



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Gustavo Nogueira Lopes da Silva

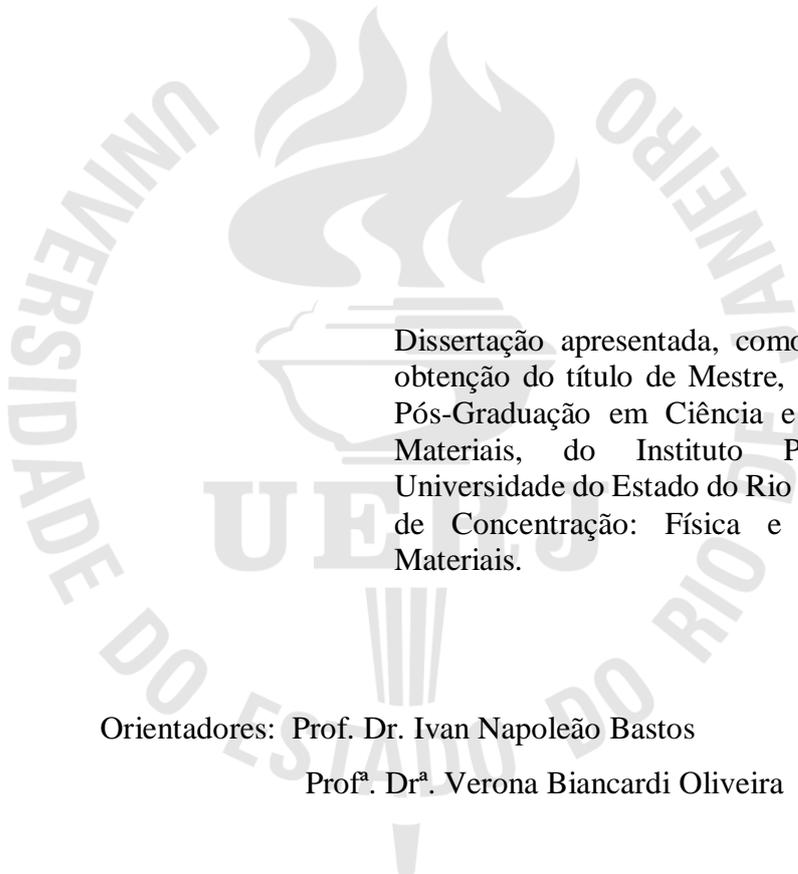
Efeito do processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) na cinética de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 contendo 1,5% mischmetal

Nova Friburgo

2020

Gustavo Nogueira Lopes da Silva

Efeito do processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) na cinética de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 contendo 1,5% mischmetal



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Prof^a. Dr^a. Verona Biancardi Oliveira

Nova Friburgo

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Gustavo Nogueira Lopes da.
Efeito do processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) na cinética de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 contendo 1,5% mischmetal / Gustavo Nogueira Lopes da Silva. - 2020.
93 f. : il.

Orientadores: Ivan Napoleão Bastos e Verona Biancardi Oliveira.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Metais – Hidrogênio – Métodos de simulação – Teses. 2. Metais – Hidrogênio – Modelos matemáticos – Teses. 3. Ligas de magnésio – Propriedades mecânicas – Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Oliveira, Verona Biancardi. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 699:546.11

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Gustavo N. L. da Silva

Assinatura

16 de julho de 2020

Data

Gustavo Nogueira Lopes da Silva

Efeito do processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) na cinética de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 contendo 1,5% mischmetal

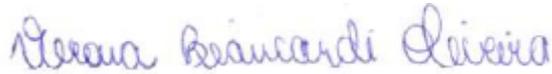
Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovada em 16 de julho de 2020.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ



Prof^a. Dr^a. Verona Biancardi Oliveira (Orientadora)
Instituto Politécnico – UERJ



Prof^a. Dr^a. Maria da Penha Cindra Fonseca
Departamento de Engenharia Mecânica – UFF



Prof. Dr. Erenilton Pereira da Silva
Instituto de Engenharia, Ciências e Tecnologia – UFVJM



Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga
Instituto Politécnico – UERJ

Nova Friburgo

2020

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, força e energia para superar as dificuldades que percorri durante esse caminho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos, pelo auxílio dedicado à elaboração deste trabalho.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Verona Biancardi Oliveira, que me proporcionou uma das melhores experiências da minha vida, a UFSCar, além de sempre me apoiar e ajudar com todo o meu projeto, nunca terei palavras suficientes para agradecer.

À UERJ, à direção e à administração que oportunizaram de eu subir mais esse degrau na minha vida profissional, me tornando um Mestre.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) por todo o auxílio financeiro dedicado a este projeto.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) por todo suporte tecnológico que me proporcionou para eu conseguir realizar com êxito todas as minhas atividades experimentais.

Ao Prof. Dr. Erenilton Pereira da Silva por disponibilizar as amostras para as caracterizações e por todo o suporte intelectual para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Diego Campos Knupp, que me auxiliou, ajudou e acompanhou a elaboração de toda a parte computacional deste trabalho.

Aos membros da banca avaliadora, Prof^a. Dr^a. Maria da Penha Cindra Fonseca, Prof. Dr. Erenilton Pereira da Silva e Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga por aceitarem avaliar essa dissertação.

A todos os professores do IPRJ por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

À Marcia de Fátima Nogueira da Silva, minha mãe, heroína e amiga, que me deu apoio e incentivo, como tem feito em todos os momentos de minha vida.

À Tathyana Claryce Nogueira Lopes da Silva, minha irmã e amiga, que me mostrou que podemos realizar nossos maiores sonhos se tivermos coragem de arriscar.

À Camilla de Medeiros Pedraça, Caroline da Costa Souza, Mariana de Brito Ferraz e Nilton Mendonça Viana Júnior que acompanham desde a graduação, me mostrando como é importante sempre estarmos acompanhados de uma família.

À Alice Damasceno Cardoso, Frederico Penna Nader e Maryane Brito Pereira, que são a prova viva que a distância não diminui o grande amor de uma amizade.

À Larissa Jonaly Rodrigues, que estive comigo durante toda minha estadia em São Carlos, me ajudando e apoiando em todas minhas decisões, alegrias e dificuldades.

Meus agradecimentos a todas as pessoas que eu conheci nesta caminhada e caminhadas passadas, que mesmo não citados, fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade.

Walt Disney

RESUMO

SILVA, Gustavo Nogueira Lopes da. *Efeito do processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) na cinética de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 contendo 1,5% mischmetal*. 2020. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

O uso do hidrogênio como combustível armazenado no estado sólido em materiais metálicos tem sido amplamente estudado para a produção de energia limpa, segura e renovável. Trata-se de um método de armazenagem mais seguro e cuja facilidade de transporte é superior quando comparado àqueles nas formas de líquido ou de gás. Neste caso, a liga de magnésio tem a maior capacidade gravimétrica teórica entre as ligas utilizadas para a armazenagem de hidrogênio (7,6 % em massa). Porém, a quantidade real de hidrogênio absorvido e dessorvido, e a cinética na qual as reações no estado sólido ocorrem dependem fortemente de como a liga é modificada termomecânica ou quimicamente. Neste trabalho, a liga ZK60 com adição de 1,5% em massa de mischmetal (ZK60-1,5%Mm), que possui capacidade gravimétrica de 6,45%, foi processada por fricção e mistura mecânica (FSP) na tentativa de acelerar a cinética de entrada e saída de hidrogênio da liga. Foi utilizado o processo de limagem manual na liga fundida e processada por FSP para diminuir o caminho percorrido pelo hidrogênio na liga, assim acelerando a cinética. Foi utilizado um sistema do tipo PCT utilizando o método Sieverts para absorção e dessorção de hidrogênio em 350 °C. Amostras da liga fundida e processada por FSP foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Amostras processadas por FSP e limadas apresentam capacidade de armazenagem e cinética de hidrogenação ligeiramente superiores àquelas dos cavacos da liga apenas fundida. Os resultados experimentais de entrada e saída de hidrogênio foram aplicados em um modelo matemático que utiliza a lei de Arrhenius. Por meio do método estocástico de Luus-Jaakola obtivemos os valores de energia de ativação (E_a) e coeficiente cinético (k_0) da liga. Após conhecidas todos os parâmetros do modelo cinético, foi simulado o comportamento cinético da liga em outras temperaturas de absorção (300 °C e 325 °C) e dessorção (250 °C e 300 °C). Foi possível mostrar que a temperatura utilizada para os ensaios experimentais (350 °C) é a que mais acelera o comportamento cinético da liga.

Palavras-chave: ZK60. Mischmetal. Armazenagem de Hidrogênio. Modelo Cinético.

ABSTRACT

SILVA, Gustavo Nogueira Lopes da. *Effect of friction stir processing (FSP) on hydrogen storage kinetics of ZK60 alloy containing 1.5% mischmetal*. 2020. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

The use of hydrogen as a fuel stored in a solid-state in metallic materials has been widely studied to produce clean, safe, and renewable energy. It is a safer storage method, and the ease of transport is superior compared to those in liquid or gas forms. In this case, the magnesium alloy has the highest theoretical gravimetric capacity among the alloys used to store hydrogen (7.6% by mass). However, the actual amount of hydrogen absorbed and desorbed and the kinetics in which these solid-state reactions occur depend strongly on how the alloy is thermomechanically or chemically modified. In this work, the ZK60 alloy with an addition of 1.5% by mass of mischmetal (ZK60-1.5% Mm), which has a 6.45% gravimetric capacity, was processed by friction stir processing (FSP) in an attempt to accelerate the kinetics of hydrogen entering and leaving this alloy. The manual filing process was used in the alloy cast and processed by FSP to decrease the path taken by hydrogen in the alloy, thus accelerating the kinetics of hydrogen entry and exit. A PCT-type system was used using the Sieverts method for hydrogen absorption and desorption at 350 °C. Samples of the alloy cast and processed by FSP were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC). Samples processed by FSP and files have storage capacity and hydrogenation kinetics slightly higher than those of the only fused alloy filings. The experimental results of hydrogen entry and exit were applied in a mathematical model that used Arrhenius' law. Using the Luus-Jaakola stochastic method, it was possible to obtain the alloy's activation energy (E_a) values and kinetic law coefficient (k_0). After all the constants present in the kinetic model were known, the alloy's kinetic behavior at different absorption temperatures (300 °C and 325 °C) and desorption (250 °C and 300 °C) was simulated. It was possible to show that the temperature used for the experimental tests (350 °C) is the one that most accelerates the kinetic behavior of the alloy.

Keywords: ZK60. Mischmetal. Hydrogen Storage. Kinect Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valores das densidades volumétrica e gravimétrica de hidrogênio para as diferentes formas de armazenagem	26
Figura 2 – Curva de PCT mostrando os domínios de estabilidade das fases magnésio e seu hidreto MgH_2	28
Figura 3 – Ilustração esquemática de um equipamento do tipo Sieverts	30
Figura 4 – Modelo esquemático das reações de fisissorção e quimissorção do hidrogênio na estrutura metálica	32
Figura 5 – Efeito da colisão entre as bolas e o material em pó durante o processo HEBM.	36
Figura 6 – Microestrutura da liga $Mg_{20}SiC$ em forma de pó a) antes e b) após 20 horas de processamento HEBM.....	37
Figura 7 – Representação esquemática do processamento ECAP.....	38
Figura 8 – Microestrutura da liga AZ31 a) antes e b) após quatro passes no processamento ECAP	38
Figura 9 – Representação esquemática do processo CR.....	39
Figura 10 – Microestrutura de MgH_2 em forma de pó a) antes e b) após 50 passes no CR	39
Figura 11 – Processo FSP.....	40
Figura 12 – Representação esquemática das regiões presentes em um material processado por FSP	42
Figura 13 – Chapa da liga ZK60-1,5Mm estudadas nesta dissertação	45
Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas na dissertação	46
Figura 15 – Lima manual utilizada para produzir os cavacos da liga.....	47
Figura 16 – Equipamento PCT Sieverts desenvolvido no LHM / UFSCar	49
Figura 17 – Representação esquemática do problema direto e inverso	54
Figura 18 – Microestrutura no modo BSE da chapa da liga ZK60-1,5%Mm na condição fundida em diferentes ampliações	58
Figura 19 – Microestrutura vista em MEV no modo EBSD da chapa da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP.....	59

Figura 20 – Cavacos observados por MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida.....	60
Figura 21 – Imagens de MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP.....	62
Figura 22 – Imagens de MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP.....	62
Figura 23 – DRX dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP antes da hidrogenação	63
Figura 24 – DRX dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP após a hidrogenação	64
Figura 25 – Curvas de DSC (taxa de aquecimento de 10 °C/min) da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP.....	65
Figura 26 – Curvas da primeira a) absorção (ativação) e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP	66
Figura 27 – Curvas do primeiro ciclo da a) absorção e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP	69
Figura 28 – Curvas do segundo ciclo da a) absorção e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e depois de processada por FSP.....	71
Figura 29 – Curvas do terceiro ciclo da absorção na liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP.....	72
Figura 30 – Valores obtidos para os processos de absorção e dessorção da liga ZK60-1,5Mm fundida e processada por FSP em 350 °C	73
Figura 31 – a-b) Curvas cinéticas para as respostas experimentais e modeladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60–1,5% Mm fundida.....	77
Figura 32 – a-b) Curvas cinéticas das respostas experimentais e modeladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm processada por FSP.....	78
Figura 33 – a-b) Curvas cinéticas das respostas simuladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm fundida	82

Figura 34 – a-b) Curvas cinéticas das respostas simuladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm processada por FSP 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades em armazenagem de hidrogênio requeridas dos hidretos metálicos para fins de aplicação	26
Tabela 2 – Pontos de fusão e solubilização máxima dos elementos de liga no magnésio	33
Tabela 3 – Parâmetros de absorção e dessorção obtidos para a liga ZK60-15%Mm fundida e processada por FSP.....	74
Tabela 4 – Parâmetros obtidos pelo modelo na absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP ($n_{in} = 400$, $n_{out} = 100$ e $\varepsilon = 0,05$)	79
Tabela 5 – Resultados obtidos por meio da simulação da absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP em diferentes temperaturas	85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....	24
Equação (2)	28
Equação (3)	29
Equação (4)	30
Equação (5)	55
Equação (6)	55
Equação (7).....	55
Equação (8)	55
Equação (9)	57
Equação (10)	57

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

BSE	Backscattering Electron (Elétrons Retroespalhados)
CR	Cold Rolling (Laminação a Frio)
DOE	U.S. Department of Energy (Departamento de Energia dos Estados Unidos)
DPS	Deformação Plástica Severa
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (Difração de Elétrons Retroespalhados)
ECAP	Equal Channel Angular Pressing (Extrusão Angular em Canais Iguais)
FSP	Friction Stir Processing (Processamento por Fricção e Mistura Mecânica)
FSW	Friction Stir Welding (Soldagem por Fricção e Mistura Mecânica)
HC	Hexagonal Compacta
HEBM	High Energy Ball Milling (Moagem de Alta Energia)
h	horas
IEA	International Energy Agency (Agência de Energia Internacional)
LA	Lado de avanço
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LHM	Laboratório de Hidrogênio em Metais
LR	Lado de Retrocesso
MB	Metal Base
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mm	Mischmetal
min	minutos
PCI	Pressão-Composição-Isoterma
PCT	Pressão-Composição-Temperatura
rpm	Rotações por Minuto
SE	Secondary Electrons (Elétrons Secundários)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
WENET	World Energy Network (Rede de Energia Mundial)

ZM	Zona de Mistura
ZMTA	Zona Termomecanicamente Afetada
ZTA	Zona Termicamente Afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Romanos

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$C_{\text{máx}}$	Capacidade gravimétrica máxima
E_a	Energia de ativação
k_0	Coefficiente da lei cinética
m_{H}	Massa de hidrogênio
m_{metal}	Massa do metal
N_d	Número de amostras experimentais consideradas
n	Número de moles
n_{in}	Número de iterações do laço interno
n_{out}	Número de iterações do laço externo
P_{eq}	Pressão de equilíbrio do hidrogênio
P_m	Pressão média
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
W	Matriz de covariância dos erros de medição
y^e	Vetor de resposta obtida experimentalmente
y^m	Vetor de resposta prevista pelo modelo

Símbolos Gregos

α	Porcentagem de hidrogênio
ε	Coeficiente de contração
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição da entalpia
ΔS	Varição de entropia

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
1.1	Hidrogênio	24
1.1.1	<u>Formas de armazenagem do hidrogênio puro</u>	25
1.2	Termodinâmica de formação dos hidretos	27
1.3	Cinética de formação dos hidretos	29
1.4	Magnésio e suas ligas para armazenagem de hidrogênio	33
1.4.1	<u>Liga de magnésio ZK60</u>	34
1.4.2	<u>Processo de fundição das ligas de magnésio</u>	35
1.4.3	<u>Processamento mecânico das ligas de magnésio para armazenagem de hidrogênio</u>	36
1.5	Processamento por fricção e mistura mecânica (FSP)	40
1.6	Modelos cinéticos para o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio	43
2	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	45
2.1	Materiais	45
2.2	Fluxograma das atividades desenvolvidas	45
2.3	Fundição com batimento mecânico no estado semissólido	46
2.4	Processamento por fricção e mistura mecânica	47
2.5	Capacidade e cinéticas de hidrogenação	48
2.6	Difração de raios-X	49
2.7	Microscopia eletrônica de varredura	50
2.8	Calorimetria diferencial de varredura	51
3	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA LIGA	52
3.1	Formulação do problema direto	52
3.2	Formulação do problema inverso	54
3.3	Método de otimização estocástico de Luus-Jaakola	56
3.3.1	<u>Pseudocódigo do método de Luus-Jaakola</u>	56

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Caracterização por MEV	58
4.2	Identificação das fases por DRX e DSC	65
4.3	Medidas de PCI	65
4.4	Modelo cinético para absorção e dessorção da liga	75
4.5	Simulação do comportamento cinético de absorção e dessorção da liga	80
	CONCLUSÕES	86
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

INTRODUÇÃO

O aumento do consumo energético mundial nas últimas décadas tem motivado o desenvolvimento de tecnologias capazes de gerar fontes de energia limpa, segura e renovável como é o caso do hidrogênio (ZÜTTEL, 2004; DAVID, 2005; EDWARDS *et al.*, 2008; APOSTOLOU *et al.*, 2019). No entanto, o uso em larga escala do hidrogênio como combustível tornou-se um grande desafio devido às dificuldades para a sua correta armazenagem e transporte (EDWARDS *et al.*, 2008; ABE *et al.*, 2019). No estado gasoso, o hidrogênio deve ser comprimido a uma pressão superior a 700 bar e, no estado líquido, requer temperaturas próximas a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que torna o uso do hidrogênio como combustível para a geração de energia desinteressante, pois são métodos que requerem cuidados e gastos extras (CONTE *et al.*, 2004; ZÜTTEL, 2004; EDWARDS *et al.*, 2008). Por isso, recentemente muito se tem explorado sobre a armazenagem de hidrogênio no estado sólido em ligas metálicas, isto é, na forma de hidretos metálicos que, por sua vez, garante maior segurança, eficiência (elevadas densidades volumétricas), praticidade e inferior custo quando comparado aos demais tipos de armazenagem (CONTE *et al.*, 2004; GALEY *et al.*, 2019; REISER *et al.*, 2000).

As propriedades de armazenagem de hidrogênio na forma de hidretos metálicos têm sido amplamente estudadas em ligas de magnésio (experimentos e modelos cinéticos) que, além de apresentarem várias vantagens de custo e disponibilidade, formam principalmente o hidreto do tipo MgH_2 , que possui uma das maiores capacidades gravimétricas teóricas entre os hidretos metálicos, podendo chegar a 7,6 % em massa de hidrogênio (ASSELLI *et al.*, 2014; ASSELLI *et al.*, 2016). No entanto, uma das suas desvantagens é a necessidade de elevada temperatura (acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão (cerca de 6,0 bar) para que as reações de hidrogenação ocorram (REISER *et al.*, 2000; KRYSSTIAN *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.*, 2019). Artigos recentes reportam que a adição de terras raras (em especial cério e lantânio) às ligas de magnésio confere várias vantagens com relação à armazenagem de hidrogênio, incluindo o aumento da pressão de equilíbrio do hidreto e a aceleração da cinética das reações de absorção/dessorção de hidrogênio nas ligas (DARRIET *et al.*, 1980; SILVA *et al.*, 2019). Neste caso, uma vez que, o custo para a adição individual de elementos terras raras é elevado, recomenda-se então empregar um composto formado por tais elementos, contudo mais barato (DARRIET *et al.*, 1980), o mischmetal.

A liga à base de magnésio denominada ZK60 é caracterizada pela adição de zinco e zircônio ao magnésio em teores de até 6,0 e 1,0 % em massa, respectivamente. Esta liga apresenta propriedades mecânicas aprimoradas com relação às demais ligas de magnésio, incluindo melhor soldabilidade, resistência à corrosão e ao desenvolvimento de microporosidade (SOYAMA *et al.*, 2016a; SOYAMA *et al.*, 2016b). Estudos coordenados pelo Professor Erenilton Pereira da Silva (pesquisador em grupos da USP e da UFSCar), responsável por desenvolver e fabricar a liga ZK60 com diferentes adições de mischmetal, mostram a viabilidade destas ligas com relação à capacidade em armazenar hidrogênio no estado sólido (SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.* 2019). Os resultados são bastante interessantes e mostram que não apenas a adição de mischmetal, mas também os métodos de processamento ECAP (Extrusão Angular em Canais Iguais, do inglês Equal Channel Angular Pressing), CR (Laminação a Frio, do inglês Cold Rolling) e Limagem Manual (do inglês Filing), são formas eficazes para melhorar as propriedades em armazenagem de hidrogênio na liga ZK60 com adição de 2,5% mischmetal (SILVA *et al.*, 2018b; SILVA *et al.*, 2019, SOYAMA *et al.*, 2016a; SOYAMA *et al.*, 2016b). Este comportamento é possível devido ao tamanho de grão refinado (elevada densidade de contornos de grão), à presença de segunda fase tais como os intermetálicos (à base de terras raras, principalmente) e de defeitos da microestrutura (discordâncias, trincas) que facilitam a entrada e a solubilização do hidrogênio na rede cristalina destas ligas (assim como de outros metais e ligas) e formação do hidreto metálico MgH₂.

O processo por FSP (Fricção e Mistura Mecânica, do inglês Friction Stir Processing) também é reportado refinar a microestrutura da liga ZK60 com e sem adição de mischmetal, quebrando e pulverizando (homogeneizando a distribuição) as fases intermetálicas e, conseqüentemente, favorecendo a recristalização dos grãos da fase α -Mg (SILVA, *et al.*, 2017; SILVA, *et al.*, 2018b). A microestrutura mais refinada gera alta densidade de contornos de grãos, o que facilita o processo de difusão no estado sólido e melhora a cinética de entrada e saída de hidrogênio (SOYAMA *et al.*, 2016a; SILVA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.*, 2018b; SILVA *et al.*, 2019). Contudo, a literatura ainda não reporta as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 com adição de mischmetal depois de processada por FSP. Assim, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação se baseia no fato de as ligas ZK60 já em desenvolvimento pelos grupos de pesquisa mencionados apresentarem composição química e microestrutura (decorrentes das etapas de fabricação e processamento) adequadas para um bom comportamento em absorção e dessorção de hidrogênio e formação de

hidretos. As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram pouco estudadas nestas ligas e ainda carecem de serem exploradas e entendidas. Por isso, propõe-se aqui estudar a capacidade de armazenagem de hidrogênio e suas cinéticas de absorção e de dessorção na liga ZK60-1,5%Mm nas condições como fundida e processada por FSP, ambas utilizando o processo de limagem manual. Os resultados serão comparados com aqueles reportados pela literatura para esta mesma liga sem adição de mischmetal. Além disso, de modo similar à liga ZK60 com adição de 2,5% de mischmetal (SILVA *et al.*, 2019), espera-se que a limagem manual por si só atue no aperfeiçoamento de tais propriedades. Por isso, aqui o objetivo também é entender o efeito da limagem manual da liga ZK60-1,5%Mm fundida com relação àquele apresentado pelo FSP.

Diversos modelos cinéticos têm sido empregados para investigar o comportamento cinético de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas metálicas. Neste sentido, outro objetivo desta dissertação é apresentar a modelagem do comportamento da cinética das reações de absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP utilizando a lei de Arrhenius, porém utilizando o método estocástico de Luus-Jaakola. Para isso, os resultados experimentais obtidos a 350 °C serão modelados e os parâmetros referentes às equações de Arrhenius serão estimados. A partir de tais parâmetros, será realizada uma simulação numérica para estimar esse mesmo comportamento da liga, mas para outras temperaturas.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante e leve do universo, compondo cerca de 80 % da sua massa. Na Terra, o hidrogênio encontra-se ligado, majoritariamente, ao oxigênio em forma de água H_2O (99 % do total disponível), e na forma de hidrogênio gasoso molecular H_2 (ABE *et al.*, 2019). Além disso, o hidrogênio possui grande relação energia/massa (39 kWh/kg) o que equivale a pelo menos três vezes a de outros combustíveis químicos. Também apresenta poder calorífico elevado e baixa massa molecular (ABE *et al.*, 2019). O hidrogênio puro é considerado uma fonte secundária de energia, pois precisa ser gerado (também consumindo energia) a partir de outras fontes (denominadas primárias e que podem ser renováveis ou não), tais como a água, a biomassa, o gás natural, os hidrocarbonetos, o carvão e até mesmo alguns resíduos urbanos. Para isso, uma variedade de métodos pode ser empregada, incluindo a eletrólise da água (ABE *et al.*, 2019; EDWARDS *et al.*, 2008). Assim, o hidrogênio puro quando capturado a partir de fontes renováveis torna-se uma fonte secundária promissora de combustível para a geração de energia limpa, segura e renovável (energia verde). A geração de energia a partir do hidrogênio puro é possível por meio da reação do hidrogênio que converte energia química em elétrica por meio de uma célula combustível. Este tipo de sistema é empregado no setor automobilístico moderno em que o subproduto consiste apenas de vapor d'água e calor (Equação 1), não poluindo o meio ambiente.



A utilização do hidrogênio como vetor energético apresenta benefícios superiores quando comparados aos combustíveis fósseis (metano e a gasolina, por exemplo), sendo considerado como a energia do futuro (DAVID, 2005). Contudo, a aplicação do hidrogênio em larga escala encontra, atualmente, muitos desafios tecnológicos, devido às dificuldades relacionadas à sua armazenagem

e transporte. Métodos eficientes, práticos e viáveis economicamente para a armazenagem e transporte de hidrogênio estão em desenvolvimento (OHI, 2000; CONTE *et al.*, 2004).

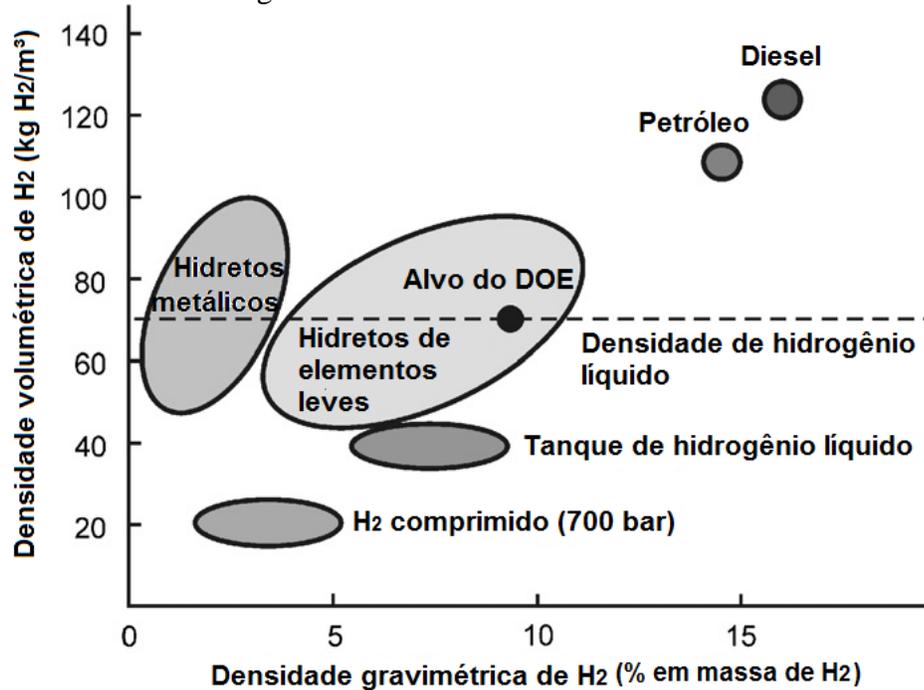
1.1.1 Formas de armazenagem do hidrogênio puro

Dos sistemas de armazenagem de hidrogênio, a compressão em cilindros e esferas é o método mais simples. A pressão de compressão do hidrogênio nos cilindros pode chegar a 20 MPa, com densidade volumétrica de até 36 kg/m³. Este sistema de armazenagem possui desvantagens como altas pressões utilizadas, elevados custos para a pressurização do cilindro, queda de pressão durante sua utilização e problemas de fragilização em caso de armazenagem em cilindros metálicos (ZÜTTEL, 2004).

O sistema de armazenagem de hidrogênio na forma líquida utiliza uma temperatura de aproximadamente -253 °C em tanques criogênicos, alcançando uma densidade volumétrica de 70,8 kg/m³ e pressão de 24 MPa em tanques crio-comprimidos. Este sistema de armazenagem possui desvantagens como grande quantidade de energia necessária para a liquefação, perda de hidrogênio ao longo do tempo de armazenagem por evaporação, principalmente em tanques pequenos (SANDÍ, 2004).

Atualmente nenhum dos materiais conhecidos é capaz de atender simultaneamente a todas as exigências mínimas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), no que se refere à armazenagem de hidrogênio. Estas exigências têm como objetivo estipular parâmetros mínimos necessários para que energias a base de hidrogênio sejam economicamente viáveis (CONTE *et al.*, 2004; EDWARDS *et al.*, 2008). Isso inclui, por exemplo, materiais que apresentem uma capacidade de cerca de 8 % em massa de H₂ em densidade gravimétrica e 70 kg H₂/m³ em densidade volumétrica. A Figura 1 apresenta os valores da densidade volumétricas e densidade gravimétrica para as diferentes formas de armazenagem de hidrogênio. A armazenagem do hidrogênio na forma sólida apresenta maior segurança, menores custos e pressões e mais altas densidades volumétricas com relação aos estados gasoso e líquido (GALEY, 2019; KRYSTIAN, 2011).

Figura 1 – Valores das densidades volumétrica e gravimétrica de hidrogênio para as diferentes formas de armazenagem



Fonte: Adaptado de EDWARDS *et al.*, 2008.

Outros parâmetros também são relevantes para a aplicação comercial de hidretos metálicos, como a temperatura de dessorção e número de ciclos em armazenagem de hidrogênio (CONTE *et al.*, 2004). Na Tabela 1 estão apresentadas as metas estabelecidas pelo DOE, Rede de Energia Mundial (do inglês, *World Energy Network – WENET*) e a Agência de Energia Internacional (do inglês, *International Energy Agency - IEA*) para os hidretos metálicos.

Tabela 1 – Propriedades em armazenagem de hidrogênio requeridas dos hidretos metálicos para fins de aplicação

Entidade	Densidade gravimétrica (% massa)	Densidade volumétrica (kg H ₂ /m ³)	Temperatura de dessorção (°C)	Nº de ciclos
DOE	> 6	> 60	-	500
IEA	5	-	< 100	> 1000
WENET	> 3	-	< 100	> 5000

Fonte: CONTE *et al.*, 2004.

O hidrogênio ligado quimicamente com metais ocupa posições intersticiais das redes cristalinas e forma compostos inorgânicos denominados hidretos metálicos (ZÜTTEL, 2004;

VARIN, 2009). Os hidretos podem ser divididos em três grupos que se diferenciam entre si pelo tipo de ligação química e o elemento formador. Os hidretos podem ser binários, intermetálicos ou complexos. A classe dos binários simples pode ser subdividida em três tipos básicos, de acordo com a natureza da ligação entre metal e hidrogênio:

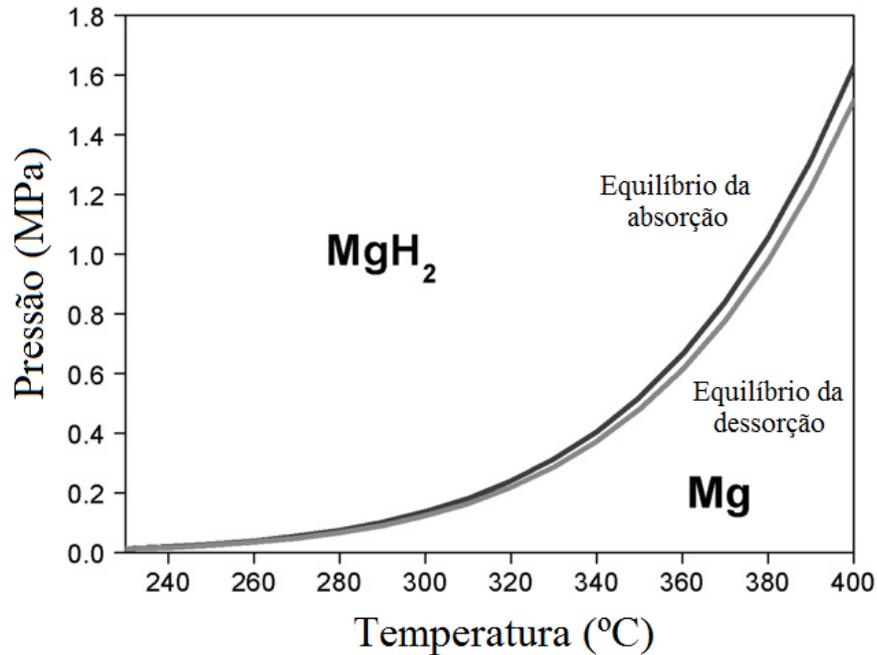
- i. Metálicos (metais de transição, lantanídeos e actinídeos);
- ii. Iônicos (formados pelos elementos alcalinos e alcalinos terrosos);
- iii. Covalentes (formados por elementos das colunas 4 a 7 e pelo berílio).

Assim, diferentes sistemas metálicos são capazes de armazenar o hidrogênio atômico no estado sólido por meio da formação de hidretos metálicos, incluindo as ligas a base de magnésio, os alantatos e os boretos (compostos iônicos e inorgânicos formados por metais de não transição), além de alguns compostos intermetálicos (SAKINTUNA *et al.*, 2007).

1.2 Termodinâmica de formação dos hidretos

Curvas de pressão-composição em diferentes temperaturas (PCT) são medidas experimentais que possibilitam determinar a entalpia da reação de formação e dissolução (estabilidade) do hidreto e traçar a curva de equilíbrio do sistema metal-hidreto em questão. A Figura 2 apresenta a curva de PCT para um sistema a base de magnésio e formador do hidreto MgH_2 (Mg- MgH_2). Esta curva de equilíbrio mostra que, sob pressão abaixo da atmosférica ($\sim 0,1$ MPa), o MgH_2 é bastante estável, isto é, para dessorver o hidrogênio é necessário uma quantidade considerável de energia próxima de $\Delta H = 75$ kJ/mol H_2 , o que equivale a temperaturas superiores a 290 °C (VARIN *et al.*, 2009). Valores entre as curvas de equilíbrio de absorção e dessorção apresentam a situação de equilíbrio, ou seja, nesta faixa de valores não ocorrem processos de absorção e dessorção de hidrogênio, pois o material adquire estabilidade.

Figura 2 – Curva de PCT mostrando os domínios de estabilidade das fases magnésio e seu hidreto MgH₂



Fonte: Adaptado de CHAISE *et al.*, 2010.

Uma forma de saber se o material está absorvendo, liberando hidrogênio, ou está em equilíbrio é por meio de uma grandeza termodinâmica denominada variação da energia livre de Gibbs (Equação 2). Quando ΔG é maior que zero, está ocorrendo a absorção de hidrogênio e formação do hidreto metálico (reação exotérmica). Quando ΔG é menor que zero, está ocorrendo a dessorção de hidrogênio do hidreto metálico (reação endotérmica). Ao realizar esse cálculo é importante lembrar que os valores da entalpia e da entropia são negativos (SURYANARAYANA, 2001).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é a variação de entalpia, T a temperatura e ΔS é a variação de entropia. A entalpia indica a energia associada na formação do hidreto que estabiliza a ligação metal-hidrogênio (SANDROCK, 1999). A variação da entropia que descreve a mudança do hidrogênio no estado gasoso para quimicamente ligado como hidreto metálico, ou seja, estado desordenado das moléculas de hidrogênio para o estado ordenado.

Na maior parte dos casos, a absorção de hidrogênio não ocorre em temperatura e pressão apropriadas para fins práticos. Por exemplo, observa-se que o hidreto MgH_2 apresenta uma pressão de equilíbrio próxima de 6,0 bar a 350 °C, isto é, abaixo desta pressão este composto é instável e se dissocia em $Mg + H_2$ (CHAISE *et al.*, 2010). A literatura reporta que técnicas de Deformação Plástica Severa (DPS), incluindo a Moagem de Alta Energia (HEBM), aplicadas ao magnésio e suas ligas permitem processos de hidrogenação em temperaturas inferiores (250 °C, por exemplo), mantendo uma pressão de equilíbrio que seria necessária para temperaturas mais elevadas (BARKHORDARIANB *et al.*, 2006; SKRIPNYUK *et al.*, 2009; WEBB, 2015; SILVA *et al.*, 2019). Isto acontece pois gera-se alta reatividade das partículas no material, além de grande área específica, o que permite que a hidrogenação ocorra em temperaturas inferiores (da ordem de 300 °C ou até mais baixas), mas em pressões de equilíbrio ainda elevadas (SKRIPNYUK *et al.*, 2009).

1.3 Cinética de formação dos hidretos

A quantidade de hidrogênio absorvida pelo metal em porcentagem de massa (capacidade gravimétrica) é intrínseca a cada material e depende de sua composição química e da estrutura cristalina. A equação da capacidade gravimétrica utiliza a massa atômica das substâncias presentes no composto e pode ser expressa por

$$C_{m\acute{a}x} = \frac{m_H}{m_H + m_{metal}} \quad (3)$$

onde $C_{m\acute{a}x}$ é a capacidade gravimétrica máxima, M_{metal} é a massa do metal e m_H é a massa de hidrogênio.

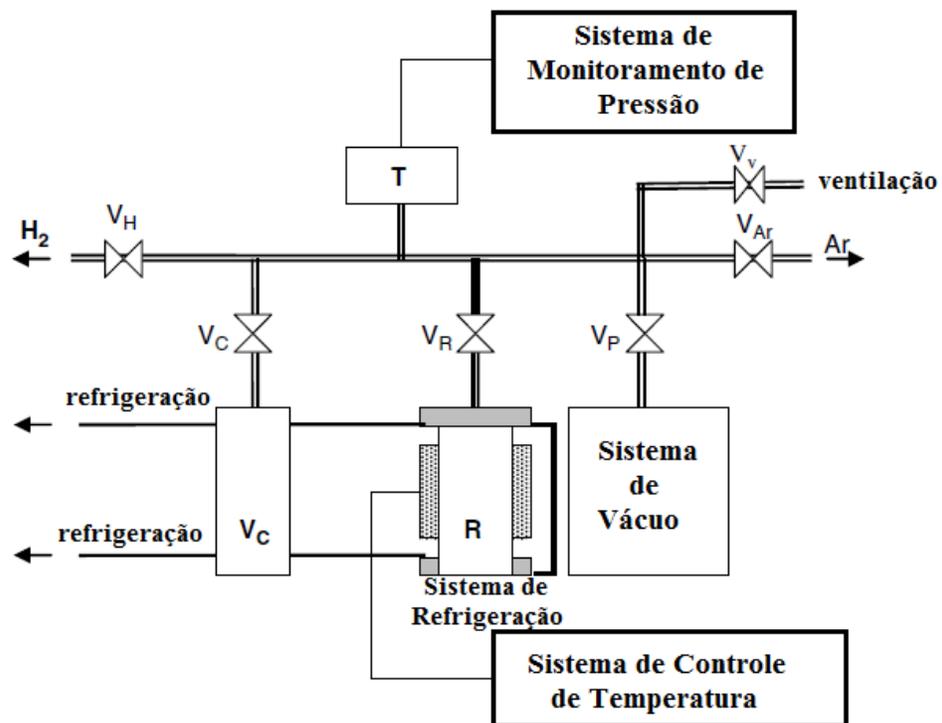
Contudo, a cinética das reações de absorção e de dessorção é ditada por fatores como tipo de estrutura cristalina do metal e de defeitos da rede, presença de intermetálicos, além de pressão e temperatura sob as quais o material está submetido (VARIN *et al.*, 2009; ZALUSKA *et al.*, 1999a; ZALUSKA *et al.*, 1999b). Experimentalmente, pode-se mensurar a capacidade gravimétrica e as cinéticas de absorção e de dessorção de hidrogênio de cada material utilizando o

método de Sieverts (VARIN *et al.*, 2009). O aparato volumétrico de Sieverts consiste em um volume calibrado, um reator cuja temperatura é controlada, um sistema de vácuo, um sistema de monitoramento de pressão, válvulas e fonte de fornecimento de hidrogênio e argônio, conforme ilustrado na Figura 3, onde T é o transdutor, V_H é a válvula de corte de hidrogênio, V_{Ar} é a válvula de corte de argônio, V_P é a válvula de corte de sistema de vácuo, V_R é a válvula de corte de reator, V_C é o volume calibrado e sua válvula de corte, V_V é a válvula de ventilação e R é o reator (ou porta amostra). Os valores experimentais de pressão, volume e temperatura foram aplicados à lei dos gases ideais (Equação 4) para encontrar a massa de hidrogênio (VARIN *et al.*, 2009), para obter as curvas de hidrogenação das amostras medidas pelo PCT Sieverts.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (4)$$

onde n é o número de moles da molécula de hidrogênio, P é a pressão, V é o volume do reator, R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

Figura 3 – Ilustração esquemática de um equipamento do tipo Sieverts



Fonte: Adaptado de VARIN *et al.*, 2009.

A difusão em sólidos ocorre nas superfícies livres, nos contornos de grão e no volume do metal. Desta forma, os coeficientes de difusão são bastante afetados pelo tipo de região na qual ocorre a difusão (ALEFELD *et al.*, 1978; PADILHA, 1997). O coeficiente de difusão na superfície do metal é o maior deles, seguido pelo coeficiente de difusão nos contornos de grão e depois pelo coeficiente de difusão no volume do metal. O fato de a difusividade nos defeitos cristalinos ser maior se deve ao fato da maior disponibilidade de espaços para a movimentação atômica nas vizinhanças dos defeitos (PADILHA, 1997; ALEFELD *et al.*, 1978). Em uma mesma temperatura, o que influencia fortemente no coeficiente de difusão é a energia de ativação para a difusão, que para a superfície, os contornos de grão e o volume, variam, respectivamente, na proporção 1:2:4 ou 2:3:4 (PADILHA, 1997). Para o magnésio metálico, que possui a estrutura cristalina HC, o coeficiente de difusividade a temperatura ambiente possui a ordem de grandeza de 10^{-13} m²/s em seu volume (TÖPLER *et al.*, 1982). Já para os elementos terras raras, o coeficiente de difusividade volumétrico à temperatura ambiente possui ordem de grandeza de 10^{-8} m²/s (CHUNFA *et al.*, 2010).

Uma liga que armazena hidrogênio no estado sólido realiza a absorção e dessorção por meio das etapas descritas a seguir (ZÜTTEL, 2004; MARTIN *et al.*, 1996; BARKHORDARIAN *et al.*, 2004).

Etapas do processo de absorção do hidrogênio em uma estrutura metálica:

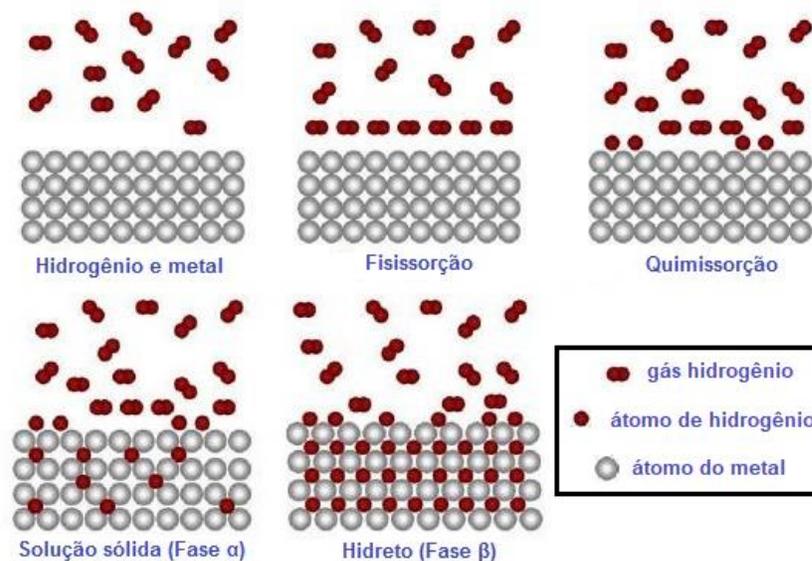
- i. Fisissorção: caracterizada por interações de van Der Waals entre as moléculas de hidrogênio e o metal na superfície.
- ii. Dissociação das moléculas de hidrogênio gasoso e posterior quimissorção: ocorre a dissociação química das moléculas de hidrogênio e a quimissorção do hidrogênio monoatômico com os metais.
- iii. Penetração superficial dos átomos de hidrogênio: o hidrogênio que foi quimissorvido entra no metal e forma uma solução sólida (α).
- iv. Difusão: ocorre o processo parcial de difusão dos átomos de hidrogênio, desde o início da quimissorção até à formação dos hidretos. A difusão se processa por mecanismo intersticial, de lacunas ou por ambos.
- v. Formação do hidreto: é a etapa final do processo, quando ocorre a formação (por ligação química) de hidreto (β).

Etapas do processo de dessorção do hidrogênio em uma estrutura metálica:

- i. Decomposição das ligações químicas entre hidrogênio e metal e do hidreto.
- ii. Difusão dos átomos de hidrogênio, por mecanismo intersticial, através do metal.
- iii. Saída dos átomos de hidrogênio na superfície do metal.
- iv. Recombinação dos átomos de hidrogênio quimissorvidos e formação das moléculas de hidrogênio fisissorvidas sobre a superfície.
- v. Dessorção das moléculas fisissorvidas na superfície no estado gasoso.

Além disso, as etapas do processo de absorção do hidrogênio em uma estrutura metálica são apresentadas na Figura 4. A direção oposta de movimentação atômica é válida para a dessorção. É importante mencionar que o magnésio é o único elemento metálico que forma hidreto na liga ZK60, pois a quantidade de mischmetal utilizada é muito pequena e, por isso, os compostos intermetálicos à base de terras raras apenas auxiliam o processo difusional (servem de passagem) do hidrogênio através da estrutura cristalina da liga.

Figura 4 – Modelo esquemático das reações de fisissorção e quimissorção do hidrogênio na estrutura metálica



Fonte: Adaptado de PUNDT *et al.*, 2006.

1.4 Magnésio e suas ligas para armazenagem de hidrogênio

O magnésio (Mg) possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), que por ter poucos sistemas de deslizamento, dificulta a sua deformação plástica. Com a adição de elementos de liga ao magnésio, como o zinco, zircônio e terras raras (como o cério, lantânio, praseodímio, neodímio), consegue-se o refinamento do tamanho de grão, acarretando no aumento nas densidades de contornos de grão e na sua capacidade à deformação plástica (FRIEDRICH *et al.*, 2006). Porém não pode ser adicionada qualquer quantidade de elementos de liga ao magnésio, então para utilizá-los na liga, deve-se seguir um grau de solubilização máxima. Os elementos de liga utilizados neste trabalho e suas solubilidades máximas em magnésio, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Pontos de fusão e solubilização máxima dos elementos de liga no magnésio

Elemento químico	Ponto de fusão (°C)	Máxima solubilidade no Mg (% em massa)
Mg	648,8	-
Zn	419,6	6,2 a 340 °C
Zr	1852	0,6 a 654 °C
Ce	798	0,74 a 590 °C
La	920	0,22 a 600 °C
Pr	931	0,17 a 575 °C
Nd	1010	3,6 a 552 °C

Fonte: Adaptado de FRIEDRICH *et al.*, 2006.

As propriedades de armazenagem de hidrogênio têm sido bastante estudadas na liga de magnésio que, além de possuir diversas vantagens com relação a custo e disponibilidade, formam o hidreto do tipo MgH₂ que apresenta uma das maiores capacidades gravimétricas, da ordem de 7,6 % em massa (ASSELLI *et al.*, 2014; ASSELLI *et al.*, 2016). O processo de hidrogenação depende fortemente do contato do hidrogênio com a superfície do metal, ou seja, quanto maior a área livre específica do metal, mais rapidamente ocorrem as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio. Esta área é aumentada quando se diminui o tamanho de grão do metal (SILVA *et al.*, 2018a). A diminuição do tamanho pode ser alcançada por meio de processamentos mecânicos. Quando uma partícula é fraturada, ela aumenta sua área superficial, tornando-se mais reativa, o que

faz o material ficar mais propenso à formação de óxidos, fator que tem alta influência na ativação (primeira absorção de hidrogênio) da liga (SOYAMA *et al.*, 2016b).

1.4.1 Liga de magnésio ZK60

A liga de magnésio ZK60 utilizada neste trabalho é caracterizada pela adição de Zn e Zr ao magnésio em teores de até 6,0 e 1,0 % em massa, respectivamente. Trata-se de uma liga com propriedades mecânicas aperfeiçoadas com relação a outras também à base de magnésio, como melhor soldabilidade, resistência à corrosão e ao desenvolvimento de microporosidade (SOYAMA *et al.*, 2016a; SOYAMA *et al.*, 2016b). Quando terras raras são adicionadas, mesmo em pequenas quantidades, às ligas de magnésio, observa-se ocorrer refinamento de grão e aumento da ductilidade, além da melhora da resistência à fluência, da resistência mecânica e da estabilidade térmica (FRIEDRICH *et al.*, 2006).

Os elementos Terras Raras mais utilizados em ligas de magnésio são o Ce, La, Pr, Nd, Th e Sc, mas devido à radioatividade de tório e ao alto custo do praseodímio e do escândio, uma alternativa é utilizar uma mistura denominada cério-mischmetal (FRIEDRICH *et al.*, 2006). A adição de 1,5 % em massa de mischmetal (Ce, La, Pr e Nd) à liga ZK60 eleva a sua soldabilidade e permite a produção de materiais com muito pouca microporosidade (SILVA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.*, 2019). Os intermetálicos formados nesta liga atuam como catalisadores e promovem melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio (BARKHORDARIAN *et al.*, 2006), facilitando a dissociação da molécula de hidrogênio em hidrogênio monoatômico, além de atuarem como caminhos livres para a difusão desse hidrogênio monoatômico o que, conseqüentemente, melhora a cinética das reações de hidrogenação (WEBB, 2015).

Estudos reportam a viabilidade de utilização da liga ZK60 em armazenagem de hidrogênio. Além desta liga possuir alta capacidade gravimétrica teórica (6,6 % em massa), quando comparadas a outras ligas utilizadas para a mesma finalidade (KRYSTIAN *et al.*, 2011; SOYAMA *et al.*, 2016a; SOYAMA *et al.*, 2016b), ela também possui estabilidade cíclica a longo prazo, ou seja, mesmo após vários ensaios de absorção e dessorção (cerca de 1000 ciclos). A liga não apresenta deterioração na capacidade de armazenagem ou cinética (KRYSTIAN *et al.*, 2011).

Krystian *et al.* (2011) afirmam que a liga ZK60 pode absorver e liberar hidrogênio mesmo após longos períodos de exposição ao ar, dependendo do processamento mecânico e elementos de segunda fase utilizados.

1.4.2 Processo de fundição das ligas de magnésio

O processo de fundição em ligas de magnésio deve ocorrer em atmosferas inertes devido ao elevado risco de explosão do magnésio em contato com o ar atmosférico em temperaturas acima de 100 °C (GARCÍA, 2010). Em relação à liga ZK60, outra dificuldade é a elevada diferença entre o ponto de fusão e também da massa específica do magnésio e a dos elementos da liga.

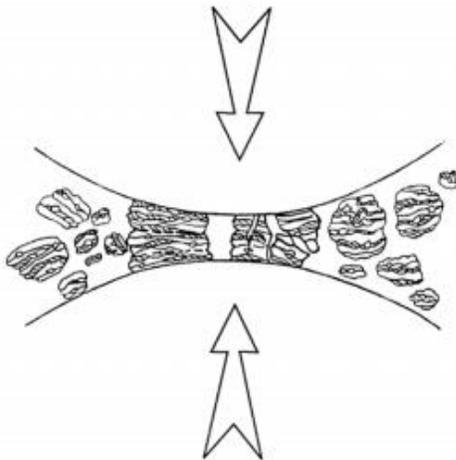
O método de fundição mais utilizado para as ligas de magnésio é a fundição sob pressão, pois devido a sua estrutura cristalina, processos utilizando conformação mecânica acabam se tornando improdutivos, devido às baixas velocidades de processamento. Porém, a fundição sob pressão apresenta elevada porosidade e bolhas no produto final, devido à elevada velocidade de preenchimento do molde. Uma alternativa é a fundição com batimento mecânico no estado semissólido que, por sua vez, é eficiente na fabricação de ligas a base de magnésio com pouca porosidade e aumento de resistência mecânica (GARCÍA, 2010, BEN-HAMU *et al.* 2007).

O processamento de fundição com batimento mecânico consiste em agitar (mecânica ou magneticamente) um líquido em solidificação (de 30 a 50% no estado sólido) em um forno resistivo com atmosfera controlada com o auxílio de um batedor. O batedor possui a velocidade de rotação fixa nas diferentes temperaturas utilizadas. Esta variação de temperatura combinada com a agitação é extremamente importante ao processo de solidificação de elementos químicos com pontos de fusão bem distintos. A agitação do processo de fundição com batimento mecânico no estado semissólido ocasiona a quebra da estrutura dendrítica em formação, gerando uma estrutura cristalina, ou seja, é obtida uma microestrutura refinada de grãos globulares, com composição química mais homogênea ao longo da liga. As baixas temperaturas desse tipo de solidificação são vantajosas devido à elevada combustibilidade do magnésio (GARCÍA, 2010; BEN-HAMU *et al.* 2007).

1.4.3 Processamento mecânico das ligas de magnésio para armazenagem de hidrogênio

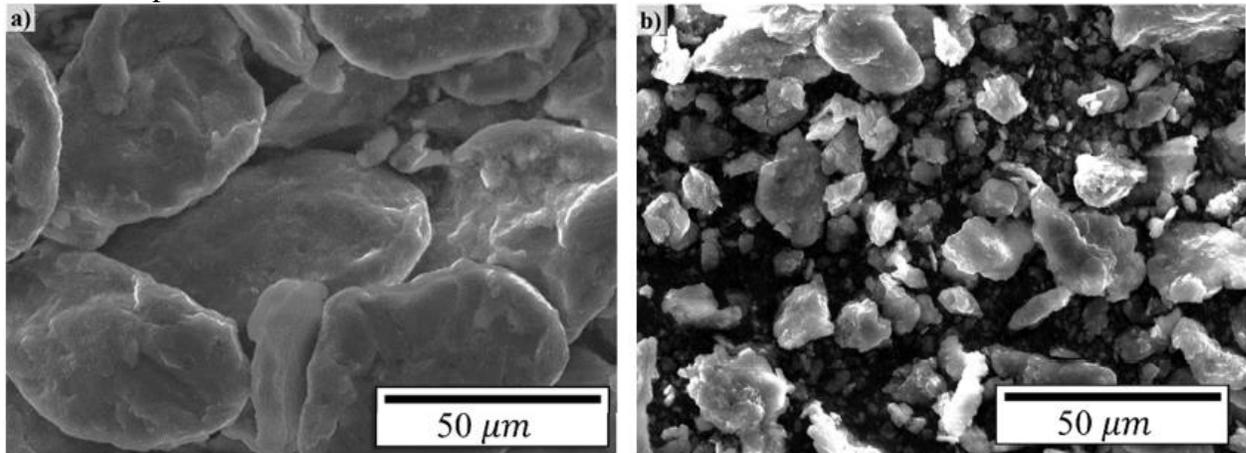
Um dos processamentos mais utilizados para o melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio em ligas metálicas é a moagem de alta energia (Figura 5), do inglês *High Energy Ball-Milling - HEBM* (SURYANARAYANA, 2001; WEBB, 2015; CRIVELLO *et al.*, 2016). Este processo gera partículas na ordem de nanômetros em poucos minutos em vários sistemas, incluindo aqueles a base de magnésio, por meio dos choques do material a ser processado com as ferramentas de moagem (cadinho e bolas). Neste caso, pode-se elevar a pressão de equilíbrio do hidreto, o que diminui a capacidade de armazenagem, porém, é possível obter cinéticas de hidrogenação muito mais aceleradas (TRAN *et al.*, 2006). É importante mencionar que esse comportamento depende dos intermetálicos utilizados nas ligas (WEBB, 2015). Pohan *et al.* (2020) reportam a eficiência do HEBM na diminuição do tamanho das partículas em pó da liga de $Mg_{20}SiC$, que inicialmente possuíam diâmetro de $45,96 \mu m$ e após 20 horas de processamento ficaram com diâmetro de $13,84 \mu m$ (Figura 6). Contudo, devido ao tamanho nanométrico das partículas geradas por HEBM, devem ser tomadas algumas precauções com sua utilização, principalmente devido à rápida oxidação destas partículas (SURYANARAYANA, 2001; KRYSTIAN *et al.*, 2011; CRIVELLO *et al.*, 2016; ZALUSKA *et al.*, 1999b). Além disso, este método possui elevado custo e consome grandes quantidades de energia.

Figura 5 – Efeito da colisão entre as bolas e o material em pó durante o processo HEBM.



Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

Figura 6 – Microestrutura da liga $Mg_{20}SiC$ em forma de pó a) antes e b) após 20 horas de processamento HEBM

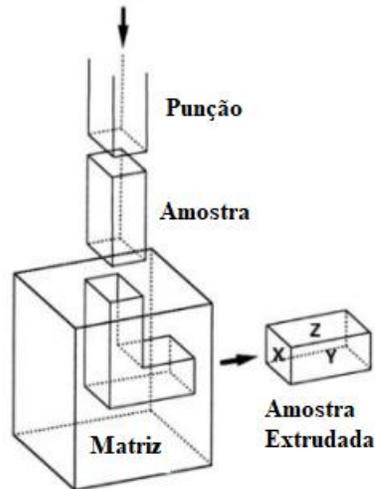


Fonte: POHAN *et al.*, 2020.

Neste sentido, processamentos mecânicos utilizando técnicas de deformação plástica severa (DPS) têm sido alternativas satisfatórias para produzir materiais densos e ultrafinos (HUOT, 2012; AJAYI *et al.*, 2017), de granulometrias finas consumindo bem menos tempo, custo e energia quando comparados a HEBM (KRYSTIAN *et al.*, 2011). A DPS melhora as propriedades de armazenagem de hidrogênio como alta densidade de defeitos e maior resistência a possíveis contaminantes (AHMED *et al.*, 2001; SKRIPNYUK *et al.*, 2009; SOYAMA *et al.*, 2016a). Os processamentos por DPS mais conhecidos são a extrusão angular em canais iguais (do inglês, *Equal Channel Angular Pressing* - ECAP) e a laminação a frio.

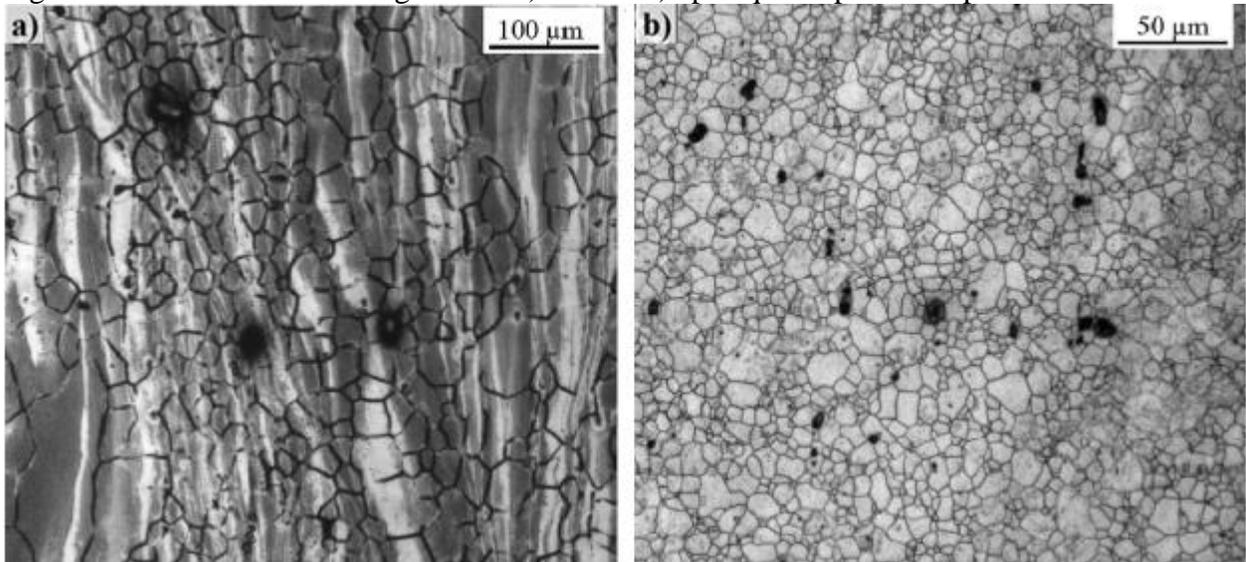
O ECAP é uma técnica em que um material é forçado com uma punção através de uma matriz contendo dois canais de seção transversal iguais com um ângulo entre 90° e 120° entre eles, ocasionando uma deformação plástica ao material por meio de cisalhamento (Figura 7). Ligas de magnésio como a ZK60 processadas por ECAP adquirem propriedades de hidrogenação semelhantes às aquelas em ligas processadas por HEBM (SKRIPNYUK *et al.*, 2009). Por exemplo, cavacos da liga ZK60 produzidos por ECAP apresentam tamanho de grão de 300 nm e cinética de hidrogenação duas vezes mais rápidas (ordem de minutos) a 350°C , mesmo após várias ciclagens (1000 ciclos no total), do que nessa mesma liga extrudada cujo tamanho de grão é de 250 nm (KRYSTIAN *et al.*, 2011). Peron *et al.* (2020) reportam que a liga de magnésio AZ31 inicialmente possuía tamanho médio de grão de $27,5\ \mu\text{m}$ e após 4 passes no ECAP ficou com tamanho médio de grão de $6,5\ \mu\text{m}$ (Figura 8).

Figura 7 – Representação esquemática do processamento ECAP



Fonte: Adaptado de BERBON *et al.*, 1999.

Figura 8 – Microestrutura da liga AZ31 a) antes e b) após quatro passes no processamento ECAP

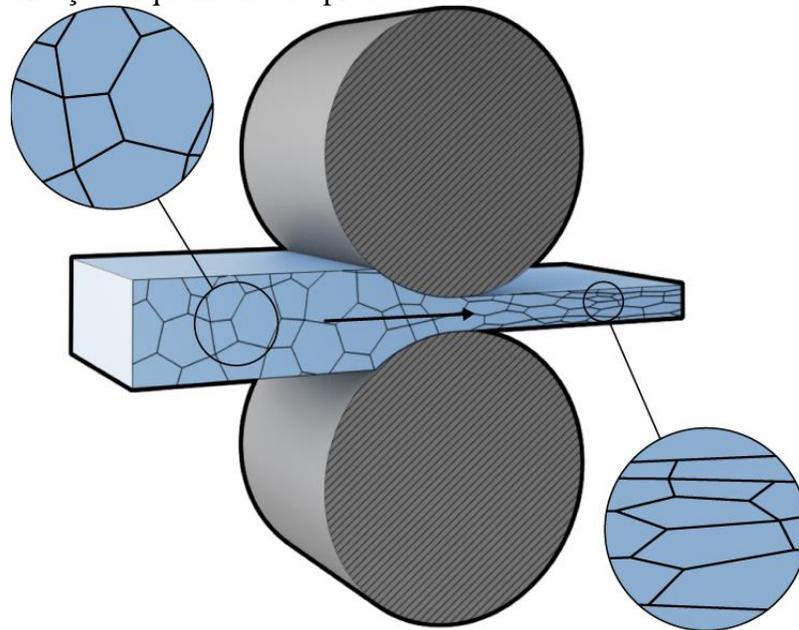


Fonte: PERON *et al.*, 2020.

A técnica laminação a frio consiste na redução da espessura de uma chapa metálica por deformação entre dois rolos que giram em sentido contrário (Figura 9), modificando sua microestrutura (grãos equiaxiais para grãos alongados). A redução é possível devido às deformações plásticas acomodadas por meio da alteração da microestrutura e propriedades do material. Sabe-se que o emprego dos processos do tipo DPS proporcionam a fragmentação do material e/ou o aumento da densidade de contornos de grãos que aceleram o processo difusional e as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio (KRYSTIAN *et al.*, 2011; HUOT, 2012;

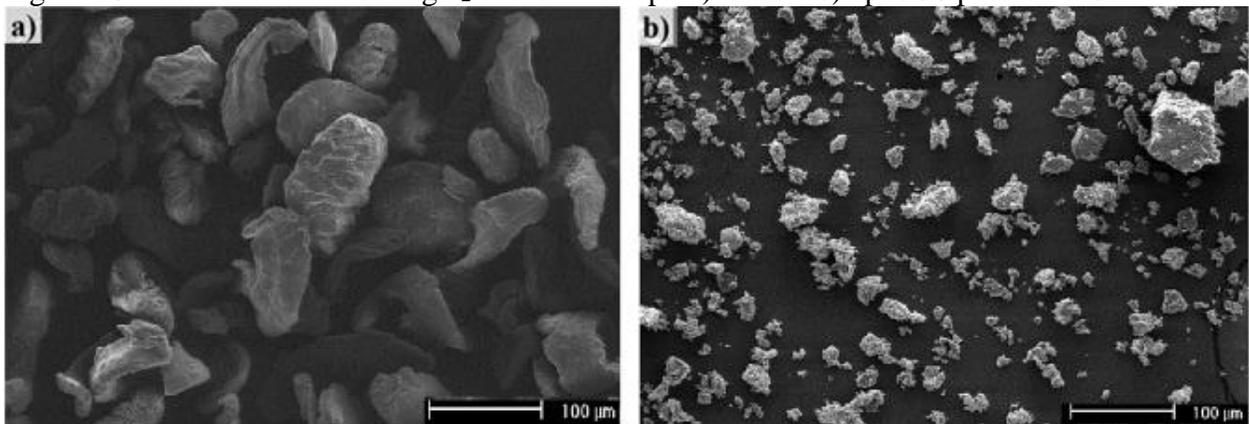
ASSELLI *et al.*, 2014; ASSELLI *et al.*, 2016). Esta técnica também é aplicada em materiais em forma de partículas, que são processados pelos rolos do laminador diversas vezes, a fim de reduzir o seu tamanho. MÁRQUEZ *et al.* (2017) reportam a diminuição do tamanho das partículas em pó do MgH_2 , que inicialmente possuíam diâmetro de 130 nm e após 50 passes no processo CR com rotação de 50 rpm ficaram com diâmetro de 15 nm (Figura 10).

Figura 9 – Representação esquemática do processo CR



Fonte: MANUFACTURING GUIDE, 2014.

Figura 10 – Microestrutura de MgH_2 em forma de pó a) antes e b) após 50 passes no CR

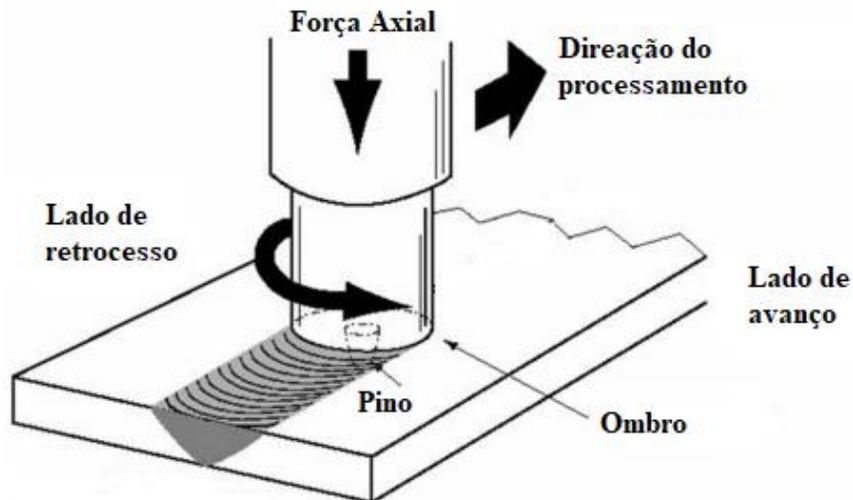


Fonte: MÁRQUEZ *et al.*, 2017.

1.5 Processamento por fricção e mistura mecânica (FSP)

O processo por fricção e mistura mecânica (do inglês, *friction stir processing* - FSP) é uma técnica de DPS derivada da soldagem por fricção e mistura mecânica (do inglês, *friction stir welding* - FSW), que tem como finalidade modificar localmente a microestrutura e a textura. O processamento consiste no emprego de uma ferramenta cilíndrica rotativa não-consumível composta por um pino e um ombro (11) que penetram no material e podem ser transladados na direção desejada (MISHRA *et al.*, 2005; AJAYI *et al.*, 2017). O calor gerado entre a ferramenta rotativa e o material por atrito e fricção entre ambas promove o amolecimento do material a temperaturas por volta de 80 % de seu ponto de fusão (MISHRA *et al.*, 2005; SU *et al.*, 2003; WEIS OLEA, 2008), ou seja, trata-se de um processamento no estado sólido.

Figura 11 – Processo FSP



Fonte: Adaptado de WEIS OLEA, 2008.

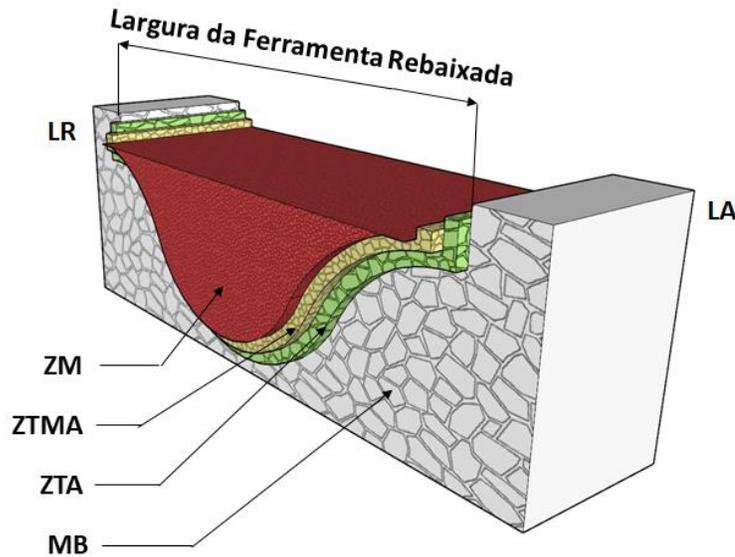
Os parâmetros do processamento são (MISHRA *et al.*, 2005; WEIS OLEA, 2008):

- i. **Força axial:** afeta a distribuição e o fluxo de material ao longo do plano vertical do processamento;

- ii. **Velocidade de rotação da ferramenta:** relacionada à força de atrito entre a interface da ferramenta e o do material. Determina a transferência de calor envolvida no processo;
- iii. **Velocidade de avanço:** influencia as condições dinâmicas do fluxo de material ao redor do pino da ferramenta e geração do calor resultante do processamento;
- iv. **Geometria da ferramenta:** a geometria do pino pode melhorar as condições de fluxo do material (diminui a formação de defeitos). A geometria do pino influencia nas dimensões da região processada pelo FSP.

Após o processo de FSP é possível observar diferentes regiões microestruturais desenvolvidas no material (Figura 12): metal base (MB), zona de mistura (ZM), zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA). Estas áreas diferentemente afetadas pelo processo forma uma região chamada de cordão de solda que pode ser dividida em lado de retrocesso (LR) e lado de avanço (LA). A região MB é distante da área onde foi realizado o processo FSP, então não é deformada plasticamente ou afetada pelo calor do processo. A microestrutura do MB é obtida no processamento mecânico aplicado anteriormente. A ZM é a região central do processamento, que é deformada plasticamente a quente e, por isso, sofre recristalização que gera grãos equiaxiais menores quando comparados ao MB. A ZTMA são as regiões ao lado da ZM (LR e LA). Nesta região não ocorre deformações plásticas da intensidade da ZM, assim podendo haver recristalização ou apenas recuperação do material e, assim, originando grãos também alongados e/ou deformados. A ZTA são as regiões após a ZTMA. Elas são afetadas pelo calor oriundo ao FSP, porém sem ser afetadas pela deformação plástica.

Figura 12 – Representação esquemática das regiões presentes em um material processado por FSP



Legenda: LA – Lado de Avanço; LR – Lado de Retrocesso; ZM – Zona de Mistura; ZTMA – Zona Termomecanicamente Afetada; ZTA – Zona Termicamente Afetada e MB – Metal Base.
 Fonte: O autor, 2020.

A zona de mistura dos materiais processados por FSP possuem microestruturas muito refinadas e uniformes (MANSOOR *et al.*, 2012; GANGIL *et al.*, 2017), pois a elevada rotação da ferramenta utilizada no processo dispersa as partículas e os precipitados de segunda fase (JIANG *et al.*, 2017). Este processamento aumenta as propriedades mecânicas como o limite de resistência, a capacidade de amortecimento e a ductilidade (HUANG *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2017). Contudo, pouco ainda foi explorado sobre o efeito da microestrutura modificada por FSP sobre as propriedades em armazenagem de hidrogênio, principalmente em ligas a base de magnésio.

O FSP é uma excelente alternativa para o processamento da liga ZK60, pois os intermetálicos do tipo Mg-Zn possuem baixo ponto de fusão (SILVA *et al.*, 2018b), logo não podem ser processados a elevadas temperaturas, pois são susceptíveis a formação de trincas à quente. A adição de Mn eleva a estabilidade térmica da liga (SILVA *et al.*, 2019), o que tem influência direta nos parâmetros utilizados no FSP, pois esse tipo de processamento aquece o material utilizado durante o processo de rotação da ferramenta. Trabalhos utilizando FSP na liga ZK60, por exemplo, mostram que sua microestrutura, inicialmente com grãos grosseiros, se torna equiaxial e recristalizada com tamanho de grão de aproximadamente 800 nm depois de modificada por FSP. Isso deve-se ao elevado atrito gerado pela rotação do processamento com a amostra,

ocasionando a quebra e dispersão das partículas precipitadas (MANSOOR *et al.*, 2012). Consequentemente, as propriedades em armazenagem de hidrogênio são aprimoradas pelo uso do FSP, pois a redução do tamanho médio de grão e dispersão das partículas e precipitados de segunda fase, reduz o tempo de cinética de absorção e dessorção na liga ZK60.

1.6 Modelos cinéticos para o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio

Ligas de magnésio são extremamente relevantes no contexto de armazenagem de hidrogênio, devido a sua elevada capacidade de armazenagem e boa cinética, dependendo dos intermetálicos e processamentos utilizados. Porém existem outros parâmetros que influenciam o processo de entrada e saída de hidrogênio na liga, como por exemplo a temperatura utilizados nos ensaios. Cientistas têm desenvolvido métodos capazes de descrever o comportamento cinético de ligas em absorção e dessorção de hidrogênio (CHOU *et al.*, 2007; PANG *et al.*, 2016), de forma a evitar um grande número de medições que, dependendo do material e parâmetros utilizados, podem ser tecnicamente difíceis e demoradas (MAYER *et al.*, 1987). Em engenharia é importante desenvolver modelos simplificados que reproduzam adequadamente os fenômenos de processos reais, e que ajudem na compreensão dos fenômenos envolvidos (MAYER *et al.*, 1987; TALAGANIS *et al.*, 2011).

Modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever as reações cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas metálicas e, a partir deles, diferentes parâmetros que descrevem o comportamento físico envolvido nas transformações de fase envolvidas podem ser estimados. Dentre os modelos mais conhecidos, incluem os de Jander, Ginstling-Brounshtein e modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (PANG *et al.*, 2016). Diversos fatores influem na aplicação de um dado modelo (CHOU *et al.*, 2007; PANG *et al.*, 2016), como a constante de taxa, energia de ativação e expoente de Avrami dos comportamentos cinéticos de absorção e dessorção de hidrogênio. Existem dois fatores essenciais quando se escolhe um modelo matemático irá escolher para aplicação no projeto. O primeiro é o que modelo matemático seja capaz de descrever o processo difusional de hidrogênio na liga metálica, de forma a modelar as cinéticas de absorção e

dessorção de hidrogênio da liga. O segundo fator é que os parâmetros tenham correspondência com os experimentos.

Diversos modelos que utilizam a lei de Arrhenius para a armazenagem de hidrogênio são utilizados para implementação em grandes empresas, como a *McPhyEnergy*, que desenvolveu o projeto de um tanque para armazenagem de hidróxido de magnésio em pequena escala, simulado computacionalmente para produzir hidreto de magnésio (CHAISE *et al.*, 2010). O hidreto tem a capacidade de armazenagem 5,8 % em massa de hidrogênio, e o modelo numérico encontrou perfeita concordância com os resultados experimentais.

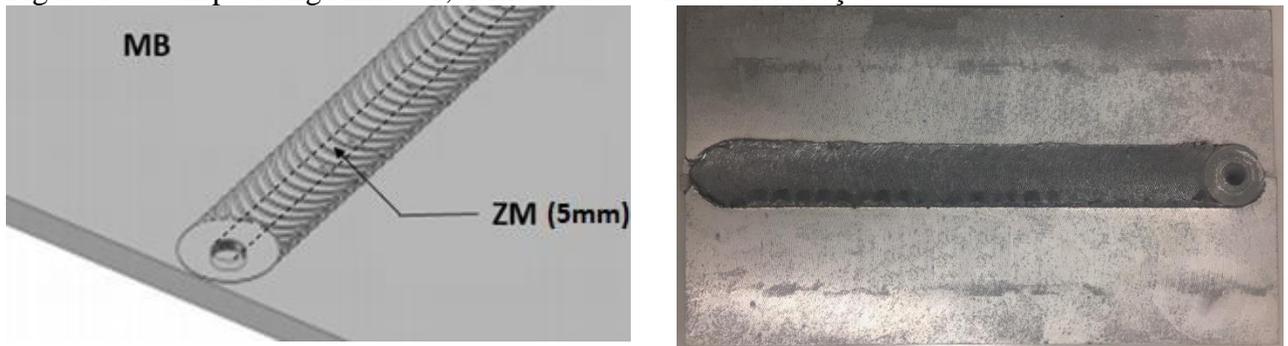
Luo *et al.* (2004) desenvolveram um modelo computacional que utiliza a lei de Arrhenius para calcular a taxa de formação e decomposição de alanatos em armazenagem de hidrogênio utilizando uma ampla gama de pressões e temperaturas. Os resultados obtidos utilizando essas equações ajustaram-se muito bem aos resultados obtidos experimentalmente, assim conseguindo prever o desempenho cinético das reações de alanatos para outras diferentes condições.

2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga ZK60 (Mg – 6% Zn – 1% Zr), contendo 1,5% em massa de mischmetal (55% Ce, 24% La, 15% Nd, 4% Pr) nas condições como fundida (região MB) e após processada por FSP (região ZM). Uma chapa desta liga processada, contendo ambas as regiões (Figura 11), foi gentilmente cedida pelo Professor Dr. Erenilton Pereira da Silva da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM).

Figura 13 – Chapa da liga ZK60-1,5Mm estudadas nesta dissertação



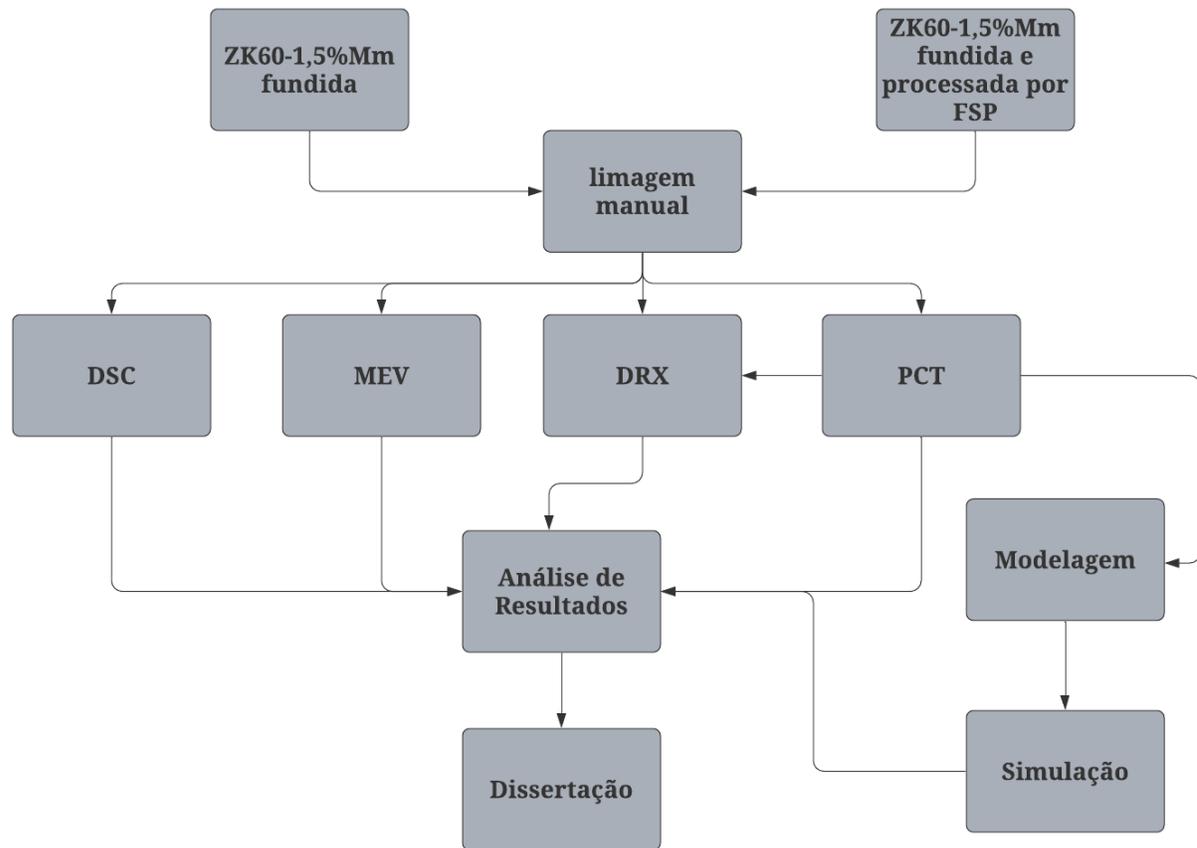
Legenda: MB – Metal Base; ZM – Zona de Mistura (região utilizada do processo FSP, contendo uma área central com largura de 5 mm).

Fonte: O autor, 2020.

2.2 Fluxograma das atividades desenvolvidas

O procedimento das atividades desenvolvidas na dissertação está representado esquematicamente na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas na dissertação



Fonte: O autor, 2020.

2.3 Fundição com batimento mecânico no estado semissólido

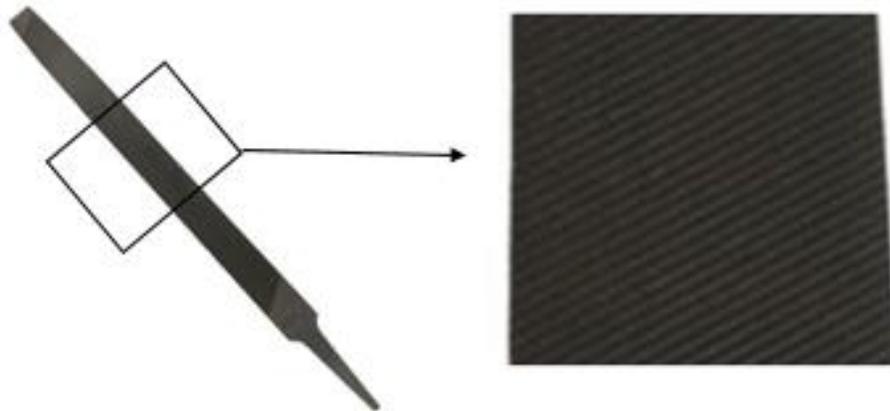
Foi utilizado o processo de fundição com batimento mecânico no estado semissólido para obtenção da liga, utilizando um forno resistivo com batedor. O forno possuía uma atmosfera protegida com gás argônio, vazão de 15 L/min e pressão absoluta de aproximadamente 0,75 bar. O cadinho e o batedor foram confeccionados de aço 1020 (SILVA *et al.*, 2014). O material foi recebido após fundido e processado por FSP, ambos os processamentos realizados pelo Professor Dr. Erenilton Pereira da Silva.

2.4 Processamento por fricção e mistura mecânica

A liga ZK60-1,5%Mn foi recebida em condições (como fundida e processada por FSP) adequadas de microestrutura e acabamento superficial para a realização dos experimentos. Após fundido, o material foi preso a uma fresadora universal para o processo de fricção e mistura mecânica na oficina mecânica do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DeMa /UFSCar), São Carlos, Brasil. A ferramenta empregada foi de aço carbono AISI H13 e os parâmetros de processamento são rotação de 1200 rpm, velocidade de avanço de 400 mm/min e carga axial de 15 kN (SILVA *et al.*, 2018b).

As regiões de interesse (MB e ZM) foram coletadas da chapa e todas as amostras foram limadas manualmente ao ar para a produção de cavacos, ocasionando a deformação mecânica e cominuição do material. A limagem foi feita na ZM, área central do processo de FSP, com largura de cerca de 5 mm. Para a limagem, foi utilizada uma lima K&F de aço carbono do tipo murça chata de 200 mm de comprimento (Figura 15). A lima possui ambas as faces com picado duplo e as bordas com picado simples.

Figura 15 – Lima manual utilizada para produzir os cavacos da liga



2.5 Capacidade e cinéticas de hidrogenação

Foram coletados 80 mg de cavacos em cada condição para a realização dos ensaios de ativação, absorção e dessorção de hidrogênio. Esta massa é estimada de acordo o tipo de estrutura química, a massa e as especificações do aparelho de hidrogenação. O equipamento de medição utilizado foi um sistema do tipo PCT baseado no método de Sieverts (Figura 16) desenvolvido no próprio Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) da UFSCar pelo Professor Dr. Ricardo Floriano da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O equipamento PCT consiste das seguintes partes: um porta-amostra de aço inoxidável, onde é colocada a massa de material (na forma de cavacos, no nosso caso); um sistema pneumático compostos por tubos (linhas de gás hidrogênio), que leva o gás hidrogênio contido nos cilindros para o porta-amostra; uma bomba de vácuo para retirar gases não desejáveis ao ensaio; um forno blindado, onde é inserido o porta-amostra para realização de ensaios a elevadas temperaturas; termopares para a medida das temperaturas envolvidas no sistema; válvulas de controle de entrada e saída do gás e do vácuo; sensores de alta pressão; computador que define os parâmetros do ensaio e que coleta os dados por meio de um software desenvolvido no LHM. Foi utilizada a pressão de 20 bar e a temperatura de 350 °C para as medidas de absorção. Foi utilizada a pressão próxima de 0 bar e a temperatura de 350 °C para as medidas de dessorção.

A sequência das medidas de absorção e de dessorção de hidrogênio compreendem as seguintes etapas:

- i. Primeira absorção (ativação) e primeira dessorção;
- ii. Primeiro ciclo de absorção e de dessorção;
- iii. Segundo ciclo de absorção e de dessorção.

Figura 16 – Equipamento PCT Sieverts desenvolvido no LHM / UFSCar



Fonte: O autor, 2020.

Os resultados de quantidade de hidrogênio absorvida e desorvida pela liga foi monitorada. Os dados foram ajustados empregando a lei dos gases ideais (Equação 4) a partir dos dados fornecidos pelo equipamento de PCT, como tempo, pressão e temperatura utilizados nos ensaios, de forma a obter-se a quantidade de hidrogênio que entra e sai da liga em cada instante.

2.6 Difração de raios-X

Os cavacos das amostras, antes e após a hidrogenação, foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) para identificação das fases (metálicas e hidretos). Foi utilizado o equipamento Siemens D5005 instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. O difratômetro possui monocromador curvo de grafite e detector do tipo cintilador com anodo de cobre e linha de emissão característica de 0,1541 nm / 8,04 keV (Cu-K α_1) e potência de 1,6 kW (40 kV, 40 mA). Os dados obtidos pelo equipamento foram tratados pelo software *X'Pert HighScore Plus* para identificar as fases presentes na liga.

2.7 Microscopia eletrônica de varredura

De todas as amostras da liga (chapa e cavacos nas condições como fundida e após processada por FSP) foram analisadas microestrutura (distribuição e tamanho de intermetálicos) e aspectos superficiais usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) no modo elétrons secundários (do inglês, *Secondary Electrons* - SE) e retroespalhados (do inglês, *Backscattering Electron* - BSE) utilizando-se o equipamento FEI Magellan 400 L instalado no LCE do DEMa/UFSCar. Esta caracterização ajuda a entender os resultados da difusão do hidrogênio durante as medidas no equipamento PCT Sieverts e, conseqüentemente, o comportamento das propriedades em hidrogenação.

A técnica de MEV no modo Difração de Elétrons Retroespalhados (do inglês, *Electron Backscatter Diffraction* - EBSD) foi utilizada para a analisar a microestrutura da chapa da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP. Para isso foram coletados mapeamentos de orientação em diferentes magnificações da região ZM de uma amostra processada por FSP. O *step size* utilizado foi de 70 nm para o mapeamento de maior magnificação ($80 \times 70 \mu\text{m}^2$) - e melhor resolução - e de 1 μm para o mapeamento de menor magnificação ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$). Todos os mapeamentos foram coletados pela Professora Dr^a. Verona Biancardi Oliveira em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (JEOL JSM 6500 F) com uma tensão de aceleração de 15 kV alocado no Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE), na Alemanha. O tratamento dos dados foi feito utilizando o programa TSL *Orientation Imaging Microscopy* (OIMTM) *Data Analysis* na versão 6x64. Foi realizada uma rotina de limpeza de dados espúrios (*cleaning procedure*) que incluiu a remoção de todos os pontos cujos índices de confiança eram inferiores a 0,1 (*Neighbor CI Correlation*) e, em seguida, uma nova limpeza removendo clusters com menos de 4 pontos (*Grain Dilation*).

2.8 Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês, Differential Scanning Calorimetry - DSC) foi utilizada para analisar o fluxo de calor envolvido nas transformações de fase no estado sólido e, indiretamente, identificar a temperatura de estabilidade das fases (principalmente intermetálicos à base de mischmetal) presentes nos cavacos de ambas as condições da liga antes da hidrogenação. Para isso, foi utilizado o calorímetro STA 449 F1 Jupiter instalado no LHM-UFSCar e uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min até a amostra chegar à temperatura de 550 °C.

3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA LIGA

O processo de difusão do hidrogênio (reações de absorção e de dessorção) na liga ZK60-1,5%Mm foi modelado a partir de uma formulação de problemas inversos, buscando-se estimar alguns parâmetros da equação de Arrhenius. Para isso, os valores experimentais coletados nas medidas de hidrogenação da liga foram utilizados como dados de entrada e a equação de Arrhenius utilizada para resolver o problema de minimização por intermédio do algoritmo *Luus-Jaakola* (LUUS *et al.*, 1973). Após obtenção dos parâmetros físicos não determinados experimentalmente, pôde-se utilizá-los na simulação do comportamento da liga em outras condições físicas como em diferentes temperaturas.

3.1 Formulação do problema direto

Para a modelagem físico-matemática das reações de absorção e de dessorção de hidrogênio foi utilizada a lei de Arrhenius para modelar o comportamento das curvas de cinética na liga ZK60-1,5%Mm. Por meio da lei de Arrhenius, que utiliza equações que determinam a taxa de formação ou decomposição de uma fase (hidreto) a partir de curvas de cinética experimentais coletadas para diferentes temperaturas (VARIN *et al.*, 2009), foram fornecidos valores iniciais para os parâmetros de energia de ativação (E_a) e o coeficiente da lei de cinética (k_0), que são estimados posteriormente pelo modelo, já que essas constantes não são conhecidas pelo projeto experimental. Também foram fornecidas para o modelo as constantes conhecidas experimentalmente, como, temperatura utilizada na medida experimental (T), pressão média de hidrogênio aplicada (P_m), pressão de equilíbrio do hidrogênio (P_{eq}) e a constante universal dos gases ideais (R). As equações utilizadas para a obtenção da fração de hidrogênio absorvida e dessorvida pelas ligas, respectivamente, são apresentadas a seguir (LUO *et al.*, 2004; CHAISE *et al.*, 2010; MINKO *et al.*, 2015).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 (1 - \alpha) \left(\frac{P_m}{P_{eq}} - 1 \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \alpha \ln \left(\frac{P_{eq}}{P_m} \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

Neste caso, α é fração de hidrogênio absorvida ou desorvida (%), t é o tempo para a absorção ou a desorção de hidrogênio (s), k_0 é o coeficiente da lei de cinética (s^{-1}), P_m é a pressão média de hidrogênio aplicada (Pa), P_{eq} é a pressão de equilíbrio do hidrogênio (Pa), E_a é energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases ideais (8,31 J/mol K) e T é a temperatura (K) utilizada na medida experimental.

As seguintes premissas foram consideradas para a solução do problema de fração de hidrogênio no material, a fim de se reduzir o número de parâmetros a serem estudados no modelo e simplificar o modelo (LUO *et al.*, 2004; CHAISE *et al.*, 2010; MINKO *et al.*, 2015):

- i. O hidrogênio se comporta como um gás ideal;
- ii. O equilíbrio térmico local entre as moléculas de hidrogênio e os cavacos são assumidos;
- iii. A transferência de calor por radiação é desconsiderada.

Para o problema de absorção estudado, considerou-se que o material começou o processo sem hidrogênio em seu interior, conforme mostrado na Equação (7) a seguir.

$$\alpha(t = 0) = 0 \quad (7)$$

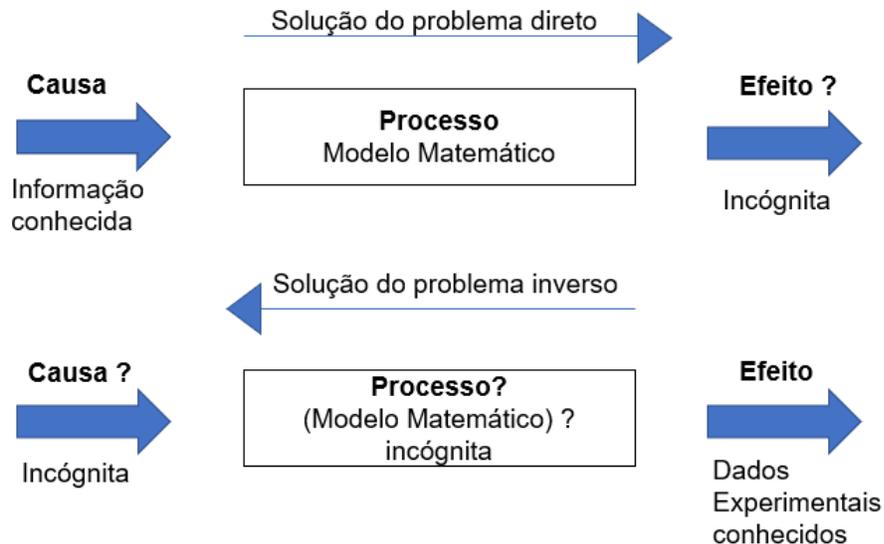
Já para o problema de desorção, considerou-se que a reação tem início a partir da liga na condição de capacidade máxima de armazenagem de hidrogênio obtida (α_{max}) até a saída total de hidrogênio presente na liga, conforme descrito pela Equação (8).

$$\alpha(t = 0) = \alpha_{max} \quad (8)$$

3.2 Formulação do problema inverso

O problema inverso tem como objetivo estimar os parâmetros do modelo físico-matemático adotado que descrevem a realidade física. A solução do problema direto gera valores de α que se assemelham aos dados obtidos experimentalmente. Os valores fornecidos para o modelo (causa) foram especificados nas Equações (5) e (6), e os valores estimados pelo modelo (efeito) são os valores α e novos valores para E_a e k_0 . Uma apresentação esquemática dos problemas direto e inverso é apresentada na Figura 17.

Figura 17 – Representação esquemática do problema direto e inverso



Fonte: O autor, 2020.

Em geral a obtenção do problema inverso é complicada em virtude das incertezas que existem (KAPPEL *et al.*, 2017), tais como:

- i. O quão preciso são os dados obtidos experimentalmente;
- ii. Se a teoria físico-matemática é adequada para a descrição acurada do comportamento do sistema;
- iii. Se a parametrização do meio físico, a função objetivo e a técnica de busca do mínimo global são adequados.

O problema é calculado por meio da observação da variabilidade dos parâmetros com a repetição dos experimentos, inferência estatística, ou seja, infere-se valores para o vetor do parâmetro α que maximizem a probabilidade de se observar a resposta experimental, y^e . Este princípio é conhecido como máxima verossimilhança, e leva em consideração os dados obtidos no processo de inferência (KAPPEL *et al.*, 2017). A máxima verossimilhança considera duas hipóteses para a solução do problema: o modelo é perfeito e o experimento é bem feito. A hipótese do modelo perfeito considera que o desvio dos dados experimentais em relação ao modelo teórico apenas pode ser ocasionado pelo experimento. A hipótese do experimento bem feito considera que os erros da resposta experimental são mínimos, conseguindo-se a probabilidade máxima para a obtenção dos dados experimentais. Assume-se que o erro de medição, relacionado aos dados experimentais y^e , seja aditivo e tenha distribuição normal (KAPPEL *et al.*, 2017). Então, a densidade de probabilidade para a ocorrência das medidas y^e , dado um vetor de parâmetros E_a e k_0 , pode ser expressa pela Equação (9).

$$\pi(y^e|\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\det W}} \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{N_d}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}[y^e - y^m(\alpha)]^T W^{-1}[y^e - y^m(\alpha)]\right\} \quad (9)$$

Neste caso, N_d é o número de dados experimentais empregados, W é a matriz de covariância dos erros de medição (o quão longe em geral os valores da resposta simulada se encontram dos valores da resposta experimental) e y^m é o vetor contendo as respostas obtidas pelo modelo por meio da solução do problema direto, empregando o parâmetro α , obtido experimentalmente.

Supondo que o desvio-padrão do erro experimental é idêntico para todos os dados, maximizar a função de verossimilhança (Equação 8) equivale a minimizar o funcional F_s , conforme mostrado na Equação (10):

$$F_s(\alpha) = \sum_{i=1}^{N_d} [y_i^e - y_i^m(\alpha)]^2 \quad (10)$$

3.3 Método de otimização estocástico de Luus-Jaakola

Para a solução do problema inverso foi utilizado o método de otimização estocástico de Luus-Jaakola (LUUS *et al.*, 1973) que a partir da Equação (10) estima valores aleatórios, dentro de uma determinada região de busca, para obtenção da solução. A ideia central é considerar uma região ampla que engloba os possíveis valores das variáveis, valores factíveis, e gere aleatoriamente candidatos à solução, enquanto a região de busca torna-se menor ao longo das iterações (LUUS *et al.*, 1973). A grande vantagem desse tipo de método é o fato de ser insensível à escolha inicial dos parâmetros e à presença de mínimos locais. Entretanto, este método apresenta elevado custo computacional.

3.3.1 Pseudocódigo do método de Luus-Jaakola

A seguir é apresentado o pseudocódigo do método de Luus-Jaakola:

Escolhe-se um espaço de busca inicial $\mathbf{r}^{(0)}$;

Escolhe-se o número de iterações do laço (loop) externo n_{out} , o número de iterações do laço interno n_{in} e o fator de contração ε ;

Gera-se aleatoriamente uma solução inicial \mathbf{X}^* .

Para $i = 1$ até n_{out}

Para $j = 1$ até n_{in}

$\mathbf{X}^{(j)} = \mathbf{X}^* + \mathbf{R}^{(j)} \mathbf{r}^{(i-1)}$, onde $\mathbf{R}^{(j)}$ é uma matriz de números aleatórios entre -0,5 e 0,5

Se $\text{Erro}(\mathbf{X}^{(j)}) < \text{Erro}(\mathbf{X}^*)$

$\mathbf{X}^* = \mathbf{X}^{(j)}$

Fim

Fim

$\mathbf{r}^{(i)} = (1 - \varepsilon) \mathbf{r}^{(i-1)}$

Fim

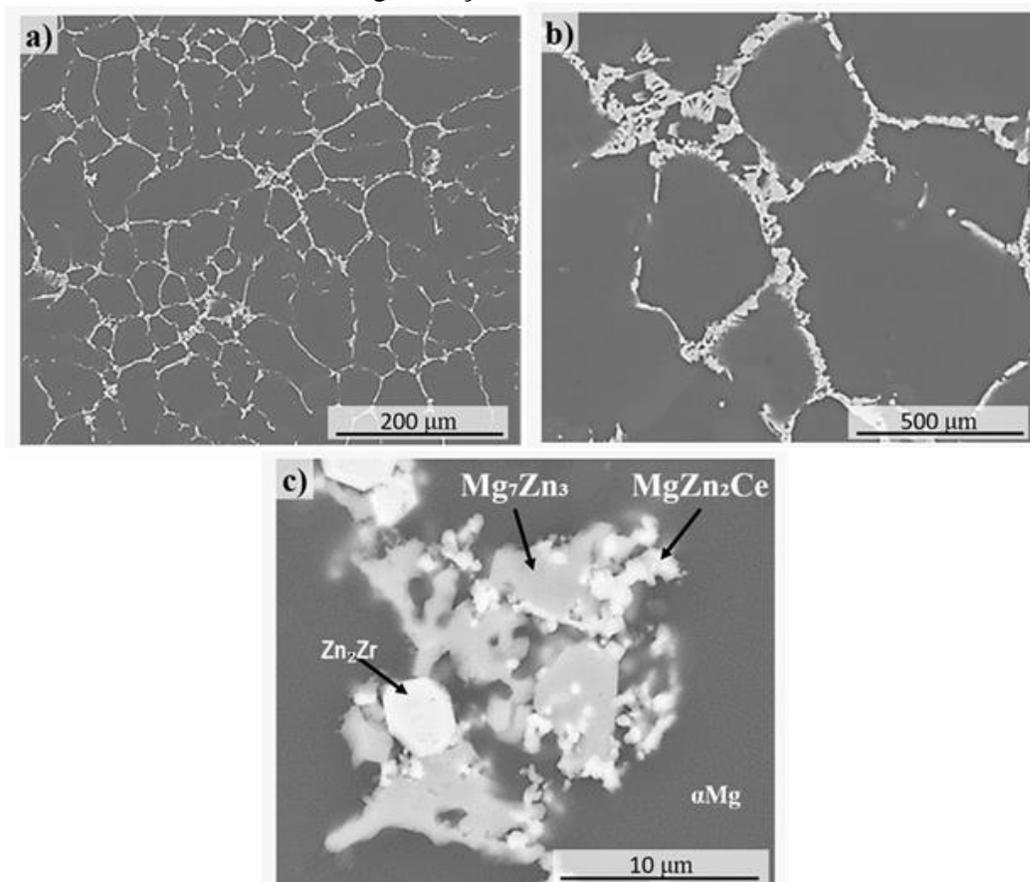
Com o modelo cinético das curvas experimentais é possível estimar as constantes E_a e k_0 necessárias na lei de Arrhenius (Equação 5 e Equação 6) e, assim, variar parâmetros (conhecidos experimentalmente) a fim de obter novos comportamentos da liga em armazenam de hidrogênio. Neste caso, optou-se por variar a temperatura, uma vez que se trata de reações de difusão de absorção e de dessorção termicamente ativadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização por MEV

A imagem de MEV da microestrutura da chapa da liga ZK60-1,5%Mm na condição como fundida está apresentada na Figura 18 (a-c) em diferentes magnificações para melhor visualização das fases intermetálicas. Trata-se de uma matriz de magnésio (fase α -Mg em cinza escuro) com tamanho de grão em torno de 50 μm (Figura 18a) e contendo uma rede de precipitados do tipo MgZn_2Ce , Zn_2Zr e Mg_7Zn_3 dispostos nos contornos de grão da liga (Figura 18b e Figura 18c).

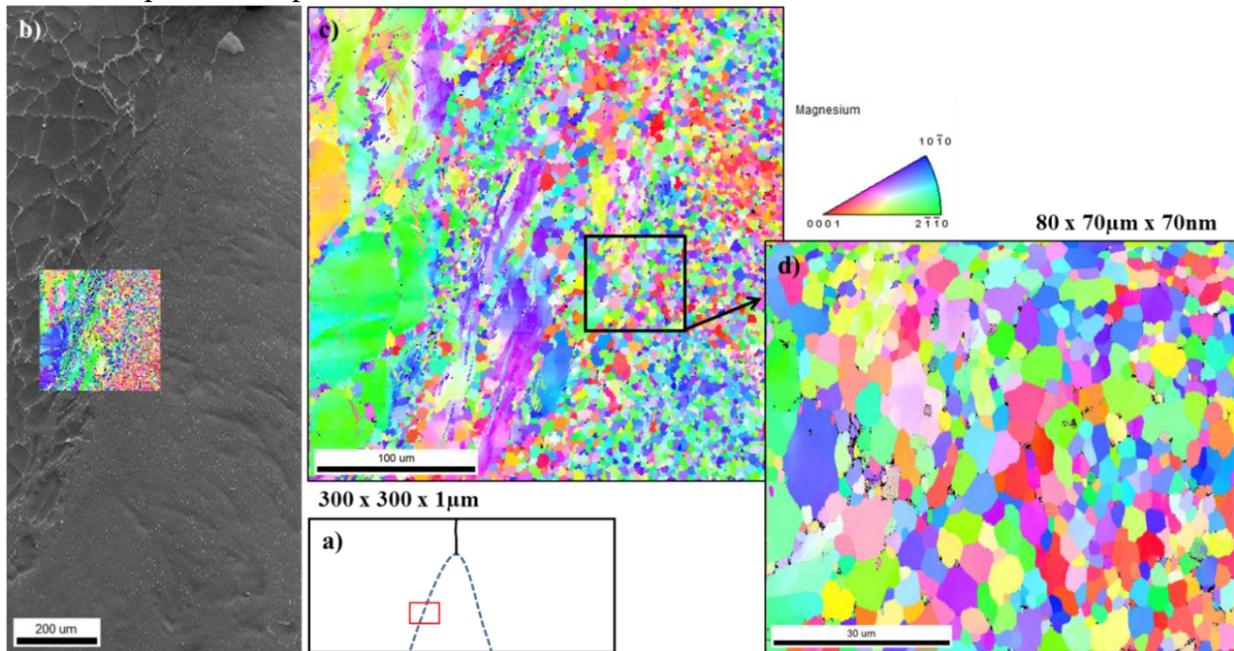
Figura 18 – Microestrutura no modo BSE da chapa da liga ZK60-1,5%Mm na condição fundida em diferentes magnificações



Fonte: O autor, 2020.

A microestrutura da chapa da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP está apresentada na Figura 19. Trata-se de uma imagem de MEV no modo EBSD que evidencia a região de transição entre a microestrutura fundida (MB) e após processada por FSP (ZM), Figura 19 (b) e Figura 19 (c). A Figura 19 (a) indica o local exato na amostra de onde o mapeamento foi coletado. Um segundo mapeamento de maior ampliação coletado da microestrutura da região ZM é apresentado na Figura 19 (d). É possível verificar grãos da fase α -Mg recrystalizados com tamanhos próximos a 5 μm , isto é, bem menores e equiaxiais quando comparados aqueles da região MB. As regiões em preto bem pequenas e dispersas são os precipitados que, devido ao processo de FSP, pulverizam e, por isso, estão distribuídos na matriz α -Mg de maneira bem dispersa (homogênea).

Figura 19 – Microestrutura vista em MEV no modo EBSD da chapa da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP



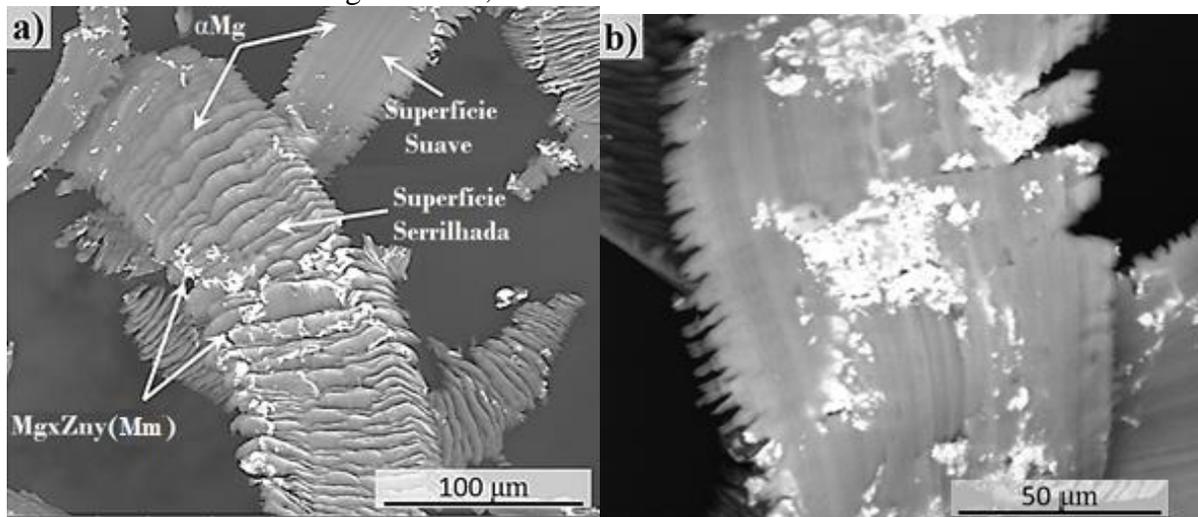
Legenda: (a) - ilustração esquemática da seção transversal da solda (em vermelho a região de coleta do mapeamento); (b) - IQ mapa; (c) e (d) - IPF mapa em dois aumentos.

Fonte: O autor, 2020.

Imagens de MEV no modo BSE das regiões frontal e posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida estão apresentadas na Figura 20 (a) e Figura 20 (b), respectivamente. É possível observar que a parte frontal dos cavacos possui uma superfície serrilhada, devido à alta deformação plástica causada pelo processo de limagem manual. Por outro lado, a parte posterior dos cavacos mostra uma superfície com aspectos mais suaves (lisos), porém rasgados, principalmente ao longo

da vista lateral e entre as regiões da matriz α -Mg e dos intermetálicos (à base de Mm, conforme será mostrado mais a seguir no item 4.2). Estas superfícies serrilhadas e rasgadas são regiões livres que provavelmente favorecem a difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da liga.

Figura 20 – Cavacos observados por MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida



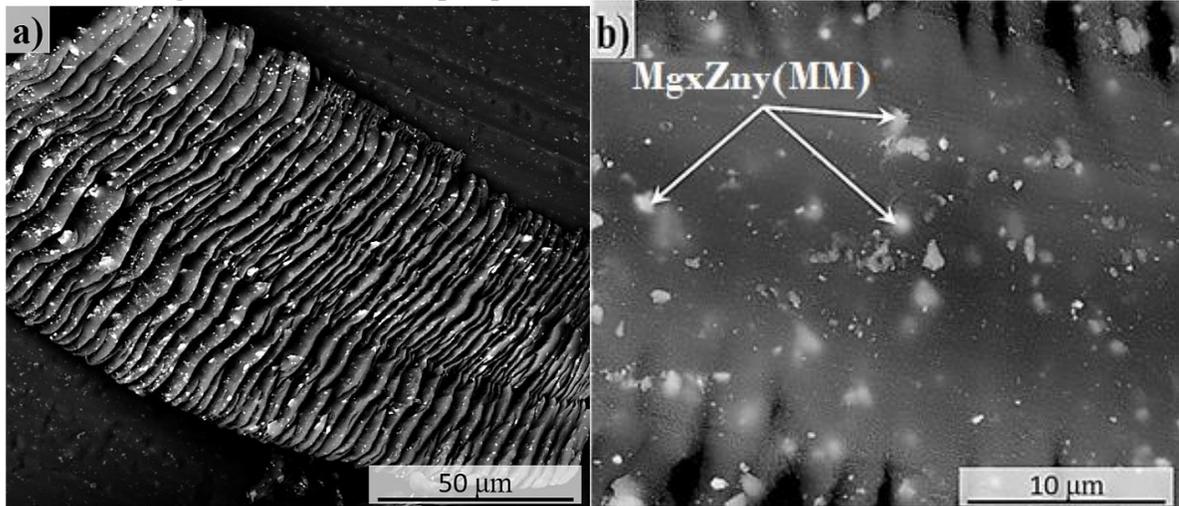
Fonte: O autor, 2020.

A presença de 1,5 % em massa de mischmetal na liga ZK60 proporciona a formação dos intermetálicos do tipo Mg_xZn_yMm (item 4.2) que, por si só, caracterizam outras novas regiões livres para a difusão de átomos de hidrogênio. Intermetálicos à base de mischmetal são reportados por atuarem como caminho para a difusão dos átomos de hidrogênio, pois esses intermetálicos atuam como catalisador, promovendo a aceleração da cinética de armazenagem de hidrogênio (TRAN *et al.*, 2006) e estabilidade térmica da liga, o que é extremamente relevante devido as elevadas temperaturas de trabalho utilizadas, cerca de 350 °C (SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.*, 2019). Além disso, tais intermetálicos favorecem a diminuição do tamanho dos grãos da fase α -Mg durante a recristalização o que, por sua vez, é responsável por aumentar a densidade de contornos de grão que também são novas interfaces livres para a difusão de hidrogênio (SILVA *et al.*, 2018a; SILVA *et al.*, 2018b). De acordo com Silva *et al.* (2018a, 2019) a adição de Mm à liga ZK60 na condição fundida diminui ligeiramente o tamanho de grão da fase α -Mg. A liga sem a adição de Mm apresenta um tamanho de grão da fase α -Mg de aproximadamente 150 μm , enquanto a liga contendo a adição de 1,5 % de mischmetal, este valor chega a aproximadamente 126 μm . Assim como em diversos outros trabalhos (SILVA *et al.*, 2019; ASSELLI *et al.*, 2014; ASSELLI *et al.*,

2016), a limagem manual se mostra um método eficiente, simples e barato para diminuição e deformação de ligas a base de magnésio, incluindo a liga ZK60-1,5%Mm. No presente trabalho a limagem manual parece atuar (comparando a condição fundida em chapa com a condição fundida em cavacos) por si só (gerando regiões serrilhadas) e também em conjunto com a presença de intermetálicos (gerando regiões rasgadas). Todas estas regiões provavelmente atuam como superfícies livres que colaboram para com o processo de difusão do hidrogênio na liga.

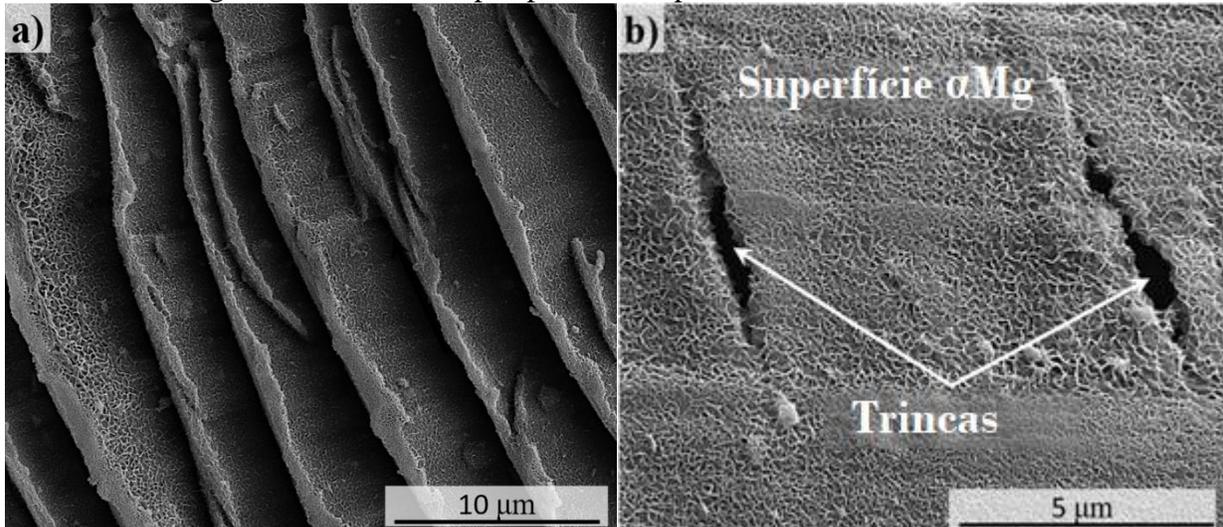
As Figura 21 (a) e Figura 21 (b) mostram, respectivamente, a superfície frontal e posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP. As características das superfícies frontal e posterior dos cavacos são semelhantes aquelas observadas anteriormente para os cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida, exceto por apresentar uma aparência mais áspera em ambas as superfícies dos cavacos, conforme apresentado na Figura 22 (a) e Figura 22 (b). Além disso, observa-se que os intermetálicos estão presentes em tamanho menor e mais homogêaneamente distribuídos (devido à pulverização) se comparados os cavacos da liga apenas fundida. De acordo com Silva *et al.* (2018a, 2018b, 2019), o processo de FSP refina a microestrutura da liga ZK60 com e sem a adição de 1,5 % em massa de mischmetal, quebrando e pulverizando os intermetálicos presentes, além de recristalizar os grãos da matriz α -Mg. Como consequência, gera-se uma microestrutura refinada (quando comparada àquela da liga apenas fundida), aspecto esse que é mais pronunciado com o aumento da quantidade de mischmetal adicionado. Trata-se de um efeito combinado de processamento e presença de intermetálicos que, juntos, proporcionam alta densidade de contornos de grãos e outras regiões que atuam como caminhos para a difusão de hidrogênio no interior da liga.

Figura 21 – Imagens de MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

Figura 22 – Imagens de MEV-FEG no modo BSE da superfície a) frontal e b) posterior dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP



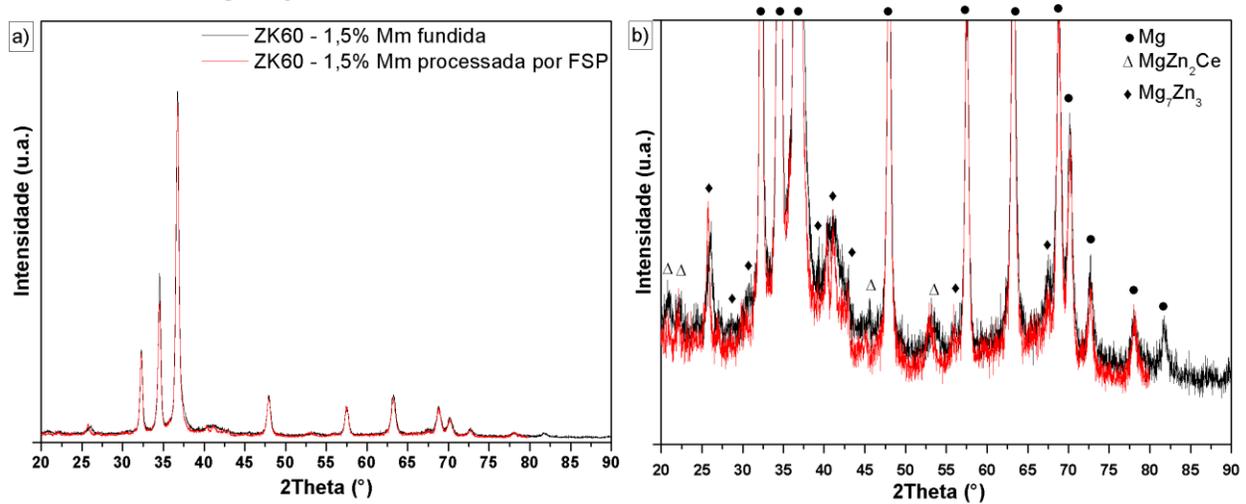
Fonte: O autor, 2020.

4.2 Identificação das fases por DRX e DSC

A Figura 23 apresenta os difratogramas obtidos dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP antes da hidrogenação. A Figura 23 (b) é uma ampliação para melhor

visualização dos picos de menor resolução. Pode-se observar as principais fases presentes na liga: Mg puro, Mg_7Zn_3 (principal intermetálico da liga em ambas as condições fundida e após processada por FSP) e $MgZn_2Ce$ (ASSELLI et al., 2016; SILVA et al., 2018a).

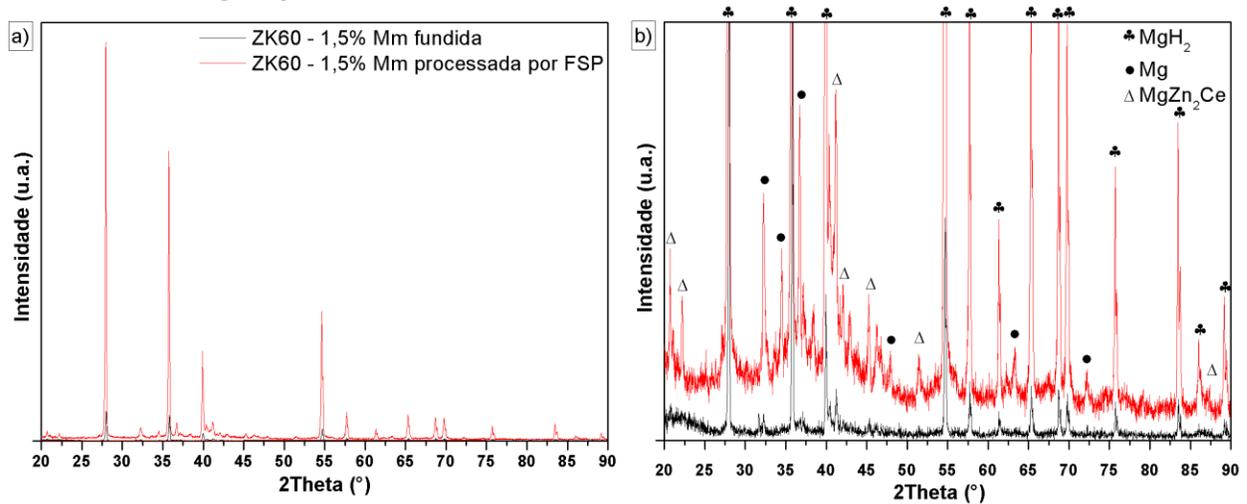
Figura 23 – DRX dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP antes da hidrogenação



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 24 apresenta os difratogramas obtidos dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP após a quarta e última hidrogenação. Pode-se observar que houve a formação do hidreto MgH_2 , cuja temperatura de dissociação (liberação de H_2 gasoso) ocorre acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Além do hidreto MgH_2 , a presença das fases reportadas para a liga ZK60-1,5%Mm pôde ser confirmada. Os outros constituintes como Zr, La, Pr e Nd não foram detectados pelo equipamento devido à pequena quantidade presente na liga. A fase Mg_7Zn_3 não foi detectada após a hidrogenação devido a sua decomposição na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ como confirmada por DSC.

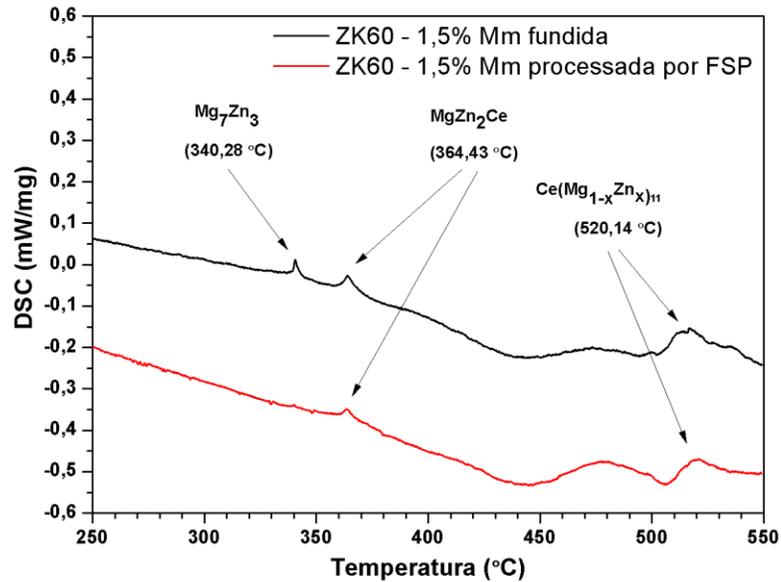
Figura 24 – DRX dos cavacos da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP após a hidrogenação



Fonte: O autor, 2020.

Os resultados de DSC à taxa de aquecimento de 10 °C/min apresentados na Figura 25 mostram que a liga ZK60-1,5%Mm tanto fundida quanto processada por FSP, apresentam os mesmos intermetálicos à base de Ce. São eles: Mg_7Zn_3 , $MgZn_2Ce$ e $Ce(Mg_{1-x}Zn_x)_{11}$, cujas temperaturas de decomposição são 340,28 °C, 364,43 °C e 520,14 °C, respectivamente. Estas correlações foram obtidas tendo por base a referência Silva *et al.* (2018a, 2019). Como a temperatura utilizada nos ensaios de hidrogenação é 350 °C, isto é, superior àquela de decomposição do Mg_7Zn_3 , este intermetálico possivelmente não terá influência (como caminhos para a difusão do hidrogênio) no processo de hidrogenação da liga, diferente dos intermetálicos à base de Ce. Provavelmente o intermetálico Mg_7Zn_3 não é detectado pelo DSC na liga processada por FSP devido a sua homogeneidade, que acarreta maior formação de intermetálicos à base de Mm, logo, o equipamento não detectou picos relacionados ao intermetálico Mg_7Zn_3 . A taxa de aquecimento no ensaio de DSC utilizada também afeta a temperatura de decomposição do hidreto em uma relação direta, isto é, valores mais altos de taxa tendem a deslocar para mais alto os valores da temperatura de decomposição das fases.

Figura 25 – Curvas de DSC (taxa de aquecimento de 10 °C/min) da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP

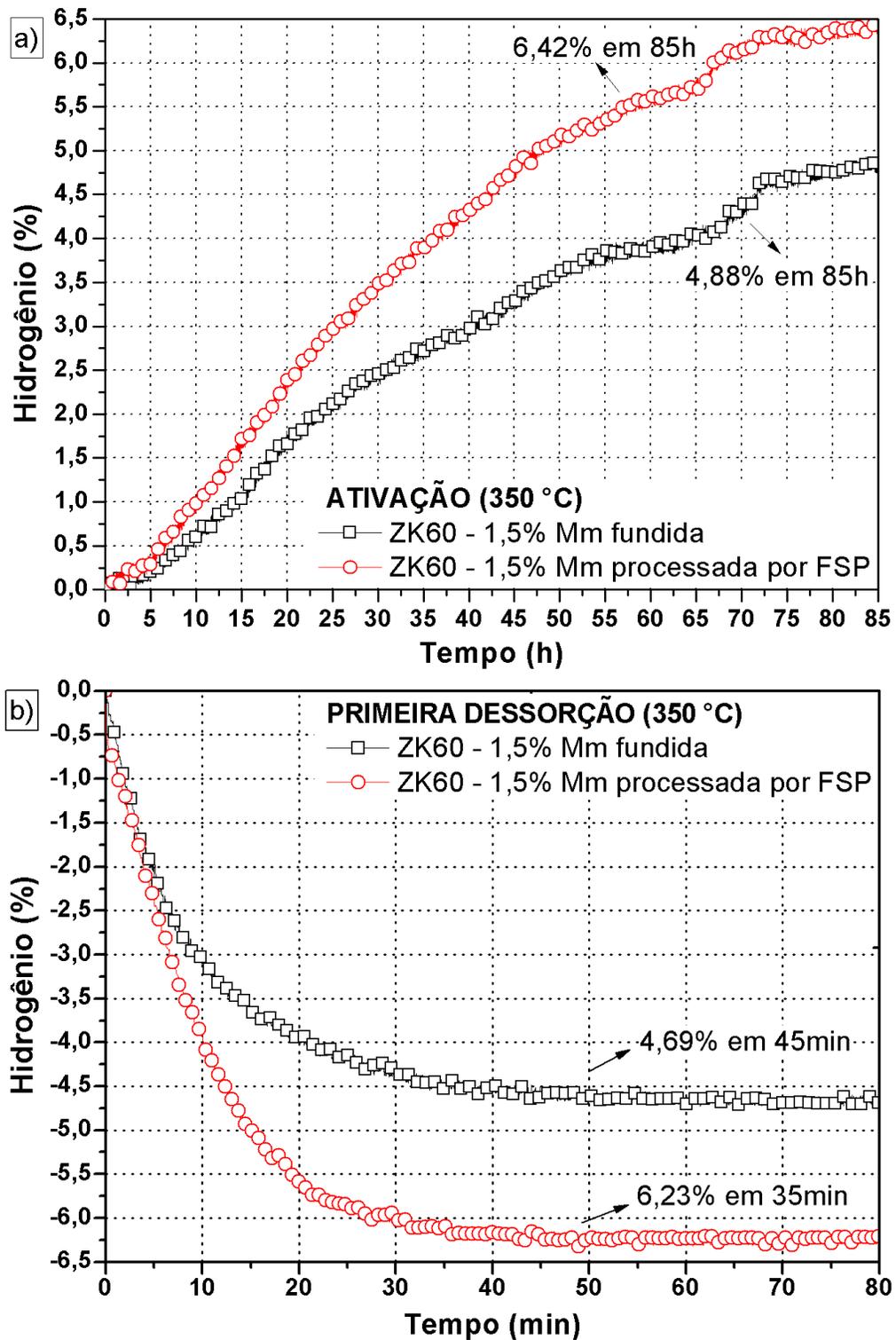


Fonte: O autor, 2020.

4.3 Medidas de PCI

A seguir são apresentadas as curvas obtidas pelo equipamento PCT Sieverts em uma temperatura fixa (isoterma) de 350 °C. A Figura 26 (a) e Figura 26 (b) mostram, respectivamente, a quantidade de hidrogênio da primeira entrada (ativação) e da primeira saída de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP. Durante a ativação, a liga ZK60-1,5%Mm fundida absorveu 4,88 % de hidrogênio, enquanto que a liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP absorveu 6,42 % de hidrogênio, ambos em um tempo de 85 horas.

Figura 26 – Curvas da primeira a) absorção (ativação) e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

Em ambos os casos, o tempo de ativação da liga é considerado longo, ou seja, existe um período de incubação devido à presença de, possivelmente, alguma barreira na superfície da amostra formada pelo contato da amostra com o ar durante a limagem manual. Essa barreira é supostamente responsável por impedir a difusão de hidrogênio pelo material (SILVA *et al.*, 2018 a; SILVA *et al.*, 2019). Entretanto, os resultados mostram claramente que, como demonstrado por ASSELLI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019, a limagem manual é um procedimento responsável por deformar a microestrutura e fornecer um tamanho de grão refinado e área de superfície livre eficaz no processo de difusão de hidrogênio, mesmo que o tamanho dos cavacos esteja na escala de micrômetros.

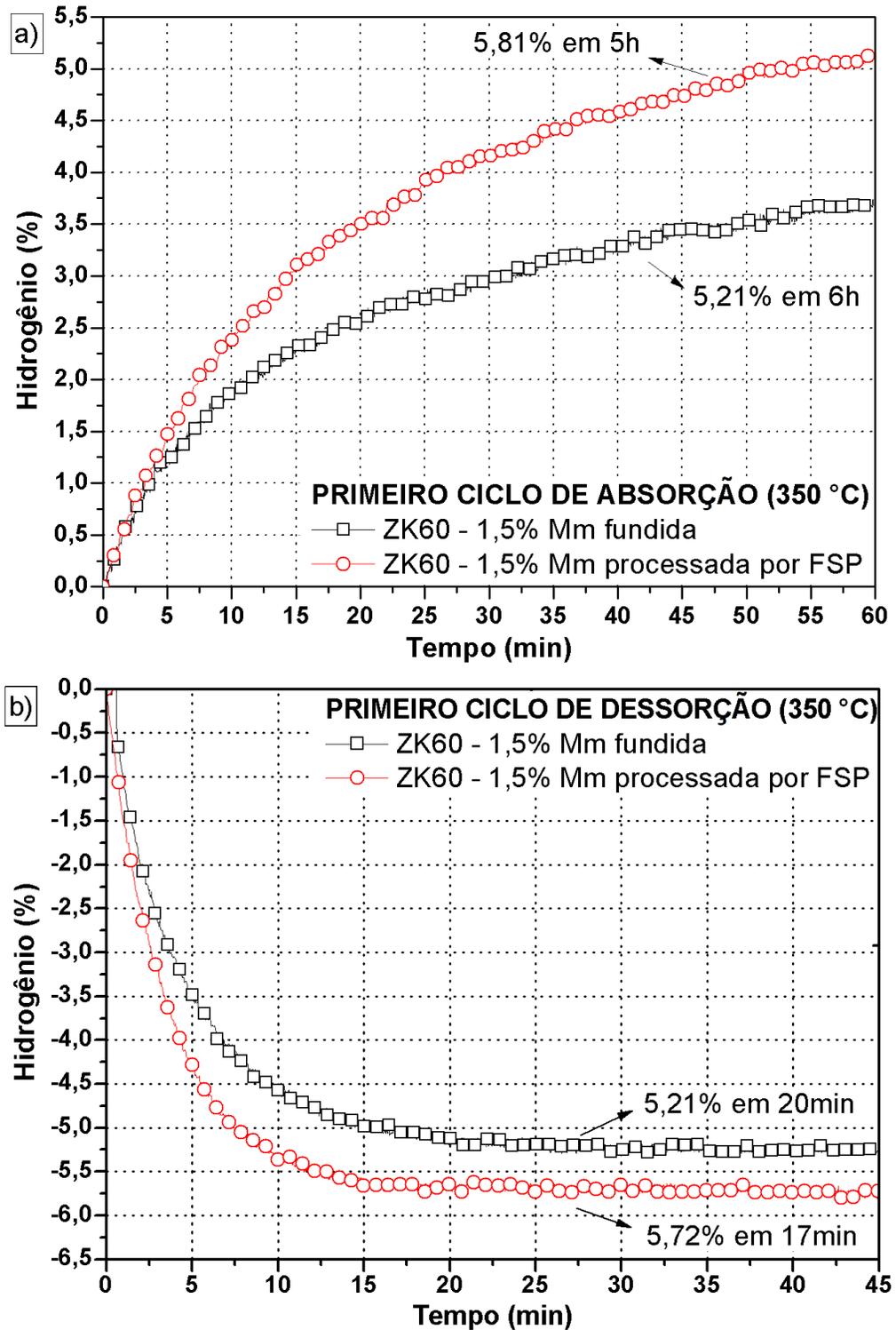
A cinética de hidrogenação durante a etapa de ativação é consideravelmente melhorada quando se emprega o processo de FSP. Observe que, para a condição processada por FSP, os cavacos da liga conseguiram absorver a mesma quantidade de hidrogênio que liga apenas fundida (4,88 %) em apenas 45 horas enquanto que à absorção da liga apenas fundida aconteceu em 85 horas. A cinética da primeira dessorção mostra ser um processo bem mais acelerado que o da ativação. Neste caso, a maior parte da quantidade de hidrogênio é liberada na liga fundida (~ 4,69%) e processada por FSP (~ 6,23%) já nos primeiros 45 minutos. As taxas de dessorção calculadas por meio da região linear da curva $\left(\frac{\Delta H\%}{\Delta t}\right)$ das amostras da liga para as condições fundida e após processada por FSP são de 0,31 e 0,36 % em massa de H₂/min, respectivamente.

A diferença entre os valores de entrada e de saída de hidrogênio foram observadas para as ligas ZK60-1,5%Mm fundida e após processada por FSP, cerca de 0,19 % para ambas as ligas. Uma possível explicação para isso é baseada na imprecisão das medidas. De fato, algumas vezes durante a abertura das válvulas, alguma quantidade de hidrogênio da amostra escapa de dentro do reator, o que é muito difícil de ser evitado. Além disso, a escolha do ponto de corte dos dados experimentais gerado pelo equipamento PCT Sieverts é outro fator que influencia na quantidade máxima absorvida e desorvida pelo material. A fim de se fornecer descrições mais confiáveis sobre processos de dessorção, utilizam-se as taxas de dessorção, pois assim desconsideramos as imprecisões adquiridas durante as análises.

A Figura 27 (a) e Figura 27 (b) apresentam os dados para o primeiro ciclo de absorção e de dessorção depois da ativação para os cavacos, respectivamente, da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP. Nota-se que o tempo da segunda absorção e dessorção das amostras diminui consideravelmente quando comparadas às primeiras. A amostra da liga fundida absorveu 5,21%

hidrogênio em 6 horas, já a amostra da liga processada por FSP absorveu 5,81% de hidrogênio em 5 horas. A cinética de absorção da liga foi bastante rápida, pois em apenas 60 minutos as amostras das ligas fundida e processada por FSP absorveram 3,68 e 5,07% de hidrogênio, respectivamente. Na segunda dessorção, a liberação total de hidrogênio ocorre praticamente após 20 e 17 minutos para a liga ZK60-1,5%Mm como fundida e processada por FSP, respectivamente. As taxas de dessorção das amostras da liga para as condições fundida e após processada por FSP são de 0,86 e 1,05 % em massa de H₂/min, respectivamente.

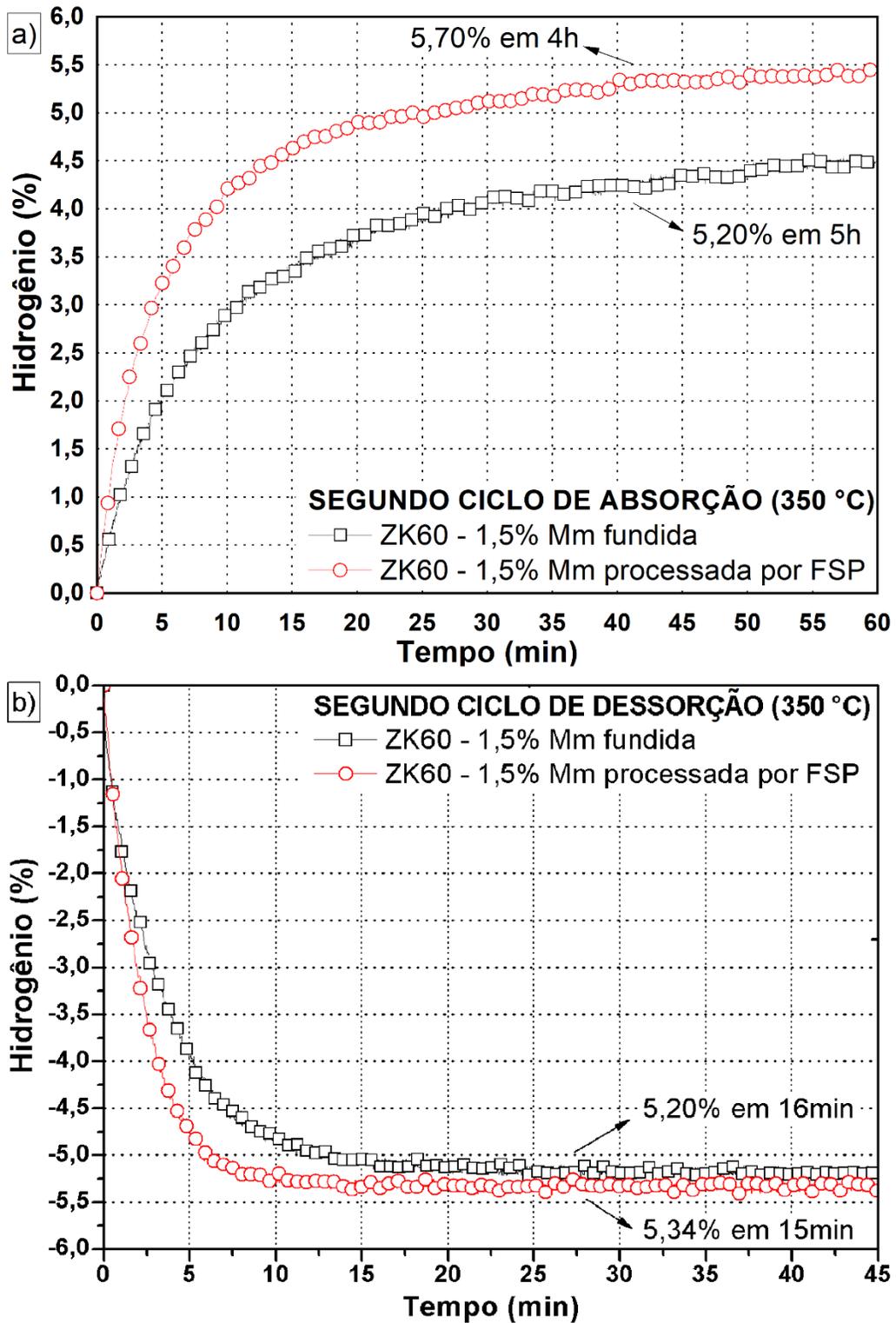
Figura 27 – Curvas do primeiro ciclo da a) absorção e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 28 (a) e Figura 28 (b) mostram, respectivamente, as curvas para a terceira entrada e saída de hidrogênio (segundo ciclo após a ativação) para ambas as condições avaliadas. O tempo necessário para os cavacos da liga fundida absorver a maior parte do hidrogênio (4,52%) foi de 55 minutos enquanto que a liga processada por FSP (5,40 %) foi de 42 minutos. As amostras das ligas fundida e processada por FSP absorveram o máximo de hidrogênio de 5,20% em 5 horas e 5,70 % em 4 horas, respectivamente. A terceira dessorção de todo o hidrogênio também apresentou seu processo bem mais acelerado quando comparado à ativação, 5,20% em apenas 16 minutos para a liga fundida e 5,34% em 15 minutos para a liga processada por FSP, contudo muito similar ao primeiro ciclo. As taxas de dessorção das amostras da liga para as condições fundida e após processada por FSP são de 0,78 e 1,44 % em massa de H₂/min, respectivamente. A diferença entre os valores de entrada e de saída de hidrogênio só foi observada para a liga processada por FSP, cerca 0,36%. Com as ciclagens, a cinética de entrada e saída de hidrogênio é acelerada. A elevada temperatura dos ensaios com o tempo favorece a geração de lacunas e a movimentação atômica que, por sua vez, facilitam os processos de absorção e dessorção de hidrogênio pela liga em ciclos subsequentes (SILVA *et al.*, 2019).

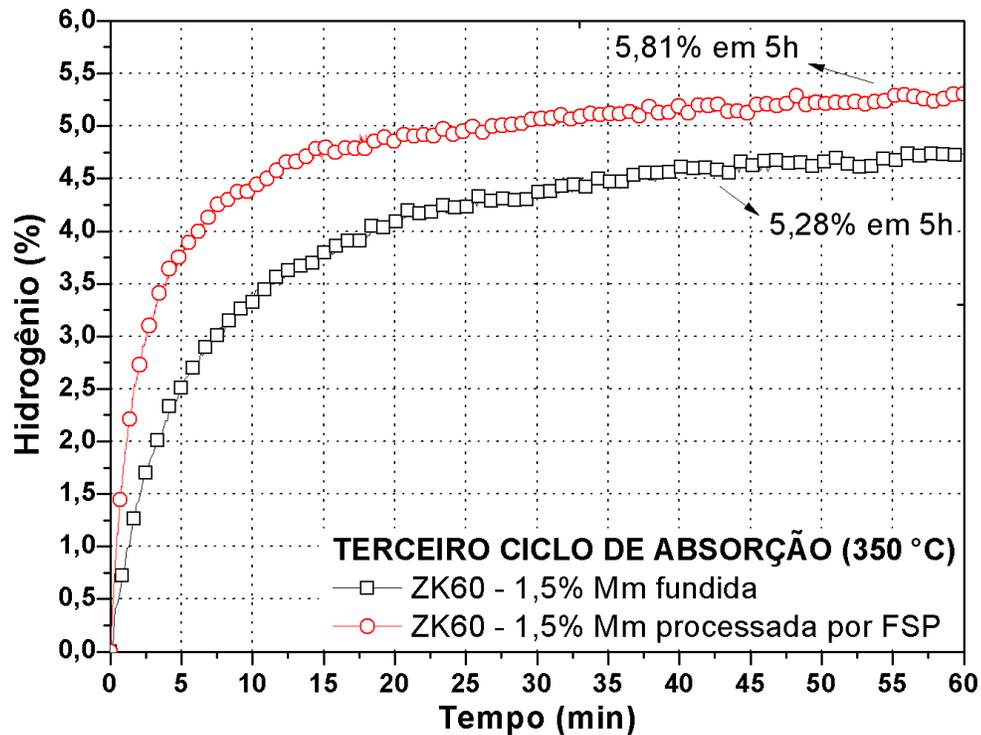
Figura 28 – Curvas do segundo ciclo da a) absorção e b) dessorção da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e depois de processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 29 apresenta o terceiro ciclo (quarta entrada) da absorção, que não mostrou alteração significativa na cinética de absorção de hidrogênio quando comparada ao ciclo anterior, absorvendo 5,28% e 5,81% em 5 horas para a liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP, respectivamente. As amostras nesta condição foram submetidas ao ensaio de DRX. Uma vez rompida a camada de óxido durante a ativação, é esperado que a cinética de entrada e saída de hidrogênio acelere, como é observado em todos os ciclos realizados posteriormente à ativação da liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP.

Figura 29 – Curvas do terceiro ciclo da absorção na liga ZK60-1,5%Mm como fundida e após processada por FSP

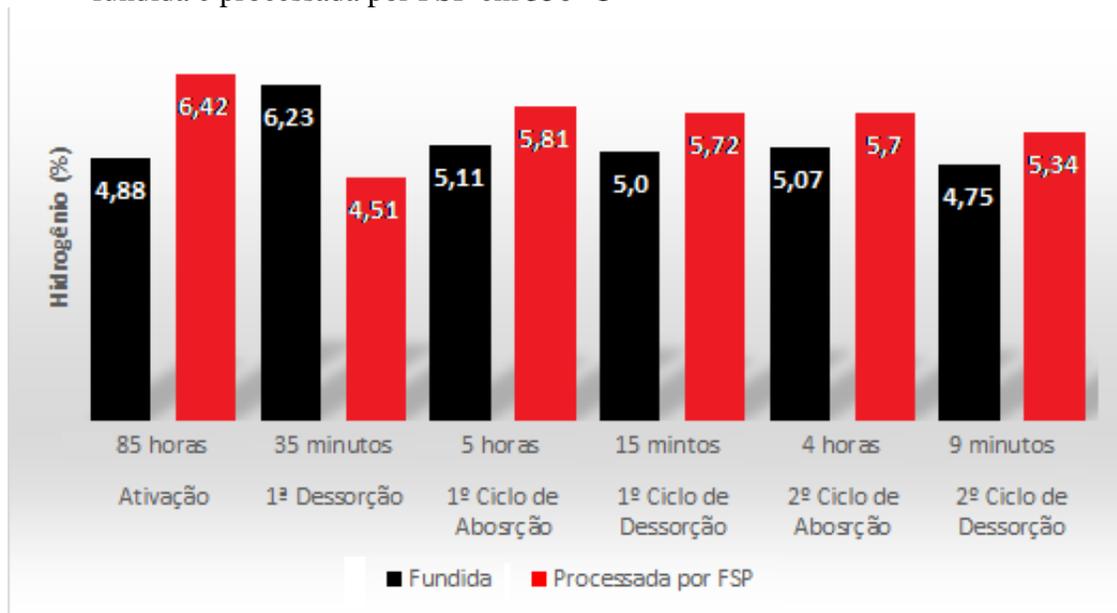


Fonte: O autor, 2020.

Pode-se observar que em todas as etapas de absorção e dessorção, a liga Zk60-1,5Mm processada por FSP apresentou melhor cinética que a liga ZK60-1,5Mm fundida. Isto é, quando comparadas a um mesmo tempo, a liga fundida sempre absorveu ou dessorveu hidrogênio mais aceleradamente que a liga fundida (Figura 30). Também é possível observar que o tempo necessário para ocorrência da dessorção nas amostras é menor quando comprado as absorções, logo, a energia de ativação (Equação 5 e Equação 6) necessária para o processo de difusão de hidrogênio da liga

para os processos de dessorção são relativamente menores que as energias de ativação necessária para os processos de absorção (item 4.5).

Figura 30 – Valores obtidos para os processos de absorção e dessorção da liga ZK60-1,5Mm fundida e processada por FSP em 350 °C



Fonte: O autor, 2020.

Estudos reportam que a exposição das ligas de magnésio por curtos períodos de tempo ao ar afeta consideravelmente a cinética e a capacidade de armazenagem de hidrogênio, ou seja, a medida que se aumenta a exposição da liga ao ar, diminui-se a capacidade de armazenagem de hidrogênio, significativamente (LIU *et al.*, 2020; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012; ZINSOU *et al.*, 2006; ZALUSKA *et al.*, 1999a; ZALUSKA *et al.*, 1999b). O diagrama de Ellingham indica que o óxido de magnésio é mais estável que o H₂ em temperaturas abaixo de seu ponto de ebulição (~1200°C), logo não ocorre redução do óxido pelo H₂ (ROBINO, 1996). De acordo com Liu (2020), a formação de Mg(OH)₂, atua como superfície de passivação que dificulta a penetração do átomo do hidrogênio na liga, no entanto, no decorrer das ciclagens, o Mg(OH)₂ pode sofrer decomposição por formação de trincas, gerando superfícies livres na amostra, o que facilita a penetração do hidrogênio através delas. Por outro lado, de acordo com Zinsou (2006) e Fernández (2012), o MgO formado na superfície da liga, em alguns casos, pode funcionar como catalisador da reação, melhorando a cinética do MgH₂.

De acordo com Silva *et al.* (2018b) a liga ZK60 sem adição de Mm processada por FSP absorve 6,3% de hidrogênio na ativação enquanto a condição apenas fundida absorve somente 3,5 % de hidrogênio na ativação, ambos os casos para um período de 24 horas. Tais melhorias devido ao uso do FSP também foram observadas para o primeiro e o segundo ciclo de hidrogenação depois da ativação. Assim, percebe-se que o FSP melhora a cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio na liga ZK60, mesmo quando não há adição de Mm. Os valores exatos da quantidade absorvida e dessorvida medidos para a liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP durante os ensaios de PCT estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de absorção e dessorção obtidos para a liga ZK60-15%Mm fundida e processada por FSP

Liga ZK60-1,5%Mm			
Processamento	Etapas	%H máxima	Tempo
Fusão + limagem manual	Ativação	5,05	92 h
	1ª dessorção	4,69	45 min
	1º ciclo de absorção	5,24	6 h
	1º ciclo de dessorção	5,25	18 min
	2º ciclo de absorção	5,2	5 h
	2º ciclo de dessorção	4,67	17 min
	3º ciclo de absorção	5,28	5 h
FSP + limagem manual	Ativação	6,53	90 h
	1ª dessorção	5,86	41 min
	1º ciclo de absorção	5,86	4 h
	1º ciclo de dessorção	5,86	15 min
	2º ciclo de absorção	5,54	3 h
	2º ciclo de dessorção	5,21	10 min
	3º ciclo de absorção	5,56	3 h

Fonte: O autor, 2020.

A adição de 1,5% de Mm faz aumentar a quantidade absorvida de hidrogênio na liga ZK60 de 3,50 para ~ 5,00% para a condição apenas fundida em sacrifício de um tempo maior (de 24 horas para 92 horas, respectivamente). Para a condição soldada esse valor aumenta de 6,30 para ~ 6,50% em sacrifício também do tempo (de 24 horas para 90 horas). Esse aumento de hidrogênio deve-se possivelmente ao favorecimento dos caminhos de difusão do hidrogênio atômico pelas fases intermetálicas à base de mischmetal. A adição de Mm aliada ao processo de limagem manual

parece proporcionar resultados satisfatórios, por ser de baixo custo e de muito fácil produção dos cavacos (SILVA *et al.*, 2019). O que torna esta combinação (limagem manual + FSP) uma alternativa interessante quando comparada à técnica HEBM, que é um dos processos de fabricação e diminuição do tamanho de partículas mais utilizados em materiais para armazenagem de hidrogênio (ASSELLI *et al.*, 2014; ASSELLI *et al.*, 2016).

Comparando-se os processamentos de ECAP e ECAP + CR com a limagem manual utilizada neste trabalho, observa-se que a liga ZK60-1,5%Mm obteve melhor cinética em armazenagem de hidrogênio, cerca de 5,00% de hidrogênio em apenas 5 horas de ensaio, mesmo com partículas na ordem de micrômetros, o que mostra que o processo de limagem manual além de simples e barato é extremamente relevante em armazenagem de hidrogênio.

4.4 Modelo Cinético para Absorção e Dessorção da Liga

Foi utilizado um modelo cinético referente à lei de Arrhenius, Equação (5) e Equação (6). Foram obtidos quinze resultados para cada cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, com a variação dos parâmetros do método de LJ, n_{in} (400), n_{out} (100, 150, 200, 250 e 300) e ε (0,01, 0,05 e 0,005). Dentre os resultados a seguir estão apresentados os melhores casos e parâmetros E_a e k_0 retornados pelo modelo matemático, ou seja, a diferença entre a resposta experimental e a resposta simulada tende a zero. Apesar de serem estimados dois parâmetros, apenas a energia de ativação é considerada uma etapa limitante do processo, ou seja, ela que funciona com uma barreira para a constante de reação k_0 (SCHLAPBACH *et al.*, 1980). Foram também testados alguns casos modificando-se o laço interno (n_{in}) do método de LJ, porém nenhum desses casos houve ganho de precisão e apresentou maior custo computacional.

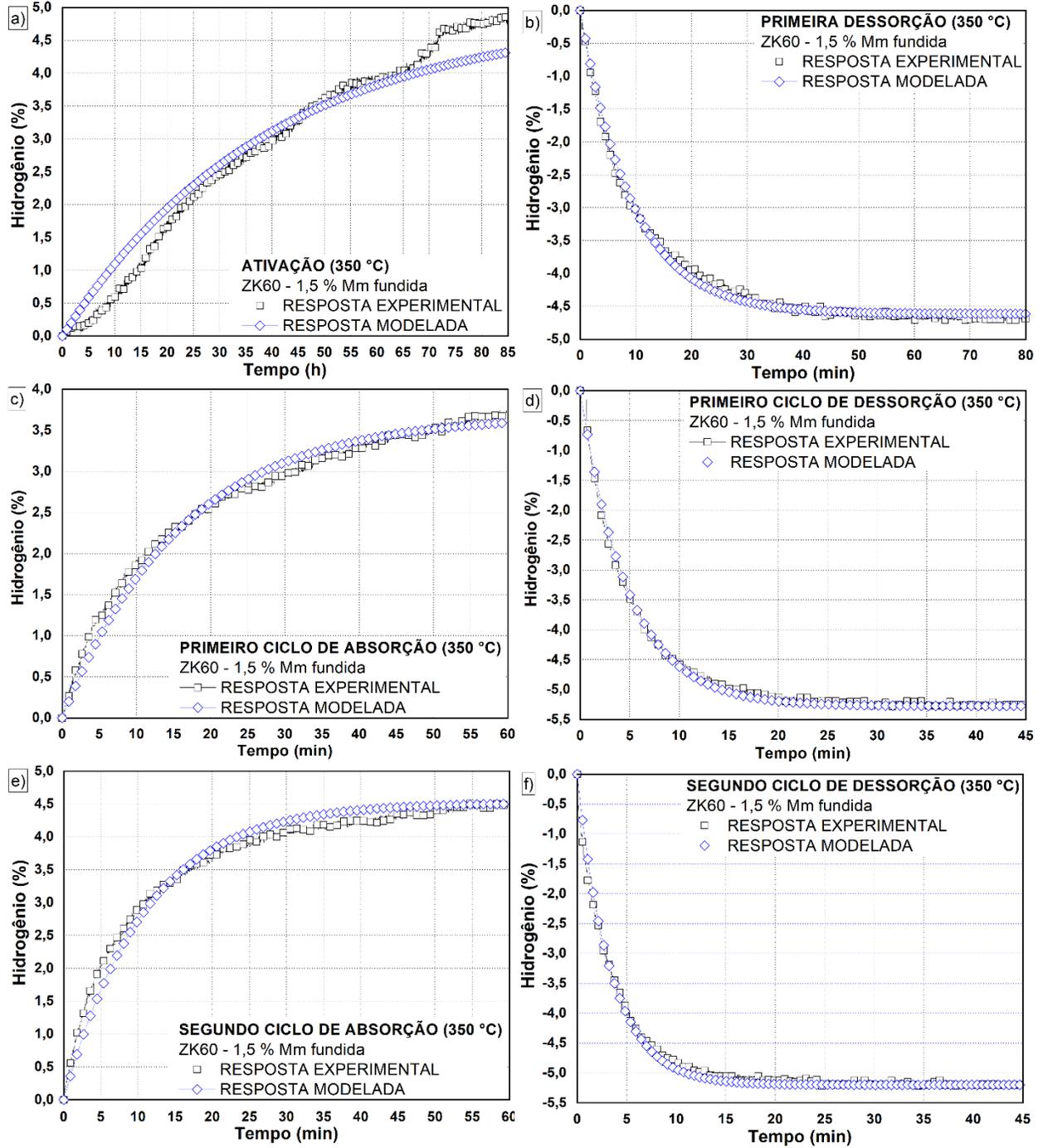
As Figura 31 - Figura 32 (a) e (b) apresentam os resultados obtidos para as respostas modeladas das cinéticas das primeiras absorções e dessorções das ligas ZK60-1,5%Mm fundida e depois processada por FSP. Observa-se uma variação na etapa de ativação entre as respostas modeladas e experimentais para ambas as ligas. Essa diferença provavelmente se deve aos longos períodos utilizados para realização dos ensaios experimentais, em que houve variações de temperatura no ensaio, que é considerada constante no modelo matemático. Os valores retornados pelo modelo matemático das ativações da liga ZK60-1,5%Mm foram de aproximadamente

176,62 kJ/mol e $1,10 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (liga fundida) e 175,30 kJ/mol e $1,10 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (liga processada por FSP) para E_a e k_0 , respectivamente. Diferente da etapa de ativação, a resposta modelada para a dessorção da liga ZK60-1,5%Mm gerou valores próximos da resposta experimental, o que mostra que este modelo matemático é bastante sensível a variações de temperatura. Os valores gerados pelo modelo matemático das dessorções da liga ZK60-1,5%Mm foram de aproximadamente 34,34 kJ/mol e $1,55 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ (liga fundida) e 34,67 kJ/mol e $2,00 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ (liga processada por FSP) para E_a e k_0 , respectivamente.

As Figura 31 - Figura 32 (c) e (d) apresentam as respostas modeladas para os primeiros ciclos de absorção e dessorção das ligas ZK60-1,5%Mm fundida e após processada por FSP. O modelo matemático da liga ZK60-1,5%Mm fundida retornou os valores de 166,81 e 39,04 kJ/mol para E_a e $7,42 \cdot 10^{12}$ e $9,86 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ para k_0 na absorção e dessorção, respectivamente, e para a liga ZK60-1,5%Mm após processada por FSP, valores de 170,64 e 20,53 kJ/mol para E_a e $9,46 \cdot 10^{12}$ e $4,21 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ para k_0 na absorção e dessorção, respectivamente.

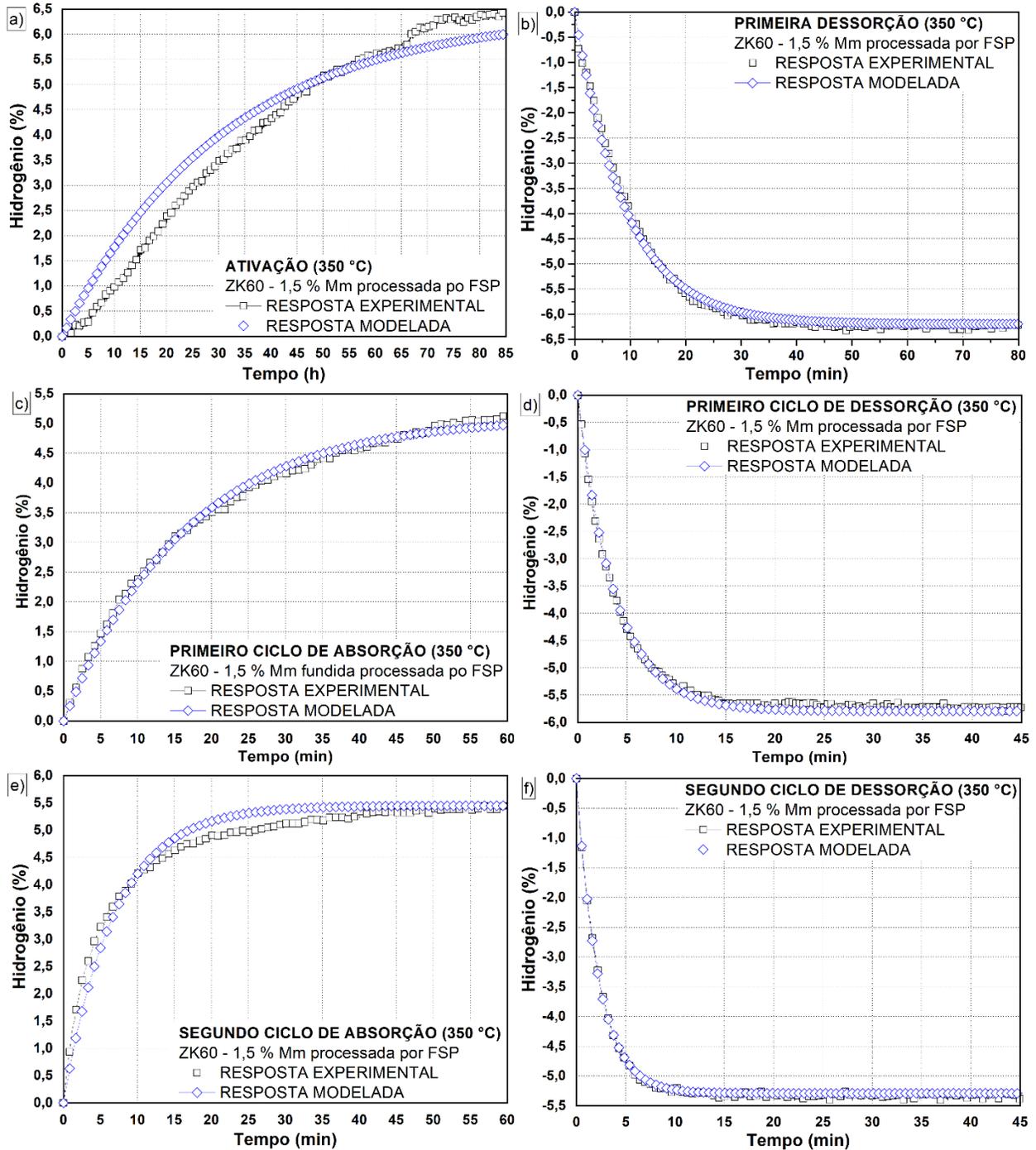
As Figura 31 - Figura 32 (e) e (f) apresentam os resultados dos segundos ciclos de absorção e dessorção das ligas ZK60-1,5%Mm fundida e após processada por FSP. Os valores retornados pelo modelo matemático para os segundos ciclos de absorção da liga ZK60-1,5%Mm foram de aproximadamente 166,59 kJ/mol e $9,95 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (liga fundida) e 160,00 kJ/mol e $5,45 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (liga processada por FSP) para E_a e k_0 , respectivamente. Os valores resultantes do modelo matemático dos segundos ciclos de dessorção da liga ZK60-1,5%Mm foram 31,16 kJ/mol e $4,64 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ (liga fundida) e 22,55 kJ/mol e $2,41 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ (liga processada por FSP) para E_a e k_0 , respectivamente.

Figura 31 – a-b) Curvas cinéticas para as respostas experimentais e modeladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60–1,5% Mm fundida



Fonte: O autor, 2020.

Figura 32 – a-b) Curvas cinéticas das respostas experimentais e modeladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

Os valores obtidos pelo modelo para E_a e k_0 da absorção da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP estão distantes dos valores reportados pela literatura (CHAISE *et al.*, 2010), 132 J/mol e $1,0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, provavelmente devido ao processamento utilizado, HEBM, que deixa o material em escala nanométrica, logo necessitando de menores energias para o processo de absorção de hidrogênio. Para a dessorção da liga ZK60-1,5%Mm fundida e após processada por FSP os valores obtidos também estão distantes dos valores reportados pela literatura, 41 J/mol e $1,0 \cdot 10 \text{ s}^{-1}$, o que já era esperado, devido ao tipo de processamento utilizado. Os valores obtidos para os parâmetros do modelo na absorção são bem maiores que os valores obtidos para os parâmetros na dessorção, o que está de acordo com os dados experimentais, pois a cinética de hidrogênio da liga é mais acelerada na dessorção. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo modelo na absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos pelo modelo na absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP ($n_{in} = 400$, $n_{out} = 100$ e $\varepsilon = 0,05$)

Liga ZK60-1,5%Mm			
Processamento	Etapas	E_a (kJ/mol)	k_0 (s^{-1})
Fusão + limagem manual	Ativação	176,62	$1,10 \cdot 10^{11}$
	1ª dessorção	34,34	$1,55 \cdot 10^1$
	1º ciclo de absorção	166,81	$7,42 \cdot 10^{12}$
	1º ciclo de dessorção	39,04	$9,86 \cdot 10^1$
	2º ciclo de absorção	166,59	$9,95 \cdot 10^{12}$
	2º ciclo de dessorção	31,16	$4,64 \cdot 10^1$
FSP + limagem manual	Ativação	175,30	$1,10 \cdot 10^{11}$
	1ª dessorção	34,67	$2,00 \cdot 10^1$
	1º ciclo de absorção	170,64	$9,46 \cdot 10^{12}$
	1º ciclo de dessorção	20,53	$4,21 \cdot 10^1$
	2º ciclo de absorção	160,00	$5,45 \cdot 10^{12}$
	2º ciclo de dessorção	22,55	$2,41 \cdot 10^1$

Fonte: O autor, 2020.

O método estocástico de LJ mostrou-se bastante eficaz, pois os resultados apresentaram curvas bem próximas das obtidas experimentalmente. A aplicação de um método estocástico foi adequada pois não se conhecia os valores requeridos quando se usa um método determinístico.

4.5 Simulação do Comportamento Cinético de Absorção e Dessorção da Liga

De acordo com a energia livre de Gibbs da termodinâmica, sabe-se que para conseguir a variação da energia envolvida na reação, ou controlar o sentido da reação, precisa-se variar a temperatura. Então, após obtidos os parâmetros das Equações (5) e (6), referentes à cinética, para a liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP, simulou-se o comportamento cinético em armazenagem de hidrogênio em diferentes temperaturas, a fim de se estimar o efeito da temperatura nas reações de absorção e de dessorção de hidrogênio na liga sem a necessidade da realização de mais ensaios experimentais. As temperaturas escolhidas para as entradas e saídas de hidrogênio da liga são distintas devido ao comportamento cinético da liga, ou seja, a dessorção ocorre de forma mais acelerada que a absorção (menor energia de ativação), logo os intervalos entre as temperaturas escolhidas são maiores. A seguir são apresentadas as curvas cinéticas das respostas simuladas para a absorção e dessorção da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP. Foram realizadas as simulações para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C na absorção e 250, 300 e 350 °C na dessorção. Pode-se observar que a cinética de entrada e saída de hidrogênio da liga é acelerada com o aumento da temperatura, o que é coerente com as equações da Lei de Arrhenius utilizadas.

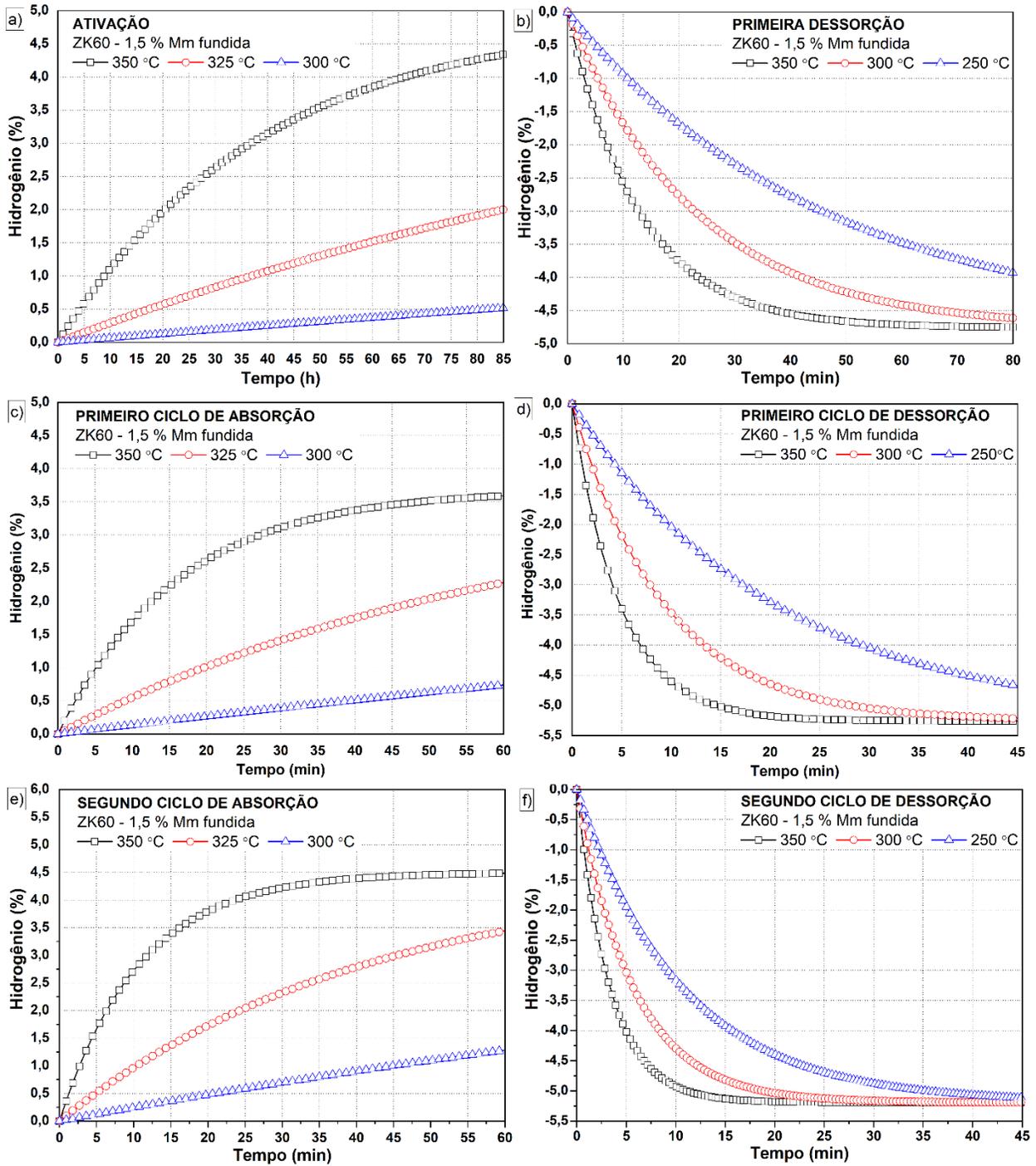
A simulação para a ativação da liga ZK60-1,5%Mm fundida em cada temperatura, Figura 33 (a), resultou em valores de 0,53 %, 2,08 % e 4,32 % de hidrogênio em 85 horas para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. Já a simulação para a saída de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida em cada temperatura, Figura 33 (b), retornou os valores de 3,59 % em 80 minutos, 4,61 % em 80 minutos e 4,75 % em 60 minutos para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,06 %, 0,17 % e 0,30 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

As Figura 33 (c) e (d) apresentam as curvas para a simulações do comportamento cinético do primeiro ciclo de absorção e dessorção de hidrogênio, respectivamente, da liga ZK60-1,5%Mm

fundida. A absorção teve valores de 0,72 %, 2,29 % e 3,59 % de hidrogênio em 60 minutos (cinética mais acelerada que na etapa de ativação) para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. A etapa de dessorção de hidrogênio apresentou valores de 4,63 % em 45 minutos, 5,25 % em 42 minutos e 5,30 % em 24 minutos para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,19 %, 0,44 % e 0,80 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

As Figura 33 (e) e (f) mostram as curvas para a simulações do comportamento cinético do segundo ciclo (último) de absorção e dessorção de hidrogênio, respectivamente, da liga ZK60-1,5%Mm fundida. A absorção apresentou valores de 1,35 % (60 minutos), 3,48 % (60 minutos) e 3,59 % (45 minutos) de hidrogênio para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. A saída de hidrogênio teve valores simulados de 5,12 % em 45 minutos, 5,18 % em 30 minutos e 5,18 % em 15 minutos para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,38 %, 0,65 % e 0,94 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

Figura 33 – a-b) Curvas cinéticas das respostas simuladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm fundida



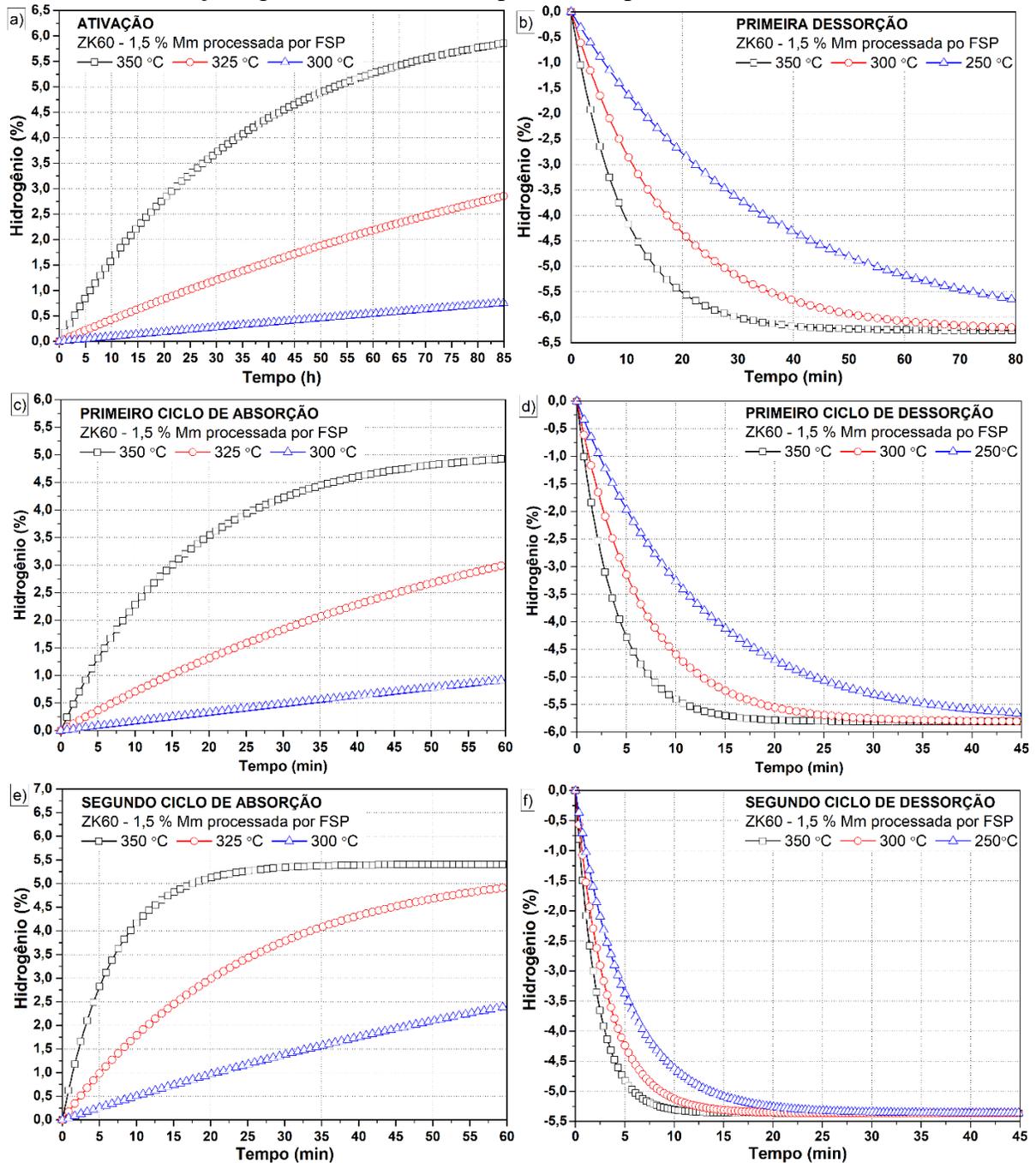
Fonte: O autor, 2020.

A simulação para as ativações da liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP apresentou em todos os ciclos a cinética de entrada e saída de hidrogênio mais acelerada que a liga fundida, quando comparada a uma mesma temperatura. As primeiras entradas de hidrogênio (ativação) da liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP, Figura 34 (a), resultaram em 0,81 %, 2,90 % e 5,91 % de hidrogênio em 85 horas para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. Já a simulação para as saídas de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP, Figura 34 (b), retornaram o valores de 5,65 % em 80 minutos, 6,25 % em 66 minutos e 6,25 % em 42 minutos para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,14 %, 0,28 % e 0,41 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

As Figura 34 (c) e (d) apresentam as curvas para a simulações do comportamento cinético do primeiro ciclo de absorção e dessorção de hidrogênio, respectivamente, da liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP. A absorção produziu valores de 0,95 %, 3,00 % e 4,97 % de hidrogênio em 60 minutos (cinética mais acelerada que na etapa de ativação) para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. A etapa de dessorção de hidrogênio retornou valores de 5,62 % (45 minutos), 5,75 % (26 minutos) e 5,75 % (16 minutos) para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,34 %, 0,56 % e 0,85 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

As Figura 34 (e) e (f) apresentam as curvas para a simulações do comportamento cinético do segundo ciclo (último) de absorção e dessorção de hidrogênio, respectivamente, da liga ZK60-1,5%Mm processada por FSP. A absorção retornou valores de 2,37 % (60 minutos), 4,91 % (60 minutos) e 5,41 % (37 minutos) de hidrogênio para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, respectivamente. A saída de hidrogênio gerou concentrações de 5,35 % em 21 minutos, 5,35 % em 14 minutos e 5,35 % em 9 minutos para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente. As taxas de liberação de hidrogênio foram 0,66 %, 0,975 % e 1,24 % H₂/min para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C, respectivamente.

Figura 34 – a-b) Curvas cinéticas das respostas simuladas da primeira a) absorção e b) dessorção; primeiro ciclo da c) absorção e d) dessorção e segundo ciclo da e) absorção e f) dessorção liga ZK60 – 1,5% Mm processada por FSP



Fonte: O autor, 2020.

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para todas as simulações realizadas na liga em diferentes temperaturas.

Tabela 5 – Resultados obtidos por meio da simulação da absorção e dessorção de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP em diferentes temperaturas

Liga ZK60-1,5%Mm									
Processamento	Etapas	Temperatura							
		250		300		325		350	
		%H	Tempo	%H	Tempo	%H	Tempo	%H	Tempo
Fusão + limagem manual	Ativação	-	-	0,53	85 h	2,08	85h	4,32	85 h
	1ª dessorção	3,59	80 min	4,61	80 min	-	-	4,75	60 min
	1º ciclo de absorção	-	-	0,72	60 min	2,29	60 min	3,59	60 min
	1º ciclo de dessorção	4,63	42 min	5,25	42 min	-	-	5,30	24 min
	2º ciclo de absorção	-	-	1,35	60 min	3,48	60 min	4,51	45 min
	2º ciclo de dessorção	5,12	30 min	5,18	30 min	-	-	5,18	15 min
FSP + limagem manual	Ativação	-	-	0,81	85 h	2,90	85 h	5,91	85 h
	1ª dessorção	5,65	80 min	6,25	66 min	-	-	6,25	42 min
	1º ciclo de absorção	-	-	0,95	60 min	3,00	60 min	4,97	60 min
	1º ciclo de dessorção	5,62	45 min	5,75	26 min	-	-	5,75	16 min
	2º ciclo de absorção	-	-	2,37	60 min	4,91	60 min	5,41	37 min
	2º ciclo de dessorção	5,35	21 min	5,35	14 min	-	-	5,35	9 min

Fonte: O autor, 2020.

Com as simulações pode-se observar que o modelo utilizado conseguiu simular os comportamentos cinéticos para as reações de entrada e saída de hidrogênio em diferentes temperaturas de hidrogenação da liga. Os resultados sugerem que a temperatura de 350 °C a ser utilizada para realizar os ensaios experimentais produz boas propriedades em armazenamento de hidrogênio na liga. Vale ressaltar que a confiabilidade do modelo é obtida com a comparação entre as respostas do modelo e respostas experimentais.

CONCLUSÕES

- i. Os intermetálicos à base de mischmetal na liga ZK60-1,5% Mm promovem a aceleração da cinética de armazenagem de hidrogênio da liga e estabilidade térmica, o que é muito relevante devido às elevadas temperaturas de trabalho utilizadas de 350 °C.
- ii. A adição de mischmetal favorece a diminuição do tamanho dos grãos da fase α -Mg durante a recristalização que é responsável por aumentar a densidade de contornos de grão que são novas interfaces livres para a difusão de hidrogênio.
- iii. O processamento por fricção e mistura mecânica (FSP) facilita a difusão do hidrogênio na liga e, conseqüentemente, acelera a cinética de absorção e de dessorção na liga ZK60-1,5%Mm. Isto acontece porque o FSP proporciona o refinamento da microestrutura (aumento da densidade de defeitos) e a fina dispersão dos intermetálicos. A capacidade de armazenagem de hidrogênio não é afetada, pois esta propriedade é mais fortemente dependente da composição da liga que, por sua vez, não é alterada.
- iv. Por meio do método estocástico Luus-Jaakola obteve-se parâmetros físicos do modelo matemático não conhecidos para as condições experimentais. As respostas do modelo resultaram em ótima concordância com as respostas experimentais para as curvas de absorção e dessorção de hidrogênio.
- v. O método estocástico de LJ mostrou-se eficiente pois produziu resultados modelados bem próximos aos obtidos experimentalmente. A aplicação de um método estocástico foi útil, pois como não se sabia se os valores dos parâmetros reportados pela literatura se aplicavam ao projeto, este tipo de método pode percorrer por diversas regiões de busca, o tornando mais confiável, quando comparado a métodos determinísticos.
- vi. Com a simulação pôde-se observar que a cinética de entrada e saída de hidrogênio da liga ZK60-1,5%Mm fundida e processada por FSP é acelerada com o aumento da temperatura, o que é coerente com as equações da Lei de Arrhenius. Portanto, dentro da faixa de temperatura estudada, a utilizada nos ensaios experimentais (350 °C) é a que mais acelera a cinética de hidrogenação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a continuidade da pesquisa com:

- i. Adição de maior quantidade de mischmetal às ligas, até 2,5%, a fim de descrever as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio.
- ii. Aplicação do modelo matemático a outras ligas e condições de modo a descobrir o nível de abrangência do modelo computacional.

REFERÊNCIAS

- ABE, J. O.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 29, p. 15072-15080, 2019.
- AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, n. 4, p. 291-301, 2001.
- AJAYI, O. O.; LORENZO-MARTIN, C. Enhancement of bronze alloy surface properties by FSP second-phase particle incorporation. Wear, v. 376, p. 1055-1063, 2017.
- ALEFELD, G.; VÖLKL, J. Hydrogen in metals I-Basic properties. Springer-Verlag: Topics in Applied Physics, Nova York, v. 28, 1978.
- APOSTOLOU, D.; XYDIS, G. A literature review on hydrogen refuelling stations and infrastructure. Current status and future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 113, p. 109292, 2019.
- ASSELLI, A. A. C.; HÉBERT, N. B.; HUOT, J. The role of morphology and severe plastic deformation on the hydrogen storage properties of magnesium. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 24, p. 12778-12783, 2014.
- ASSELLI, A. A. C.; SANTOS, S. F.; HUOT, J. Hydrogen storage in filed magnesium. Journal of Alloys and Compounds, v. 687, p. 586-594, 2016.
- BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg. Journal of Alloys and Compounds, v. 364, n. 1-2, p. 242-246, 2004.
- BEN-HAMU, G.; ELIEZER, D.; SHIN, K. S. The role of Si and Ca on new wrought Mg–Zn–Mn based alloy. Materials Science and Engineering: A, v. 447, n. 1-2, p. 35-43, 2007.
- BERBON, P. B. et al. Influence of pressing speed on microstructural development in equal-channel angular pressing. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30, n. 8, p. 1989-1997, 1999.
- CHAISE, A. et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 12, p. 6311-6322, 2010.
- CHOU, K.; XU, K. A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics. Intermetallics, v. 15, n. 5-6, p. 767-777, 2007.
- CHUNFA, L. I. A. O. et al. Study on the diffusion kinetics of adsorption of heavy rare earth with Cyanex272-P507 impregnated resin. Journal of Rare Earths, v. 28, p. 120-124, 2010.

CONTE, M.; PROSINI, P. P.; PASSERINI, S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. Materials Science and Engineering: B, v. 108, n. 1-2, p. 2-8, 2004.

CRIVELLO, J.-C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. Applied Physics A, v. 122, n. 2, 2016.

DARRIET, B. et al. Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy, v. 5, n. 2, p. 173-178, 1980.

DAVID, E. An overview of advanced materials for hydrogen storage. Journal of Materials Processing Technology, v. 162, p. 169-177, 2005.

DREYER, C. E. et al. Formability of a more randomly textured magnesium alloy sheet: Application of an improved warm sheet formability test. Journal of Materials Processing Technology, v. 210, n. 1, p. 37-47, 2010.

EDWARDS, P. P. et al. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. Energy Policy, v. 36, n. 12, p. 4356-4362, 2008.

FERNÁNDEZ, J. R. A.; ZINSOU, K. F. A. Superior MgH₂ kinetics with MgO addition: a tribological effect. Catalysts, v. 2, n. 3, p. 330-343, 2012.

FRIEDRICH, H. E. et al. Magnesium technology. Berlin: Springer, 2006.

GALEY, B. et al. Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH₂ system by the addition of bis (tricyclohexylphosphine) nickel (II) dichloride. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 23, p. 11939-11952, 2019.

GANGIL, N.; SIDDIQUEE, A. N.; MAHESHWARI, S. Aluminum based in-situ composite fabrication through friction stir processing: A review. Journal of Alloys and Compounds, v. 715, p. 91-104, 2017.

GARCÍA, E. M. Influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn based alloys. 2010. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Technischen Universität, Berlin, Germany, 2010.

HUANG, Y. et al. Dynamic recrystallization and mechanical properties of friction stir processed Mg-Zn-Y-Zr alloys. Journal of Materials Processing Technology, v. 249, p. 331-338, 2017.

HUOT, Jacques. Nanocrystalline metal hydrides obtained by severe plastic deformations. Metals, v. 2, n. 1, p. 22-40, 2012.

JIANG, H. J. et al. Simultaneously improving mechanical properties and damping capacity of Al-Mg-Si alloy through friction stir processing. Materials Characterization, v. 131, p. 425-430, 2017.

KAPPEL, M. A. A. et al. A study of equivalent electrical circuit fitting to electrochemical impedance using a stochastic method. Applied Soft Computing, v. 50, p. 183-193, 2017.

KRYSTIAN, M. et al. Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by equal channel angular pressing. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. S449-S455, 2011.

LIU, H. *et al.* Effect of air exposure on hydrogen storage properties of catalyzed magnesium hydride. Journal of Power Sources, v. 454, p. 227936, 2020.

LUO, W.; GROSS, K. J. A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH₄. Journal of Alloys and Compounds, v. 385, n. 1-2, p. 224-231, 2004.

LUUS, R.; JAAKOLA, T. H. I. Optimization by direct search and systematic reduction of the size of search region. AIChE Journal, v. 19, n. 4, p. 760-766, 1973.

MAYER, U.; GROLL, Manfred; SUPPER, W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. Journal of the Less Common Metals, v. 131, n. 1-2, p. 235-244, 1987.

MANSOOR, B.; GHOSH, A. K. Microstructure and tensile behavior of a friction stir processed magnesium alloy. Acta Materialia, v. 60, n. 13-14, p. 5079-5088, 2012.

MANUFACTURING GUIDE. Cold rolling of sheets. 20, jun. 2014. Disponível em: <<https://www.manufacturingguide.com/en/cold-rolling-sheets>>. Acesso em: 02 set. 2020.

MÁRQUEZ, J. J. et al. Processing of MgH₂ by extensive cold rolling under protective atmosphere. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 4, p. 2201-2208, 2017.

MARTIN, M. et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 238, n. 1-2, p. 193-201, 1996.

MINKO, K. B.; ARTEMOV, V. I.; YAN'KOV, G. G. Numerical study of hydrogen purification using metal hydride reactor with aluminum foam. Applied Thermal Engineering, v. 76, p. 175-184, 2015.

MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 50, n. 1-2, p. 1-78, 2005.

MIYAMOTO, M.; TAKEUCHI, K. Climate agreement and technology diffusion: Impact of the Kyoto Protocol on international patent applications for renewable energy technologies. Energy Policy, v. 129, p. 1331-1338, 2019.

OHI, J. Blueprint for Hydrogen Fuel Infrastructure Development. National Renewable Energy Laboratory Report, NREL/MP-540-27770, 2000.

OLIVEIRA, V. B. et al. Corrosion behavior of as-cast ZK60 alloy modified with rare earth addition in sodium sulfate medium. Corrosion Science, v. 158, p. 108092, 2019.

PADILHA, A. F. Microestrutura e Propriedades. Hemus, São Paulo, 1997.

PANG, Y.; LI, Q. A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 40, p. 18072-18087, 2016.

PERON, M. et al. The effect of Equal Channel Angular Pressing on the stress corrosion cracking susceptibility of AZ31 alloy in simulated body fluid. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, p. 103724, 2020.

PONHAN, K. et al. Effect of SiC nanoparticle content and milling time on the microstructural characteristics and properties of Mg-SiC nanocomposites synthesized with powder metallurgy incorporating high-energy ball milling. Ceramics International, 2020.

PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R. Hydrogen in metals: microstructural aspects. Annual Review of Materials Research, v. 36, p. 555-608, 2006.

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, n. 5, p. 425-430, 2000.

ROBINO, C. V. Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27, n. 1, p. 65-69, 1996.

SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 9, p. 1121-1140, 2007.

SANDÍ, G. Hydrogen storage and its limitations. Interface, v. 13, n. 3, p. 40-44, 2004.

SCHLAPBACH, L. et al. Surface effects and the formation of metal hydrides. Journal of the Less Common Metals, v. 73, n. 1, p. 145-160, 1980.

SKRIPNYUK, V. M. et al. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 15, p. 6320-6324, 2009.

SILVA, E. P. et al. Casting in the semi-solid state of ZK60 magnesium alloy modified with rare earth addition. In: Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, p. 694-699, 2014.

SILVA, E. P. et al. Microstructure and residual stresses in a friction stir welded butt joint of as-cast ZK60 alloy containing rare earths. Materials Research, v. 20, n. 3, p. 775-779, 2017.

SILVA, E. P. et al. Impact of Ce-base mischmetal on the microstructure and mechanical behavior of ZK60 magnesium casting alloys. Materials Science and Engineering: A, v. 723, p. 306-313, 2018a.

SILVA, E. P. et al. Effects of friction stir processing on hydrogen storage of ZK60 alloy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 24, p. 11085-11091, 2018b.

SILVA, E. P. et al. Hydrogen storage properties of filings of the ZK60 alloy modified with 2.5 wt% mischmetal. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 8, p. 5375-5383, 2019.

SOYAMA, J. et al. Hydrogen storage in heavily deformed ZK60 alloy modified with 2.5 wt.% Mm addition. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 7, p. 4177-4184, 2016a.

SOYAMA, J. et al. Severely deformed ZK60+ 2.5% Mm alloy for hydrogen storage produced by two different processing routes. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 26, p. 11284-11292, 2016b.

SU, J.-Q. et al. Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminum. Acta Materialia, v. 51, n. 3, p. 713-729, 2003.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

TALAGANIS, B. A.; MEYER, G. O.; AGUIRRE, P. A. Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 21, p. 13621-13631, 2011.

TÖPLER, J. et al. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg₂Ni by neutron scattering. Journal of the Less Common Metals, v. 88, n. 2, p. 397-404, 1982.

TRAN, N. E.; LAMBRAKOS, S. G.; IMAM, M. A. Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium-misch metal alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 407, n. 1-2, p. 240-248, 2006.

VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer Science & Business Media, 2009.

WEBB, C. J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 84, p. 96-106, 2015.

WEIS OLEA, C. A. Influence of energy input in friction stir welding on structure evolution and mechanical behaviour of precipitation-hardening in aluminum alloys (AA2024-T351, AA6013-T6 and Al-Mg-Sc). 2008. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Institute of Materials Research, 2008.

ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. Journal of Alloys and Compounds, v. 288, n. 1-2, p. 217-225, 1999a.

ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. Journal of Alloys and Compounds, v. 289, n. 1-2, p. 197-206, 1999b.

ZINSOU, K. F. A. *et al.* Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium. Materials Research Bulletin, v. 41, n. 6, p. 1118-1126, 2006.

ZÜTTEL, A. Hydrogen storage methods. Naturwissenschaften, v. 91, n. 4, p. 157-172, 2004.