

OBTENÇÃO DE PLACAS METÁLICAS DE HIDRETO DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO¹

Joana Amaral de Carvalho²

Tomaz Toshimi Ishikawa³

Ricardo Floriano⁴

Milton Luís do Lago⁵

Daniel Rodrigo Leiva⁶

Walter José Botta Filho⁷

Resumo

A utilização de magnésio e suas ligas para fins de armazenagem de hidrogênio processadas por técnicas de deformação plástica severa (SPD), como a laminação a frio, têm sido intensamente investigada nos últimos anos. No presente trabalho, a laminação a frio do pó de MgH_2 comercial e a sua incorporação em placas de metais dúcteis de chumbo e cobre após a laminação foram realizadas. Um laminador vertical instalado dentro de uma *glove-box* com atmosfera inerte foi utilizado. Em paralelo, um estudo sobre a otimização dos parâmetros de processamento, como frequência do laminador e número de passes, foi realizado. A caracterização dos pós de MgH_2 laminados foram feitas através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). A difração de raios-X acompanhada pelo método de Scherrer para determinação do tamanho de cristalito revelou que as amostras de MgH_2 produzidas nas frequências de 4 e 60 Hz e número de passes de 20 e 40 apresentam o menor tamanho de cristalito, muito próximos as escalas nanométricas (~ 50 nm), além de apresentar a ativação da fase metaestável γ - MgH_2 . Estes resultados revelam o potencial da laminação em produzir nanoestruturas e fases metaestáveis.

Palavras-chave: Laminação a frio; Armazenagem de hidrogênio; Ligas de magnésio.

OBTAINING PLATES OF MAGNESIUM HYDRIDE FOR HYDROGEN STORAGE

Abstract

The use of magnesium and its alloys for hydrogen storage processed by techniques severe plastic deformation (SPD), as cold rolling, have been intensively investigated in recent years. In the present work, the cold rolling of commercial MgH_2 powder and its plate incorporation of ductile metals lead and copper after rolling were performed. A vertical rolling mill installed inside a glove box with an inert atmosphere was used. In parallel, a study of the optimization of processing parameters such as the frequency and number of rolling passes was performed. The characterization of MgH_2 powder laminates were made using the techniques of X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The X-ray diffraction accompanied by the Scherrer method to determine the crystallite size of the samples revealed that the frequencies produced MgH_2 4 and 60 Hz and the number of passes 20 and 40 show the smallest crystallite size, very close ranges nanoscale (~ 50 nm), besides presenting the activation of metastable phase γ - MgH_2 . These results reveal the potential of lamination to produce nanostructures and metastable phases.

Keywords: Cold rolling; Hydrogen storage; Magnesium alloys; Particles nanometric.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.²

² Graduanda em Engenharia de Materiais. UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

³ Engenheiro de materiais. Dr.Orientador.UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁴ Físico.Pós-doutorando. Co-orientador.UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁵ Engenheiro mecânico. Doutorando. Pesquisador. Instituto Federal do Maranhão – IFMa. São Luís, MA, Brasil.

⁶ Engenheiro de Materiais. Dr.Pesquisador.UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁷ Engenheiro de Materiais. Dr.Pesquisador.UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O intenso uso de hidrocarbonetos fósseis para geração de energia tem causado um aumento de CO₂ na atmosfera e provocado um significativo aumento do aquecimento global, tendo como consequências imediatas o efeito estufa e as mudanças climáticas nocivas a vida no planeta. Estas mudanças devido à atividade humana tem resultado em pesquisas para proteção ambiental e formas ecologicamente corretas de geração e utilização de energia.^(1,2) O hidrogênio (H₂) é um vetor energético alternativo muito atrativo, considerando-se seu elevado poder calorífico, sua possibilidade de utilização em células a combustível, e por ter como subproduto da sua utilização a água. Por essas razões ele é apontado por muitos pesquisadores como o combustível do futuro.

A Figura 1 apresenta um esquema comparativo entre as diversas formas de armazenagem de hidrogênio, um dos principais desafios para o estabelecimento de uma economia à base de H₂, para aplicações estática e móvel. De modo que, 'o valor mais alto para a densidade volumétrica do hidrogênio é encontrado em hidretos metálicos, que apresenta elevada capacidade volumétrica e gravimétrica de armazenagem a temperatura e pressão ambiente, o que é mais seguro e eficiente do que a armazenagem no estado líquido ou gasoso'.^(3,4)




Storage Media	Volume	Mass	Pressure	Temperature	
	max. 33 kg H ₂ .m ⁻³	13 mass %	800 bar	298 k	Composite cylind.
	71 kg H ₂ .m ⁻³	100 mass %	1 bar	21 k	Liquid hydrogen
	max. 150 kg H ₂ .m ⁻³	2 mass %	1 bar	298 k	Metalhydrides

Figura 1. – Esquema comparativo entre as diversas formas de armazenagem de hidrogênio.⁽⁵⁾

Mais recentemente uma técnica de SPD de baixo custo e de fácil aplicação denominada laminação a frio, tem sido investigada como um meio de sintetizar e modificar ligas de hidretos metálicos.⁽⁶⁾ Pesquisadores apresentaram resultados muito satisfatórios sobre a investigação de compósitos à base de magnésio submetidos a diversos passes de laminação.⁽⁷⁾

Após o processamento de misturas de MgH₂ e MgH₂-Fe por forjamento a frio e laminação a frio, observou-se um refinamento de grão muito significativo (até 10 nm), que é comparável aos valores obtidos tipicamente em materiais processados por moagem de alta energia. Além disso, melhorias nas propriedades cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram observadas para estes nanocompósitos baseados em MgH₂ processados mecanicamente em comparação com o hidreto de magnésio comercial. O material compactado obtido após laminação e forjamento apresentou menor área superficial específica quando comparado com o pó moído e, portanto mostrou-se ser mais resistente a contaminação com o ar. Estes resultados mostraram ser muito promissores para as aplicações envolvendo materiais para armazenagem de hidrogênio, por ser uma rota de processamento de baixo custo para produzir nanomateriais a base de magnésio para armazenagem de hidrogênio.⁽⁸⁾

Mais recentemente (a partir de 2011), a laminação a frio do hidreto comercial MgH₂ (consolidação do pó) tem sido explorada e excelentes resultados de cinética de absorção e dessorção bem próximos aos materiais processados por técnicas de

moagem de alta energia foram reportados, além de um intenso refino microestrutural.

Neste trabalho, um laminador vertical instalado dentro de uma glovebox com atmosfera inerte foi utilizado na laminação de pós de MgH_2 e na incorporação deste pó entre placas de metais dúcteis de Chumbo e Cobre. Os parâmetros do processamento como frequência do motor e número de passes foram otimizados. A laminação a frio, trata-se de uma rota original de processamento de compósitos e ligas metálicas a base de magnésio visando a melhoria na cinética de absorção/dessorção e na capacidade de armazenamento de hidrogênio, uma vez que, o nível de contaminação poderá ser drasticamente reduzido quando o processo de laminação é realizado sob atmosfera inerte.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais e os equipamentos utilizados neste trabalho são descritos a seguir:

- Hidreto de Magnésio comercial (*Alfa Aesar*, 98% de pureza);
- Chumbo (*Fisher Scientific Company*, 99,99% de pureza);
- Glovebox MBraun, modelo Lab Master 130 (Níveis de O_2 e H_2O < 0,1 ppm);
- Moinho planetário FRITZSCH, modelo P6;
- Laminador vertical, desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- Difratorômetro de raios-X, Siemens;
- Calorímetro *Netsch DSC 40, STA*

A otimização dos parâmetros do processo da laminação, como frequência de rotação do motor e o número de passes, durante a laminação do pó de MgH_2 (100 mg) foi realizada da seguinte forma: Inicialmente fixou-se o número de passes (4 passes) e variou-se a frequência de rotação do motor conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de estudo e as frequências escolhidas para a laminação do pó de MgH_2 .

Amostras	Frequências
A26	04 Hz
A27	05 Hz
A28	10 Hz
A29	20 Hz
A30	40 Hz
A31	60 Hz

No segundo momento, as frequências de 4 e 60 Hz foram mantidas fixas e variou-se o número de passes de laminação, conforme mostra a Tabela 2.

A escolha da melhor combinação entre frequência de rotação do motor e do número de passes foi realizada através da análise dos difratogramas de raios-X acompanhada pela aplicação do método de Scherrer para obtenção do tamanho de cristalito das amostras de MgH_2 laminadas. Mediante a análise do tamanho de cristalito, verificaram-se quais as condições que proporcionaram a maior redução deste parâmetro.

Tabela 2: Nomenclatura das amostras, frequências e número de passes utilizados na laminação

Amostra	Frequência	Número de passes
F04-P05	04 Hz	05
F04-P10	04 Hz	10
F04-P20	04 Hz	20
F04-P40	04 Hz	40
F60-P05	60 Hz	05
F60-P10	60 Hz	10
F60-P20	60 Hz	20
F60-P40	60 Hz	40

A laminação do pó de MgH_2 com a inserção de placas de chumbo foram realizadas na frequência fixa de 04 Hz e variando o número de passes de laminação como mostra a Tabela 3.

Tabela 2.3: Nomenclatura das amostras, frequências e número de passes utilizados na laminação do hidreto de magnésio com adição de placas de chumbo

Amostra	Frequência	Número de passes
P30	04 Hz	30
P40	04 Hz	40
P50	04 Hz	50

Anteriormente a laminação com o MgH_2 , as placas de chumbo foram preparadas da seguinte forma: A remoção da superfície oxidada do chumbo foi feita através do lixamento do metal usando-se lixas de 120, 180 e 240. Posteriormente, laminou-se o mesmo em um laminador horizontal convencional para obtenção de placas de aproximadamente 0,5 mm de espessura. Estas placas foram cortadas nas dimensões: 6x 2 cm.

Com os parâmetros definidos e o chumbo preparado, foram realizadas as laminações e sua posterior caracterização por difração de raio-X.

3 RESULTADOS

3.1 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras A26-A31 sob as condições de processamento descritas na Tabela 1 e do MgH_2 comercial.

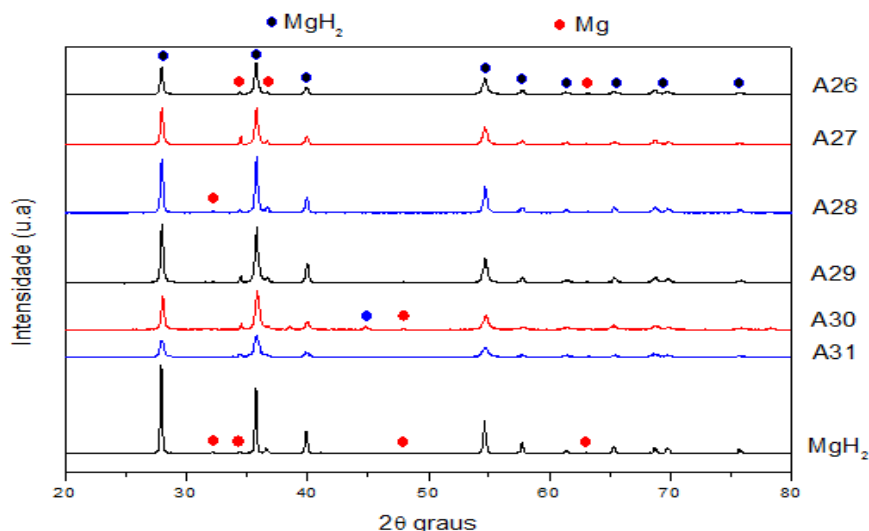


Figura 2. Difratomogramas de raios-X das amostras A26 a A31 e do MgH_2 comercial.

Nestes difratogramas é possível perceber que as amostras são inteiramente compostas pela fase majoritária MgH_2 e por uma pequena parcela de Mg remanescente (advinda do material de partida, o MgH_2). Observa-se que os picos de difração referentes à fase majoritária β - MgH_2 das amostras processadas possuem baixas intensidades relativas e apresentam-se bem alargados quando comparado a amostra do MgH_2 comercial (não processada) que é um resultado da grande acumulação de defeitos e da microdeformação do material acompanhada pela possível redução do tamanho de cristalito. O método de Scherrer foi empregado para a obtenção do tamanho de cristalito entre as amostras.

As amostras que apresentaram menor tamanho de cristalito foram obtidas nas frequências extremas de $f = 04$ Hz e $f = 60$ Hz e possuem tamanho de cristalito em torno de 40 nm.

Escolheu-se então dar prosseguimento nos testes com estes parâmetros já que de acordo com a literatura, a redução do tamanho de cristalito do Mg ou MgH_2 à escala nanométrica pode favorecer cinéticas rápidas de absorção e dessorção.

Além disso, observou-se que com a frequência mínima, $f = 04$ Hz, houve formação de grande quantidade de placas, em frequência intermediária, $f = 10$ Hz, uma formação média de placas e pó, já na frequência máxima, $f = 60$ Hz, temos grande formação de pós, ou placas fragmentadas.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras processadas em condições extremas de frequência como descritas na Tabela 2.

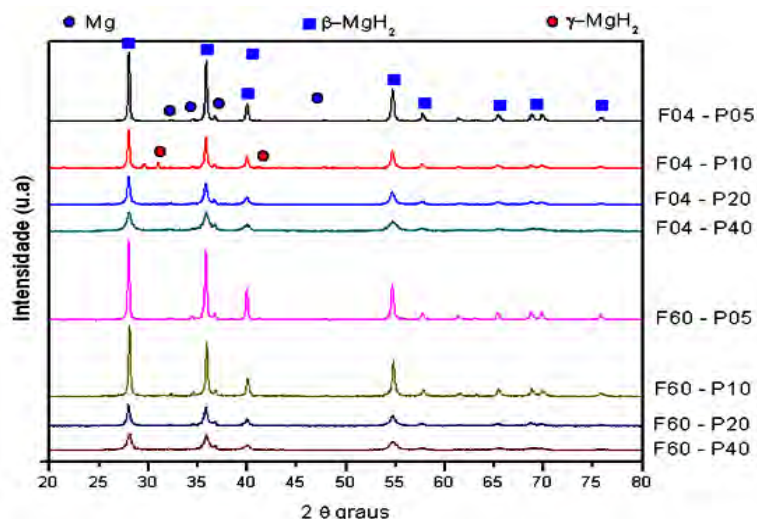


Figura 3: Difratograma das amostras obtidas com a frequência de 04 e de 60 Hz laminadas com diferentes números de passes.

Nestes difratogramas de raios-X, constata-se a presença da fase γ -MgH₂ que está associada à alta taxa de deformação aplicada, na qual a intensidade da pressão e a alta temperatura foram o suficiente para converter a fase β em fase γ . A análise do tamanho de cristalito revelou que, as amostras processadas com maior número de passes 20 e 40 apresentaram tamanhos de cristalitos extremamente baixos em torno 40 nm.

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-x das amostras de MgH₂ laminadas com placas de Chumbo.

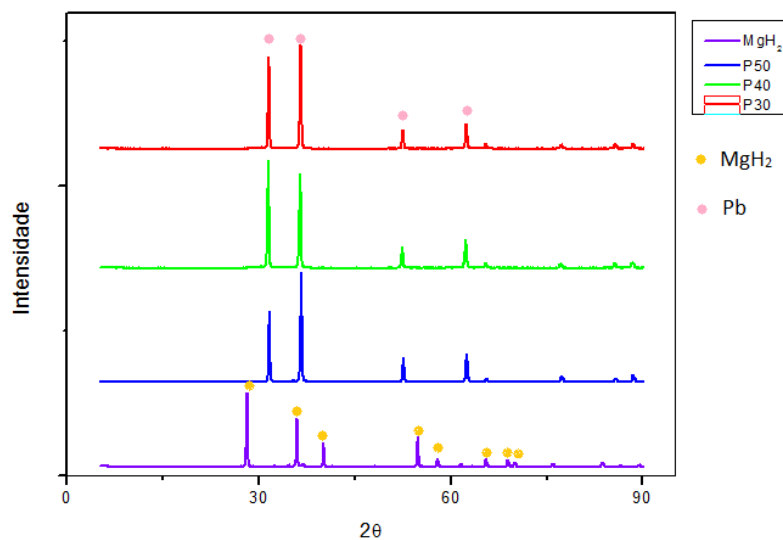


Figura 4. Difratograma das amostras P30, P40 e P50 e MgH₂ comercial.

Analisando-se estes difratogramas só é possível visualizar a presença do chumbo (Pb), o que não era o esperado. Isto pode estar associado ao fato de que durante a laminação o hidreto de magnésio adere a placa, mas com o aumento do número de passes esta placa vai se tornando extremamente fina, criando rugas e rasgando, com isto o pó vai se soltando, gerando assim a necessidade de se dobrar a placa para garantir a aderência do pó e isto pode ter gerado a ausência do hidreto na superfície.

No intuito de obter uma melhor distribuição do pó de MgH_2 durante a laminação com placas de chumbo e de criar uma mistura mais íntima entre estes elementos, a moagem do MgH_2 com as placas de chumbo e a prensagem/consolidação do pó foram realizados antes do processo de laminação.

A moagem da mistura MgH_2+Pb foi realizada no moinho planetário, inserindo o material numa cuba de aço inox sob atmosfera de argônio (2 Mpa) com razão entre massa de material e bolas de 28:1 sob 400 rpm por 5 minutos. A mistura obtida após o processo de moagem foi laminada, e o seu difratograma de raio-X é apresentado na Figura 5.

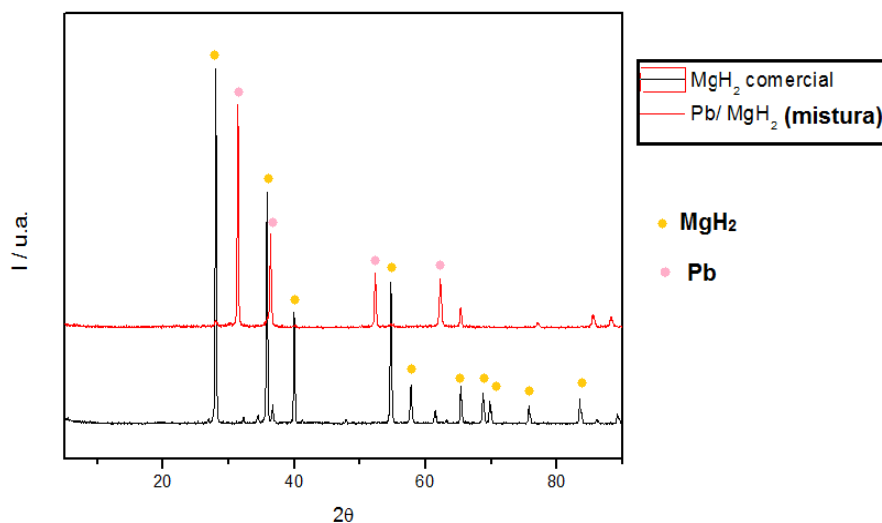


Figura 5: Difratoograma da amostra Pb/MgH_2 misturada em moinho planetário e do Hidreto de Magnésio (MgH_2) comercial.

Neste difratograma de raios-X é possível observar, ao contrário dos métodos anteriores, que a mistura Pb/MgH_2 feita no moinho planetário apresenta picos referentes ao hidreto de magnésio, o que evidencia a presença deste material na superfície. Através da análise pelo método de Scherrer estimou-se que o tamanho de cristalito está em torno de 45 nm.

A prensagem da mistura MgH_2+Pb foi realizada inserindo-se o material numa matriz de formato circular, 3 cm de diâmetro, e prensando durante 5 minutos. A 'placa' obtida após o processo de prensagem foi laminada, e o seu difratograma de raio-X é apresentado na Figura 6.

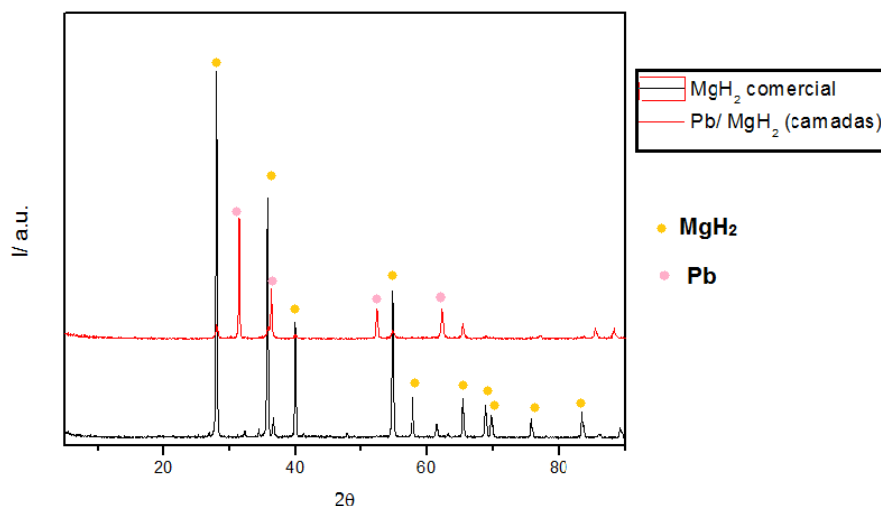


Figura 6. Difratoograma da amostra de Pb e MgH_2 prensada nesta ordem e do Hidreto de Magnésio (MgH_2) comercial.

Neste difratograma de raios-X é possível observar que a mistura Pb/ MgH_2 prensada apresenta picos referentes ao hidreto de magnésio, porém com baixa intensidade relativa. Através da análise pelo método de Scherrer estimou-se que o tamanho de cristalito estava em torno de 54nm.

Análises preliminares de DSC/QMS foram realizadas em algumas amostras, e a Figura 7 apresenta a curva de DSC para a mistura moída+laminada de MgH_2 +Pb juntamente com o MgH_2 comercial para fins de comparação. Percebe-se na curva de DSC da amostra laminada com chumbo, a presença de dois picos endotérmicos, sendo que o primeiro pico em torno de 330 °C refere-se a liberação de água, provavelmente advindo de um hidróxido contaminante, que pode ter sido formado durante o processo de moagem ou durante os passes de laminação. Já o segundo pico de dessorção em torno de 489 °C refere-se a liberação de hidrogênio do material do MgH_2 .

Comparado a amostra comercial, percebe-se que a laminação com placas de chumbo (previamente moída) ocasionou um deslocamento da temperatura de dessorção do hidrogênio para temperaturas mais altas. Já na curva de DSC da amostra pura de MgH_2 observa-se apenas a presença de um pico endotérmico que deve-se somente à dissolução do hidrogênio.

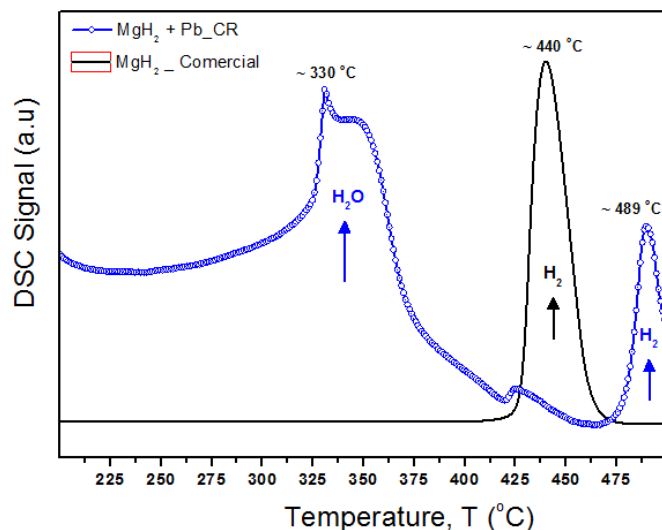


Figura 7: Curva de DSC das amostras de MgH₂+Pb moída+laminada e do MgH₂ comercial.

A Figura 8 mostra as curvas termogravimétricas obtidas para as amostras da Figura 7. Percebe-se que a amostra laminada com chumbo apresenta uma capacidade inferior a amostra de MgH₂ comercial.

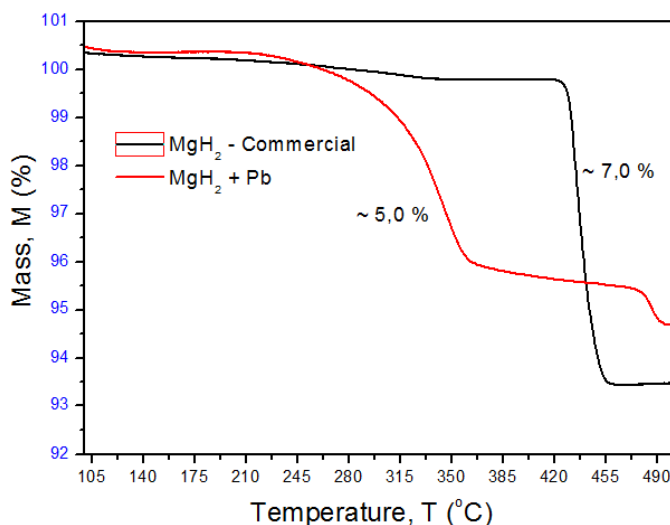


Figura 8: Curvas termogravimétricas das amostras de MgH₂+Pb moída+laminada e do MgH₂ comercial.

4 DISCUSSÃO

As melhores condições de funcionamento do laminador vertical encontradas foram com a mínima frequência e com grande número de passes, pois estes foram o que obtiveram como resultado uma razoável formação de placas e o menor tamanho de cristalito, em torno de 40 nm. Este resultado está de acordo com os relevantes trabalhos de pesquisa nesta área, como o de LEIVA que afirma que a redução do tamanho de grão do Mg ou MgH₂ à escala nanométrica pode promover uma cinética rápida a temperaturas mais baixas.⁽⁹⁾

Em alguns momentos foram constatadas a presença da fase γ -MgH₂. De acordo com Gennari et al. a presença desta fase pode ser a responsável pela

diminuição na temperatura de dessorção de hidrogênio, pois, de acordo com os autores, no caso de dessorção esta é a primeira fase a se decompor gerando deformações elásticas na mistura pela saída do hidrogênio. Ainda segundo os autores, como as fases γ e β estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto β -MgH₂ que se encontra em contato com a fase γ , diminuindo sua temperatura de dessorção.⁽¹⁰⁾

5 CONCLUSÃO

A partir dos testes realizados variando-se os parâmetros de laminação, frequência e número de passes, pode-se concluir que as condições que se mostraram mais eficientes foram com frequência de 04 Hz e grande número de passes, maior que 20, pois nestas foi possível se conseguir menor tamanho decristalito, o que, descrito em literatura, pode promover uma melhoriana cinética a temperaturas mais baixas, além de uma considerável formação de placas de hidreto de magnésio.

Na etapa de laminação com adição de placas de chumbo, só foi possível verificar a presença do hidreto de magnésio na superfície do material nas amostras em que foram realizadas a moagem e a prensagem anteriormente a laminação.

Pelas análises preliminares de DSC/QMS percebe-se que, comparado com a amostra comercial, a laminação com placas de chumbo previamente moída ocasionou um deslocamento da temperatura de dessorção do hidrogênio para temperaturas mais altas.

As curvas termogravimétricas indicam que a amostra laminada com chumbo apresenta uma capacidade inferior a amostra de MgH₂ comercial.

Agradecimentos

Agradeço a Fapesp pelo apoio financeiro e pela bolsa de IC.

REFERÊNCIAS

- 1 HEFNER III, ROBERT A. The age of energy gases. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 27, p. 1-9, 2002.
- 2 PRINCIPI, G.; AGRETI, F.; MADDALENA, A.; RUSSO, S.L. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*. v. 34, p. 2087–2091. 2009.
- 3 LIMA, G. F.; JR, A.M.J; LEIVA, D.R.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. Severe plastic deformation of Mg-Fe powders to produce bulk hydrides. In: *The 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ-13). Journal of Physics:Conference Series* 144, p. 5. 2009.
- 4 BOBET, J.L.; CHEVALIER, B.; SONG, M.Y.; DARRIET, B. Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*.v. 356–357, p. 570–574. 2003.
- 5 ZÜTTEL, ANDREAS. *Universität Fribourg, PhysikDepartement, Pérolles, CH-1700, Switzerland*.
- 6 DUFOUR, J.; HUOT, J. Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*.v. 446-447, p. 147-151. 2007.
- 7 TAKEICHI, N.; TANAKA, K.; TANAKA, H.; UEDA, T.T.; KAMIYA, Y.; TSUKAHARA, M.; MIYAMURA, H.; KIKUCHI, S. Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. *Journal Alloys and Compounds*. v. 446-447, p. 543-548. 2007.

- 8 LEIVA, D.R.; FLORIANO, R.; HUOT, J.; JORGE, A.M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA, W.J. Nanostructured MgH_2 prepared by cold rolling and cold forging. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509, p. 444–448. 2011.
- 9 LEIVA D.R. Nanocompósitos à base de Mg: processamento, estrutura e propriedades de novos materiais para armazenagem de hidrogênio. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCAR, São Carlos.
- 10 GENNARI, F.C.; CASTRO, F.J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.321, p. 46–53, 2001.