

## ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM CAVACOS PRODUZIDOS POR TORNEAMENTO DA LIGA $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$

**Wágner Batista Silva**, wagnerbatista89@yahoo.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Mateus Keniti Nakashima Sinzato**, mateus.keniti@gmail.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Daniel Rodrigo Leiva**, daniel.leiva@ufscar.br

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Ricardo Floriano**, ricardo.floriano@fca.unicamp.br

Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 13484-350, SP, Brasil.

**Armando Ítalo Sette Antonialli**, antonialli@ufscar.br

Depto de Eng. Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Verona Biancardi Oliveira**, ver.bia.oli@gmail.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Walter Jose Botta**, wjbotta@ufscar.br

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Resumo.** Neste estudo foi analisada a liga de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  quanto a suas capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem de hidrogênio quando processada por usinagem (torneamento). Por DRX foi identificada a formação de hidretos de  $\text{TiH}_2$  e  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,3}$ , além da fase de laves neste material depois dos ciclos de absorção e dessorção. Após o material torneado ter sido ativado na melhor condição de tratamento térmico, sua capacidade de absorção foi de 3,4% de hidrogênio. Análises de DSC e QMS revelaram as mesmas fases formadas após a hidrogenação e identificadas por DRX. O processo de pulverização torna-se viável pelo menor tempo dispendido para processar o  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ , simultaneamente à menor reatividade com o meio externo, quando comparado ao processo de HEBM, por exemplo. As curvas de cinética mostram a viabilidade em se reduzir a temperatura de ativação deste material de 400 °C para 250 °C por meio do uso do torneamento, uma vez que o aumento na capacidade gravimétrica deste material é proporcionado.

**Palavras-chave:** Armazenagem de hidrogênio,  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ , torneamento.

## 2. INTRODUÇÃO

A pesquisa feita em armazenagem de hidrogênio é, atualmente, de grande interesse nacional e internacional. Isto ocorre devido à importância do hidrogênio como uma solução para a diminuição das atuais fontes energéticas não renováveis (combustíveis fósseis, por exemplo), altamente poluentes e pouco seguras, beneficiando o meio ambiente [1]. Por isso, inúmeros estudos sobre a identificação e melhoria de materiais potenciais para o armazenamento de hidrogênio encontram-se em desenvolvimento. As ligas metálicas a base de titânio de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) apresentam considerável capacidade gravimétrica e volumétrica de armazenagem de hidrogênio na forma de hidretos metálicos de pequeno volume, baixa pressão de equilíbrio e altamente seguros [2-5], dependendo da rota de processamento termomecânico as quais são submetidas.

Neste caso, um sistema de ligas de interesse é o Ti-Cr-V, que inclui ligas que podem apresentar valores próximos de 4% em peso de hidrogênio [1, 3, 4, 6]. Dessa forma, no presente trabalho a composição  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  foi selecionada para investigação. Além disso, o processamento para a armazenagem de hidrogênio das ligas do sistema Ti-Cr-V é realizado, geralmente, por meio de processos extremamente abrasivos, como a moagem de alta energia (*do inglês*, High Energy Ball Milling – HEBM), o que acaba gerando partículas pequenas que são mais suscetíveis à oxidação, além de necessitarem de maior tempo e energia para seu processamento. Essas ligas não são ativadas de maneira tão fácil [7], o que requer maior energia de ativação a ser aplicada, dificultando o processo de armazenagem de hidrogênio pelas mesmas.

A fim de contornar tais obstáculos, o torneamento pode ser uma rota de processamento alternativa. A seleção de ferramentas e parâmetros de cortes pode viabilizar a obtenção de cavacos de tamanhos particulados, garantindo uma boa relação área/volume e morfologias que agreguem boas características de armazenagem de hidrogênio. Neste caso, é possível restringir a contaminação por processamento e garantir um bom volume de material fresco sem a formação de óxidos. Isso possibilitará uma ativação térmica a temperaturas mais baixas, e, consequentemente, uma maior preservação do material, retardando a decriptação e prolongando sua vida cíclica. Além disso, é importante ressaltar que esses cavacos são produzidos massivamente nas indústrias e afins como subproduto, com poucos fins aplicáveis do

material. Neste caso, a possibilidade de se utilizar tais materiais subaproveitados possibilitaria o seu não descarte e seu redirecionamento para aplicações com fins energéticos.

O objetivo deste trabalho é avaliar as capacidades gravimétricas da liga  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  com estrutura CCC depois de pulverizada por torneamento. A ideia é obter cavacos de diferentes granulometrias e morfologias e caracterizá-los via DRX, MEV, DSC e PCT a fim de verificar suas propriedades estruturais, morfológicas e de armazenamento de hidrogênio. Dessa forma, o processo de pulverização por torneamento poderá ser validado como útil na ativação destes materiais e servirá para o desenvolvimento de fins aplicáveis para cavacos industriais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Um lingote de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  obtido por fusão a arco foi torneado, fazendo-se uso de um torno ROMI PRN-320, e foram geradas amostras particuladas em forma de cavacos. Tais amostras foram mantidas dentro da glove-box modelo MBraun Labmaster 1300 para evitar posterior oxidação.

A caracterização microestrutural dos cavacos antes da hidrogenação foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o equipamento Philips, modelo XL-30 FEG. A análise de tamanho de partícula foi realizada por meio do software de imagem "Image J". A determinação das fases ocorreu por meio de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro Bruker/ D8 Advance, usando radiação  $K_\alpha$  do Cu com contagem da intensidade difratada a cada  $0,02^\circ$ , entre 5 e 90 graus, em um intervalo de 32 s.

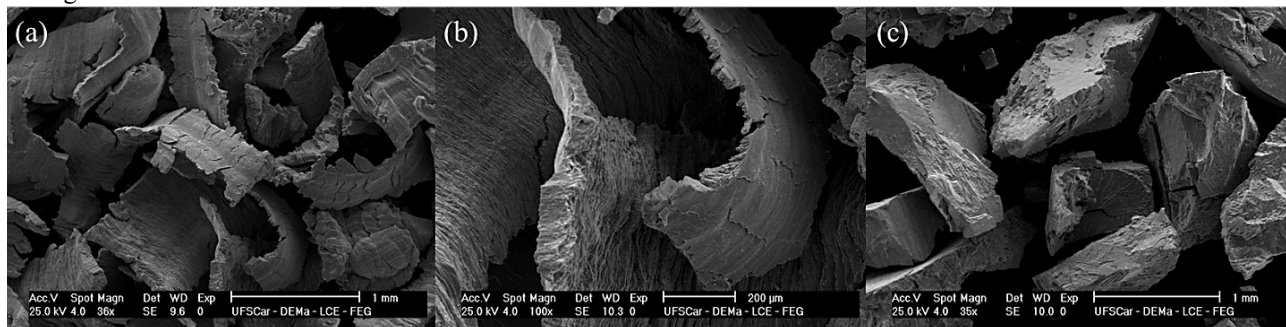
Para a geração das curvas de cinéticas de absorção do hidrogênio, utilizou-se um aparato volumétrico caseiro tipo Sieverts. A massa de material utilizada foi de aproximadamente 100 mg. As medidas de cinéticas de absorção nos cavacos foram feitas à temperatura ambiente (cerca de  $25^\circ\text{C}$ ) e à pressão inicial de 20 bar. Quatro cinéticas distintas foram feitas a diferentes temperaturas de ativação,  $400^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , em autoclave, com vácuo constante, por 2 horas.

Quanto à caracterização das transformações de fase, capacidade de dessorção e à verificação das faixas de temperaturas de dessorção de hidrogênio realizaram-se medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando o calorímetro modelo STA 449/Júpiter acoplado com espectrômetro de massa, modelo QMS 403C/Aeolos, ambos fabricados pela Netzsch, com uma taxa de aquecimento constante de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$ , sob fluxo de argônio (99,999%).

Todas as etapas de fabricação, processamento e caracterização de material foram executadas fazendo-se uso de equipamentos alocados na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Fig. 1(a-b) e Fig. 1c apresentam imagens coletadas via MEV dos cavacos fabricados por meio de torneamento e de cavacos quebrados manualmente por esmagamento, respectivamente, antes da etapa de hidrogenação. Os cavacos torneados apresentam espessura de, aproximadamente,  $65,0\ \mu\text{m}$ , e comprimentos próximos a 1,0 mm. Tais valores de espessura e comprimento, aliados a parte serrilhada da superfície dos cavacos torneados, colaboram para uma maior relação entre área superficial e volume, desencadeando em uma maior área para a difusão dos átomos de hidrogênio, quando comparados com os cavacos quebrados. Para efeito de comparação, Asselli *et al.* [8] produziram cavacos de magnésio por imagem manual e mecanizada (adaptação de uma lima em um torno mecânico) e relataram que as características morfológicas e microestruturais associadas à formação de cavacos serrilhados podem atuar como i) locais de nucleação para formação/decomposição de hidreto e ii) caminhos de rápida difusão para a captação e liberação de hidrogênio. Isso se deve ao maior tamanho dos cavacos (quando comparados à fina granulometria dos pós fins produzidos, por exemplo, por moagem). A morfologia serrilhada dos cavacos aumenta a área superficial específica do material, o que favorece a hidrogenação e a desidrogenação. Neste caso ainda, os cavacos apresentaram boa resistência à contaminação pelo ar, mesmo após longos tempos de exposição à atmosfera ambiente. Os autores expuseram ao ar as amostras já ativadas, e a reativação foi facilmente alcançada, o que não foi observado para o Mg moído por esfera. Assim, foi concluído que a produção de cavacos por imagem manual e mecanizada é viável para a armazenagem de hidrogênio.



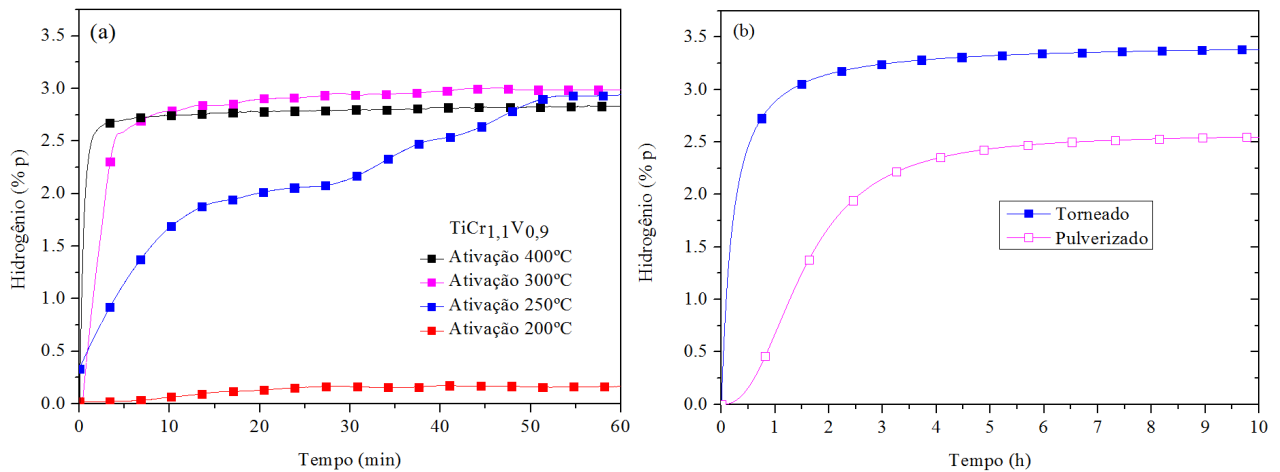
**Figura 1.** Imagens por MEV, a morfologia dos cavacos de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  obtidos após a) torneamento mecânico e b) e pulverização manual.

A Fig. 2(a) mostra as cinéticas de absorção para o  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  sob quatro condições diferentes de temperatura de ativação: a 400, 300, 250 e 200°C (Fig. 2 a). A curva de cinética, das amostras torneadas e das pulverizadas manualmente e ativadas a 250°C, foi avalizada por 10 horas, conforme apresentado na Fig. 2(b). As absorções totais para a ativação a 400, 300, 250 e 200°C foram, respectivamente, 2,8%p, 3,0%p, 3,4%p e 0,2%p. Observa-se que a temperatura de ativação para este tipo de processamento pode ser reduzida de 400 °C para cerca de 250 °C, mantendo-se um material com absorção eficaz.

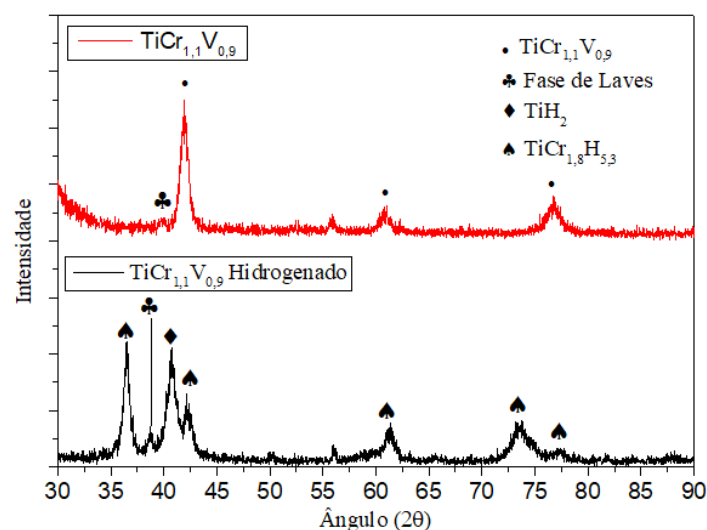
Conforme mostrado por Mazzolai *et. al* [9], a dissociação de fases, a formação de defeitos e o acúmulo de tensões são fatores que afetam na degradação da reabsorção de hidrogênio pelo material. Embora esses efeitos sejam apresentados sobre vários ciclos de hidrogenação, essa afirmação pode ser utilizada para explicar a relação inversa entre a temperatura de ativação e a capacidade gravimétrica para o ciclo inicial de absorção.

Quando submetidas a temperaturas de ativação mais elevadas, nota-se que as amostras tornam-se frágeis. Isto faz com que se criem regiões de alta concentração de defeitos, os cavacos fiquem reduzidos e com que o comportamento de absorção seja afetado, impedindo tais amostras alcancem a sua capacidade de armazenagem total.

Embora a cinética após ativação a 250 °C para ambas formas de processamentos seja lenta, o material processado por pulverização manual apresentou pior desempenho. Tal fato ocorre devido à oxidação das amostras que, ao formar uma superfície contendo uma camada oxidada, embora fina, afeta a cinética do material. Além disso, devido à inferior fragilização e à formação de novas superfícies, a difusão no interior do material é mais lenta. Segundo Léon *et. al*. [10], camadas finas de óxido afetam a cinética, sendo que se torna necessário maiores energias de ativação.



**Figura 2.** Curvas de cinética do  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  para (a-b) diferentes temperaturas de ativação do material torneado (b) 10 horas de análise depois do material torneado e pulverizado manualmente.

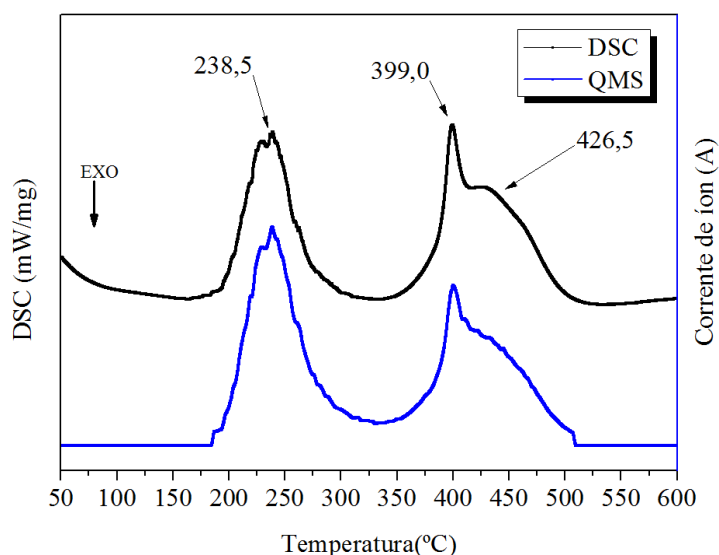


**Figura 3.** Difratogramas dos cavacos de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  coletados antes e após a etapa de hidrogenação.

A Fig. 3 apresenta os difratogramas de DRX para os cavacos antes e após passarem pelo processo de hidrogenação. Observa-se a presença de fases CCC do  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  e de fases de laves no material pré-hidrogenado. As amostras hidrogenadas apresentam fases de laves e os hidretos metálicos de  $\text{TiH}_2$  e  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,3}$ . Segundo Chen *et. al*. [11], fases de

Laves agem como catalisadores para acelerar a cinética de absorção/dessorção da fase CCC sólida solubilizada, reduzindo o tempo necessário para que a hidrogenação ocorra. Akiba *et.al.* [12] afirmam que as fases de Laves são capazes de, auxiliarem as fases CCC de soluções sólidas, absorverem cerca de dois átomos de H por átomo metálico. Ambas fases, antes e após a hidrogenação, podem passar por transformações na sua estrutura molecular.

Na Fig. 4 estão apresentadas as curvas de DSC e QMS para a dessorção dos hidretos metálicos e das fases de Laves. Três picos endotérmicos de dessorção a 238,5 °C, 399,0 °C e 426,5 °C presentes estão relacionados às transformações estruturais de fase correspondentes e, também, com as quantidades de hidrogênio liberado. É possível afirmar que estes picos endotérmicos correspondem às fases encontradas no DRX apresentados na Fig. 3. Segundo Suwarno *et. al.* [13], que analisou as curvas dos espectros de TDS e SR-DRX in-situ da liga  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{0,05}\text{V}_{0,15}$  hidrogenada, uma dessorção deste material vem acompanhada por cinco eventos, sendo alguns dos hidretos formados a partir da decomposição de outros.



**Figura 4.** Curvas de DSC e QMS do  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  hidrogenado depois de ativado termicamente a 250 °C.

#### 4. CONCLUSÃO

Os estudos cinéticos de absorção de hidrogênio mostraram que todas as temperaturas de ativação de 400°C, 300° e 250°C ocorrem sem tempo de incubação e que a cinética inicial de absorção é rápida. No entanto, ao diminuir a temperatura de ativação para 200°C, foi inviável medir as propriedades de armazenagem, pois o material apresentou período de incubação, e sua absorção não ultrapassou 0,2%p de hidrogênio.

Quando ativada a 250°C, a liga apresenta elevada capacidade de absorção (cerca de 3,4%p de hidrogênio) para um tempo de 5 horas de cinética. Esse valor é comparável àqueles reportados (3,6%p de hidrogênio)<sup>(4)</sup> para o  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ , quando processado por outras diferentes rotas e temperaturas de ativação igual ou superior a 400°C.

O processamento do  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  via torneamento exerceu um papel importante para obter boas propriedades de armazenagem a 250 °C. A menor reatividade com o meio externo, reduzindo os efeitos de oxidação, pode ser utilizada para explicar a ativação a temperaturas inferiores àquelas já estudadas. Para aplicações práticas, a diminuição desta temperatura de ativação torna o processo mais viável uma vez que, as amostras sofrem menos com a degradação causada pelas altas temperaturas, ou seja, desenvolvem elevada ciclabilidade.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP (projeto temático 2013/05987-8) CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LIN, H.C; LIN, K.M; WU, K.C; HSIUNG, H.H; TSAI, H.K. Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of  $\text{TiCrV}$  and  $\text{Ti}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{V}$  alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n 18, 2007.
- [2] SALMA, S.; HUOT, J. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of  $\text{Ti}_{1,1}\text{V}_{0,9}\text{Cr}_{1,1}$  Alloy with Addition of x wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12). **Inorganics**, v. 5, n. 4, 2017.
- [3] SANTOS, D.S; BOUOUDINA, M; FRUCHART, D. Structural and hydrogenation properties of an 80 wt. (%)  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$ -20%LaNi<sub>5</sub> composite material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1237-1241, (2003).
- [4] MARTINEZ, A; SANTOS, D. S. Hydrogen absorption/desorption properties in the  $\text{TiCrV}$  based alloys. **Mat. Res., São Carlos**, v. 15, n. 5, p. 809-812, 2012.

- [5] S. K. CALLEAR, A. J. RAMIREZ-CUESTA, K. KAMAZAWA, S. TOWATA, T. NORITAKE, S. F. PARKAR, J. SUGIYAMA, M. O. JONES, J. SUGIYAMA, M. ISHIKIRIYAMA, W. I. F. DAVID. Understanding compositions–property relationships in Ti–Cr–V–Mo alloys for optimisation of hydrogen storage in pressurised tanks. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 16, p. 16563-16572, 2014.
- [6] VEGA, L. E. R.; LEIVA, D. R.; LEAL NETO, R. M.; SILVA, W. B.; SILVA, R. A.; ISHIKAWA, T. T.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 5, p. 2913-2918, 2018.
- [7] ITOHM H.; ARASHIMA, H.; KUBO, K.; KABUTOMORI, T. The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330-332, p. 287-291, 2002.
- [8] 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.
- [9] MAZZOLAI, G.; COLUZZI, B.; BISCARINI, A.; MAZZOLAI, F.M.; TUISSI, A.; AGRETI, F.; RUSSO, S.L.; MADDALENA, A.; PALADE, P.; PRINCIPI, G. Hydrogen-storage capacities and H diffusion in bcc TiVCr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1-2, p. 133-139, 2008.
- [10] LÉON, A.; KNYSTAUTAS, E.J.; HOUT, J.; SCHULZ, R. Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films. **Thin Solid Films**, v.496, n. 2, p. 683-687, 2006.
- [11] CHEN, L.; LI, L.; WANG, X.; DAI, F.; ZHENG, F.; LEI, Y. Phase structures and electrochemical properties of V<sub>2</sub>TiNi<sub>0.4</sub>Zrx (x = 0 – 0.06) hydrogen storage electrode alloys. **Acta Physico-Chmica Sinica**, v.22, p. 523-527, 2006.
- [12] AKIBA, E.; IBA, H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. **Intermetallics**, v. 6, n. 6, p. 461-470, 1998.
- [13] SUWARNO, S.; SOLBERG, J.K.; MAEHLIN, J.P.; KROGH, B.; YARTYS, V.A. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7624-7628, 2012.

## 7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

# STORAGE OF HYDROGEN IN CHIPS PRODUCED BY TURNING THE ALLOY TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub>

**Wagner Batista Silva**, wagnerbatista89@yahoo.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Mateus Keniti Nakashima Sinzato**, mateus.keniti@gmail.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Daniel Rodrigo Leiva**, daniel.leiva@ufscar.br

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Ricardo Floriano**, ricardo.floriano@fca.unicamp.br

Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 13484-350, SP, Brasil.

**Armando Ítalo Sette Antoniali**, antoniali@ufscar.br

Depto de Eng. Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Verona Biancardi Oliveira**, ver.bia.oli@gmail.com

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Walter Jose Botta**, wjbotta@ufscar.br

Depto de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, SP, Brasil.

**Abstract.** In this study the TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub> alloy was analyzed for its gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities when processed by machining (turning). By DRX, the formation of hydrides of TiH<sub>2</sub> and TiCr<sub>1,8</sub>H<sub>5,3</sub> was identified, besides the phase of laves in this material after the cycles of absorption and desorption. After the turned material was activated in the best heat treatment condition, its absorption capacity was 3.4% hydrogen. Analyzes of DSC and QMS revealed the same phases formed after hydrogenation and identified by XRD. The pulverization process becomes viable due to the shorter time required to process the TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub>, simultaneously with the lower reactivity with the external medium when compared to the HEBM process, for example. The kinetic curves show the feasibility of reducing the activation temperature of this material from 400 °C to 250 °C through the use of turning since the increase in the gravimetric capacity of this material is provided.

**Key-words:** Hydrogen storage, TiCr<sub>1,1</sub>V<sub>0,9</sub>, turning.