



Relação entre a microestrutura da liga Al-Fe eutética e a geração de hidrogênio via hidrólise

Palavras-Chave: Liberação hidrogênio, Al-Fe, Microestrutura

Autores:

Rafael Arfux Maluf, FEM – Unicamp

Prof. Dr. Noé Cheung (orientador), FEM – Unicamp

Dr. Rafael Kakitani (coorientador), FEM – Unicamp

INTRODUÇÃO:

O hidrogênio tem se mostrado um bom candidato como fonte de energia do futuro, visto que, durante sua combustão, os produtos finais são apenas energia e água. Além disso, possui uma densidade de energia gravimétrica muito superior em relação aos combustíveis comerciais, como a gasolina e carvão [1].

No entanto, a baixa densidade do hidrogênio em pressão ambiente [2,3] e sua alta inflamabilidade [4] dificultam o armazenamento em tanques, e assim, impedindo a disseminação da sua utilização em larga escala. Pensando nisso, a geração de H₂ via hidrólise de alumínio pode ser uma alternativa viável [5-7], visto que, nesse processo, o alumínio é imerso em um meio alcalino, e o hidrogênio é gerado por conta das reações de corrosão. Dessa forma, não existe a necessidade de armazenar o hidrogênio puro e sua geração ocorre sob demanda. Em adição, outra vantagem é a possibilidade de usar Al secundário, o qual apresenta contaminação por Fe.

Um estudo sobre hidrólise de ligas Al-Fe mostrou que baixos teores de ferro na liga apresentavam um melhor rendimento na geração de hidrogênio [8]. Após a hidrólise, notou-se que houve corrosão galvânica e intergranular na liga com 1% de Fe, enquanto nas ligas com 3% e 6%, apenas a galvânica foi detectada [9]. Desse modo, ao perceber que um melhor rendimento estava associado à coexistência das duas corrosões, a opção pelo estudo da liga Al-Fe no ponto eutético (1,8%Fe) foi feita pensando justamente na microestrutura. Em ligas eutéticas, a microestrutura pode apresentar uma configuração bimodal (colônia eutética) que pode favorecer tanto a corrosão intergranular quanto a galvânica [10].

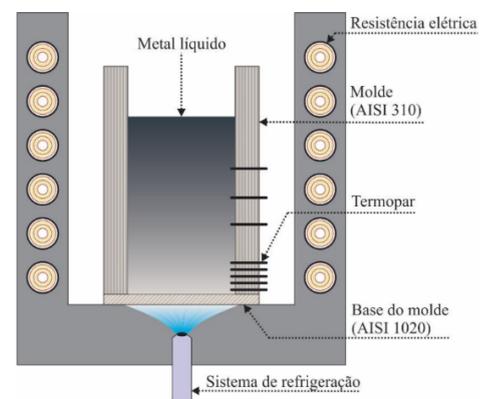
Portanto, a fim de alcançar a microestrutura desejada, a utilização de experimentos de solidificação direcional em regime transiente são estudos adequados para associar os parâmetros microestruturais com a geração de H₂, já que o grau de refino da microestrutura tem alta influência na geração de hidrogênio [11]. Na solidificação direcional, a liga é solidificada sob uma faixa ampla de taxas de resfriamento, apresentando diferentes graus de refino ao longo do material, tornando possível

avaliar corretamente a relação do rendimento da produção de hidrogênio com a microestrutura da liga. Desse modo, neste projeto, foi possível relacionar a geração de hidrogênio com microestruturas de diferentes morfologias e graus de refino.

METODOLOGIA:

Solidificação direcional da liga Al-1.8%Fe: Para a solidificação da liga em questão, Al e Fe comercialmente puros foram pesados para se obter a porcentagem de Al-1.8%Fe em massa. Os elementos foram fundidos num forno a, aproximadamente, 900 °C, até que fosse atingida a fusão completa. O metal líquido foi vertido num molde cilíndrico, instrumentado com termopares, permitindo medir a temperatura em diferentes posições ao longo do molde. Essa instrumentação tinha o objetivo de monitorar o perfil térmico da solidificação assim como possibilitar os cálculos de taxa de resfriamento.

A solidificação direcional foi feita com o dispositivo de solidificação direcional, no qual o molde é posicionado em seu centro, sendo resfriado por um sistema de refrigeração de água na parte inferior, ilustrado na Figura 1. Resistências elétricas de Kanthal A1 (FeCrAl) estão dispostas no perímetro do dispositivo, onde é possível controlar a temperatura desejada, e assim, aquecer o molde e o metal líquido. Assim, após a liga ser vertida no molde, as resistências foram acionadas, promovendo o aquecimento do metal líquido até que o termopar mais próximo da base atingisse uma temperatura 15% maior que a temperatura *liquidus* da liga. Atingindo tal temperatura, as resistências foram desligadas e deu-se início a vazão de água na base do molde, iniciando o resfriamento do metal líquido. A partir dos perfis térmicos adquiridos pelos termopares, a taxa de resfriamento (\dot{T}) foi calculada, de modo a permitir a determinação de \dot{T} em qualquer posição ao longo do lingote.



Caracterização da microestrutura: Do lingote, 10 amostras transversais foram seccionadas de diferentes posições, em relação à base refrigerada. A metalografia das amostras foi iniciada com lixas d'água, de uma gramatura de 100# até 1200# *mesh*, e finalizada com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Para a quantificação da microestrutura, os espaçamentos intercelular e dendrítico primário foram medidos através do método do triângulo, nos quais os centros de três células/dendritas adjacentes eram conectados, formando um triângulo [12]. A média das arestas de vários triângulos era o espaçamento intercelular (λ_C)/dendrítico primário (λ_1).

Ensaio de geração de H₂: Para os ensaios de geração de H₂, discos com 8 mm de diâmetro e 5 mm de espessura foram retirados do lingote. Essas amostras foram retiradas de diferentes posições do lingote, permitindo avaliar a influência da microestrutura. As amostras foram embutidas em resina acrílica, fazendo com que apenas uma face do disco ficasse exposta. Essa face foi lixada até atingir

uma gramatura de 1200#. Os ensaios foram realizados através de um dispositivo, no qual a amostra ficou submersa na solução de 1M de NaOH, e todo o hidrogênio, gerado pela reação da liga com essa solução, fosse medido através de uma balança, utilizando o princípio gravimétrico proposto por Curioni (2014) [13]. Para padronizar as reações, foi estabelecido que as medições seriam cessadas quando a quantidade de hidrogênio gerada fosse próxima de 50/60 g. A partir desse ponto, era recorrente que uma parte da amostra não ficasse em contato com a solução, diminuindo assim, a eficiência da geração de H₂. Além da solução de 1M, novos testes foram realizados, utilizando uma solução de 2M, com o intuito de estudar o efeito da concentração de soluto na geração de H₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Taxa de resfriamento e microestrutura: Observando-se as micrografias de todas as 10 amostras, as amostras com $\dot{T} \geq 4,2$ °C/s apresentaram microestrutura celular, que foi o caso das amostras das posições 5 e 10 mm. Já para as amostras com taxa de resfriamento entre 2,5 e 1,3 °C/s, as microestruturas das amostras evidenciaram uma região de transição de celular dendrítica, amostras essas que ficaram no intervalo entre 15 mm – 25 mm. E para taxas menores que 1,3 °C/s, já foi notada uma microestrutura predominantemente dendrítica, sendo as amostras entre 30mm e 70mm. A correlação entre a taxa de resfriamento com as posições da liga se encontra na Figura 2, enquanto que as distintas microestruturas podem ser vistas na Figura 3. A ausência da formação de uma microestrutura eutética nessa solidificação se dá, provavelmente, devido à alta taxa de resfriamento. Essa taxa elevada para a solidificação em regime transiente, como foi feito no experimento, faz com que, segundo a teoria da zona acoplada, a superfície plana de solidificação fique instável, passando a se rearranjar em células/dendritas. [14]

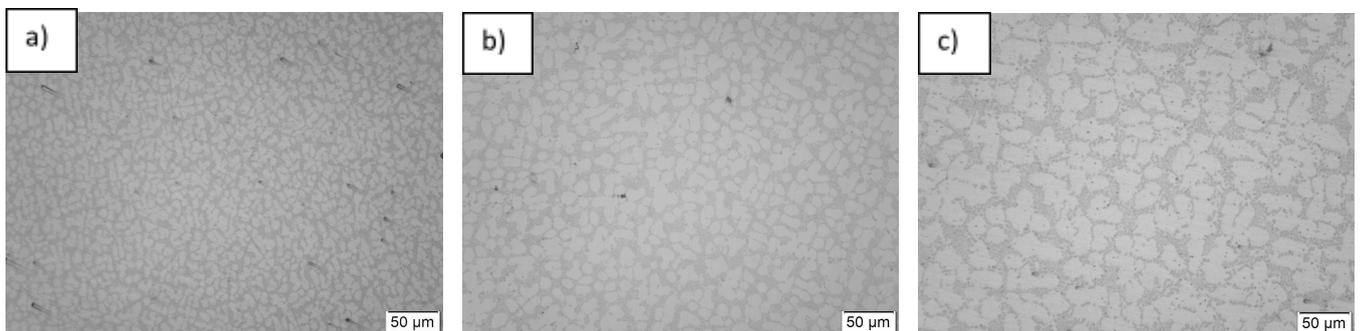
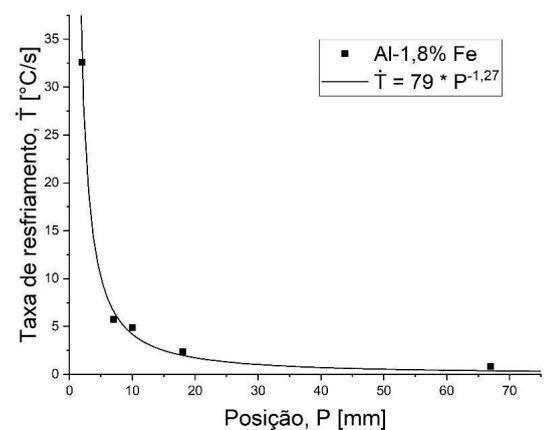


Figura 3. a) Microestrutura celular com espaçamento celular de 10,3 µm; b) região de transição; e c) microestrutura dendrítica com espaçamento dendrítico primário de 57,1 µm.

Ensaio de geração de hidrogênio via hidrólise: Os ensaios foram realizados para amostras de P = 10, 30 e 70 mm na solução padrão de 1M NaOH (Figura 4). As amostras referentes à posição

70 mm, que possuem microestrutura dendrítica e grosseira, foram as que apresentaram melhor eficiência na geração de H₂, como pode ser visto na Figura 5. Outro resultado importante é o aumento substancial da taxa de geração com o aumento da concentração e NaOH na solução. Enquanto a amostra de 70 mm na solução de 1M de NaOH atingiu 60 g de H₂ em 4 horas e 10 minutos de ensaio, uma outra amostra também de 70 mm submersa numa solução de 2M de NaOH, produziu os mesmos 60 g de H₂ em apenas 1 hora e 30 minutos.

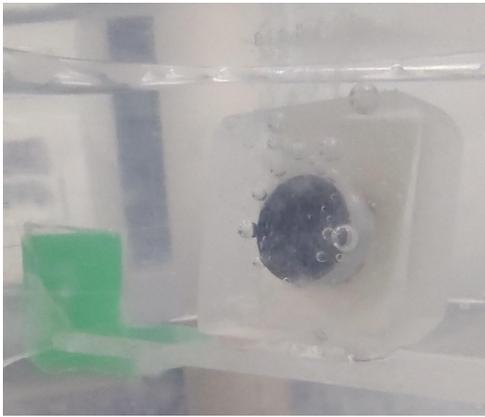


Figura 4. Amostra durante a ensaio de geração de H₂

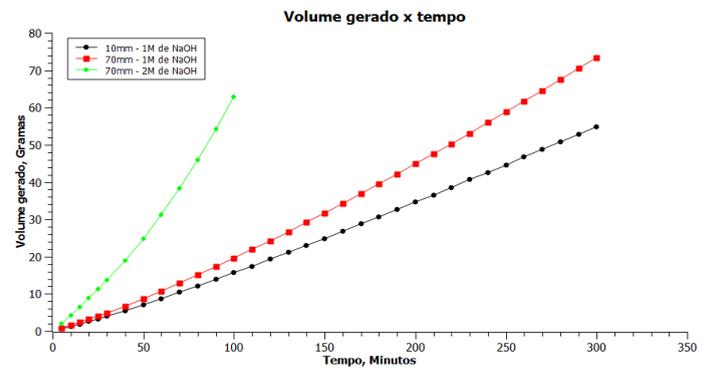


Figura 5. Volume de hidrogênio gerado em relação ao tempo, para diferentes posições e concentrações de soluto.

CONCLUSÕES:

Os resultados apresentados indicam que, durante a solidificação da liga, a microestrutura passou por uma fase de transição de celular para dendrítica, sendo totalmente celular para $\dot{T} \geq 4,2$ °C/s, e totalmente dendrítica para $\dot{T} < 1,3$ °C/s. Além disso, dentre essas microestruturas presentes na liga, a dendrítica grosseira presente em 70 mm, em relação à base do lingote, foi a que apresentou melhor eficiência na geração de H₂, ou seja, a que apresentou maior geração de volume de H₂ num mesmo período. Por fim, importante ressaltar que ao dobrarmos a concentração de NaOH da solução para corrosão, a geração foi acelerada em quase 2,5x.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Marbán, G.; Valdés-Solís, T. **Towards the hydrogen economy?**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 1625-1637, 2007.
- [2] Macanás, J.; Soler, L.; Candela, A.M.; Muñoz, M.; Casado, J. **Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidrox process**, Energy, v. 36, p. 2493-2501, 2011.
- [3] Sheindlin, A.E.; Zhuk, A.Z. **Concept of aluminum hydrogen energy industry**, Russian Journal of General Chemistry, v. 77, p. 778-782, 2007

- [4] Wang, H.Z.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; Ni, M. **A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p. 845-853, 2009.
- [5] Huang, X.; Gao, T.; Pan, X.; Wei, D.; Lv, C.; Qin, L.; Huang, Y. A review: **Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications**, Journal of Power Sources, v. 229, p. 133-140, 2013.
- [6] Eom, K.S.; Cho, E.A.; Kwon, H.S. **Feasibility of on-board hydrogen production from hydrolysis of Al-Fe alloy for PEMFCs**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 12338-12342, 2011.
- [7] Soler, L.; Macanás, J.; Muñoz, M.; Casado, J. **Aluminum and aluminum alloys as source of hydrogen for fuel cell applications**, Journal of Power Sources, v. 169, p. 144-149, 2007.
- [8] Zheng, T.; Li, M.; Chao, J.; Zhang, J.; Tang, Y.; Wan, P.; Hu, Q.; Coulon, F.; Bardos, P.; Yang, X.J. **Production of hydrogen, active zerovalent iron and ferroferric oxide octahedron by alkaline etching Al-Fe alloys**, Materials Chemistry and Physics, v. 270, p. 124789, 2021.
- [9] Eom, K.S.; Kwon, J.Y.; Kim, M.J.; Kwon, H.S. **Design of Al-Fe alloys for fast on-board hydrogen production from hydrolysis**, Journal of Materials Chemistry, v. 21, p. 13047-13051, 2011.
- [10] Kakitani, R.; Reyes, R.V.; Garcia, A.; Spinelli, J.E.; Cheung, N. **Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy**, Journal of Alloys and Compounds, v. 733, p.59-68, 2018.
- [11] Konno, C.; Cruz, C.; Costa, T.; Barros, A.; Goulart, P.; Garcia, A.; Cheung, N. **Solidification microstructure-dependent hydrogen generation behavior of Al-Sn and Al-Fe alloys in alkaline medium**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 46, p. 12654-12671, 2021.
- [12] Silva, C.; Kakitani, R.; Canté, V.; Brito, C.; Garcia, A.; Spinelli, J.; Cheung, N. **Microstructure, phase morphology, eutectic coupled zone and hardness of AlCo alloys**, Materials Characterization, v. 169, 2020
- [13] CURIONI, M. **The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging**. Electrochimica Acta, v. 120, p. 284-292, 2014.
- [14] I. R. Hughes; H. Jones **Coupled eutectic growth in Al-Fe alloys**, Journal of Materials and Science, v. 11, p. 1781, 1781-1793.