

Tema: Nanotecnologia

PROPRIEDADES DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO DO COMPOSITO MG-FE-CNT PREPARADO POR MOAGEM, EXTRUSÃO À QUENTE E LAMINAÇÃO À FRIO*

Gisele Ferreira de Lima¹
 Maria Regina Martins Triques²
 Juliana da Silva Pereira²
 Claudio Shyinti Kiminami²
 Walter José Botta Filho²
 Alberto Moreira Jorge Junior²

Resumo

Magnésio e suas ligas são promissoras para armazenagem de hidrogênio devido à alta eficiência, boa reversibilidade, baixo custo e segurança. Entretanto, hidretos à base de Mg apresentam cinéticas de ab/dessorção lentas, temperaturas de operação muito altas, e alta reatividade ao ar para aplicação práticas. A moagem de alta energia (HEBM) combinada com o uso de catalisadores têm produzido nanocompósitos à base de Mg com cinéticas mais rápidas. Recentemente, processos termomecânicos e de deformação plástica severa (SPD) têm sido investigados para produzir nanocompósitos em volume com melhor resistência ao ar (processo de ativação) e que podem ser facilmente fabricados em escala industrial. No presente trabalho, amostras 2Mg-Fe foram misturadas com CNT (0-5%p.) por HEBM, e em seguida processadas por extrusão a quente (termomecânico) a 300°C e/ou laminação a frio (SPD) a temperatura ambiente. Pós com 0%p a 5%p. de CNT mostraram padrões de DRX muito similares indicando similares nanoestruturas. Todas as amostras puderam ser laminadas, mas somente amostras com menos que 2,0%p. de CNT puderam ser extrudadas, e submetidas pela combinação de extrusão-laminação. As propriedades cinéticas, medidas pelos métodos Sieverts e DSC, foram piores para as extrudadas, intermediárias para as extrudadas/laminadas e melhores para as somente laminadas. Nessas últimas, os picos de Bragg mostraram baixa intensidade e textura favorável ao longo de (002) no Mg, que possivelmente explicam esses resultados. Quanto maiores foram as quantidades de CNT melhores foram as propriedades (cinética e temperatura de dessorção).

Palavras-chave: Armazenamento de hidrogênio; Hidretos à base de Mg; Extrusão a quente; Deformação plástica severa.

HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF MG-FE-CNT COMPOSITE PREPARED BY BALL MILLING, HOT-EXTRUSION AND COLD ROLLING

Abstract

Magnesium and its alloys are promising for hydrogen storage due to their high efficiency, good reversibility, low cost and safety. However, Mg based hydrides show slow sorption kinetics, too high operating temperatures, and high reactivity toward air for practical applications. The high energy ball milling (HEBM), combined with the use of catalysts have produced Mg based nanocomposites with faster kinetics. Recently, thermomechanical and Severe Plastic Deformation (SPD) processes have been investigated to produce bulky nanocomposites with better air resistance (activation process) and that could be easily scaled-up to industrial level. In the present work, 2Mg-Fe samples were mixed with CNT (0–5 wt%) by HEBM, and after mixing, processed by Hot-extrusion (thermomechanical) at 300°C and/or cold rolling (SPD) at room temperature. Powder with 0 to 5 wt% of CNT have shown very similar XRD patterns meaning similar nanostructures. All samples could be rolled, but only samples with less than 2.0 wt% of CNT could be extruded, and submitted by a combination of extrusion-rolling. The kinetic properties, measured by Sieverts and DSC methods, were worst for extruded, intermediate for extrusion/rolled and better to those only rolled samples. In this later, Bragg peaks have shown low intensities and favorable texture towards (002) in Mg, which possibly explains these results. The higher the amount of CNT the better the properties (kinetic and desorption temperature).

Keywords: Hydrogen storage; Mg based hydrides; Hot-extrusion; Severe plastic deformation.

¹ Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP, Brasil.

² Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Hidretos à base de magnésio têm sido bastante estudados como materiais promissores para armazenamento de hidrogênio, pois apresentam altas capacidades, reversibilidade, baixo custo e segurança. Alguns dos obstáculos, no tocante às aplicações tecnológicas, a serem ultrapassados pelos pesquisadores são: temperaturas de operação relativamente elevadas, cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio lentas e alta reatividade ao ar [1].

Estudos recentemente desenvolvidos nessa área estão ligados aos mecanismos de catálise pela presença de nanopartículas em nanocompósitos, assim como ao aperfeiçoamento de técnicas e rotas de processamento envolvendo Deformação Plástica Severa (SPD) e extrusão a quente.

A nanoestruturação do material a partir da moagem de alta energia (HEBM) e a adição de catalisadores interferem positivamente na cinética das reações com hidrogênio [2-4]. Por exemplo, o Fe como aditivo/catalisador é capaz de auxiliar evitando aglomeração durante a moagem, aumentar a cinética e diminuir temperatura de dessorção [5-8]. E a adição de nanotubos de carbono (CNT) também pode melhorar a cinética a baixas temperaturas, pois acredita-se que os nanotubos de carbono facilitam a difusão do hidrogênio [22-26]. As técnicas de Deformação Plástica Severa (SPD) também têm sido empregadas. Nos materiais maciços (*bulks*) nanoestruturados obtidos através dos processos de SPD, a baixa relação superfície/volume confere a estes maior resistência ao ar, e conseqüentemente, mais fácil ativação [9-10]. Além disso, descobriu-se uma orientação preferencial, ao longo do plano (002) no Mg, que é favorável a absorção de hidrogênio [9-17]. A extrusão à quente (processo termomecânico) também tem sido estudada com o intuito de se produzir materiais maciços nanoestruturados e porosos [18-20]. A mistura 2Mg-Fe extrudada apresentou bons resultados de ciclagens, mantendo os tamanhos de grãos nanométricos devido ao efeito de ancoramento pelo Fe [18]. No primeiro ciclo uma amostra 2Mg-Fe extrudada atingiu capacidade maior que seu pó precursor, e com propriedades de dessorção semelhantes ao pó [21].

No presente trabalho, nanocompósitos de Mg-Fe-CNT foram desenvolvidos por Moagem de alta Energia (HEBM), Extrusão à quente, Laminação a frio (SPD) e pela combinação Extrusão/Laminação. Foram estudadas também a porcentagem em massa de CNT no sistema 2Mg-Fe, para se avaliar qual a porcentagem e quais processos que melhor atenderiam aos propósitos de aumento das propriedades de hidrogenação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A mistura 2Mg-Fe (%at.) foi preparada a partir dos elementos em pós Mg (- 20 + 100 mesh, 99,98% pureza, Alfa Aesar) e Fe (- 22 mesh, 99,998% pureza, Alfa Aesar), por moagem de alta energia (HEBM), em um moinho de bolas tipo planetário (Fritsch, modelo P7), sob atmosfera de argônio, razão bola/massa de 40:1, por 4 horas, com a introdução de 0,2%p., 1%p., 2%p. e 5%p. de CNT nos estágios finais da moagem. O objetivo da moagem foi obter um pré-refinamento de grãos e partículas, e obter uma mistura homogênea entre os elementos.

Os pós obtidos por moagem foram submetidos aos processos de laminação repetitiva à frio (SPD), extrusão à quente, e pela combinação extrusão/laminação.

A laminação foi realizada em um laminador convencional (FENN). Cada amostra foi laminada entre duas chapas de aço inoxidável AISI 304, aplicando-se de 20 a 30

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



passes, com 50% de redução em cada passe, e em temperatura e atmosfera ambiente. Ao final do processo as chapas apresentaram em média espessura de ~0,150 mm.

A extrusão foi realizada em uma prensa mecânica (EMIC, modelo DL-60.000). Primeiramente, foi realizada uma pré-compactação à frio dos pós, aplicando-se cargas baixas (200KN (400MPa)) por 20 segundos, produzindo-se pré-formas cilíndricas. Em seguida, as pré-formas foram extrudadas à quente (300°C), velocidade lenta (1 mm/min) visando um processo econômico, e matriz com razão de redução de área de 3/1, baixa com intuito de manter a porosidade.

A hidrogenação das amostras foi realizada em um aparato do tipo Sieverts, a 400°C (673 K), 1,5 MPa de H₂, durante 20 horas. As caracterizações por difratometria de raio-X (DRX) foram feitas em um equipamento (Rigaku D-max) com monocromador para amostras com Fe usando radiação Cu K α . Para as observações da microestrutura foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as análises térmicas foi utilizado um calorímetro STA (Netzsch STA 449 Jupiter + QMS Aeolos), que permite realizar análises de calorimetria, termogravimetria simultaneamente, e com isso obter informação sobre a capacidade, e temperatura de dessorção. Em todas as análises, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min, sob fluxo de argônio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio dos Nanocompósitos em Pó

Foram preparadas amostras de misturas em pó, por HEBM, nas composições 2Mg-Fe-xCNT (x=0, 0,2, 1, 2, e 5 %p.). A Figura 1 mostra os padrões de DRX das mesmas, onde foram identificadas as fases α -Mg e Fe, e nenhuma fase de carbono foi detectada (mesmo usando passo angular 0,02°), provavelmente porque as quantidades adicionadas de CNT foram muito pequenas para gerar intensidade de difração suficiente. Observa-se que, todos os difratogramas apresentam picos com intensidades e larguras semelhantes, indício de tamanhos de grãos semelhantes, independente da porcentagem de CNT. A Tabela 1 mostra os resultados de refinamento pelo método de Rietveld, onde isso se confirma, tamanhos de grãos semelhantes e em torno de 46 nm para Mg e 39 nm para o Fe, com exceção da amostra 2Mg-Fe-2CNT-po que apresentou grãos maiores para ambas as fases, o que pode ser devido a algum erro experimental. Em todos os difratogramas foram observados uma ligeira orientação preferencial ao longo do plano (002) do Mg. No difratograma da amostra 2Mg-Fe-5CNT-pó o pico (100) do Mg praticamente não aparece. No difratograma da amostra 2Mg-Fe-0,2CNT-pó o pico (110) no Fe está ligeiramente deslocado para a esquerda, podendo ser indício de mudança de parâmetro de rede e formação de solução sólida, por degradação dos CNT, o que não era objetivo desse estudo. Isso foi confirmado no refinamento (Tabela 1) que mostra que o parâmetro de rede do Fe está maior.

A Figura 2 mostra as curvas das cinéticas de primeira absorção de hidrogênio das amostras em pó. Observa-se que, ao contrário do esperado, as amostras com CNT, em comparação àquela sem CNT (2Mg-Fe-pó), exibiram tempos de incubação, cinéticas mais lentas, e capacidades menores. Entre as amostras com CNT, os melhores resultados foram observados para 2Mg-Fe-0,2CNT-pó, aquela que apresentou indício de formação de solução sólida. Em seguida, observa-se que

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

quanto maior a quantidade de CNT melhores foram os resultados, na sequência 2Mg-Fe-5CNT-pó, 2Mg-Fe-2CNT-pó e 2Mg-Fe-1CNT-pó. Isso porque os CNTs funcionam como caminhos para difusão de hidrogênio [22-26].

Tabela 1 – Refinamento pelo método de Rietveld no software Maud [27-28].

		2Mg-Fe-po	2Mg-Fe-0,2CNT-po	2Mg-Fe-1CNT-po	2Mg-Fe-2CNT-po	2Mg-Fe-5CNT-po
αMg	Parâmetros de rede (Å) (Teóricos: a = 3,20936 Å; b = 5,21120 Å)	3.2106805; 5.2135415	3.2165904; 5.217308	3.2108943; 5.2110724	3.2143424; 5.1868424	3.213614; 5.2098007
	Tamanho médio de cristalito (nm±5nm)	46	41	46	75	43
	Micro-deformação	5.260757E-5	0.001115831	0.0019571814	0.0018927401	0.0023317295
	Textura	002	002	002	002	002
Fe	Parâmetros de rede (Å) (Teórico: a = 2,88600 Å)	2.8682055	2.871486	2.8674738	2.8647535	2.8686466
	Tamanho médio de cristalito (nm±5nm)	46	39	33	99	37
	Micro-deformação	0.002153	0.002920	0.0015615238	0.003979512	0.0021498296
	Qualidade do Refinamento (S = Rw/Rexp)	1,1	1,5	1,9	1,5	1,1

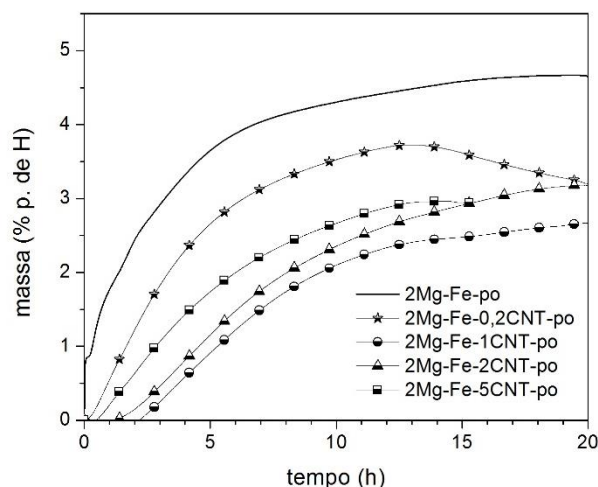
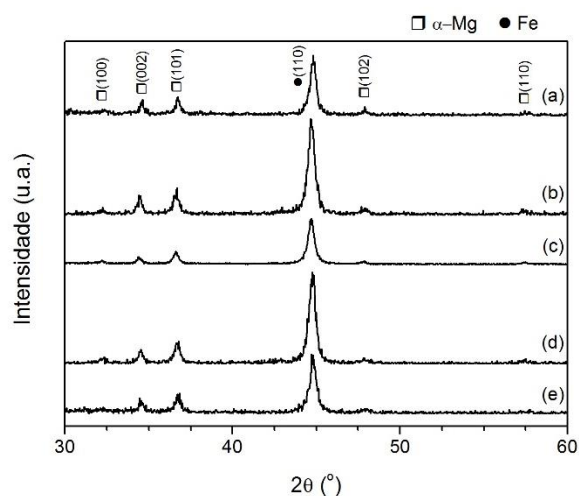


Figura 1. Padrões de DRX das amostras (a) 2Mg-Fe-po, (b) 2Mg-Fe-0,2CNT-po, (c) 2Mg-Fe-1CNT-po, (d) 2Mg-Fe-2CNT-po, e (e) 2Mg-Fe-5CNT-po.

Figura 2. Curvas de primeira absorção de hidrogênio das amostras 2Mg-Fe-xCNT em pó.

3.2 Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio das Amostras Pó-Laminado

As amostras em pó preparadas por HEBM nas composições de mistura 2Mg-Fe-xCNT (x=0, 0,2, 1, 2, e 5 %p.) foram submetidas a laminação repetitiva à frio (SPD). A Figura 3 mostra os padrões de DRX das amostras “pó-laminado”. Assim como para as amostras em pó, em todos os difratogramas das amostras pó-laminado foram detectadas as presenças α-Mg e Fe, e nenhuma fase de carbono. Entretanto, observa-se em todos os difratogramas forte orientação preferencial ao longo do plano (002) e ausência dos picos (100) no Mg. Não foi possível fazer o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras pó-laminado devido à forte orientação preferencial. Mas, observa-se que com o aumento da porcentagem de CNT, os picos de ambas as fases Mg e Fe tornam-se mais largos e com menor intensidade relativa, podendo ser indício de que durante a laminação o CNT auxiliou no refino de grãos. A Figura 4 mostra as curvas das cinéticas de primeira absorção de hidrogênio das amostras pó-laminado. A cinética mais rápida foi a da amostra 2Mg-Fe-5CNT-po-laminado, que absorveu 3,92 %p. de H e não exibiu tempo de incubação, ultrapassando a amostra sem CNT (2Mg-Fe-po-laminado). Melhores resultados com

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

5,0%p. de CNT também foram observados por Wu et al. [22]. Provavelmente, a orientação em (002) no Mg, conhecida como favorável à hidrogenação [9-10], junto com o provável menor tamanho médio de grão (picos menos intensos) observados no difratograma desta amostra, contribuíram para este resultado. As outras amostras pó-laminado com CNT exibiram comportamentos semelhantes de cinética e capacidade. Comparando a Figura 4 com a Figura 2, observa-se as amostra pó-laminado apresentam menores tempos de incubação do que as amostras em pó. Isso está de acordo com a literatura [9-10], nas quais as ligas à base de Mg laminadas, devido à menor razão superfície/volume, apresentaram maior resistência ao ar e conseqüentemente menor tempo de incubação.

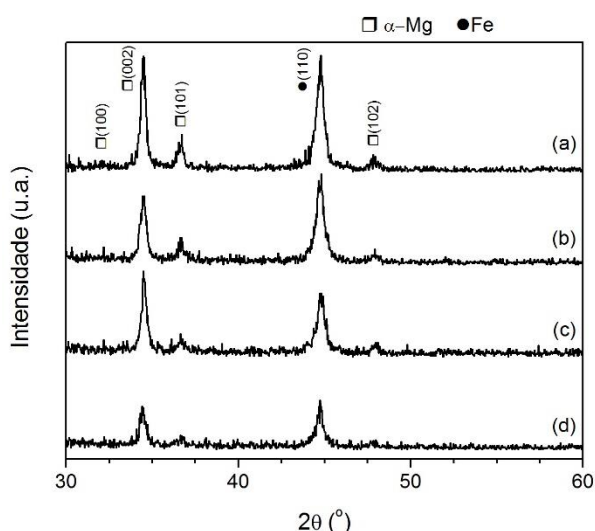


Figura 3. Padrões de DRX das amostras (a) 2Mg-Fe-0,2CNT-po-laminado, (b) 2Mg-Fe-1CNT-po-laminado, (c) 2Mg-Fe-2CNT-po-laminado, e (d) 2Mg-Fe-5CNT-po-laminado.

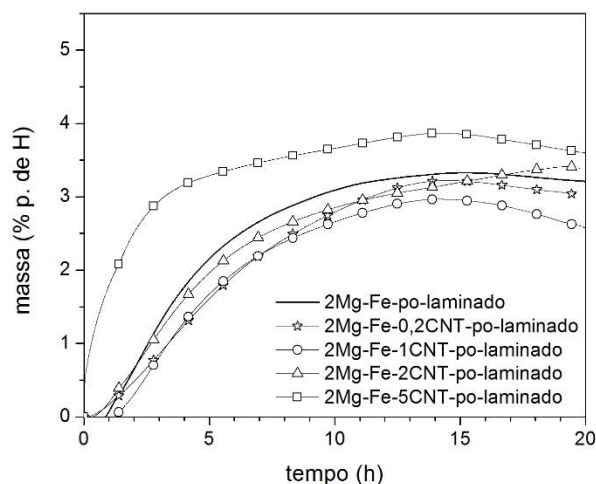


Figura 4. Curvas de primeira absorção de hidrogênio das amostras 2Mg-Fe-xCNT-po-laminado.

3.3 Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio das Amostras Extrudadas

As amostras em pó preparadas por HEBM foram submetidas à extrusão a quente, nas condições descritas na seção 2. Somente para a mistura de composição 2Mg-Fe-5CNT não foi possível processar por extrusão à quente, provavelmente devido à alta fragilidade pela maior quantidade de CNT, que fez com que o pó escorresse(cisalhasse) durante o processo não consolidando num material maciço. A Figura 5 mostra os padrões de DRX das amostras extrudadas. Observa-se que o Mg adquire orientação preferencial ao longo dos planos (100) e (101) como já observado em trabalhos anteriores [18,19,21] e não ao longo do plano (002) favorável a hidrogenação [9-10]. De acordo com as intensidades relativas, dentre as amostras extrudadas, a 2Mg-Fe-1CNT-extrudado parece ser a que apresentou os menores tamanhos de grãos. Novamente, esses difratogramas não puderam ser refinados devido à forte orientação preferencial. A Figura 6 mostra as curvas de primeira absorção de hidrogênio para as amostras extrudadas. Apresentou menor tempo de incubação e cinética mais rápida a amostra 2Mg-Fe-2CNT-extrudada, com maior quantidade de CNT dentre elas. Comparando a Figura 6 com as Figuras 2 e 4, as amostras extrudadas apresentaram os maiores tempos de incubação, as cinéticas mais lentas, e as menores capacidades de armazenamento.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Provavelmente, isso pode ser explicado por maiores tamanhos de grãos esperados de um processo à quente e maiores volumes para essas amostras.

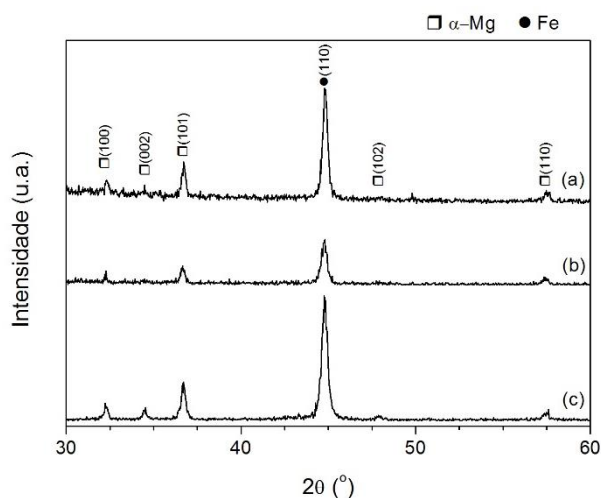


Figura 5. Padrões de DRX das amostras (a) 2Mg-Fe-0,2CNT-extrudado, (b) 2Mg-Fe-1CNT-extrudado, (c) 2Mg-Fe-2CNT-extrudado.

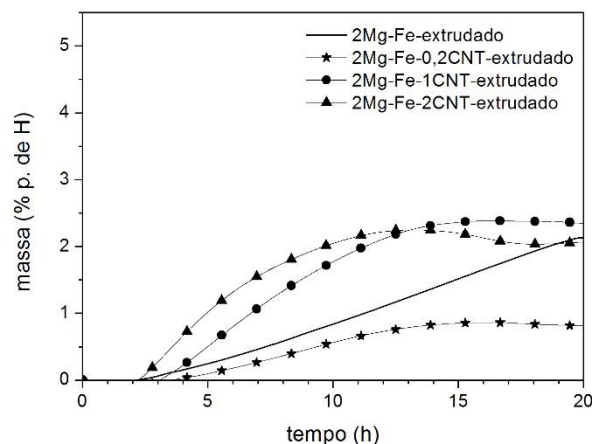


Figura 6. Curvas de primeira absorção de hidrogênio das amostras 2Mg-Fe-xCNT-extrudado.

3.4 Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio das Amostras Extrudado-laminado

As amostras extrudadas foram em seguida laminadas nas condições descritas na seção 2. A Figura 7 mostra os padrões de DRX das amostras extrudado-laminado. Observa-se, novamente, que a laminação provoca forte orientação preferencial ao longo do plano (002) do Mg, conhecido como favorável à hidrogenação. A Figura 8 mostra as curvas de primeira absorção de hidrogênio para as amostras extrudado-laminado. Comparando as Figuras 8 e 6, com a laminação os tempos de incubação diminuíram bastante, provavelmente devido à orientação preferencial e à diminuição do volume, e refino microestrutural, o que melhorou também as capacidades absorvidas. Comparando as Figuras 8 e 4, sem comparar a amostra 2Mg-Fe-5CNT que não pode ser extrudada, a extrusão antes da laminação melhorou o tempo de incubação e a capacidade para a amostra 2Mg-Fe-1CNT, ou seja, esta amostra extrudado-laminado absorveu quase 1% do que a po-laminado. Mas a extrusão antes da laminação piorou essas mesmas propriedades para 2Mg-Fe-0,2CNT. Uma possível explicação é que o CNT em maior quantidade pudesse impedir o crescimento de grão durante a extrusão, mas isso precisa ser melhor esclarecido em trabalhos futuros. O CNT funciona como caminho para a difusão de hidrogênio, sendo esperado, portanto, melhor resultado para 2Mg-Fe-2CNT-extrudado-laminado. Porém, resultados semelhantes foram observados para 2Mg-Fe-1CNT-extrudado-laminado e 2Mg-Fe-2CNT-extrudado-laminado.

As Figuras 9 e 10 apresentam os resultados das análises térmicas de DSC e TG. A menor temperatura de pico de dessorção de hidrogênio (no DSC) e a maior cinética de dessorção foi observada para a amostra 2Mg-Fe-po, provavelmente devido a maior área superficial, menores tamanhos de grãos e de partículas, consequentemente menores volumes no pó. Entre as amostras com CNT, o efeito catalítico do CNT é maior nas amostras com maior quantidade de CNT, ou seja, a 2Mg-Fe-5CNT-po e 2Mg-Fe-5CNT-po-laminado, que na TG apresentou a mesma inclinação (taxa de dessorção) que a 2Mg-Fe-po, mas com início de dessorção

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

numa temperatura um pouco acima, e mostrando uma capacidade dessorvida um pouco menor. Na Figura 9 observa-se que quanto maior a quantidade de CNT, menor a temperatura de dessorção, e na Figura 10 menores são as taxas de dessorção e capacidades.

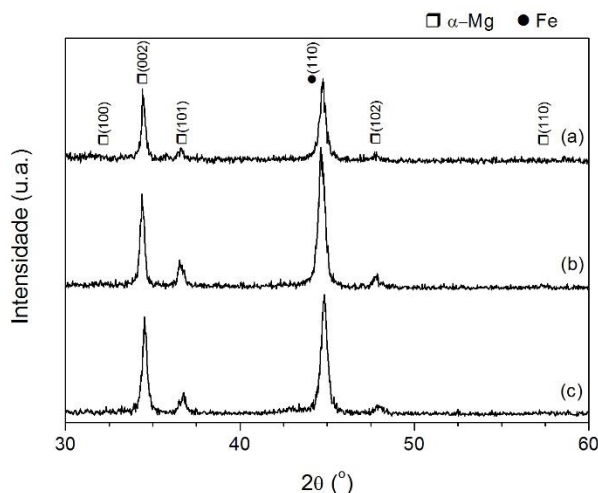


Figura 7. Padrões de DRX das amostras (a) 2Mg-Fe-0,2CNT-extrudado-laminado, (b) 2Mg-Fe-1CNT-extrudado-laminado, (c) 2Mg-Fe-2CNT-extrudado-laminado.

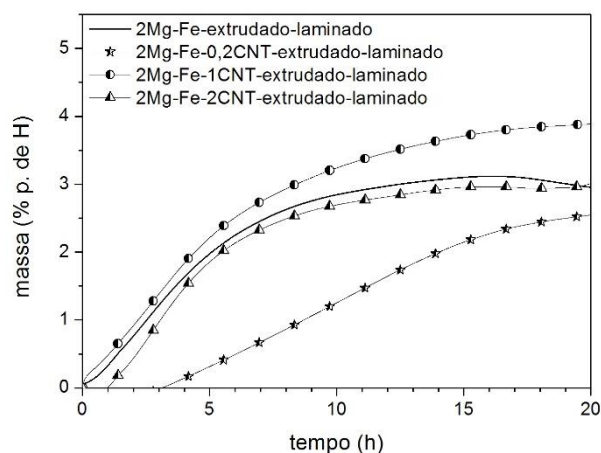


Figura 8. Curvas de primeira absorção de hidrogênio das amostras 2Mg-Fe-xCNT-extrudado-laminado.

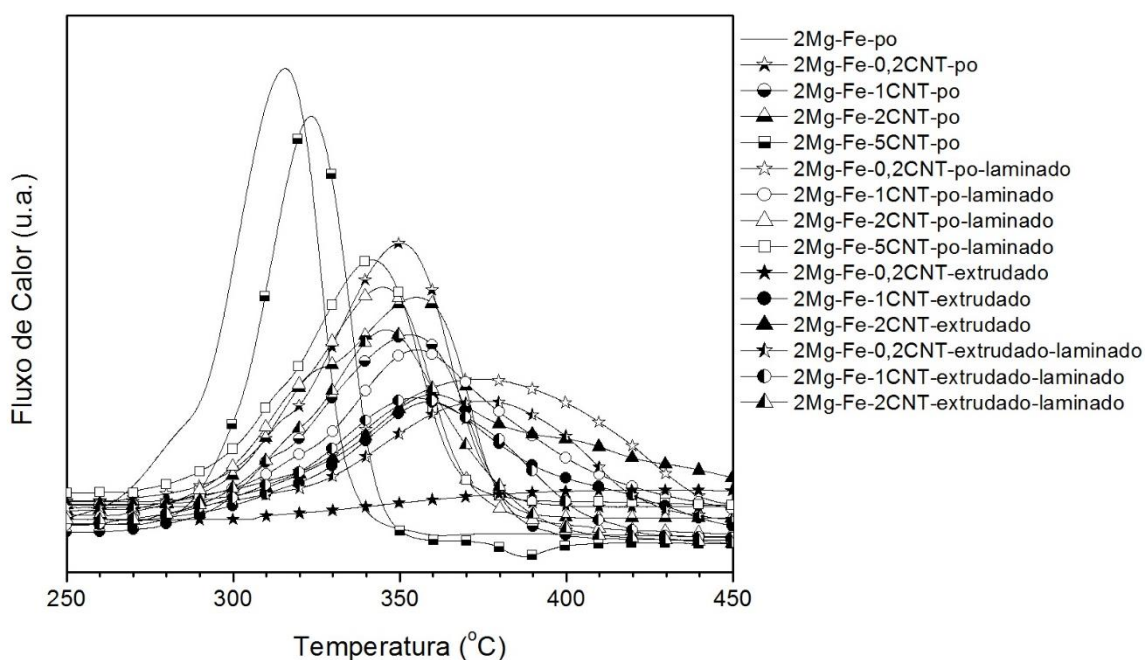


Figura 9. Curvas das análises de DSC.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

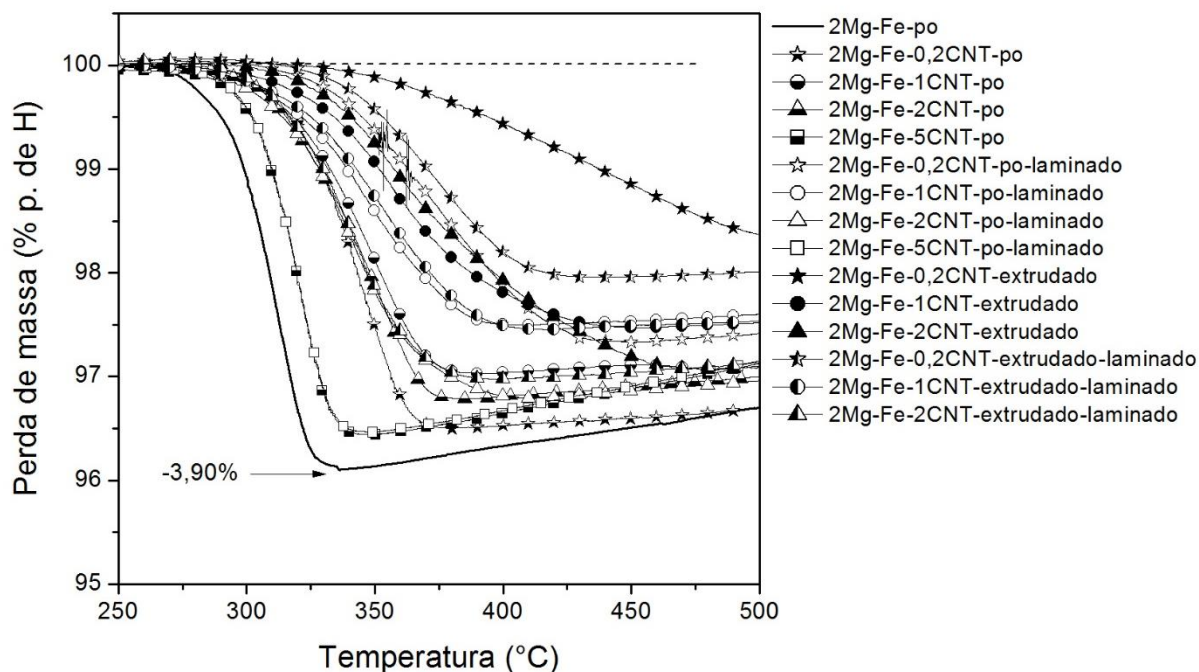


Figura 10. Curvas das análises de TG.

4 CONCLUSÃO

Para as amostras em pó processadas por moagem de alta energia, a 2Mg-Fe-po exibiu as melhores cinética e capacidade. As amostras com CNT exibiram propriedades de hidrogenação inferiores, mas essas foram melhores quanto maior era a quantidade de CNT.

Com o processamento por extrusão a quente, observou-se orientação preferencial ao longo dos planos (100) e (101) do Mg, maiores tempos de incubação, cinéticas mais lentas e menores capacidades. Mas, novamente, quanto maior era a quantidade de CNT, melhores foram as propriedades de cinética e capacidade. Somente não foi possível processar por extrusão a amostra 2Mg-Fe-5CNT, devido a sua maior fragilidade, essa escoou durante o processo não consolidando num material maciço.

Com a laminação as amostras adquiriram orientação preferencial ao longo do plano (002) do Mg, o que resultou em menores tempos de incubação e melhores propriedades de cinética de absorção e dessorção. A amostra 2Mg-Fe-5CNT-po-laminado apresentou as melhores propriedades de hidrogenação. A extrusão antes da laminação melhorou o tempo de incubação e a capacidade para a amostra 2Mg-Fe-1CNT, ou seja, esta amostra extrudado-laminado absorveu quase 1% do que a de mesma composição po-laminado. Mas a extrusão antes da laminação piorou essas mesmas propriedades para 2Mg-Fe-0,2CNT. Isso ainda precisa ser melhor esclarecido em um trabalho futuro.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

REFERÊNCIAS

- 1 Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007; 32: 1121–1140.
- 2 Schulz R, Huot J, Liang G, Boily S, Lalonde G, M. Denis MC, Dodelet JP. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen Technologies, *Mat. Sci. Eng. A*, 1999; 267: 240-245.
- 3 Zaluski L, Zaluska A, Strom-Olsen JO. Nanocrystalline metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 1997; 253-254: 70-79.
- 4 Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen JO, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.*, 1999; 288: 217-225.
- 5 Castro JFR, Yavari AR, Lemoulec A, Ishikawa TT, Botta WJ. Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 2005; 389: 270-274.
- 6 Yavari AR, Lemoulec A, Castro JFR, Deledda S, Friedrichs O, Botta WJ et al. Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition, *Scri. Mater.*, 2005; 52: 719-724.
- 7 Bogdanovic B, Reiser A, K. Schlichte K, Spliethoff B, Tesche B. Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential for thermochemical thermal energy storage, *J. Alloys Compd.*, 2002; 345: 77-89.
- 8 Ueda TT, Tsukahara M, Kamiya Y, Kikuchi S. Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni–Mg₂Ni laminate composites, *J. Alloys Compd.*, 2005; 386: 253-257.
- 9 Dufour J, Huot J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%, *J. Alloys Compd.*, 2007; 439: L5-L7.
- 10 Dufour J, Huot J. Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling, *J. Alloys Compd.*, 2007; 446–447: 147–151.
- 11 Takeichi N, Tanaka K, Tanaka H, Ueda TT, Kamiya Y, M. Tsukahara M. Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure, *J. Alloys Compd.*, 2007; 446–447: 543–548.
- 12 Skripnyuk VM, Rabkin E, Estrin Y, Lapovok R, The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy, *Acta Mater*, 2004; 52: 405–414.
- 13 Skripnyuk V, Buchman E, Rabkin E, Estrin Y, Popov M, Jorgensen S. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy, *J. Alloys Compd.*, 2007; 436: 99–106.
- 14 Loken S, Solberg JK, Maehlen JP, Denys RV, Lototsky MV, Tarasov BP, et al. Nanostructured Mg–Mn–Ni hydrogen storage alloy: Structure–properties relationship, *J. Alloys Compd.*, 2007; 446–447: 114–120.
- 15 Leiva DR, Fruchart D, Bacia M, Girard G, Skriabina N, Villela ACS. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD, *Int. J. Mat. Res.*, 2009; 100: 1-8.
- 16 Kusadome Y, Ikeda K, Nakamori Y, Orimo S, Horita Z. Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion, *Scri. Mater.*, 2007; 57: 751-753.
- 17 Lima GF, Jorge Jr. AM, Leiva DR, Kiminami CS, Bolfarini C, Botta WJ. *J. Phys.:Conf. Ser.* 144 (2009) 012015.
- 18 Lima GF, Peres MM, Garroni S, Baró MD, Surinyach S, Kiminami CS, Ishikawa TT, et al. Microstructural characterization and hydrogenation study of extruded MgFe alloy, *J. Alloys Compd.*, 2010; 504S: S299–S301.
- 19 Lima GF, Garroni S, Baró MD, Surinyach S, Kiminami CS, Botta WJ, et al. 2Mg–Fe alloys processed by hot-extrusion: Influence of processing temperature and the presence of MgO and MgH₂ on hydrogenation sorption properties, *J. Alloys Compd.*, in press (2010).

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

- 20 Cerutti R, Lima GF, Kiminami CS, Botta WJ, Jorge Jr AM. 2Mg–Fe and 2Mg–Fe+5%C mixtures processed by hot extrusion: Influence of carbon on hydrogen sorption properties, J. Alloys Compd., in press (2010).
- 21 Lima GF, Garroni S, Baró MD, Suriñach S, Kiminami CS, Botta WJ, et al. Hydrogen storage properties of 2Mg–Fe mixtures processed by hot extrusion: Influence of the extrusion ratio, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 15196-15203.
- 22 Wu CZ, et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride. J Alloys Compd., 2006; 414; 259—264.
- 23 Wu CZ, et al. Hydrogen storage properties of MgH₂/SWNT composite prepared by ball milling. J Alloys Compd. 2006; 420: 278—282.
- 24 Yao X, et al. Metallic and Carbon Nanotube - Catalyzed Coupling of Hydrogenation in Magnesium. J Am Chem Soc., 2007; 129: 15650—15654.
- 25 Du AJ, et al. Catalytic Effects of Sub-Surface Carbon in the Chemisorption of Hydrogen on a Mg (0001) surface: an Ab-Initio Study. J Phys Chem B., 2006; 110: 1814—1819.
- 26 Yao XD, et al. Mg-Based Nanocomposites with High Capacity and Fast Kinetics for Hydrogen Storage. J Phys Chem B., 2006; 110: 11697—11703.
- 27 Lutterotti L, Ceccato R, DalMaschio R, Pagani E. Mater. Sci. Forum., 1998; 87: 278-281.
- 28 Lutterotti L. MAUD - Materials Analysis Using Diffraction, www.ing.unitn.it/~maud/, accessed: june, 2010.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.