora de moagem, picos intensos de difração devido ao hidreto de magnésio são detectados, e é possível verificar a presença de picos de difração devidos ao Fe. Ele é um dos produtos da reação de transferência de flúor do FeF_3 ao Mg, com efeitos benéficos na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio pelo nanocompósito [25]. Como já

mencionado, o outro produto, o MgF_2, não pode ser detectado por DRX devido à sua baixa densidade eletrônica e fração volumétrica, e também devido à sobreposição de seus picos com os do MgH_2 [25]. Após apenas 4 h de moagem, todo o Mg da mistura é hidrogenado e é possível detectar claramente a presença do hidreto complexo Mg_2FeH_6. A formação destes hidretos é bastante rápida quando comparada à obtida em estudos anteriores [22, 41].

A figura 4.4 mostra imagens de MET obtidas por *high angle annular darkfield* (HAADF) e por *angular darkfield* (ADF) para a mistura Mg + 5% FeF_3 moída por 4h. As imagens evidenciam o pequeno tamanho de cristalito, na faixa de 10 nm, acima como a fina distribuição dos aditivos. Essa microestrutura refinada favorece a ocorrência dos processos de absorção/dessorção de hidrogênio com cinética rápida.

Uma outra composição inicial foi estudada, Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe (teores em mol). Os aditivos foram preparados previamente por HEBM e apresentavam tamanhos de cristalito de 16 nm (MgF_2) e de 13 nm (Fe). As transformações de fase observadas por DRX durante a moagem, figura 4.5, em comparação com a mistura inicial Mg + 5% FeF_3, são bastante distintas. Enquanto no primeiro caso (Mg + 5% FeF_3) verifica-se a hidrogenação completa do Mg e a clara formação de Mg_2FeH_6 com apenas 4 h de moagem, no segundo caso (Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe) a hidrogenação do Mg é completada apenas após 12 h de moagem e aparecem indícios da formação de Mg_2FeH_6 somente com 48 h de processamento. A formação da fase γ-MgH_2 observada para o Mg puro e para a mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe em tempos de moagem superiores a 12 h não é verificada para as misturas contendo inicialmente FeF_3.

Para as duas composições contendo ferro e flúor, assim como para Mg puro moído sob H_2, o prolongamento da moagem não acarreta diminuições do tamanho médio de cristalito da fase β-MgH_2 para valores inferiores a 9 nm, como mostra a tabela 4.1, possivelmente devido ao processo de recuperação, neste caso auxiliado pelos elevados níveis de deformação e elevada fração de contornos. Os valores calculados são coerentes aos verificados por MET. O tamanho de cristalito médio calculado para a fase Mg_2FeH_6 no caso das

misturas contendo inicialmente FeF_3 é de 10 nm para as misturas moídas por 12, 24 e 48 h.

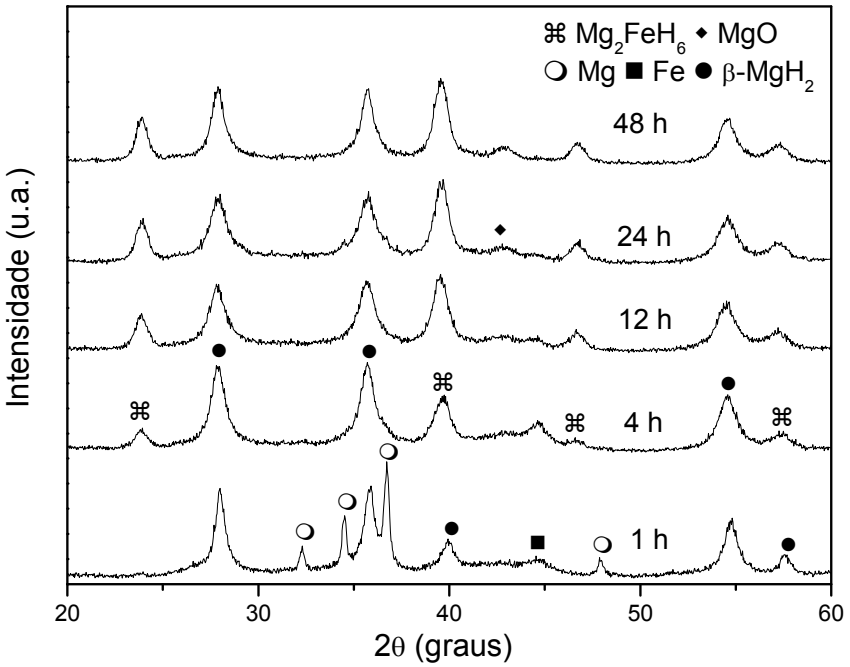
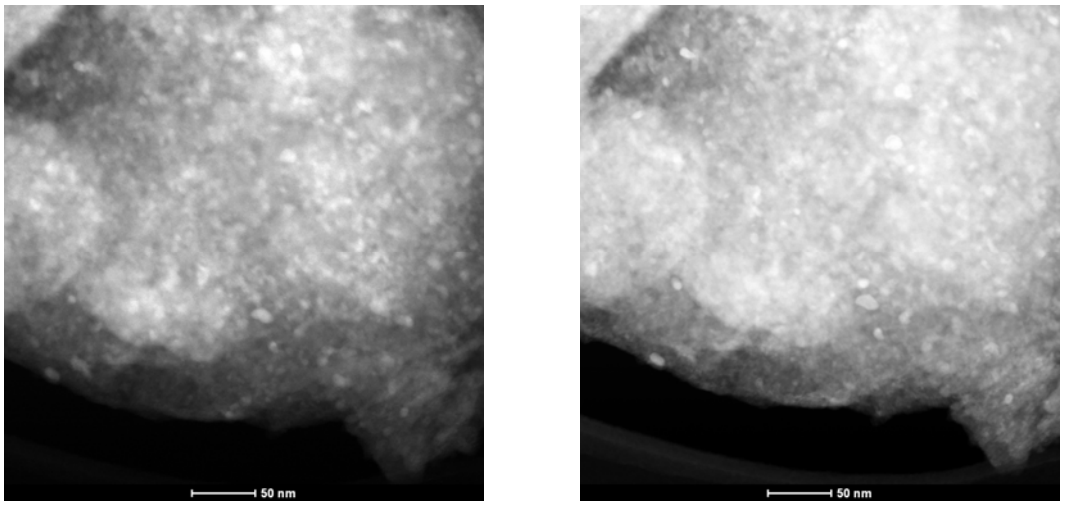


Figura 4.3 Padrões de DRX da mistura Mg + 5% FeF_3 moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1).



(a) **(b)**

Figura 4.4 Imagens de MET de uma mesma área do nanocompósito moído por 4 h. A imagem (a) foi obtida através da técnica de HAADF e a imagem (b) através de ADF.

Análises de EDS realizadas na mistura Mg + 5% FeF_3 moída por 48 h revelaram uma contaminação por Fe proveniente do frasco e esferas de moagem de 1 a 2% em mol.

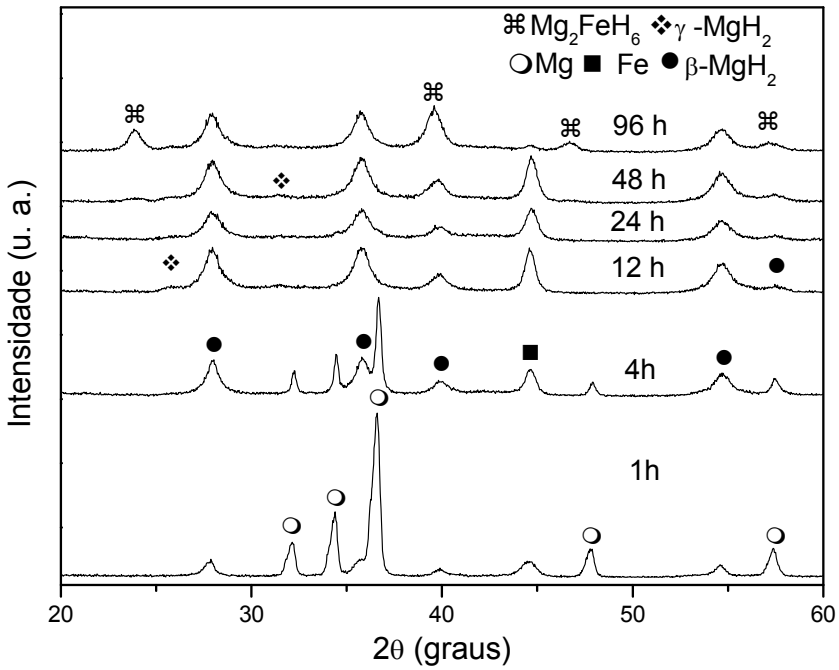


Figura 4.5 Padrões de DRX da mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe (reagentes nanocristalinos) moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1).

Foram feitas moagens sob atmosfera de hidrogênio para a composição inicial Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, utilizando Fe em grânulos de 1 a 2 mm de diâmetro (não moído previamente). Os padrões de DRX obtidos após 1 e 4 h de moagem são mostrados na figura 4.6.

A comparação dos padrões de obtidos nas mesmas condições (figuras 4.5 e 4.6) revela que o Fe nanocristalino promove mais intensamente a conversão do Mg a MgH_2 durante a moagem reativa do que o Fe em grânulos.

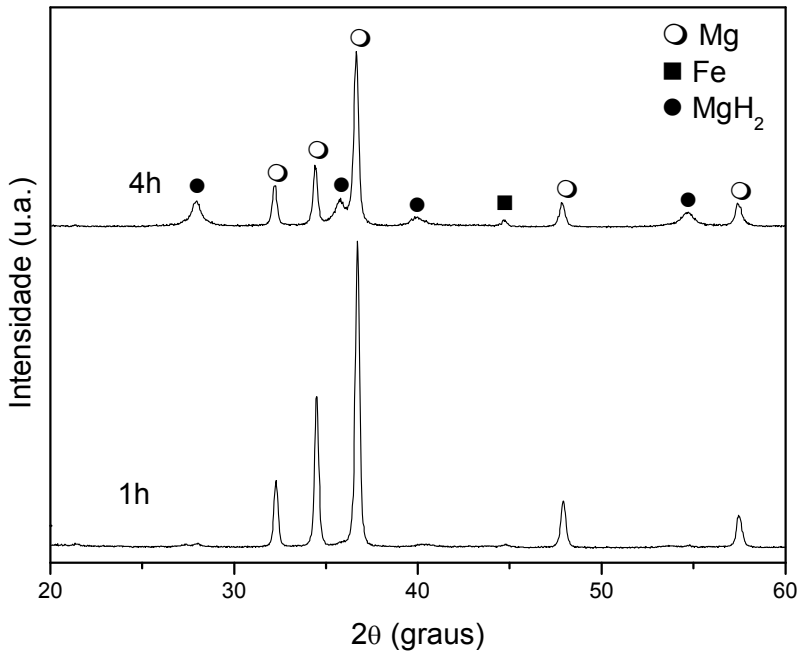


Figura 4.6 Padrões de DRX da mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe (Fe em grânulos) moída pelos tempos indicados, utilizando o moinho planetário (3 MPa de H_2, 40:1).

Tabela 4.1 Tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 para as composições Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe e Mg + 5% FeF_3 para diferentes tempos de processamento no moinho planetário.

	Mg + 5 % mol FeF_3					**Mg + 2,5% mol MgF_2 + 5% mol Fe**					
Tempo de moagem no moinho planetário (h)	1	4	12	24	48	1	4	12	24	48	96
Tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 (nm)	15	11	9	9	10	14	12	10	9	9	10

Para avaliar a influência das diferentes fases formadas durante a moagem no comportamento de dessorção dos nanocompósitos resultantes, foram obtidas curvas de DSC para três composições selecionadas moídas por 12 h: Mg puro, Mg + 5% FeF_3 e Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe. Como já

apresentado, o tamanho médio de cristalito da fase β-MgH_2 resultante em cada mistura é de 11, 10 e 9 nm, respectivamente.

A análise da figura 4.7 mostra que a mistura moída com FeF_3 exibe apenas um estágio de dessorção, com menores temperaturas de início e de pico de transformação, quando comparadas às da curva correspondente ao Mg puro moído sob hidrogênio. Por outro lado, o nanocompósito resultante da moagem da mistura contendo 2,5% MgF_2 e 5% Fe apresenta dois estágios de dessorção. A temperatura de início de decomposição é a menor entre as três misturas, embora a temperatura do segundo pico seja equivalente à observada para o Mg moído sem aditivos.

Além dos efeitos conhecidos da ação do Fe como aditivo e da redução de tamanho de grão no abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção, estes resultados permitem discutir o fato de que o número de estágios de transformação pode ser associado à decomposição de uma segunda fase hidreto durante o aquecimento. No caso da mistura Mg + 5% FeF_3, é importante a presença do hidreto complexo Mg_2FeH_6, e no caso da mistura Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, é importante a presença de uma pequena quantidade da fase γ-MgH_2, como observado na análise de DRX. Estes resultados estão de acordo com resultados prévios da literatura que mostram que o Mg_2FeH_6 pode agir como catalisador para a dessorção de hidrogênio do MgH_2 [8] e que a fase metaestável γ-MgH_2 é a primeira a se decompor, desestabilizando uma fração do hidreto β-MgH_2 [41].

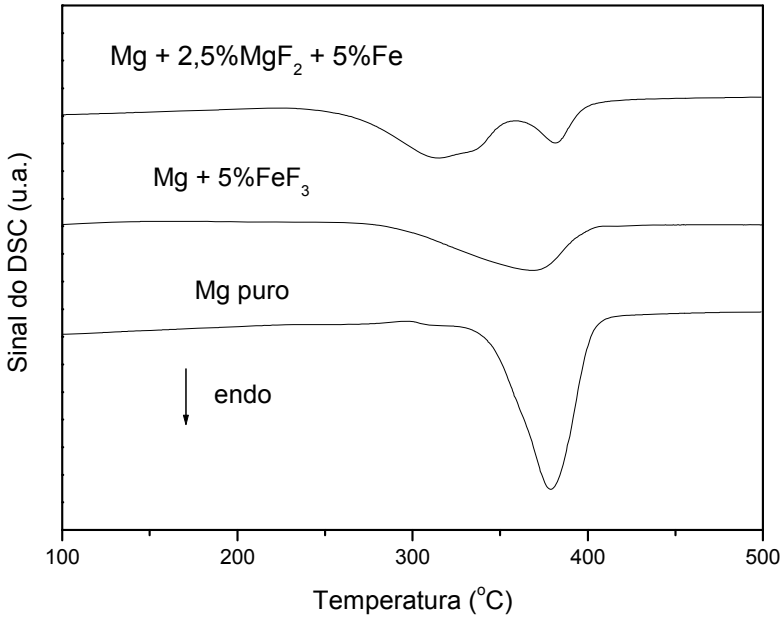


Figura 4.7 Curvas de DSC para as composições: Mg puro, Mg + 5% FeF_3 e Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe, todas moídas por 12 h sob hidrogênio no moinho planetário (3 MPa, 40:1).

4.2 Síntese de nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos no estudo da síntese de nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 por moagem reativa a partir de misturas precursoras 2Mg-Fe. O principal objetivo era alcançar um melhor controle da síntese desse hidreto complexo através da análise da influência dos principais parâmetros de processamento: poder e tempo de moagem, pressão e quantidade disponível de hidrogênio, tipo de moinho, tipo de reagentes, etc.

Os resultados anteriores da literatura [8, 31, 32] indicavam dificuldades na síntese de elevados teores de Mg_2FeH_6 por moagem reativa a partir dos elementos, porém um estudo mais abrangente sobre a influência das diversas variáveis de processamento envolvidas ainda não tinha sido realizado, assim como estratégias como o uso de moinhos mais energéticos ou maiores pressões de hidrogênio ainda não tinham sido aplicadas.

A figura 4.8 (a) apresenta os padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe moída sob H_2 no moinho planetário com tempos de moagem variando de 1 a 72 h. Sua análise mostra que após 3 h de moagem uma quantidade importante de MgH_2 já está presente na mistura, e após 6 h praticamente todo o Mg é consumido para a formação de seu hidreto. A síntese de Mg_2FeH_6 já foi iniciada com este tempo de moagem.

A amostra moída por 7,5 h é rica tanto em MgH_2 quanto em Mg_2FeH_6 e também apresenta uma fração importante de Fe. Picos de DRX devidos ao Mg não podem ser claramente identificados nesta amostra. Após 9 h de moagem uma quantidade mais expressiva do hidreto complexo está presente na mistura, e, após 12 h, os pós são constituídos principalmente por Mg_2FeH_6, embora a presença de uma pequena quantidade de ferro possa ser detectada. A partir deste ponto, não ocorrem mais mudanças importantes nas diferentes fases componentes dos nanocompósitos com o aumento do tempo de moagem.

Um detalhe importante no padrão de DRX da amostra moída por 12 h é a presença de um pequeno pico de difração devido aos planos basais (0002) do Mg, que pode ser observado no *zoom* apresentado na figura 4.8 (b). A detecção do Mg ou MgH_2 por DRX em algumas misturas é dificultada por seu pequeno tamanho de cristalito, por sua baixa fração volumétrica e baixa densidade eletrônica em comparação ao Mg_2FeH_6 e ao Fe. Entretanto, a textura de deformação do magnésio promove um aumento na intensidade do pico (0002) e permite sua detecção na mistura moída por 12 h.

A tabela 4.2 apresenta os tamanhos médios de cristalito calculados pela fórmula de Scherrer para as fases MgH_2, Mg_2FeH_6 e Fe a partir dos padrões de DRX da figura 4.8, e também os valores da razão entre as intensidades integradas dos picos principais do Mg_2FeH_6 e do Fe, a qual serve como um indicador da conversão do Mg e Fe para Mg_2FeH_6.

O tamanho médio de cristalito do Mg_2FeH_6 varia entre 12 e 15 nm para os tempos de moagem de 9 a 72 h. Os pequenos aumentos de tamanho de cristalito observados se explicam pela ocorrência do processo de recuperação, como no caso dos nanocompósitos à base de MgH_2 da seção 4.1. Os valores

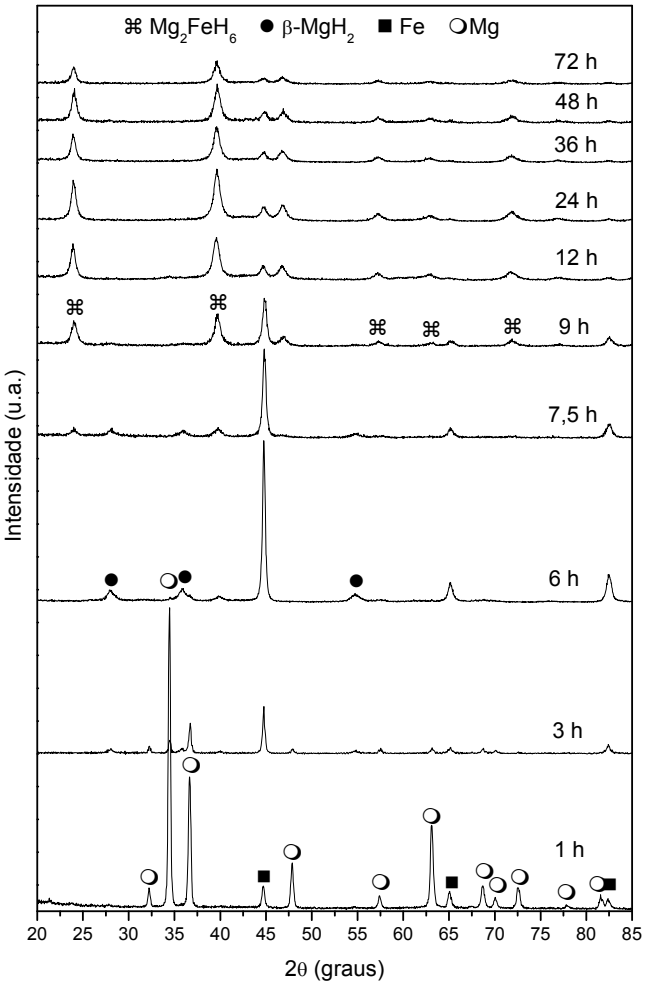
da razão de intensidade integrada indicam que a conversão para Mg_2FeH_6 não avança de forma importante a partir de 12 h de moagem.

A mistura moída por 24 h foi selecionada para caracterização por microscopia eletrônica. A figura 4.9 mostra imagens de MEV usando elétrons secundários da amostra selecionada, observada com diferentes aumentos. O pó é homogêneo e é formado por aglomerados de partículas muito pequenas, cujos diâmetros podem atingir 20 nm, como visto na figura 4.9 (b). É possível notar também que a superfície das partículas maiores é muito acidentada.

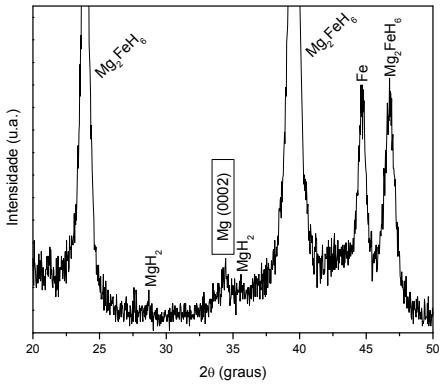
Essas características morfológicas são interessantes para aplicações de armazenagem de hidrogênio, já que valores elevados de área superficial específica favorecem a ocorrência da absorção/dessorção de H_2 com cinética rápida [14].

A mesma amostra foi caracterizada por MET, e os resultados obtidos são apresentados na figura 4.10. Após apenas alguns segundos sobre a ação do feixe de elétrons, o hidreto complexo se decompôs em seus componentes metálicos, o que foi confirmado pela indexação do padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP). As imagens de campo escuro revelaram que a maioria dos cristalitos de Fe e para o Mg tinham tamanhos variando entre 5 e 10 nm.

Essas observações são relevantes, pois amostras ricas em Mg_2FeH_6 foram pouco estudadas por MET. O comportamento do Mg_2FeH_6 obtido por moagem reativa sob ação do feixe de elétrons é similar ao observado para o MgH_2 [45, 46] e diferente do verificado para o hidreto complexo $LiAlH_4$, o qual mostra-se estável durante as observações de MET [47].

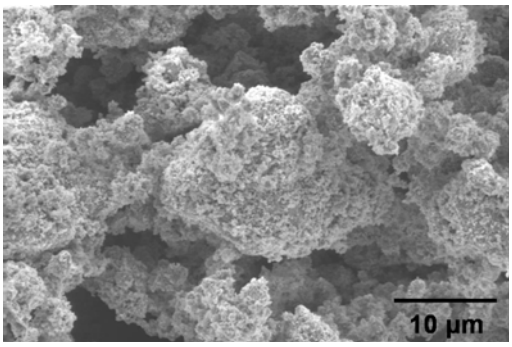


(a)

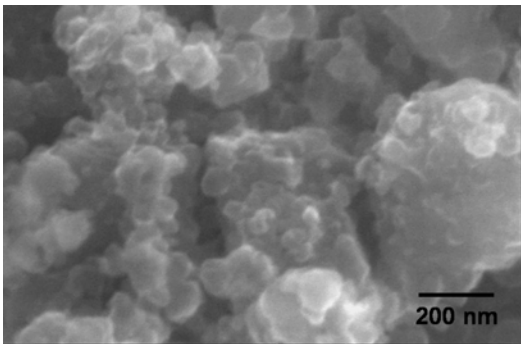


(b)

Figura 4.8 (a) Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem reativa de misturas 2Mg-Fe sob 3 MPa de H_2 usando um moinho planetário e poder de moagem de 40:1. (b) *Zoom* no padrão de DRX da mistura moída por 12 h evidenciando o pico devido à reflexão (0002) do Mg.



(a)



(b)

Figura 4.9 (a) e (b) Imagens de MEV usando elétrons secundários da mistura moída por 24 h usando dois aumentos diferentes.

Tabela 4.2 Tamanho médio calculado para as fases MgH_2, Mg_2FeH_6, Fe e razão das intensidades integradas dos picos principais de DRX de Mg_2FeH_6 e Fe, de acordo com o tempo de moagem das misturas 2Mg-Fe moídas sob 3 MPa de H_2 usando o moinho planetário.

Tempo de moagem (horas)	**Hidreto – tamanho de cristalito (nm)**	**Tamanho de cristalito do Fe (nm)**	**Razão das intensidades integradas entre os picos principais de DRX de Mg_2FeH_6 e Fe[a]**
3	MgH_2 - 20	41	-
6	MgH_2 - 17	27	-
7,5	MgH_2 - [b] Mg_2FeH_6 - [b]	27	-
9	Mg_2FeH_6 - 13	20	-
12	Mg_2FeH_6 - 12	16	3.30
24	Mg_2FeH_6 - 13	21	3.56
36	Mg_2FeH_6 - 14	14	3.56
72	Mg_2FeH_6 - 15	14	3.56

[a] Apenas calculada para tempos de moagem maiores que 9 h.

[b] Não calculado devido à baixa intensidade dos picos de DRX.

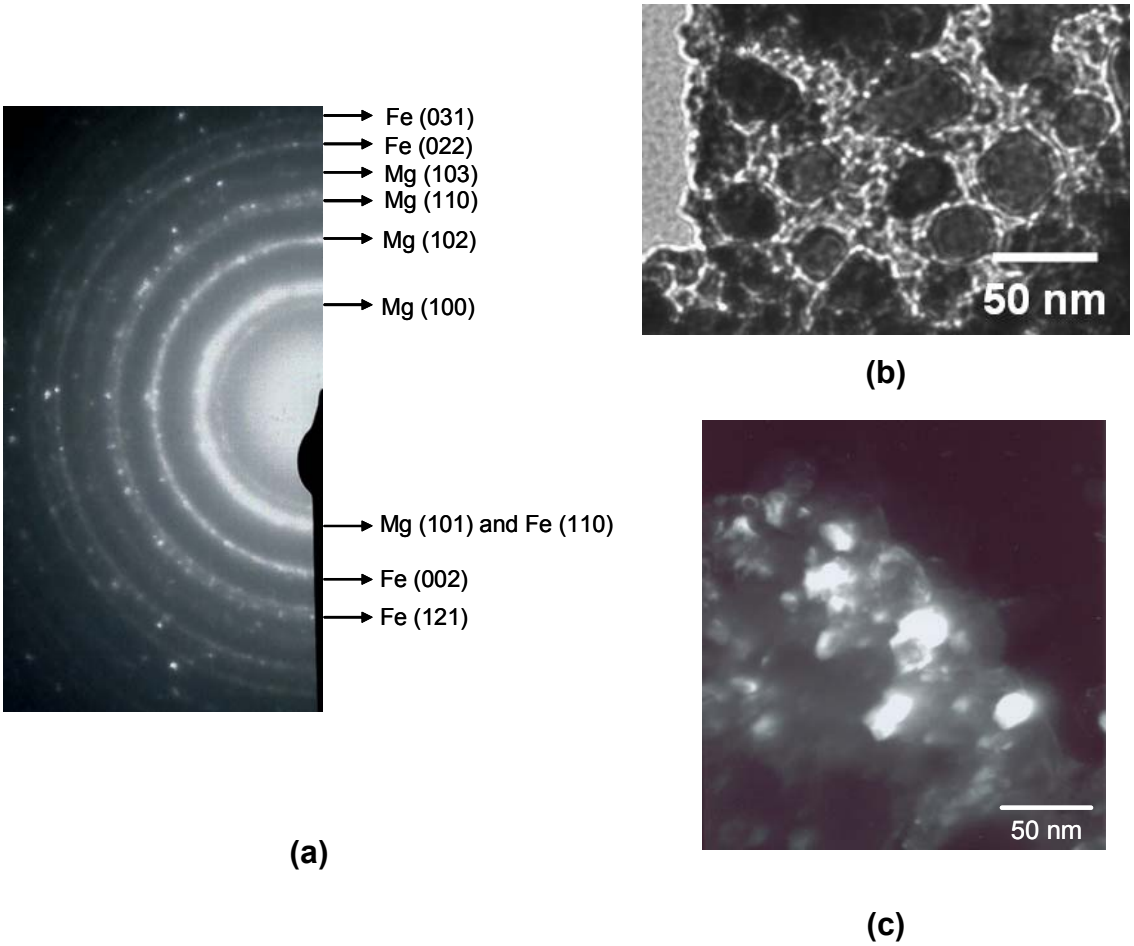


Figura 4.10 Imagens de MET da mistura 2Mg-Fe (Fe em grânulos) moída sob hidrogênio sob 3 MPa de hidrogênio por 24 h. (a) SAEDP, (b) imagem de campo claro e (c) imagem de campo escuro usando o segundo anel de difração, o qual corresponde aos planos (101) do Mg e (110) do Fe.

Segundo Gennari, Castro e Andrade Gamboa [31], as seguintes etapas estão envolvidas na síntese do Mg_2FeH_6 por moagem reativa a partir de misturas 2Mg-Fe:

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 \qquad \text{(equação 3)}$$

$$3MgH_2 + Fe \rightarrow Mg_2FeH_6 + Mg \qquad \text{(equação 4)}$$

Numa primeira etapa, o Mg é convertido a seu hidreto, o qual, após certo tempo de moagem, converte-se a Mg_2FeH_6 ao combinar-se com o Fe. Essas

conclusões estão de acordo com os resultados de DRX do presente trabalho apresentados na figura 4.8. A verificação da formação do Mg como produto intermediário na síntese do hidreto complexo, figura 4.8 (b), confirma o modelo proposto pelos autores.

Entretanto, em resultados anteriores da literatura, a presença do Mg não tinha sido detectada, o que tinha sido atribuído a uma possível amorfização do elemento durante a moagem, fato que parecia improvável [31].

A figura 4.11 apresenta padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe moídas sob hidrogênio em diferentes condições (tipo de moinho, pressão de hidrogênio e poder de moagem). São indicados os valores do parâmetro R, que é a razão entre o número de átomos de hidrogênio disponíveis e o número de átomos metálicos (Mg e Fe) para cada moagem. Vale lembrar que a razão entre o número de átomos de hidrogênio e de metais no Mg_2FeH_6 é 6/(2+1) = 2.

Comparando-se os padrões de DRX das figuras 4.11 (a) e (b) observa-se que a diminuição do poder de moagem influencia a síntese de Mg_2FeH_6 de forma bem mais pronunciada do que a diminuição da pressão inicial de H_2, para o caso da utilização do moinho SPEX, que é bastante energético. Evidencia-se neste caso que a síntese tem como fator limitante a energia fornecida pelo moinho e não as condições estequiométricas para a formação de Mg_2FeH_6.

Por outro lado, os padrões de DRX da figura 4.11 (c), obtidos para amostras preparadas no moinho centrífugo, bastante menos energético, mostram que o efeito da pressão ganha maior influência em condições menos severas de moagem, apesar de que o tempo de moagem usado no moinho centrífugo seja quatro vezes maior do que o usado para o SPEX.

A figura 4.11 (d) mostra os padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe moídas usando diferentes moinhos e tempos, como indicado. A quantidade de Mg_2FeH_6 aumenta de acordo com o uso de moinhos mais energéticos. É interessante observar que houve maior conversão no caso do moinho SPEX, fato que não havia sido verificado com o aumento do tempo de moagem acima de 12 h (experimentos realizados no moinho planetário, figura 4.8 (a)). Esses resultados revelam que maiores teores de hidreto complexo podem ser obtidos

utilizando um moinho mais energético e com tempos mais reduzidos de processamento.

O efeito da utilização de Fe reagente em diferentes formas - em grânulos (1 – 2 mm) ou em pó (<0,79 μm) - na síntese do Mg_2FeH_6 também foi avaliado, assim como os efeitos da adição de pequenos teores de MgF_2 nanocristalino (moído previamente, com tamanho de cristalito médio de 16 nm) que age como um controlador do processo de moagem, por sua ação abrasiva [73]. Estes testes foram realizados no moinho centrífugo, e os padrões de DRX são apresentados na figura 4.12.

Na figura 4.12 (a) são mostrados os padrões de DRX obtidos com Fe em grânulos, enquanto na figura 4.12 (b) são mostrados os resultados para em Fe em pó. A comparação dos resultados mostra que a maior área superficial específica do Fe reagente acelera a cinética de formação de Mg_2FeH_6 durante a moagem.

As adições de MgF_2 promoveram uma maior transformação para o Mg_2FeH_6 durante a moagem no caso do Fe em grânulos, mas não se verificou o mesmo para o caso do Fe em pó. Dessa forma, a ação do aditivo mostra-se dependente dos reagentes utilizados (neste caso o tipo de Fe).

A amostra preparada utilizando o moinho SPEX, com 3 MPa de pressão inicial de H_2, PM de 40:1 e tempo de moagem de 12 horas foi selecionada para a análise de Rietveld, de forma a conhecer os teores de hidreto complexo alcançados no presente trabalho. Os parâmetros de refinamento e os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente. Como indicado, o teor em massa de Mg_2FeH_6 foi estimado em 79%.

De uma forma geral, os resultados apresentados sobre a síntese do Mg_2FeH_6 por moagem reativa mostram que tanto o tempo necessário para a síntese quanto quantidade final de Mg_2FeH_6 obtida dependem principalmente da quantidade de energia fornecida aos reagentes, o que está de acordo com o modelo de Bab e Mendoza-Zélis, aplicável à síntese de hidretos por moagem reativa dos elementos sob atmosfera de hidrogênio [43, 44].

É importante destacar que o teor de Mg_2FeH_6 aqui apresentado é o maior já obtido através da moagem reativa de misturas 2Mg-Fe, superando os resultados anteriores da literatura [31, 48].

A porcentagem em massa de Mg_2FeH_6 na mesma amostra foi estimada a partir de medidas de DSC, desprezando a presença de MgH2, ou seja, considerando o hidreto complexo como a única fase contendo hidrogênio na mistura. O valor obtido foi de 85%. Esse mesmo método foi utilizado também em trabalhos da literatura [32].

Entretanto, uma pequena quantidade MgH_2 está presente na amostra, uma vez que o teor de hidrogênio determinado por análise química por extração a quente (LECO), foi de 5,9%, excedendo em cerca de 0,4% a capacidade teórica do Mg_2FeH_6.

Como já mencionado, picos de MgH_2 tornam-se dificilmente detectáveis em misturas ricas em Mg_2FeH_6 e Fe - devido ao seu pequeno tamanho médio de cristalito, à sua baixa fração volumétrica e à sua relativamente baixa densidade eletrônica - o que impossibilita a quantificação precisa dos teores das diferentes fases presentes neste caso pelo método de Rietveld.

Ainda considerando a mesma amostra moída no moinho SPEX por 12 h, foram realizadas medidas de EDS para estimar a contaminação por Fe, e os valores obtidos foram de aproximadamente 4% em átomos.

Diferentes amostras de 2Mg-Fe moídas sob hidrogênio foram analisadas por DSC, e curvas selecionadas obtidas estão apresentadas na figura 4.13, com indicação dos parâmetros de processamento. As temperaturas de início e de pico de transformação são mostradas na tabela 4.5. Resultados referentes ao MgH_2 nanocristalino também preparado por moagem reativa com parâmetros semelhantes está incluída para comparação. Os tamanhos de cristalito das fases hidreto são estão entre 10 e 13 nm para todas as amostras, como indicado na tabela 4.5.

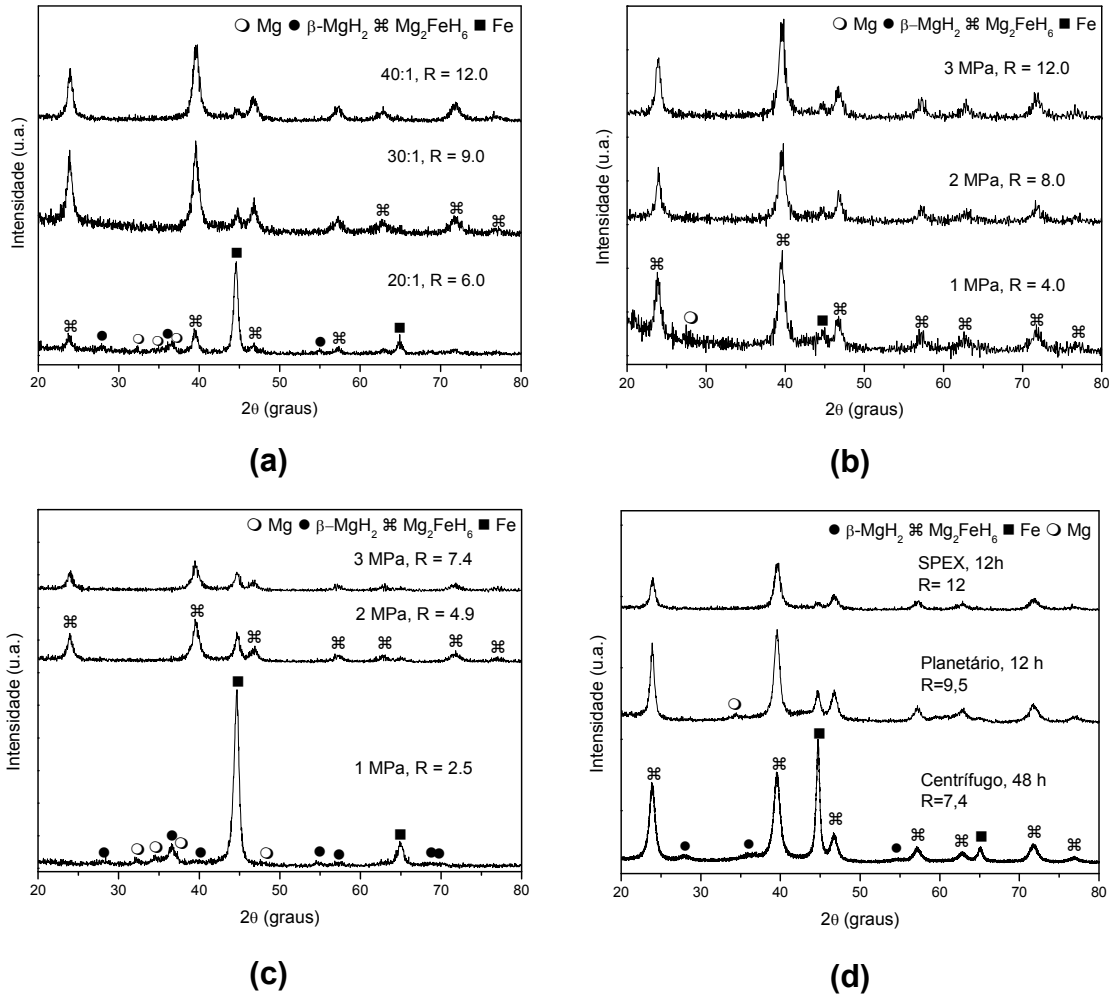
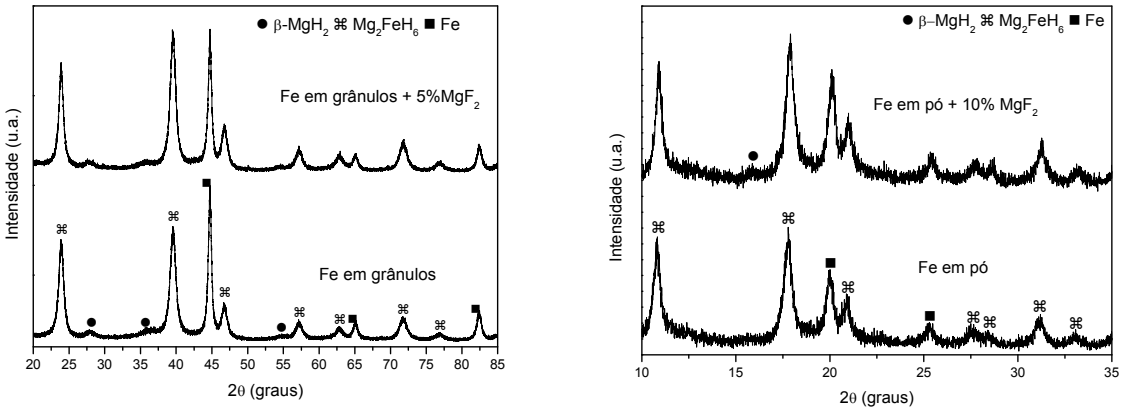


Figura 4.11 Padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe moídas sob hidrogênio em diferentes condições: (a) com poder de moagem de 20:1 a 40:1 no moinho SPEX (3 MPa de H_2, 12 h); (b) com pressões de H_2 de 1 a 3 MPa no moinho SPEX (40:1, 12 h); (c) idem, porém no moinho centrífugo (48 h); (c); (d) em diferentes moinhos e tempos de moagem, como indicado (3 MPa de H_2, 40:1), utilizando Fe em grânulos ao invés de Fe em pó como em (a), (b) e (c).



(a) **(b)**

Figura 4.12 Padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe processadas no moinho centrífugo (48 h, 40:1, 3 MPa de H_2) usando (a) Fe em grânulos e (b) Fe em pó, com e sem pequenas adições de MgF_2 nanocristalino (teores em porcentagem molar).

Tabela 4.3 Parâmetros de refinamento da análise de Rietveld realizada para a mistura 2Mg-Fe processada no moinho SPEX (Fe em pó, 12 h, 40:1, 3MPa de H_2).

Parâmetro de refinamento	Valor
Resíduo R_{WP}	9,44
Índice de qualidade do refinamento S ou GOF	1,11
Resíduo R_P	6,48
Resíduo R_{EXP}	8,50
Resíduo R_{Bragg} (Mg_2FeH_6)	0,804
Resíduo R_{Bragg} (Fe)	1,000
Resíduo R_{Bragg} (MgO)	1,599

Tabela 4.4 Resultados obtidos com a análise de Rietveld detalhada na tabela 4.3.

Fase (grupo espacial)	Teor (% em massa)	Tamanho de cristalito (nm)	Deformação interna (%)	Parâmetro de rede (Å)
Mg_2FeH_6 (Fm-3m)	79(1)	16	0,25	6,4464(4)
Fe (Im-3m)	11(3)	10	0,14	2,8695(3)
MgO (Fm-3m)	10(1)	10	0,94	4,221(2)

Pode-se observar que as faixas de temperaturas de dessorção das misturas 2Mg-Fe ocorrem em valores bastante inferiores aos observados para o MgH_2 nanocristalino. Além disso, a mistura rica em ambos os hidretos e com um teor considerável de Fe livre (moída no moinho planetário por 7,5 h), é a que apresenta as temperaturas de dessorção mais reduzidas (temperatura de início de dessorção de 260°C e de pico de transformação de 294°C), o que pode ser atribuído a um efeito sinérgico na decomposição do MgH_2 e Mg_2FeH_6 [18] combinado à ação do Fe [21].

Análises de DRX da mistura moída por 7,5 h após aquecimento no calorímetro indicaram que o MgH_2 é a primeira fase a se decompor, como mostra a figura 4.14. As amostras mais ricas em Mg_2FeH_6, conforme análise das intensidades relativas dos picos de DRX, tem valores um pouco mais elevados de faixa de temperaturas de dessorção do que a mistura moída por 7,5 h.

Devido às baixas temperaturas de dessorção observadas por DSC, a mistura moída no moinho planetário por 7,5 h foi selecionada para medidas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio utilizando um aparato de Sievert, conforme mostra a figura 4.15. Os resultados foram reprodutíveis durante todos os ciclos realizados (até 5). As medidas de absorção foram

realizadas sob diferentes condições de temperatura (de 250 a 350°C) e pressão de hidrogênio (de 10 a 20 bar).

Tabela 4.5 Temperaturas de dessorção para diferentes misturas 2Mg-Fe moídas selecionadas para análise térmica. Dados do MgH_2 nanocristalino preparado por moagem reativa estão incluídos para comparação.

Tipo de moinho/tempo de moagem (h)	Temperatura de início de dessorção (°C) [a]	Temperatura do pico de dessorção(°C)	Hidreto – tamanho de cristalito (nm)
MgH_2 nanocristalino (Planetário/24) [b]	348	385	MgH_2-10
2Mg-Fe Planetário/7,5	260	294	MgH_2 – [c] Mg_2FeH_6 – [c]
2Mg-Fe Planetário/12	287	319	Mg_2FeH_6 - 12
2Mg-Fe Planetário/24	279	315	Mg_2FeH_6 - 13
2Mg-Fe SPEX/12	284	325	Mg_2FeH_6 - 13

[a] Estimada pelo cruzamento das linhas tangentes entre a linha base e a parte esquerda do pico de dessorção.

[b] Contém uma pequena quantidade da fase γ-MgH_2. Preparado a partir de grânulos de Mg sob as mesmas condições de moagem usadas para a mistura 2Mg-Fe processada no moinho planetário por 24 h.

[c] Não calculado devido à baixa intensidade do pico de DRX.

Verificou-se cinética ultra-rápida de absorção e dessorção, atingindo a capacidade máxima em poucos minutos, e esses resultados podem ser considerados promissores do ponto de vista das aplicações, sendo similares aos reportados por Zaluska et al. [17] para misturas MgH_2-Mg_2NiH_4.

A absorção a 300°C em pressões a partir de 15 bar leva a um aumento de cerca de 1% de capacidade de armazenagem, figura 4.15 (a), devido à

formação de Mg_2FeH_6, como confirmado por análise de DRX após a absorção de H_2 (figura 4.16).

Capacidades mais elevadas são alcançadas com condições mais severas de absorção, que favorecem a síntese de Mg_2FeH_6. Por exemplo, a capacidade de cerca de 4,5% é alcançada em poucos minutos a 350°C e 20 bar de H_2, como visto na figura 4.15 (c).

As figuras 4.15 (e) e (f) mostram que apenas pequenas mudanças na capacidade máxima são obtidas com a variação da temperatura de absorção de 250 a 300°C, usando 10 bar de H_2. Por outro lado, a cinética de dessorção à vácuo é mais sensível à variação de temperatura, embora continue bastante rápida, completando-se por exemplo em cerca de 6 min a 275°C.

Foram realizadas tentativas de síntese de outros hidretos complexos - Mg_2CoH_5, Mg_2NiH_4 e $Mg(BH_4)_2$ - a partir do controle alcançado na preparação do Mg_2FeH_6 por moagem reativa. As seguintes condições de processamento foram selecionadas: utilização de Co, Ni ou B em pó; 12 h de moagem, poder de microforjamento de 40:1; pressão de H_2 de 3 MPa.

O processamento da mistura 2Mg-Co no moinho SPEX levou à completa formação de Mg_2CoH_5, como mostra o padrão de DRX da figura 4.17. Como mencionado anteriormente, este hidreto complexo, assim como o Mg_2FeH_6 apresenta síntese difícil [28].

Por outro lado, o processamento da mistura 2Mg-Ni nas mesmas condições selecionadas levou à formação de uma mistura das fases Mg_2NiH_4, Mg_2NiH e $MgNi_2$.

Moagens da mistura Mg-2B não resultaram na síntese de $Mg(BH_4)_2$, o que confirma as dificuldades de síntese deste hidreto complexo por moagem reativa, como já reportado na literatura [74].

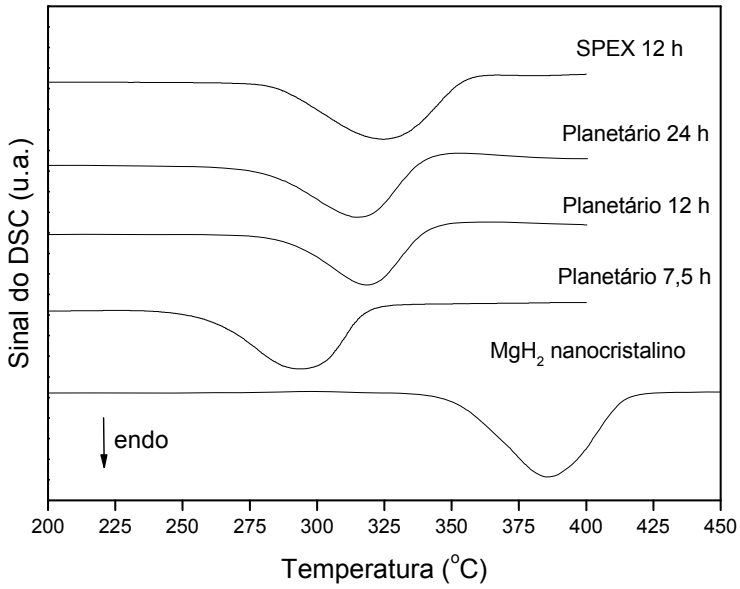


Figura 4.13 Curvas de DSC de amostras selecionadas preparadas por moagem reativa de misturas 2Mg-Fe (40:1, 3 MPa de H_2). O tipo de moinho e o tempo de moagem estão indicados. A curva para o MgH_2 nanocristalino está incluída para comparação.

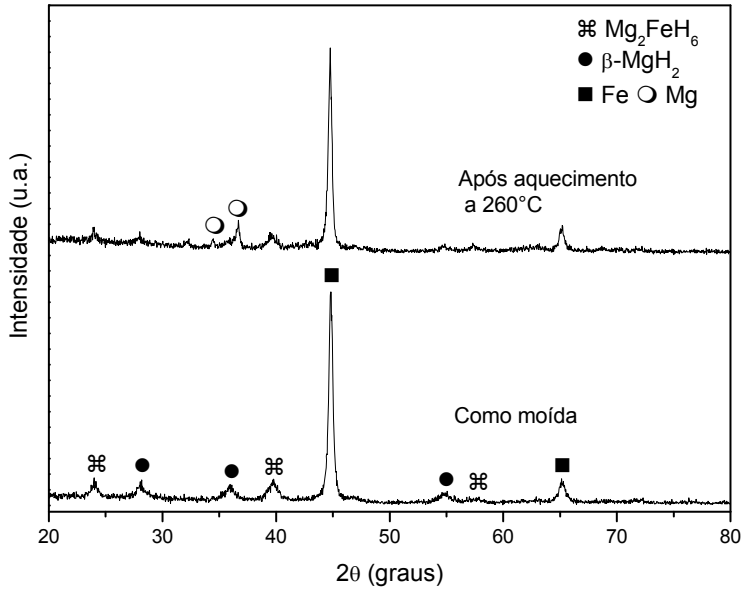


Figura 4.14 Padrões de DRX da mistura 2Mg-Fe após 7,5 h de moagem no moinho planetário (Fe em grânulos, 40:1, 3 MPa de H_2) e após aquecimento até 260°C no calorímetro diferencial de varredura a 10°C/min.

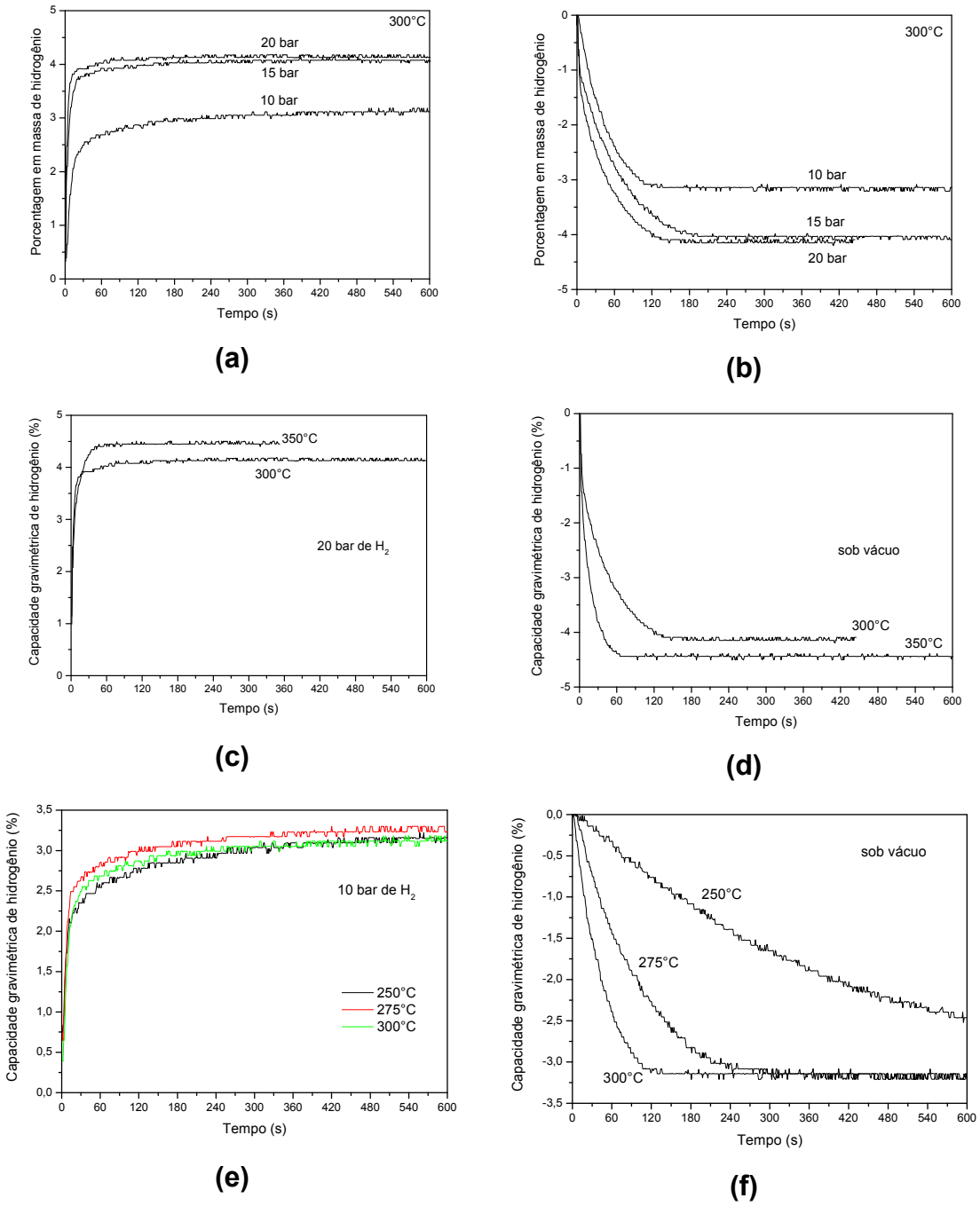


Figura 4.15 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de H_2 em diferentes condições de temperatura e pressão. (a) Absorção a 300°C sob 10, 15 ou 20 bar de H_2. (b) Dessorção a 300°C sob vácuo e da mistura após absorção como em (a). (c) Absorção a 300 e 350°C sob 20 bar de H_2. (d) Dessorção sob vácuo após absorção como em (c). (e) Absorção a 250, 275, 300°C sob 10 bar de H_2. (f) Dessorção sob vácuo após absorção como em (e).

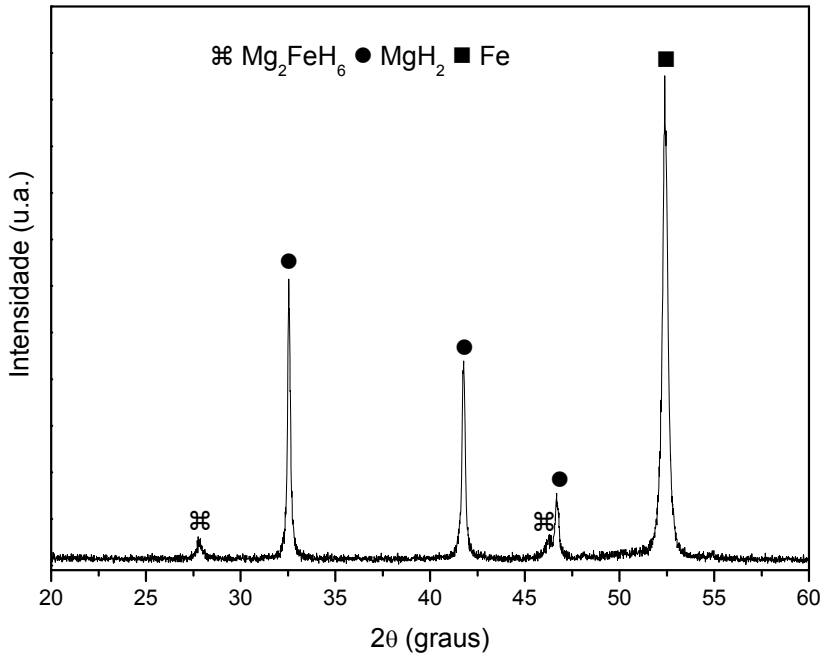


Figura 4.16 Padrão de DRX da mistura 2Mg-Fe moída no moinho planetário por 7,5 h (Fe em grânulos, 40:1, 3 MPa de H_2), após absorção de hidrogênio a 300°C e 20 bar de H_2. Tamanhos de cristalito calculados pela fórmula de Scherrer: Mg_2FeH_6 – 40 nm, MgH_2 – 112 nm, Fe – 47 nm.

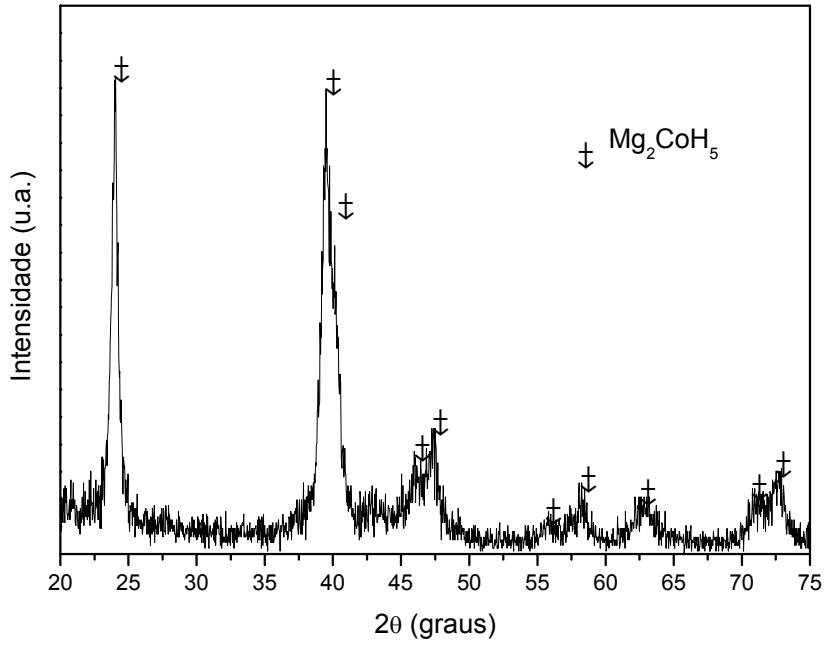


Figura 4.17 Padrão de DRX da mistura 2Mg-Co processada no moinho SPEX (Co em pó, 12 h, 40:1, 3 MPa de H_2).

4.3 Processamento de nanocompósitos à base de MgH_2 por HPT e HEBM

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos no estudo da preparação de nanocompósitos à base de MgH_2 pela técnica de HPT combinada ou não a uma etapa posterior de HEBM. Os principais objetivos do presente estudo eram explorar as possibilidades de refino microestrutural utilizando HPT e investigar o comportamento de absorção/dessorção de H_2 dos materiais assim preparados. Praticamente não há estudos sobre a aplicação dessa técnica de SPD para processar materiais para aplicações de hidrogênio, e pela primeira vez um hidreto foi submetido a HPT.

A figura 4.18 mostra os padrões de DRX e imagens de microscopia óptica obtidos para o Mg comercialmente puro e processado por HPT usando 5 GPa e 5 ou 10 voltas. Verifica-se que o refino microestrutural obtido é limitado. Não houve alargamento importante dos picos de DRX, e a maioria dos grãos observados após 10 voltas têm entre 2 e 20 μm de diâmetro. Os picos de DRX devido aos planos basais (0002) apresentam grande intensidade, resultado da orientação preferencial das amostras segundo estes planos, que constitui o principal sistema de escorregamento do Mg.

Uma vez que o refino microestrutural mostrou-se insuficiente para a obtenção de cinética rápida de absorção/dessorção de hidrogênio, devido a seu elevado tamanho de grão [14], outra estratégia foi testada: a consolidação de pós de hidreto de magnésio comercial por HPT.

A figura 4.19 mostra os padrões de DRX do MgH_2 comercial e dos discos obtidos após HPT sob 5 GPa e diferentes números de voltas (de 0 a 10). A figura 4.20 mostra uma foto de disco de MgH_2 obtido por HPT. Observa-se que o hidreto é consolidado com sucesso num disco que apresenta brilho metálico. As amostras assim obtidas são bastante frágeis e quebram-se facilmente.

Ao contrário do que foi verificado para o Mg, o processamento por HPT do MgH_2 leva a um intenso refino microestrutural, como mostra o alargamento dos picos de DRX das amostras consolidadas a 5 GPa, independente do número de voltas. Mesmo a amostra que não foi submetida a torção (apenas

compressão), figura 4.19 (b), tem picos de DRX bastante largos. As amostras processadas por HPT apresentam orientação preferencial, conforme o aumento de intensidade relativa dos picos dos planos (101). Uma parcela importante do β-MgH_2 é convertida à fase de alta pressão γ-MgH_2, como esperado [49].

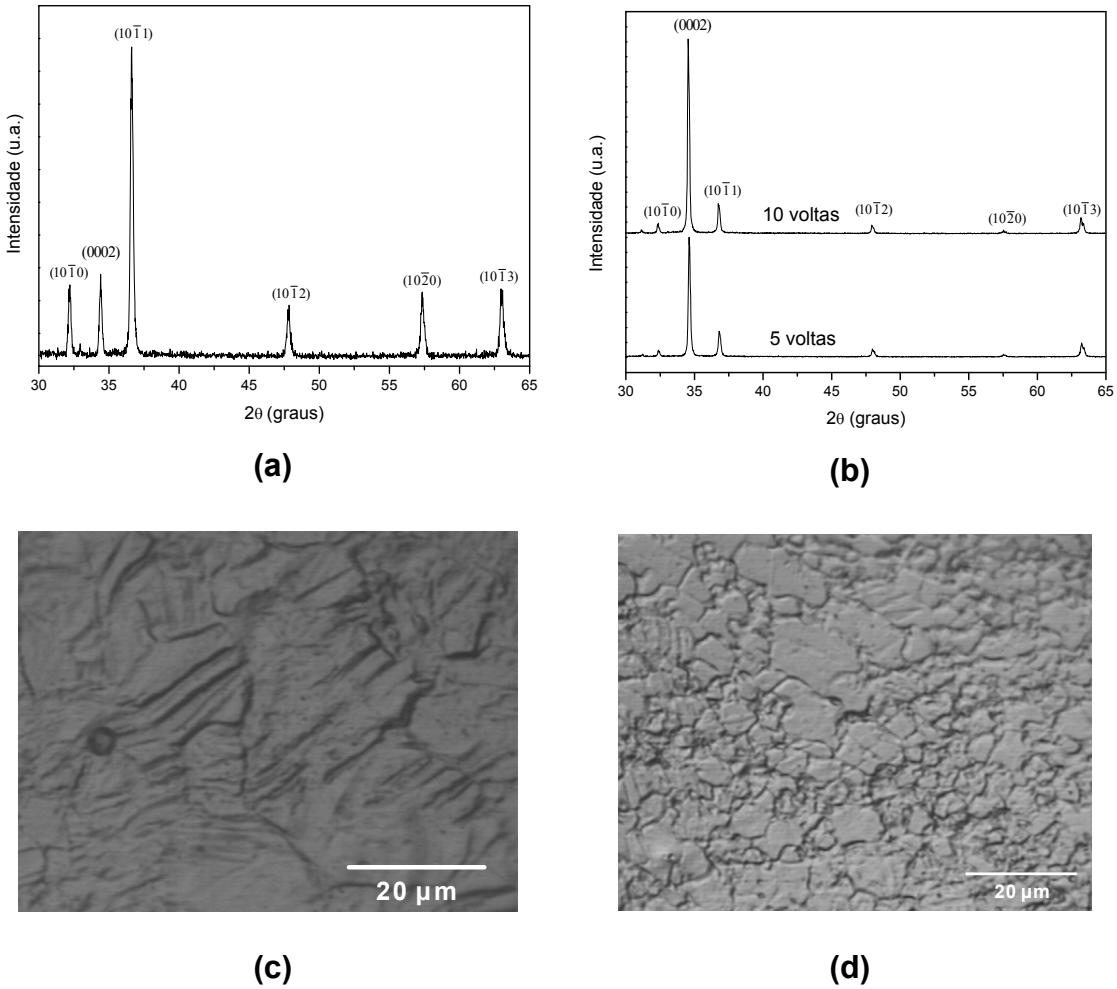


Figura 4.18 (a) Padrões de DRX do Mg comercial e (b) processado por HPT usando 5 e 10 voltas. (c) micrografia óptica do magnésio comercial e (d) após 10 voltas de HPT.

Os tamanhos médios de cristalito das fases presentes nos discos de MgH_2 preparados por HPT foram estimados pela fórmula de Scherrer a partir do alaragamento dos picos de DRX da figura 4.18 e são apresentados na tabela 2. Observa-se que o tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 é reduzido a

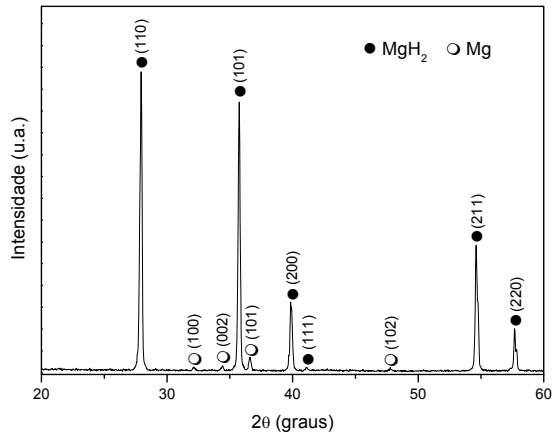
30 nm após a compressão a 5 GPa. Um refino adicional é alcançado submetendo o material à torção, embora não tenha sido verificado um efeito importante do número de voltas no tamanho de cristalito calculado. Os discos que sofreram torção apresentam tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 entre 10 e 20 nm. Estes valores são comparáveis aos que podem ser obtidos por HEBM.

Discos de MgH_2 contendo 5% em mol de Fe nanocristalino foram preparados e o mesmo nível de refino microestrutural foi alcançado, conforme análise de Scherrer. Essas amostras foram moídas por dois tempos diferentes em um moinho planetário (por 0,5h e 2 h), com poder de moagem de 120:1.

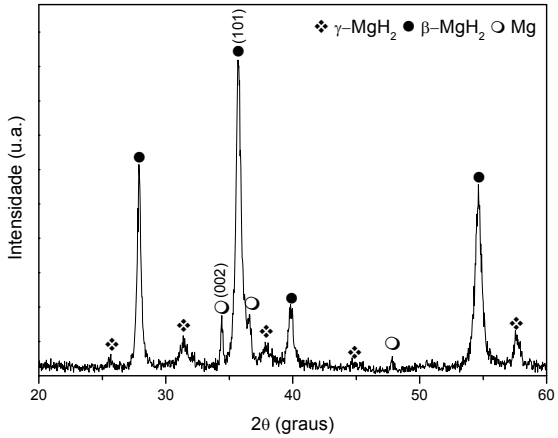
Diferenças na granulometria das amostras puderam ser observadas mesmo a olho nu, o pó moído por 0,5 h sendo bastante mais grosseiro que o moído por 2 h. Entretanto, a moagem por 0,5 h não levou a uma diminuição importante do tamanho de cristalito da fase β-MgH_2 (que passou de 18 a 17 nm) ao contrário do observado para a moagem por 2h (redução de 18 a 13 nm).

Amostras de MgH_2 + 5% Fe em diferentes condições foram submetidas a ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio para medidas cinéticas. Analisou-se o pó apenas misturado (sem aplicação de HPT ou HEBM); pedaços de discos (de cerca de 1 a 3 mm de diâmetro) após HPT; pós obtidos após HPT seguido de HEBM (por 0,5 e 2 h); e pós obtidos após 2 h de HEBM.

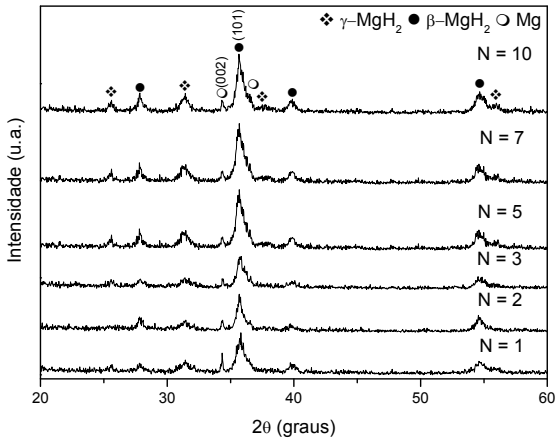
As curvas estão apresentadas na figura 4.21. A figura 4.21 (a) mostra o comportamento observado durante a primeira dessorção sob vácuo à 300°C para pedaços de discos de MgH_2 + 5% Fe e para os pós apenas misturados. Enquanto a dessorção se inicia prontamente para os pedaços de discos, um tempo de incubação de cerca de 9,5 h é necessário para a primeira dessorção da mistura de pós. Entretanto, após esse longo tempo de incubação, a mistura de pós libera hidrogênio a uma taxa relativamente elevada.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.19 Padrões de DRX (a) do pó de MgH_2 como recebido; (b) do disco de MgH_2 compactado sob 5 GPa no equipamento de HPT sem o uso de voltas e (c) dos discos de MgH_2 processados por HPT usando de 1 a 10 voltas

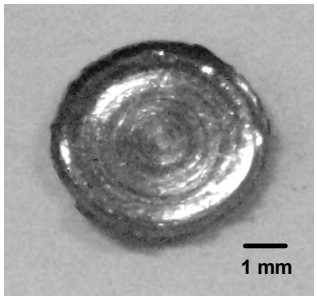


Figura 4.20 Disco obtido por HPT do pó de MgH_2 após 5 voltas.

Tabela 4.6 Tamanho médio de cristalito dos hidretos de magnésio β e γ de acordo com o número de voltas utilizado, calculados a partir do alargamento de picos dos padrões de DRX da figura 4.18.

Número de voltas (N)	Tamanho de cristalito (nm) β-MgH_2	Tamanho de cristalito (nm) γ-MgH_2
N = 0	30	18
N = 1	20	21
N = 2	20	14
N = 3	15	16
N = 5	20	14
N = 7	10	16
N = 10	20	13

As figuras 4.20 (b) e (c) mostram respectivamente curvas cinéticas de absorção a 10 bar de H_2 e dessorção sob vácuo, sendo os dois processos realizados a 350°C, para diferentes amostras de MgH_2 + 5% Fe. Observa-se claramente que o processamento por HPT leva a melhorias cinéticas tanto na absorção quanto na dessorção de hidrogênio em relação à mistura não processada.

Entretanto, a capacidade absorvida na mistura que não passou por HPT é superior, o que deve ser resultado de sua maior área superficial específica. Isso está de acordo com a observação de uma maior capacidade de absorção para a amostra que passou HPT e HEBM por 0,5 h. Essa etapa de HEBM de 0,5 h influenciou positivamente também a cinética de dessorção, figura 4.20 (c).

Avaliou-se também o efeito de um procedimento de ativação (20 h a 350°C e 20 bar de H_2) para a amostra na forma de pedaços de discos. Esse procedimento não ocasionou melhorias cinéticas na absorção ou dessorção, embora tenha levado a mesmo aumento de capacidade verificado para a amostra moída por 0,5 h.

As figuras 4.20 (d) e (e) mostram respectivamente curvas de absorção a 10 bar de H_2 e de dessorção sob vácuo (300°C para absorção e 300, 325 e

350°C para dessorção) para amostras moídas por 2 h com e sem uma etapa prévia de HPT.

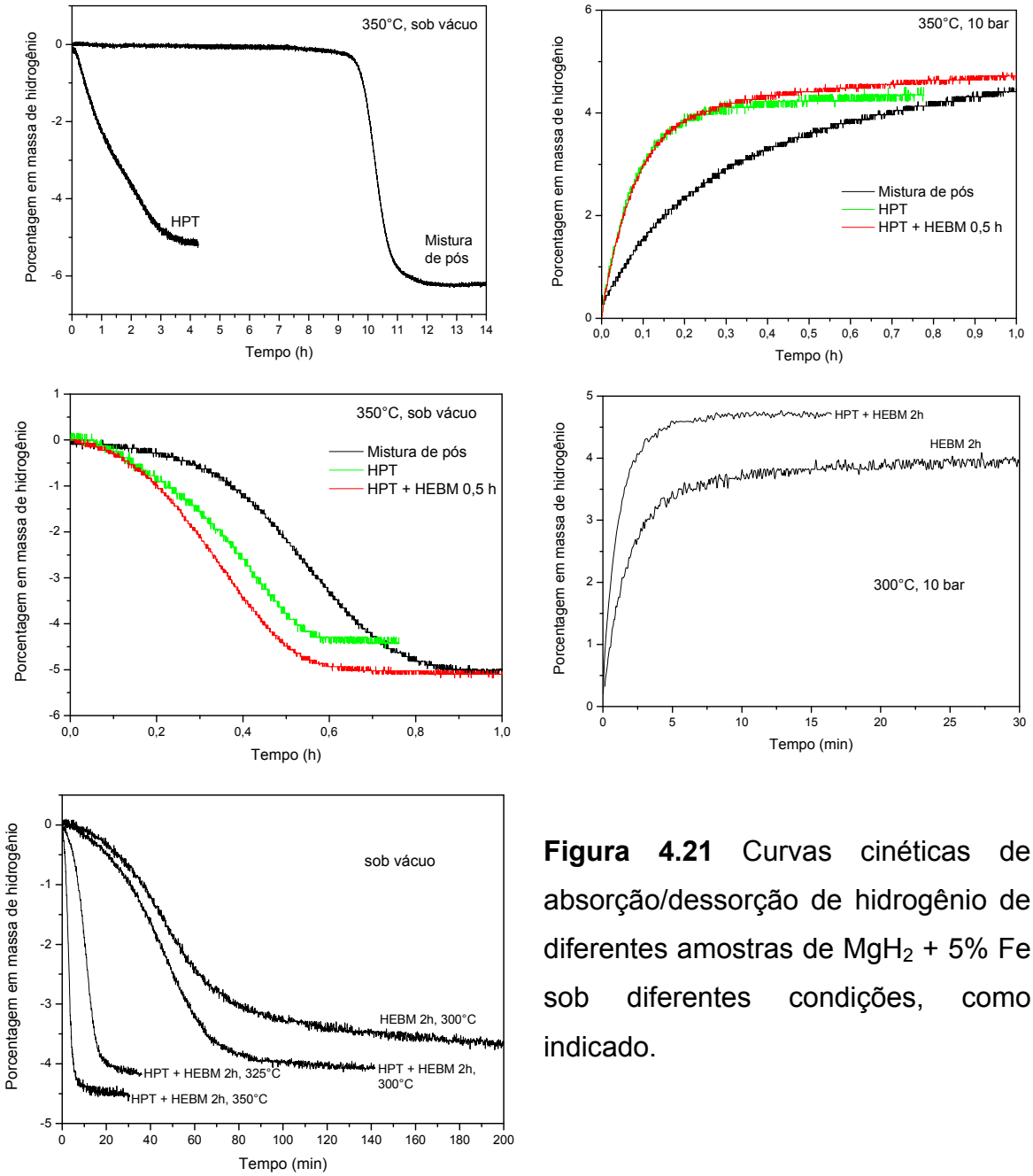


Figura 4.21 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio de diferentes amostras de MgH_2 + 5% Fe sob diferentes condições, como indicado.

A combinação dos processos de HPT e HEBM leva a uma cinética mais rápida seja de absorção ou de dessorção de hidrogênio, em comparação à amostra apenas processada por HEBM. Além disso, o prolongamento da HEBM por um tempo mais longo levou a melhorias cinéticas notáveis em

relação à amostra que passou por HPT e 0,5 h de HEBM, conforme pode-se notar ao comparar as curvas das figuras 4.20 (b) a (e).

Os resultados das medidas aqui apresentadas são interessantes, pois revelam uma influência positiva do processamento por HPT seguido ou não de HEBM na cinética de absorção e dessorção do MgH_2.

4.4 Processamento da liga de magnésio comercial AZ31 para armazenagem de hidrogênio por ECAP, laminação a frio e HEBM

Apresentam-se nesta seção os principais resultados do estudo do processamento da liga comercial de magnésio AZ31 visando aplicações de armazenagem de hidrogênio, através da combinação das técnicas de ECAP, laminação a frio e HEBM, realizada por tempos curtos de moagem. Buscou-se explorar o potencial da combinação dessas técnicas visando a obtenção de um material pulverizado de microestrutura refinada e apresentando textura do tipo fibra [0002], que é favorável à absorção de H_2 [12].

A sequência de processamento planejada previa a obtenção de um refino microestrutural progressivo (ECAP→ laminação a frio → HEBM), a modificação da textura para (0002) (através da laminação a frio) e a cominuição do material para obter maior área superficial específica (através de HEBM). O estudo de rotas de processamento para ligas nanocristalinas ou nanocompósitos à base de Mg envolvendo técnicas de SPD é interessante, pois pode levar à preparação de materiais em tempo reduzido com maior resistência aos contaminantes presentes no ar (como oxigênio e umidade), e exibindo ativação rápida [12].

A temperatura de ECAP foi identificada como um parâmetro-chave no processamento, por controlar o tamanho de grão final e a conformabilidade da liga, e, portanto, foi escolhida para estudo sistemático.

A figura 22 (a) mostra as barras de AZ31 processadas por dois passes ECAP a 150, 200, 250 e 300°C usando a rota B_C [38], em que pode ser verificado o aumento da conformabilidade com a temperatura. A amostra processada a 150°C fratura de forma catastrófica após dois passes, e mesmo a

200°C algumas trincas podem ser verificadas na amostra. Detalhes do interior desta amostra são mostrados no detalhe da figura 4.22 (a). A partir de 250°C não foram encontradas trincas nas amostras.

A figura 4.22 (b) mostra a microestrutura da liga como recebida, que passou por extrusão a altas temperaturas. Os grãos são relativamente grosseiros, a maioria deles com diâmetros entre 30 e 60 μm.

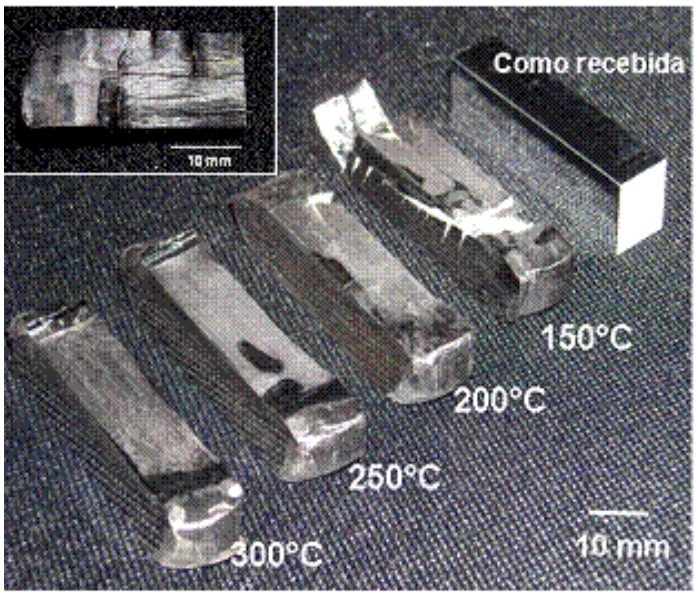
Micrografias ópticas da seção transversal das amostras processadas nas diferentes temperaturas são apresentadas na figura 4.22 e 4.23. Na figura 4.23 as micrografias aparecem lado a lado, para facilitar a comparação das diferentes microestruturas obtidas. Na figura 4.24, são mostrados detalhes de cada microestrutura, com a utilização de maior aumento.

Após ECAP a 150°C, a microestrutura é constituída por grãos grandes originais deformados, com intensa maclagem em seu interior, e grãos muito menores, provenientes do processo de recristalização dinâmica, os quais nuclearam no interior de bandas de deformação. A deformação localizada é também visível macroscopicamente nesta amostra, como mostra o detalhe da figura 4.22 (a), em que as bandas de deformação são visíveis mesmo a olho nu (visão longitudinal).

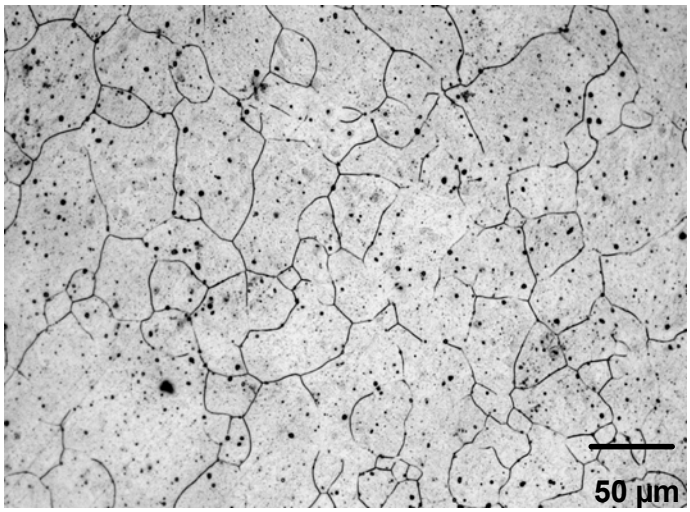
A microestrutura da amostra processada após 200°C apresenta uma maior fração de grãos recristalizados, embora uma quantidade importante dos grãos originais deformados ainda esteja presente. O aumento da temperatura de processamento para 250°C leva à recristalização completa da microestrutura, que passa a ser constituída por grão pequenos de diâmetro de cerca de 5 μm e livres de deformação. Na amostra processada a 300°C, um crescimento já importante dos grãos recristalizados é verificado, a maioria apresentando entre 10 e 15 μm de diâmetro.

Mais detalhes das microestruturas das amostras processadas por ECAP foram revelados por análises de MET, figura 4.25. Emaranhados de discordâncias, maclas, bandas de deformação com grãos recristalizados em seu interior podem ser observados na micrografia referente à amostra que passou por ECAP a 150°C, figura 4.24 (a). Grãos com diâmetros na faixa de submícrons são mostrados na figura 4.25 (b), numa micrografia da amostra

processada a 200°C. Grãos maiores, resultado da recristalização completa e do crescimento de grão são mostrados nas figuras 4.25 (c) e (d) (temperaturas de 250 e 300°C, respectivamente).



(a)



(b)

Figura 4.22 (a) Barras de AZ31 após dois passes ECAP nas temperaturas indicadas. No detalhe, visão do interior da liga processada a 150°C. (b) Imagem de MO da liga AZ31 como recebida. Os pequenos pontos cinza na microestrutura são *pits* de corrosão devido à ação da solução usada para o ataque químico.

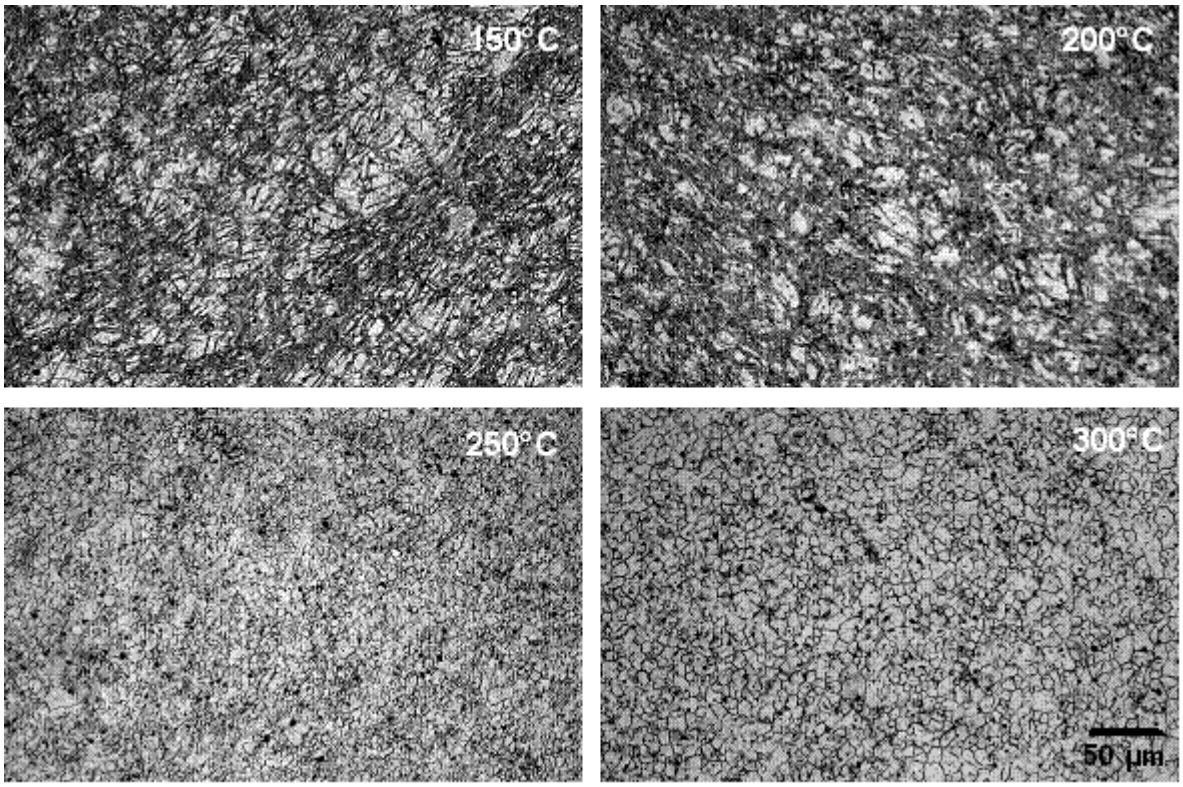


Figura 4.23 Imagens de MO da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas indicadas.

As observações aqui realizadas estão de acordo com o modelo proposto por Su, Lu e Lai [50] para o refino microestrutural da liga AZ31 por ECAP, baseado na ação do processo de recristalização dinâmica. Além disso, o tipo de microestruturas observado é similar ao reportado em outros estudos [50-52].

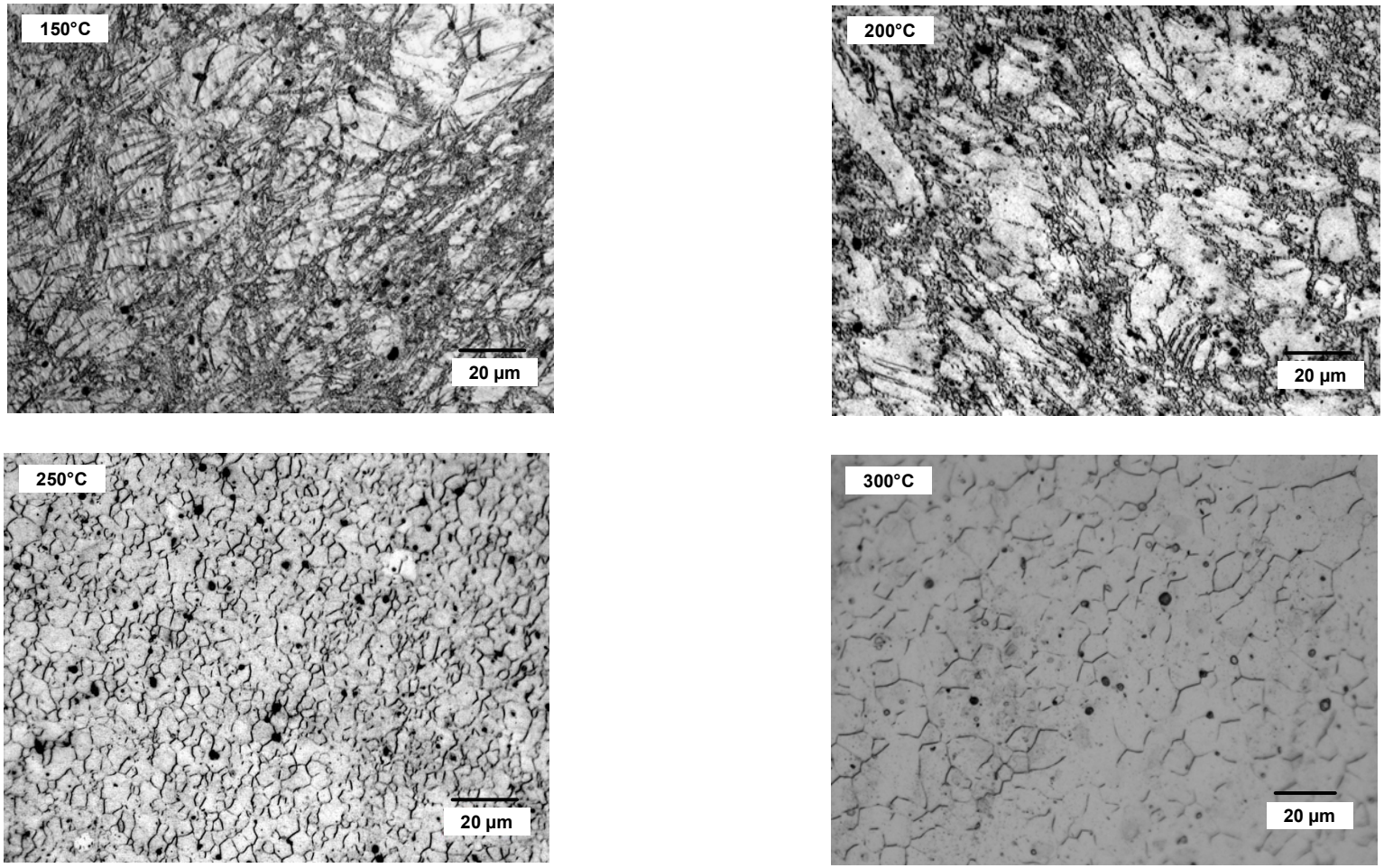


Figura 4.24 Imagens de MO da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas indicadas (maior aumento).

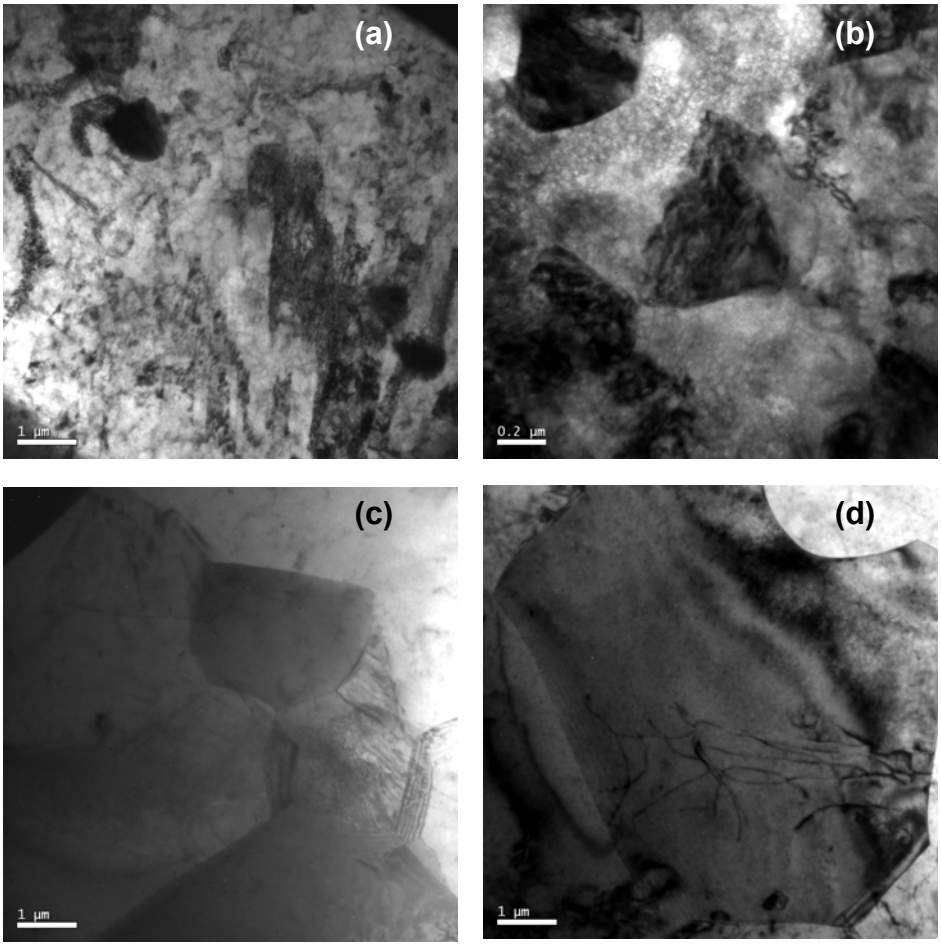


Figura 4.25 Imagens de MET (campo claro) da liga AZ31 após ECAP nas temperaturas de (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C e (d) 300°C. Observe as diferentes escalas.

A amostra processada por ECAP a 200°C foi selecionada para processamento adicional por laminação a frio e HEBM. A barra deformada foi cortada em lâminas de cerca de 1 mm de espessura, as quais foram submetidas a diversos passes de laminação a frio, até a ocorrência de fratura catastrófica, em que as lâminas eram reduzidas a pequenos pedaços. A redução de espessura alcançada neste processo era de aproximadamente 50%.

A figura 4.26 mostra as figuras de pólo inversas da liga AZ31 em diferentes condições: (a) como recebida, (b) após ECAP a 200°C e (c) após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio. A textura inicial é típica de

extrusão em altas temperaturas para a liga AZ31, do tipo fibra, com as direções $\langle 1\bar{1}00\rangle$ e $\langle 11\bar{2}0\rangle$ paralelas ao eixo de extrusão, figura 4.26 (a). Como mostra a figura 4.26 (b), após os passes de ECAP, uma parcela da textura inicial é mantida, o que pode ser associada à presença dos grãos originais na microestrutura, porém uma reorientação importante é introduzida devido ao cisalhamento por ECAP, como esperado [59, 60].

Entretanto, os passes de laminação a frio modificam novamente a orientação levando a uma textura típica de laminação, do tipo fibra [0002]. Como mencionado, a obtenção desse tipo de textura era almejada, pois se mostrou que sua presença melhora a cinética de absorção de H_2 [12].

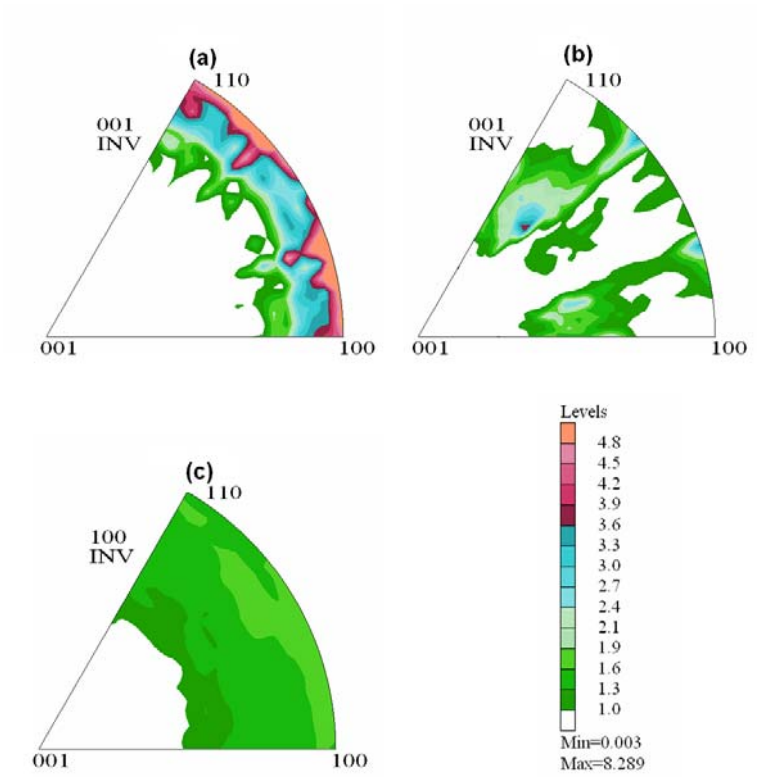


Figura 4.26 Figuras de pólo inversas das amostras (a) como recebida, (b) após ECAP a 200°C e (c) após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio. Direções de amostra consideradas: de extrusão para (a) e de saída do canal de ECAP para (b) e (c).

Resultados de DRX são mostrados na figura 4.27 (a) para as mesmas amostras submetidas à análise de textura. Além das mudanças de intensidade

relativa devidas aos diferentes tipos de textura exibido em cada amostra, observa-se um alargamento importante dos picos de DRX para a amostra laminada a frio, o que indica sua elevada densidade de discordâncias.

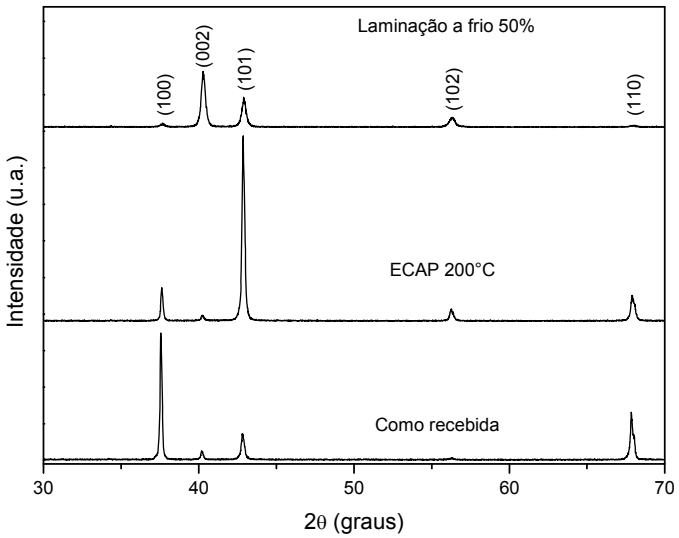
A imagem de MO da amostra após ECAP seguido de laminação, figura 4.27 (b), mostra que a microestrutura do material continua sendo constituída por grãos relativamente grandes e por outros muito menores, resultado da recristalização no interior das bandas de deformação, porém os grãos após a laminação encontram-se orientados na direção de laminação, assim como as bandas de deformação.

Os pedaços da liga como laminada foram submetidos a um teste de hidrogenação por 20 h a 350°C e 13,3 bar de H_2, porém o material não absorveu hidrogênio nestas condições.

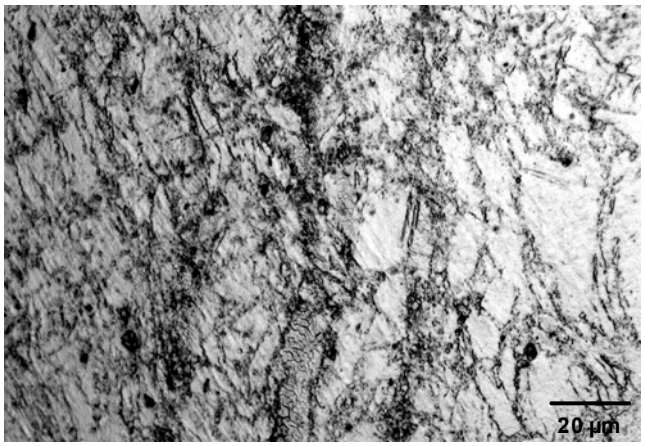
O material como laminado juntamente com adições de MgH_2 em pó (10 % em massa) foi submetido a processamento adicional por HEBM num moinho planetário sob atmosfera de argônio em diferentes condições, como descrito na tabela 4.7. As adições de MgH_2 foram feitas buscando gerar pontos de nucleação para a fase hidreto durante a absorção.

Como pode ser observado na análise da tabela, duas dificuldades foram encontradas: o material apresentou uma resistência à cominuição em tempos curtos de moagem, e no caso onde houve pulverização da liga, utilizando um tempo mais longo, o material foi soldado no fundo do frasco de moagem, o que impediu seu aproveitamento posterior.

O produto de moagem após 1 h com poder de moagem de 100:1 foi submetido sem sucesso a um teste de hidrogenação por 60 h a 350°C e 20 bar de H_2.



(a)



(b)

Figura 4.27 (a) Padrões de DRX da liga AZ31 como recebida, após ECAP a 200°C e após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio, como indicado. (b) Imagem de MO da amostra após ECAP a 200°C seguido de laminação a frio.

Buscando superar as dificuldades de cominuição e aproveitamento do material após a moagem, a liga como laminada foi submetida a 1 h de moagem no moinho SPEX, sob 1 MPa de hidrogênio, com poder de moagem de 80:1.

]Neste caso o material foi cominuído a um pó heterogêneo e relativamente grosseiro, o qual pôde ser quase que totalmente recuperado, restando apenas uma pequena fração aderida à bolas. O padrão de DRX deste

pó é apresentado na figura 4.27. Não foi detectada a formação de MgH_2. O tamanho médio de cristalito foi estimado em 38 nm, e a deformação interna em 0,1%. Como se pode observar, o pico (0002) continua com uma intensidade aumentada em relação ao esperado teoricamente, indicando que ao menos parte da textura tipo fibra [0002] foi mantida.

Tabela 4.7 Parâmetros de HEBM no moinho planetário e produtos de moagem observados para a liga AZ31 após ECAP a 200°C e laminação a frio.

Principais parâmetros de moagem, incluindo número de esferas utilizadas/diâmetro	**Produto de moagem observado**
Liga laminada + 10% em massa de MgH_2 360 rpm, 1h, 100 :1 03/10 mm, 04/08 mm, 02/06 mm	MgH_2 disperso nos fragmentos aparentemente não cominuídos da liga
Liga laminada + 10% em massa de MgH_2 360 rpm, 1h, 200 :1 01/20 mm, 01/04 mm, 01/08 mm	MgH_2 disperso nos fragmentos aparentemente não cominuídos da liga
Liga laminada + 10% em massa de MgH_2 360 rpm, 7h, 100 :1 03/10 mm, 04/08 mm, 02/06 mm	Duas frações: 1) MgH_2 disperso nos fragmentos aparentemente não cominuídos da liga e 2) material soldado no fundo do frasco de moagem

A amostra moída sob hidrogênio foi submetida a um teste de hidrogenação e absorveu cerca de 6% em massa após 70 h a 350°C e 15 bar de H_2, como mostra a figura 4.28

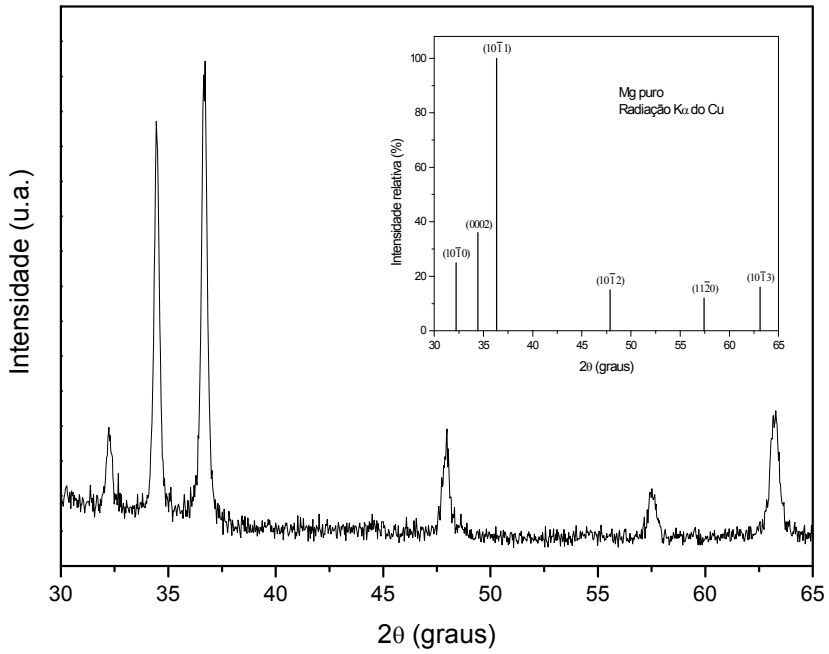


Figura 4.28 Padrão de DRX da amostra moída sob 1 MPa de H_2 no moinho SPEX por 1 h (80: 1). Apenas picos devidos ao Mg estão presentes. No detalhe, mostram-se as intensidades relativas esperadas para o Mg puro.

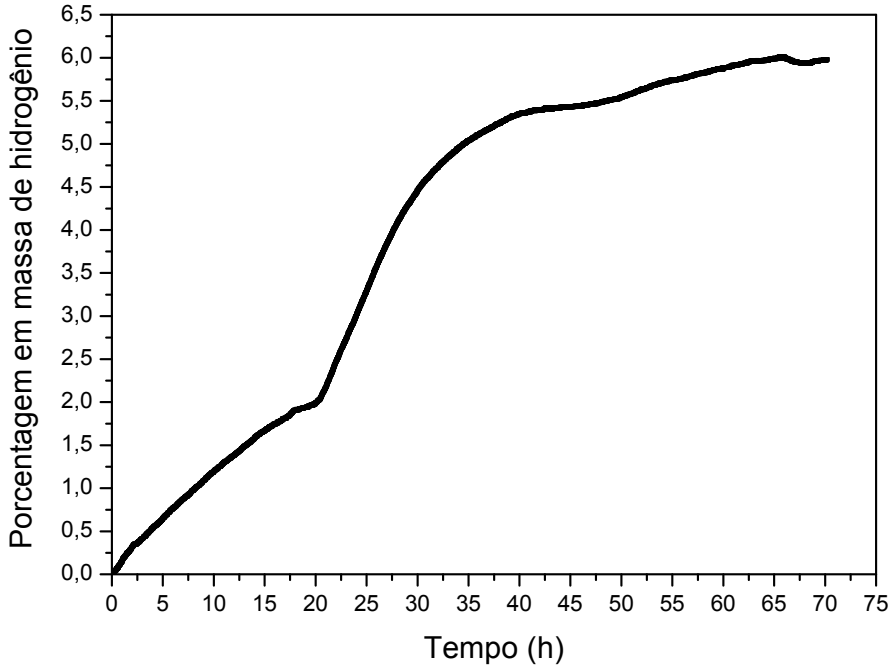


Figura 4.29 Curva cinética de absorção de hidrogênio da liga AZ31 após ECAP a 200°C, laminação a frio e HEBM.

4.5 Sumário dos resultados

A formação de MgH_2 por moagem reativa do Mg sob atmosfera de hidrogênio pode ser acelerada e completada pela utilização de um moinho mais energético (no caso, o moinho planetário ao invés do centrífugo), levando à obtenção de misturas com tamanho médio de cristalito da fase β-MgH_2 similares (em torno de 10 nm) e com comportamento de dessorção semelhante. A composição inicial Mg + 5% FeF_3 mostrou-se mais interessante do que a composição Mg + 2,5% MgF_2 + 5% Fe nos experimentos de moagem reativa, por levar à síntese de MgH_2 com cinética mais rápida. Moagens prolongadas do Mg sob hidrogênio contendo ou não diferentes aditivos não levaram ao abaixamento pronunciado do tamanho médio de cristalito do MgH_2 produzido, o qual se estabiliza em torno de um valor mínimo após determinado tempo de moagem.

A síntese de Mg_2FeH_6 por moagem reativa sob hidrogênio de misturas 2Mg-Fe ocorre em duas etapas: a hidrogenação do Mg para formação de seu hidreto, e a combinação do MgH_2 para formação do Mg_2FeH_6, tendo o Mg como subproduto. O tamanho de cristalito das fases presentes atinge um limite com o aumento do tempo de moagem, devido à ação do processo de recuperação. A conversão para Mg_2FeH_6 também atinge um limite durante a moagem, e um aumento importante do teor de hidreto complexo não é verificado com o aumento do tempo de processamento.

O tempo para a formação do Mg_2FeH_6 e a quantidade final obtida depende principalmente da intensidade da moagem, ou seja, da energia transferida aos reagentes. Assim, parâmetros como tipo de moinho e poder de moagem são muito importantes para definir a cinética de formação do hidreto complexo e seu teor final na mistura. O estudo das variáveis de processamento permitiu a obtenção de um grande controle da síntese de Mg_2FeH_6 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio, e os teores do hidreto complexo alcançados no presente trabalho são os maiores já reportados obtidos a partir de misturas 2Mg-Fe.

Verificou-se um efeito sinérgico pronunciado no abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção devido à presença dos hidretos MgH_2 e Mg_2FeH_6 nas misturas 2Mg-Fe moídas. Medidas de absorção e dessorção de hidrogênio revelaram cinética ultra-rápida, alcançando a capacidade máxima de 1 a 3 min, e os resultados forma reprodutíveis durante os ciclos realizados (até 5). Confirmou-se a reversibilidade da formação de Mg_2FeH_6 nestas misturas à 300°C e 15 bar de H_2.

O processamento por HPT de pós de MgH_2 leva à formação de uma fração de fase γ-MgH_2, à orientação preferencial do hidreto β-MgH_2 segundo (101), e o mais importante, a um refino microestrutural muito importante, com tamanho final de cristalito para as fases hidreto estimado na faixa de 10 a 20 nm. Não foi observada uma redução progressiva do tamanho de cristalito com o aumento do número de voltas. Apesar da fragilidade do MgH_2, seus pós puderam ser compactados com sucesso, e foram produzidas amostras na forma de discos. As medidas de cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio revelaram uma influência positiva do processamento por HPT nas propriedades, as quais podem ser ainda melhoradas por uma etapa adicional de HEBM.

A liga AZ31 teve sua microestrutura refinada progressivamente utilizando a seqüência de processamento ECAP → laminação a frio → HEBM, com formação da textura tipo fibra [0002] após a laminação e sua manutenção ao menos parcial após a moagem sob hidrogênio, a qual permitiu a cominuição da liga sem soldagem importante no frasco de moagem, ao contrário do observado utilizando atmosfera de argônio. A recristalização dinâmica age durante o processamento por ECAP modificando a microestrutura num nível que depende fortemente da temperatura, levando à obtenção de microestrutura parcialmente ou completamente recristalizada. Entretanto, verificou-se a ocorrência de absorção de hidrogênio apenas em condições relativamente severas e com cinética lenta para a liga AZ31 após ECAP, laminação a frio e moagem sob atmosfera de H_2.

5 CONCLUSÕES

A seguir são destacadas as principais conclusões que resumem a contribuição original do presente trabalho de tese.

1. O uso de condições mais intensas de moagem (neste caso o uso de moinho mais energético) e de aditivos adequados (neste caso 5% em mol de FeF_3) mostrou-se eficaz para a síntese rápida e completa (em 4 h) de nanocompósitos à base de MgH_2 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. O tamanho médio de cristalito alcançado para o MgH_2 foi de 11 nm.
2. Os mecanismos de síntese do Mg_2FeH_6 por moagem reativa dos elementos foram esclarecidos, com base na análise da literatura e dos resultados obtidos. As seguintes etapas estão envolvidas: inicialmente a transformação do Mg a MgH_2, e posteriormente a combinação do MgH_2 e do Fe, produzindo Mg_2FeH_6 e Mg como subproduto.
3. O estudo dos efeitos dos principais parâmetros de processamento possibilitou a preparação de nanocompósitos com os maiores teores de Mg_2FeH_6 já reportados obtidos por moagem reativa de misturas 2Mg-Fe.
4. Misturas ricas em MgH_2, Mg_2FeH_6 e Fe apresentaram cinética ultra-rápida de absorção/dessorção de hidrogênio à 300°C, alcançando capacidade máxima de 1 a 3 min, com reversibilidade do Mg_2FeH_6 e comportamento reprodutível nos ciclos realizados. As propriedades obtidas são promissoras do ponto de vista das aplicações.
5. Pela primeira vez a técnica de HPT foi aplicada a um hidreto (MgH_2) e os resultados obtidos revelaram a possibilidade de consolidação desses pós em discos e refino do tamanho de cristalito do hidreto até cerca de 20 nm, o que foi alcançado em tempos muito curtos de processamento (cerca de 5 min).
6. Foram verificados efeitos positivos do HPT na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio de nanocompósitos à base de MgH_2, adotando ou não uma etapa posterior de moagem.

7. A rota de processamento avaliada para a liga AZ31 visando suas aplicações para armazenagem de hidrogênio e envolvendo as etapas de ECAP, laminação a frio e HEBM mostrou-se interessante devido à textura obtida e ao refino progressivo da microestrutura.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliação das propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio de nanocompósitos selecionados à base de MgH_2 contendo ferro e flúor e correlação com os resultados de análise estrutural e de comportamento de dessorção aqui apresentados.
- Estudo de nanocompósitos contendo MgH_2, Mg_2FeH_6 e aditivos visando a obtenção de capacidades elevadas de armazenagem, e cinética rápida de absorção/dessorção de H_2 em temperaturas mais baixas de operação.
- Investigação sobre a síntese, microestrutura e propriedades de nanocompósitos à base de hidretos complexos de magnésio (como Mg_2CoH_5 e Mg_3MnH_7) preparados por moagem reativa dos elementos.
- Caracterização microestrutural por MEV e MET de nanocompósitos MgH_2 + 5% Fe preparados por HPT seguido ou não por uma etapa de HEBM, visando um melhor entendimento do comportamento observado neste trabalho.
- Avaliação do refino microestrutural de outros hidretos de interesse tecnológico, como os do sistema Ti-Cr-V, após o processamento por HPT, e determinação de suas propriedades.
- Estudo do processamento por HEBM de ligas comerciais de Mg preparadas por ECAP seguido de laminação visando a obtenção de cinética rápida de absorção/dessorção com tempos relativamente curtos de moagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 235–264, 2002.

[2] DOE – United States Department of Energy: http://www.doe.gov. Acesso em 20 de março de 2009.

[3] SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage:a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1121-1140, 2007.

[4] FU, Y.; KULENOVIC, R.; MERTZ, R. The cycle stability of Mg-based nanostructured materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v 464, p. 374-376, 2008.

[5] DEHOUCHE, Z. et al. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 305, p. 264-271, 2000.

[6] DEHOUCHE, Z. et al. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH_2 – Cr_2O_3 composite for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, p. 319-323, 2002.

[7] BOUARICHA, S. et al. Reactivity during cycling of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage compounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27 p. 909-913, 2002.

[8] VARIN, R. A.; LI, S. CALKA, A. Environmental degradation by hydrolysis of nanostructured β-MgH_2 hydride synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) of Mg. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, p. 222-231, 2004.

[9] BOGDANOVIĆ, B. et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. **Journal of Alloys Compounds**, v. 345, p. 77-89, 2002.

[10] PORCU, M.; PETFORD-LONG, A. K.; SYKES, J. M. TEM studies of Nb_2O_5 catalyst in ball-milled MgH_2 for hydrogen storage. **Journal of Alloys Compounds**, v. 453, p. 341-346, 2008.

[11] Hanada, N. et al. SEM and TEM characterization of magnesium hydride

catalyzed with Ni nano-particle or Nb_2O_5 **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, p. 395-399, 2008.

[12] DUFOUR, J.; HUOT, J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439 (2007), p. L5-L7.

[13] SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline Materials. **International Materials Reviews**, v. 40 (1995), p. 1-64, 1995.

[14] M. DORNHEIM et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 841-846, 2007.

[15] LIANG, G.; SCHULZ, R. Mechanically alloyed nanocristalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1593-1598, 2001.

[16] ZALUSKI, L. et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni, $LaNi_5$ and FeTi **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, p. 295-300, 1995.

[17] ZALUSKA A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Sinergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 289 (1999), p. 197-206, 1999.

[18] ZHOU, D. W. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg–Fe mixture powders for hydrogen storage. **Materials Science and Engineering A**, v. 427 (2006), p. 306-315, 2006.

[19] LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 – T_m (T_m = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292 (1999), p. 247-252, 1999.

[20] RANGO, P. et al. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 52-57, 2007.

[21] BAUM, L.; MEYER, M.; MENDOZA-ZÉLIS, L. Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system. **Physica B: Condensed Matter**, v. 389, p. 189-192, 2007.

[22] CASTRO, J. F. R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg – 5 at. % Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, p. 251-256, 2004.

[23] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, p. 237-242, 2001.

[24] BHAT, V. V. et al. High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH_2. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460 (2008), p. 507-512, 2008.

[25] YAVARI, A. R. et al. Improvement in H-sorption kinetics of MgH_2 powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF_3 addition. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 719-724, 2005.

[26] LUO, Y.et al. Enhanced hydrogen storage properties of MgH_2 co-catalyzed with NbF_5 and single-walled carbon nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, p. 138-142, 2008.

[27] DELEDDA, S. et al. H-sorption in MgH_2 nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 409-412, 2005.

[28] SELVAM, P.; YVON, K. Synthesis of Mg_2FeH_6, Mg_2CoH_5 and Mg_2NiH_4 by high-pressure sintering of the elements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 615-617, 1991.

[29] HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E. Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6, and Mg_2CoH_5, by mechanical alloying followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 248, p.164-167 , 1997.

[30] HUOT, J. et al. Direct synthesis of Mg_2FeH_6 by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, p. 306-309, 1998.

[31] GENNARI, F. C.; CASTRO, F. J.; ANDRADE GAMBOA, J. J. Synthesis of Mg_2FeH_6 by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, p. 261-267, 2002.

[32] CASTRO, F. J.; GENNARI, F. C. Effect of the nature of the starting materials on the formation of Mg_2FeH_6, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, p. 292-296, 2004.

[33] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

[34] DUFOUR, J.; HUOT, J. Study of Mg_6Pd alloy synthesized by cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 147-151, 2007.

[35] SKRIPNYUK, V. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, p. 99–106, 2007.

[36] SKRIPNYUK, V. et al. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. **Acta Materialia**, v. 52, p. 405 – 414, 2004.

[37] KUSADOME, Y. et al. Hydrogen storage capability of $MgNi_2$ processed by high pressure torsion. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 751-753, 2007.

[38] VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 881-981, 2006.

[39] LU, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. EUA: Kluwer Academic Publishers, 1998, 296 p.

[40] BOTTA, W. J. et al. Armazenagem de Hidrogênio em Nanocompósitos de Hidretos de Magnésio. In: 61° CONGRESSO ANUAL DA ABM. **Proceedings...** Rio de Janeiro – RJ. Junho, 2006.

[41] GENNARI, F. C.; CASTRO, F. J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, p. 46-53, 2001.

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

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

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

[45] HERLEY, P. J.; JONES, W. Transmission electron microscopy of beam-sensitive metal hydrides. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 147, p. 785 – 797, 1986.

[46] BOKHONOV, B.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. A study of the electron-beam-induced decomposition of magnesium hydride single crystals. **Materials. Letters**, v. 5-6, p. 218 – 221, 1987

[47] ANDREI, C. M. et al. Electron microscopy studies of lithium aluminium hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 395, p. 307-312, 2005.

[48] SAI RAMAN, S. S. et al. Investigations on the synthesis, structural and microstructural characterizations of Mg-based K_2PtCl_6 type (Mg_2FeH_6) hydrogen storage material prepared by mechanical alloying **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, p. 282 -290, 2002.

[49] CUI, S et al. Structural phase transitions in MgH_2 under high pressure. **Solid State Communications**, v. 148, p. 403-405, 2008.

[50] SU, C. W.; LU, L.; LAI, M.O. A model for the grain refinement mechanism in equal channel angular pressing of Mg alloy from microstructural studies. **Materials Science and Engineering A**, v. 434, p. 227-236, 2006.

[51] TANG, W. N. et al. Effects of ECAE temperature and billet orientation on the microstructure, texture evolution and mechanical properties of a Mg–Zn–Y–Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 499, p. 404-410, 2009.

[52] KANG, F.; WANG, J. T.; PENG, Y. Deformation and fracture during equal channel angular pressing of AZ31 magnesium alloy . **Materials Science and Engineering A**, v. 487, p. 68-73, 2008.

[53] LIN, H. K.; HUANG, J. C.; LANGDON, T. G. Relationship between texture and low temperature superplasticity in an extruded AZ31 Mg alloy processed by ECAP. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, p. 250-257, 2005.

[54] DING, S. X. et al. Improvement of strength of magnesium alloy processed by equal channel angular extrusion. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 1006-1009, 2008

[55] DANTZER, P. Metal hydride technology: a critical review. In: WIPF, H., Hydrogen in Metals III, Properties and Applications. Topics in Applied Physics, v. 73, Berlin: Springer Verlag, p. 279-340, 1997.

[56] LIBOWITZ, G. G. Metallic hydrides; fundamental properties and applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, p. 1461-1470, 1994.

[57] SAKAI, T.; UEHARA, I.; ISHIKAWA, H. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 635-641, 1997.

[58] WANG, Q. D.; CHEN, C. P.; LEI, Y. Q. The recent research, development and industrial applications of metal hydrides in the People's Republic of China. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 629-634, 1997.

[59] R. Schulz et al. **Materials Science and Engineering A**, v. 267, p. 240-245, 1999.

[60] Reiser, A.; Bogdanović, b.; Schlichte, K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 425-430, 2000.

[61] Zaluska, A.; Zaluski, L.; Ström-Olsen, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, p. 217 – 225, 1999.

[62] MASSALSKI, T.B. (Ed.) **Binary alloy phase diagrams plus updates on CD-Rom**, Materials Park: ASM International, 1990.

[63] Didisheim, J. J. et al. Dimagnesium iron(II) hydride, Mg_2FeH_6, containing octahedral FeH^{6-} anions. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 1953 – 1957, 1984.

[64] PUSZKIEL, J. A.; P. ARNEODO LAROCHETTE, P.; GENNARI, F. C. Thermodynamic and kinetic studies of Mg–Fe–H after mechanical milling followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, p. 134 - 142, 2008.

[65] KONSTANCHUK, I. G. et al. The hydriding properties of a mechanical alloy with composition Mg-25%Fe. **Journal of the Less-common Metals**, v. 131, p. 181 – 189, 1987.

[66] LI, S. et al Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride Mg_2FeH_6 under low-energy impact mode with and without pre-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, p. 231 – 248, 2004.

[67] HERRICH, M. et al. Synthesis and decomposition of Mg 2 FeH 6 prepared by reactive milling **Materials Science and Engineering B**, v. 108, p.28 – 32, 2004

[68] VARIN, R. A. et al The effect of sequential and continuous high-energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg_2FeH_6. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, p. 282 – 296, 2005.

[69] FIGUEIREDO, R. B.; CETLIN, P. R.; LANGDON, T. G. The processing of difficult-to-work alloys by ECAP with an emphasis on magnesium alloys. **Acta Materialia**, v. 55, p. 4769–4779, 2007.

[70] KAI, M.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. Developing grain refinement and superplasticity in a magnesium alloy processed by high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 488, p. 117 – 124, 2008.

[71] GROSJEAN, M. H.; ROUÉ, L. Hydrolysis of Mg-salt and MgH_2-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 416, p. 296 - 302, 2006.

[72] VARIN, R. A. et al. Nanocrystalline and non-crystalline hydrides synthesized by controlled reactive mechanical alloying/milling of Mg and Mg–X (X = Fe, Co, Mn, B) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404 – 406, p. 494 - 498, 2005.

APÊNDICE A

Método de cálculo de tamanhos de cristalitos e deformação interna utilizados no presente trabalho[1].

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

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

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

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

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

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

na qual λ é o comprimento de onda da radiação K_α do cobre (0,1542 nm).

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

---

[1] Baseado na descrição apresentada por Lu e Lai [39].

$$B = B_t + B_d \tag{A.3}$$

O alargamento devido à deformação pode ser escrito como:

$$B_d = Ctg\theta \tag{A.4}$$

em que *C* é a deformação interna do material.

Substituindo as equações 3.1 e 3.4 na equação 3.3, segue que

$$B\cos\theta = C\,\mathrm{sen}\,\theta + \frac{0{,}94\lambda}{t} \tag{A.5}$$

A deformação e o tamanho de cristalito podem ser obtidos a partir da análise de um gráfico de Bcosθ *versus* senθ (gráfico de Hall-Williamson), que resulta em uma reta de coeficiente angular igual à deformação interna *C*, e coeficiente linear $\frac{0{,}94\lambda}{t}$.