

AVALIAÇÃO DE ROTAS DE PROCESSAMENTO DE LIGAS Mg-Fe SEVERAMENTE DEFORMADAS PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

F.J. Antigueira ^(a), D.R. Leiva ^(b), T.T. Ishikawa ^(b), A.M. Jorge Junior ^(b), W.J. Botta ^(b).

^(a) Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM),
Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luiz, km 235, São Carlos,
13565-905, SP, BR, fantigueira@uol.com.br.

^(b) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos,
Via Washington Luiz, km 235, São Carlos, 13565-905, SP, BR.

RESUMO

O MgH_2 é considerado um material interessante para armazenagem segura do hidrogênio no estado sólido, devido a sua elevada capacidade gravimétrica nominal, de 7,6%, e ao baixo custo relativo do magnésio. Neste estudo, tentou-se melhorar o desempenho do MgH_2 na armazenagem de hidrogênio. Diferentes rotas de processamento do Mg e Mg-Fe por deformação plástica severa foram avaliadas. Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura e pelo método de Sievert. Os resultados indicam propriedades superiores para os materiais catalisados com ferro, assim como uma grande dependência da cinética de absorção/dessorção de hidrogênio de acordo com as microestruturas obtidas nas diversas rotas de processamento.

Palavras Chave: Processamento, Magnésio, Ferro, MgH_2 , Armazenagem de Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

O hidreto de magnésio é considerado um material interessante para armazenagem segura do hidrogênio no estado sólido, devido a sua elevada capacidade gravimétrica nominal (7,6% em peso), alta capacidade volumétrica (110 g L⁻¹), alta densidade de energia (9 MJ kg⁻¹ de Mg) e também por sua disponibilidade na crosta terrestre e o baixo custo relativo do Mg. No entanto, a aplicação prática do Mg ainda é dificultada por sua alta temperatura de absorção / dessorção e cinética lenta⁽¹⁾. A cinética lenta se deve, principalmente pela baixa taxa de difusão do hidrogênio no MgH₂ e também pela presença de óxidos e hidróxidos nas superfícies, as quais dificultam a penetração de hidrogênio⁽²⁾.

Inúmeros esforços têm sido dedicados para gerar alternativas que superem as limitações citadas, incluindo: (i) a nanoestruturação; (ii) a utilização de catalisadores / aditivos para reduzir as barreiras cinéticas de absorção / dessorção de H₂; (iii) a produção de ligas de Mg formar ligas bimetálicas (Mg₂Ni, Mg₂Al, e Mg₂Si), ou desestabilização química do MgH₂ com a adição de compostos reativos, tais como os boro-hidretos, amidas e alanatos; e (iv) o nanoconfinamento do MgH₂ em carbono poroso ou em polímeros⁽¹⁾. As técnicas de moagem de alta energia (HEBM) têm sido utilizadas com sucesso para preparar nanocompósitos à base de Mg, o que proporciona uma rápida cinética de absorção / dessorção do H₂ a temperaturas de 300 °C ou mesmo inferiores⁽²⁾. No entanto, a ocorrência de contaminação da superfície, o tempo de processamento, e a necessidade de manipulação em atmosfera controlada são preocupações que limitam o desenvolvimento desta técnica de processamento.

Assim, as técnicas de deformação plástica severa ou *severe plastic deformation* (SPD) se apresentam como alternativa na conversão de metais convencionais com grãos grosseiros para grãos ultrafinos ou até nanocristalinos sob uma pressão hidrostática elevada e temperaturas de deformação relativamente baixas, sem alterações significativas nas dimensões globais da amostra⁽³⁾. O processamento por SPD produz múltiplos defeitos na rede cristalina, tais como as lacunas e discordâncias, o que traz um efeito positivo na cinética da difusão⁽³⁾. Dentre as técnicas de SPD, destacam-se a extrusão em canal angular sob pressão ou *equal channel angular pressing* (ECAP)⁽⁵⁾, a laminação repetitiva ou *accumulative roll bonding* (ARB)⁽⁵⁾ e a torsão sob alta pressão ou *high pressure torsion* (HPT)⁽⁶⁾, as

quais têm sido estudadas para processar materiais à base de Mg para aplicações de armazenamento de hidrogênio (H_2).

O processamento ECAP tem sido usado para atingir um ótimo refinamento de grãos em ligas metálicas leves e, na prática, a melhoria das propriedades de cinética e também a estabilidade estrutural durante os ciclos de absorção / dessorção de H_2 , as quais são relatadas como sendo devido à estrutura dos defeitos e a microestrutura refinada⁽²⁾. Materiais maciços processados por ECAP também podem exibir textura preferencial no plano (002), a qual foi confirmada anteriormente como sendo favorável à absorção de H_2 ⁽²⁾. A laminação a frio também pode produzir grãos de tamanho reduzido e boas propriedades de armazenamento de H_2 também atribuídos à presença de textura no plano preferencial (002)⁽²⁾.

Na laminação extensiva a frio ou *Cold Rolling* (CR), uma folha de metal é comprimida e tracionada pelo atrito entre rolos, em passagens sucessivas por vários estágios com diferentes taxas de redução na espessura até atingir a espessura final. A deformação dos metais na laminação se dá sob elevada fricção e de maneira não homogênea através da espessura, já que grande quantidade de deformação redundante por cisalhamento é introduzida na superfície⁽⁷⁾. Dentre as primeiras investigações envolvendo a CR na síntese de materiais, estão os trabalhos de Ueda e colaboradores, os quais prepararam o Mg-Ni por laminação a frio de folhas de Mg e Ni empilhadas, seguida de tratamento térmico⁽⁷⁾. Dufour e Huot investigaram o sistema Mg-Pd, mostrando que amostras laminadas a frio têm resistência superior à contaminação pelo ar do que o mesmo material preparado por moagem⁽⁷⁾. Outros sistemas de Mg com outros materiais, tais como Mg-Ti, Mg-Al, Mg-Cu, Mg-Fe, e a liga comercial Mg-Zr-Zn também foram investigados⁽⁷⁾.

Outra opção de processamento por SPD é a laminação repetitiva (ARB)⁽⁷⁾, na qual um ou mais materiais em forma de lâminas são limpos e empilhados com a desejada composição. Em seguida procede-se à laminação. Após cada passe com redução de 50% na espessura, o material laminado é seccionado na metade de seu comprimento e as metades são então limpas, empilhadas e laminadas novamente, podendo-se repetir o processo inúmeras vezes. Este processo pode introduzir ultra-alta deformação plástica sem uma deformação geométrica considerável na seção transversal do material, o que pode se dar com pequeno número de passes⁽⁷⁾. Alguns estudos mostraram que o processamento por ARB do MgH_2 em pó moído levam ao refinamento de grão em nanoescala e melhora da cinética de absorção /

dessorção de H_2 ⁽⁵⁾. Além disso, o ARB é eficaz para sintetizar nanocompósitos por adição de catalisadores como metais de transição e óxidos na matriz de MgH_2 em pó moído⁽⁵⁾. O ARB também foi investigado como um meio para melhorar a ativação do magnésio e suas ligas⁽⁵⁾.

Assim, neste trabalho fixamos como objetivo principal o estudo das rotas de processamento do Mg ao ar por CR e por CR+ARB em amostras envelhecidas por exposição ao ar, considerando a influência do ferro (Fe) como aditivo nas rotas sugeridas e seu reflexo nas propriedades de armazenamento do H_2 , principalmente devido à sua disponibilidade e baixo custo relativo. Sendo o CR e o ARB, técnicas de processamento facilmente escaláveis a nível industrial e vantajosas por vários aspectos em relação às técnicas de metalurgia do pó, buscamos identificar e confirmar fatores resultantes dos processos que podem ajudar na ativação e melhoria da cinética de absorção / dessorção do H_2 pelo Mg, tais como as texturas preferenciais no plano (002) do Mg, facilmente alcançadas pela CR e também as altas taxas de deformação, formação de defeitos e o ótimo refinamento de grãos promovidos pelo ARB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de Mg comercial fundido (99,8% pureza) foram cortadas na direção do comprimento do lingote e usinadas com dimensões de 11 x 11 x 65 mm. Em seguida, lâminas com 1,5 x 11 x 32 mm foram novamente cortadas em cut-off a partir das amostras usinadas e então lixadas manualmente para normalizar as dimensões e a planicidade. A adição de ferro foi feita utilizando-se lã de aço comercial (fio com diâmetro de 0,03 mm), compactada em prensa hidráulica com 2 Tf e depois cortada e pesada na proporção de 8% em peso molar em relação ao Mg.

Para o processamento por CR e CR+ARB, as amostras foram empilhadas na sequência: (i) Mg + Mg e (ii) Mg + 8%p Fe + Mg; e inseridas entre duas placas de aço inoxidável AISI 304 com 0,8 mm de espessura cada e processadas a frio na posição horizontal, em laminador duo-reversível convencional (FENN / 55DC02-02A), com rolos de 111 mm de diâmetro e rotação fixa de 51 rpm.

No processamento por CR as amostras foram submetidas a vários passes, com redução típica de 0,15 mm por passe até atingir a faixa de 0,15 – 0,25 mm de espessura. No processo adicional por ARB foram utilizadas amostras de CR

cortadas na metade de seu comprimento, sendo duas lâminas lixadas com lixa 240, limpas com álcool isopropílico PA (99,5%), empilhadas e laminadas novamente a frio com 50% de redução em cada passe. Ambos os processos por CR e CR+ARB foram realizados ao ar sendo o ARB em 4-6 passes para cada amostra.

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por DRX, em um difratômetro Siemens / D5005 ou Rigaku / Geigerflex operando com cátodo de cobre e monocromador de grafite. Nos dois equipamentos utilizou-se radiação Cu-K α , com comprimento de onda de 1.54056 Å e feixe de 40 kV. A varredura foi de 2 graus/min (0,032 graus/s) com ângulo de difração (2θ) variando entre 5 a 90 graus. Para caracterização morfológica utilizou-se o MEV (FEI / Inspect S50) acoplado com um sistema de microanálise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). Também se utilizou o MET de alta resolução (FEI / TECNAI G2 F20).

As propriedades de absorção / dessorção de H₂ foram medidas em aparato volumétrico do tipo Sievert, a 350 °C e 20 bar de H₂ (g) sendo as amostras envelhecidas ao ar por 30 dias. Os comportamentos de liberação de H₂ também foram investigados por calorimetria e termogravimetria diferencial de varredura (DSC / TG) acoplada com espectrômetro de massa quadrupolo, em equipamento STA 449C / QMS 403C da Netzsch, com taxa de aquecimento constante de 10 K/min até 500°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **figura 1** mostra os padrões de DRX da superfície paralela ao plano de laminação das amostras processadas por CR (**fig.1.a e 1c**) e CR+ARB (**fig.1b e 1d**) em Mg Puro e Mg 8%p Fe. As intensidades dos picos de difração foram normalizados relativamente a três picos principais do α -Mg (2 Teta ($^{\circ}$) / Intensidade (%) / plano hkl): 32,192 $^{\circ}$ / 25% / (100); 34,397 $^{\circ}$ / 36% / (002); 36,620 $^{\circ}$ / 100% / (101); ou seja, estas intensidades foram somadas na varredura de cada amostra e o total considerado como 100%, e todos os demais picos de cada varredura foram divididos por este total. Nota-se claramente a existência em teor elevado da textura preferencial (002) nas amostras processadas apenas por CR, o que é típico deste processo⁽²⁾. Pode-se notar ainda que após o processamento posterior por ARB houve um pequeno aumento na intensidade relativa da textura (002) em detrimento da diminuição dos demais picos, o que deve favorecer a absorção de H₂⁽²⁾⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

A proporção das intensidades relativas da textura (002), seja para a amostra de Mg Puro ou para a amostra de Mg 8%p Fe, são similares após o ARB executado em poucos passes e indicam que aparentemente não há perda da textura preferencial (002) inicial, ao contrário, esta se acentua discretamente. Tal fato foi verificado em outro trabalho⁽⁹⁾, no qual depois de apenas um passe de laminação uma forte textura ao longo do plano (002) foi induzida e esta muda apenas marginalmente com passes adicionais.

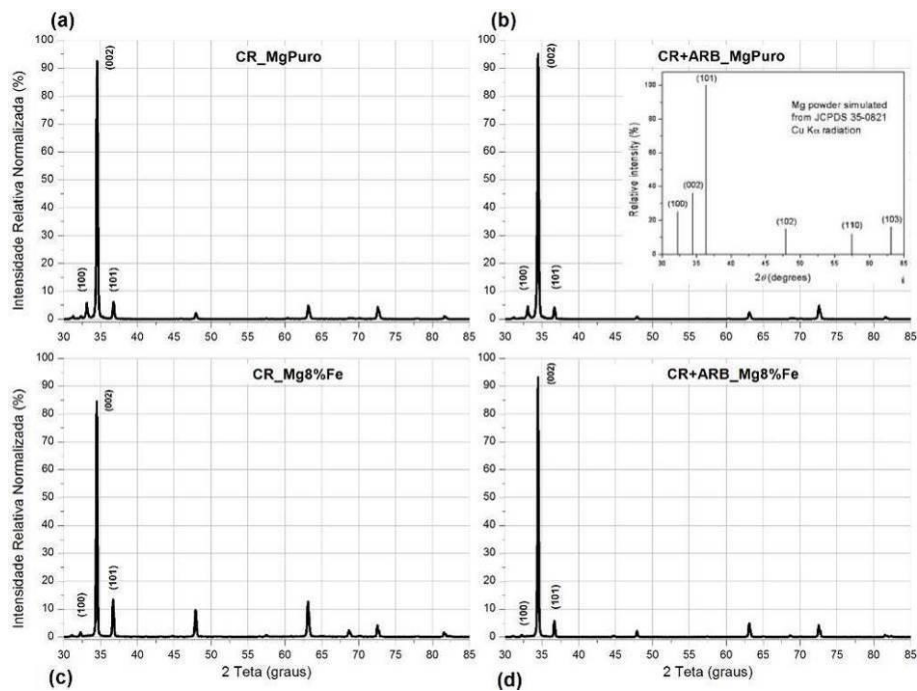


Figura 1: DRX de amostras processadas por CR (esquerda – a / c) e CR+ARB (direita – b / d) em Mg Puro e Mg 8%p Fe.

As curvas de cinética de absorção / dessorção de H₂ são mostradas na **figura 2**. A primeira absorção (**fig.2a**) e dessorção (**fig.2b**) de H₂ foram realizadas a 350 °C e 20 bar de pressão de H₂ e a 350 °C e vácuo, respectivamente, para o Mg puro e Mg 8%p Fe processados por CR e por CR+ARB. O tempo da primeira absorção foi limitado a 20 h para este ensaio. A absorção do Mg puro processado apenas por CR, mostra um tempo de incubação de cerca de 15 min e após este tempo absorve o H₂ a uma taxa moderada, chegando à capacidade máxima de 3%p de H em 7 h aproximadamente ou 40% da capacidade máxima teórica (CMT) do Mg que é ~ 7,6%.

Ao ser processado por CR+ARB, o Mg puro reage imediatamente e não apresenta tempo de incubação, absorvendo H₂ a uma taxa superior ao Mg puro, chegando a 3%p de H após 6,5 h e a partir daí permanece em um patamar sem absorção por cerca de 1,5 h e então volta a absorver H₂ com taxa moderada até atingir ~ 4,2%p de H após 20h (55% da CMT do Mg). Em trabalho sobre a ativação do Mg processado somente por CR, mostrou-se que conforme o número de passes aumenta a ativação torna-se mais rápida. Isto significa que a laminação a frio tem um efeito positivo sobre o comportamento de ativação e poderia ser explicado pela diminuição de tamanho de cristalitos e o aumento de defeitos conforme o número de passes passa aumenta⁽⁹⁾. Em outro estudo, para uma amostra única de Mg processada somente por ARB, a absorção de H₂ começou quase imediatamente. No entanto, a reação atingiu saturação após alcançar 30% da CMT do Mg. A capacidade limitada da amostra está relacionada à sua morfologia, principalmente sua espessura. Após a hidrogenação, uma camada de MgH₂ seria preferencialmente formada na superfície da chapa laminada. Como esta camada cresce, torna-se uma barreira para a absorção de H₂, já que a difusão do átomo de H no MgH₂ é muito mais lenta do que no interior do Mg. Assim, com esta barreira e o longo caminho de difusão do H₂, o núcleo da chapa laminada não pode ser hidrogenado completamente⁽⁵⁾.

Já o Mg 8%p Fe processado somente por CR não apresenta tempo de incubação na primeira absorção e reage imediatamente a uma taxa que cai ligeiramente em relação àquela do Mg puro processado somente por CR, até igualá-la em ~ 7 h e continua a partir daí absorvendo H₂ a uma taxa praticamente constante, até atingir cerca de 5,8%p de H em 20 h ou 88% da CMT do Mg 8%p Fe que é ~ 6,56%p de H. Porém esta amostra não atinge sua capacidade máxima devido à limitação do tempo do ensaio. Na absorção do Mg 8%p Fe processado por CR+ARB, nota-se que este reage de forma imediata, mas com uma taxa bastante alta, atingindo um limite de ~ 6,3% p de H (96% da CMT do Mg 8%p Fe) após 16 h. Assim, fica claro que na absorção de H₂, o processamento adicional ao CR por ARB para o Mg puro contribui na ativação da amostra, eliminando o tempo de incubação e aumentando a taxa de absorção⁽⁵⁾. Para as amostras com Mg 8%p Fe processadas por CR e por CR+ARB, a influência do Fe se mostra na eliminação do tempo de incubação e na melhora da taxa de absorção, mais acentuadamente no processamento por CR+ARB.

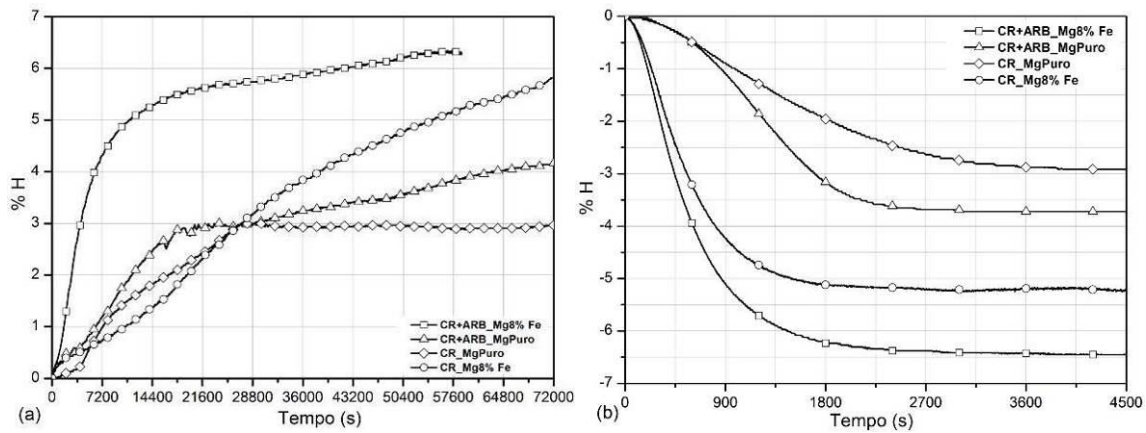


Figura 2: Cinética da (a) primeira absorção de H₂ a 350 °C e 20 bar de pressão de H₂ e (b) dessorção a 350 °C e vácuo.

O comportamento das amostras na primeira dessorção de H₂ (**fig.2b**) ocorre de maneira análoga à absorção, porém de maneira muito mais rápida. A presença do Fe nas amostras também é marcante na dessorção, superando a taxa das amostras apenas com Mg puro. A amostra mais rápida na dessorção foi a Mg 8%p Fe processada por CR+ARB, dessorvendo ~ 6,3%p de H em 1 h 15 min. Há um número de locais preferenciais para a nucleação MgH₂, nomeadamente: na vizinhança das partículas incorporadas como aditivos, fissuras, contato de interfaces e outros locais de defeitos no interior da matriz de Mg, e também na superfície externa livre do composto. Em amostras com maior teor de aditivo, parece haver maior concentração de grãos do hidreto na vizinhança desta segunda fase dura enquanto que para cargas inferiores de aditivo as contribuições dos vários locais de nucleação tendem a serem mais bem distribuídas⁽¹⁰⁾.

Em outro estudo sugere-se que as regiões próximas do campo de deformação induzido pela fase secundária dura é o mais favorável na nucleação e crescimento do MgH₂⁽¹⁰⁾. Uma grande densidade de defeitos (discordâncias e maclas) pode diminuir a barreira de nucleação da nova fase e facilitar a maior difusividade do hidrogênio. Esses defeitos aparentam também serem crucialmente importantes na melhora da cinética de dessorção no MgH₂. Trincas e contatos de interfaces podem ser considerados igualmente bastante favoráveis⁽¹⁰⁾. O aumento da população da fase dura, em nosso caso o Fe, aumenta a ocorrência dos campos de deformação localizados, os quais são acompanhados por um aumento na cinética de ativação⁽¹⁰⁾.

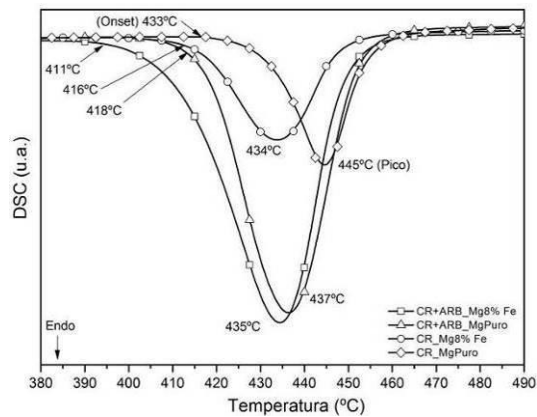


Figura 3: DSC do Mg Puro e Mg 8%p Fe processados por CR e CR+ARB após absorção de H₂.

O comportamento das temperaturas de dessorção de H foi avaliado por DSC e as curvas das amostras estão na **figura 3**. É possível observar valores muito próximos das temperaturas de início e pico de dessorção para todas as amostras, exceto para o Mg puro processado por CR, o qual possui temperaturas de início e de pico de dessorção em cerca de 22 °C e 10 °C respectivamente, acima das demais. As amostras com Fe tiveram as menores temperaturas de início e de pico na dessorção. Porém, as amostras de Mg puro e Mg 8%p Fe processadas por CR+ARB mostram temperaturas de pico muito próximas. No entanto, a temperatura de início de dessorção da amostra de Mg 8%p Fe é cerca de 7 °C inferior a da amostra de Mg puro, confirmando assim sua melhor performance na cinética de dessorção. Este resultado, conforme mencionado na discussão da cinética de dessorção, provavelmente seja devido às deformações e trincas resultantes do processamento e da presença do Fe como uma fase dura na matriz de Mg⁽¹⁰⁾.

As imagens em MEV da amostra Mg 8%p Fe após processamento por CR+ARB são mostradas na **figura 4**. Na **fig.4a** pode-se visualizar a distribuição de Fe (brancas) na forma de partículas fragmentadas grandes e pequenas na matriz de Mg (cinza claro). Nota-se também uma concentração de óxidos (cinza escuro) ao redor das partículas de Fe. Na **fig.4b**, ressaltam trincas que se estendem desde a partícula de Fe até a matriz de Mg, mostrando que esta morfologia deve caracterizar toda a amostra. As trincas relativamente grandes e a concentração de óxidos ao redor das partículas de Fe poderiam indicar uma grande dificuldade na ativação

desta amostra ou mesmo algum tempo de incubação, já que todas as amostras foram envelhecidas ao ar por cerca de 30 dias. Porém, a cinética da primeira absorção mostrou que esta amostra não teve incubação e reagiu com uma taxa de absorção de H_2 bastante rápida. Assim, o teor de deformações e trincas, aliadas a uma textura preferencial (002) provocadas pelo processo de CR+ARB em sinergia com as partículas de Fe, parecem ser causas possíveis na melhoria da cinética e da ativação do Mg na armazenagem de H_2 ⁽¹⁰⁾.

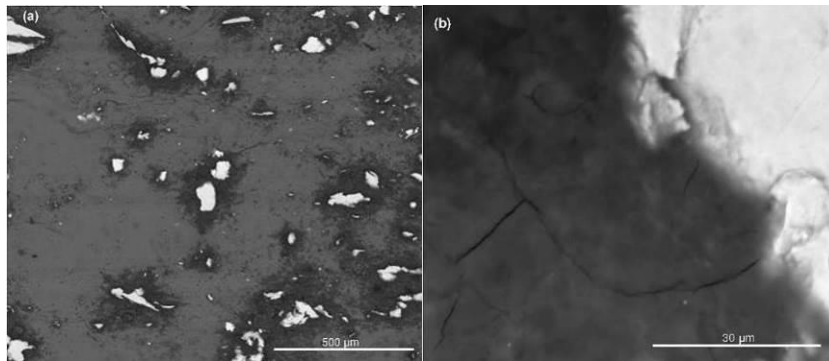


Figura 4: Imagens em MEV (BSED, 25kV) do Mg 8%p Fe, após CR+ARB. (a) distribuição do Fe (branco) rodeado por óxidos (cinza escuro) na matriz de Mg (cinza claro); (b) detalhe de trincas ao redor do Fe estendendo-se pela matriz de Mg.

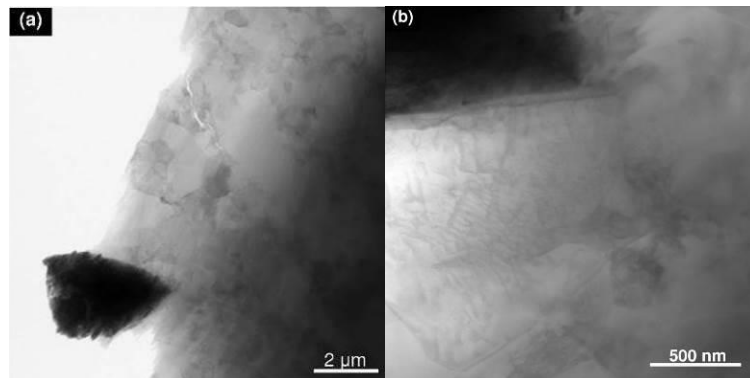


Figura 5: Imagens em MET (campo claro) do Mg 8%p Fe, após CR+ARB. (a) partícula de Fe (escura) na matriz de Mg (clara); (b) Fe rodeado por grãos de Mg irradiando discordâncias.

A **figura 5** mostra imagens em MET (campo claro) da amostra Mg 8%p Fe, processada por CR+ARB. Na **fig.5a** pode-se visualizar uma partícula de Fe (escura) na matriz de Mg (clara). Nota-se que há uma distribuição não homogênea de grãos

de Mg, coexistindo grãos grandes $> 1 \mu\text{m}$ e também boa quantidade de grãos $< 1 \mu\text{m}$. A **fig.5b** mostra grande concentração de discordâncias ao redor da partícula de Fe. Este fato corrobora com a provável participação sinérgica do processamento por ARB e também da presença de partículas de Fe como uma fase dura na matriz de Mg, promovendo grande quantidade de defeitos que auxiliam na ativação e melhor cinética do material⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÕES

As proporções das intensidades relativas da textura preferencial (002) em análise por DRX da amostra de Mg Puro ou Mg 8%p Fe indicam que não há perda da textura após o ARB, mudando apenas marginalmente com passes adicionais.

O melhor resultado de cinética na absorção / dessorção de H_2 ocorreu com o Mg 8%p Fe processado por CR+ARB. Assim, é possível que o processamento adicional ao CR por ARB e a presença do Fe contribuíram na geração de defeitos, tais como trincas e discordâncias, auxiliando na eliminação o tempo de incubação e aumento na taxa de absorção / dessorção de H_2 , melhorando assim a cinética e a ativação do Mg na armazenagem de H_2 . As amostras com a presença de Fe tiveram ainda as menores temperaturas de início e de pico na dessorção.

Mesmo com a presença de óxidos como o MgO, o aquecimento na primeira absorção de H_2 certamente auxiliou na ativação térmica e na pronta reação das amostras. Assim, sugerimos uma investigação para quantificar as frações de energia responsáveis pela ativação térmica e pela ativação mecânica resultante dos processos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da CAPES pela bolsa de estudos de mestrado à F.J. Antiqueira e à FAPESP pelo financiamento da pesquisa através do projeto Temático - processo N° 2013/05987-8.

REFERÊNCIAS

1. JIA, Y., SUN, C., SHEN, S., ZOU, J., MAO, S. S., YAO, X. Combination of nanosizing and interfacial effect: future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 289-303, 2015.

2. JORGE, A. M., DE LIMA, G. F., TRIQUES, M. R. M., BOTTA, W. J., KIMINAMI, C. S., NOGUEIRA, R. P., YAVARI, A.R., LANGDON, T. G. Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 8, p. 3810-3821, 2014.
3. JORGE, A. M., PROKOFIEV, E., DE LIMA, G. F., RAUCH, E., VERON, M., BOTTA, W. J., KAWASAKI, M., LANGDON, T. G. An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 20, p. 8306-8312, 2013.
5. 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.
6. LANG, J.; HUOT, J. A new approach to the processing of metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. L18-L22, 2011.
7. HUOT, J.; SKRYABINA, N.Y.; FRUCHART, D. Application of severe plastic deformation techniques to magnesium for enhanced hydrogen sorption properties. **Metals**, v. 2, n. 3, p. 329-343, 2012.
8. Leiva, D. R., Fruchart, D., Bacia, M., Girard, G., Skryabina, N., Villela, A. C., Botta, W.J. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 12, p. 1739–1746, 2009.
9. LANG, J., SKRYABINA, N., FRUCHART, D., DANAIE, M., HUOT, J. Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications. **Chemistry for Sustainable Development**, v.21, p. 545-552, 2013.
10. DANAIE, M., MAUER, C., MITLIN, D., HUOT, J. Hydrogen storage in bulk Mg-Ti and Mg-stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 3022–3036, 2011.

PROCESSING ROUTES EVALUATION OF SEVERELY DEFORMED Mg-Fe ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE APPLICATIONS

ABSTRACT

MgH₂ is considered an interesting material for safe hydrogen storage in the solid state, due to its high gravimetric nominal capacity of 7,6%, and the relative low cost of magnesium. In this study, we attempted to improve the performance of the MgH₂ in the hydrogen storage. Different processing routes for Mg and Mg-Fe by severe plastic deformation were evaluated. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The hydrogen storage properties were evaluated by differential scanning calorimetry and the Sievert's method. The results indicate superior properties to materials catalyzed with iron, as well as a high dependence of hydrogen absorption / desorption kinetic in accordance with the microstructures obtained through the various processing routes.

Keywords: Processing, Magnesium, Iron, MgH₂, Hydrogen storage.