



Resumo para Congresso PIBIC

Solidificação direcional em regime transiente da liga Al-5%Mg: Correlação da microestrutura com a geração de hidrogênio via hidrólise

Palavras-chave: Liberação de H₂, Liga Al-5%Mg, Solidificação, Microestrutura

Aluno: Pedro Junges Rosa – FEM – Unicamp
Orientador: Prof. Dr. Noé Cheung FEM – Unicamp
Coorientador: Dr. Rafael Kakitani FEM – Unicamp

Introdução

Com a crescente preocupação com o aquecimento global e a grande dependência de fontes de energias poluentes, novas formas sustentáveis de produção de energia são cada vez mais estudadas. Sob esse contexto, a produção de energia por meio da combustão de hidrogênio é um dos principais focos, pois possui alta entalpia de combustão (produz 2,6 vezes mais energia que a gasolina [1]), e tem como resíduos finais, apenas água. Assim, o hidrogênio é uma alternativa promissora para substituição de combustíveis fósseis poluentes.

Atualmente, já existem tecnologias alimentadas por hidrogênio em funcionamento, entretanto, em alguns casos, o gás é obtido por processos onde são empregados combustíveis fósseis. Numa tentativa de produzir um combustível ecologicamente sustentável, a hidrólise de metais tem se destacado. Nesse processo a produção de hidrogênio ocorre através da oxirredução de metais com uma solução aquosa, liberando hidrogênio e resíduos que podem ser aproveitados [2,3].

O alumínio e suas ligas são os principais metais utilizados na hidrólise, por conta de sua alta disponibilidade e alta capacidade de estocar H₂ [2,3]. Para acelerar o processo, adiciona-se à solução uma base, por exemplo, hidróxido de sódio. No caso das ligas Al-Mg, o Mg garante maior reatividade com a solução alcalina [4,5], além de ser um elemento de liga relativamente barato e garantir uma liga estável. Dessa forma, para este projeto, optou-se por estudar a liga Al-5%Mg e sua microestrutura, relacionando com a geração de H₂ via hidrólise.

Materiais e metodologia

Inicialmente, realizou-se a fusão do lingote da liga Al-5%Mg. Alumínio foi aquecido em um cadinho de SiC a uma temperatura de 850°C, mantido por 1 hora para homogeneização. Então, foi adicionado uma quantidade, previamente calculada, da liga mãe Al-7%Mg, de forma a atingir a proporção da liga Al-5%Mg.

Após isso, a liga líquida foi vazada em um molde cilíndrico bipartido de aço inoxidável AISI 310, revestido de alumina, com a base em aço carbono AISI 1020 e termopares tipo K inseridos ao longo do eixo longitudinal (Figura 1). Tal molde estava inserido em um dispositivo de solidificação direcional vertical ascendente (Figura 2).



Figura 1 - Lingoteira preparada para o vazamento do metal líquido.



Figura 2 - Lingoteira inserida no dispositivo de solidificação.

Em seguida, o material foi reaquecido até atingir 15% acima da temperatura *liquidus* da liga. Então, as resistências do dispositivo foram desligadas e o sistema de refrigeração por água pela base do molde foi acionado, dando início à solidificação. Quando todo o material foi solidificado, o molde foi retirado e desmontado para a retirada do lingote que, posteriormente, foi cortado ao meio para a realização da análise da macroestrutura. Uma das metades do lingote foi submetida ao lixamento de até #400 *mesh* e atacado quimicamente com a solução água régia (3 partes de HCl para 1 parte de HNO₃)

Para a análise da microestrutura, a outra metade do lingote foi seccionada em amostras transversais a cada 5 mm até os 30 mm, e depois dessa posição, a cada 10 mm até os 70 mm, em relação à base refrigerada. Todas as amostras foram lixadas com lixas d'água de até #1200 *mesh*, seguido de polimento com pasta de diamante de 3 a 1 μm . Posteriormente, as amostras polidas foram atacadas com a solução Kroll (6% de HNO₃, 1% HF e restante de água) para a revelação microestrutural. E então, as amostras foram analisadas com o auxílio de um microscópio óptico, onde foram obtidas imagens de cada posição, possibilitando a medição do espaçamento dendrítico primário (λ_1), por meio do método do triângulo [6] (Figura 3).

Para a análise de composição das fases (matriz e intermetálico) foi usado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Duas diferentes amostras foram analisadas: 15 mm, mais próxima da base de resfriamento, e 70 mm, mais afastada. Com isso, é possível verificar o efeito das diferentes taxas de resfriamento sobre a microestrutura.

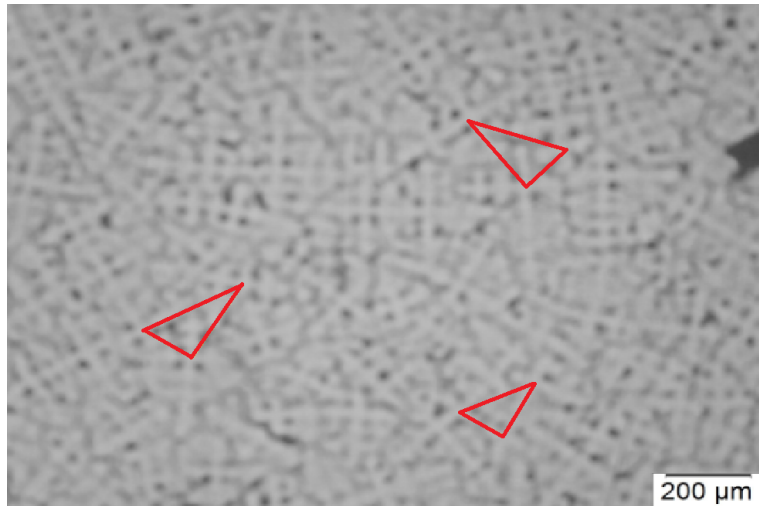


Figura 3 – Microestrutura da posição 60 mm e triângulos utilizados na medição de λ_1 .

Para os ensaios de liberação de H_2 , pequenos cilindros com 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura foram usinados do lingote, obtendo amostras de diversas posições, em relação à base refrigerada. As amostras foram embutidas em resina acrílica, e posteriormente, a superfície de interesse foi lixada até #1200 mesh. Finalmente, com as amostras já preparadas, foram realizados experimentos submergindo as amostras embutidas em solução aquosa 1M de NaOH e, por meio de balanças de precisão, mediu-se a variação de massa ao longo do tempo, contabilizando a quantidade de hidrogênio produzida.

Resultados

Com o registro da temperatura ao longo da solidificação, foi possível traçar as curvas dos perfis térmicos, para diferentes posições (P) a partir da base refrigerada dos lingotes da liga Al-5%Mg (Figura 4), Nota-se que posições próximas à superfície de extração de calor dos lingotes apresentam variações mais acentuadas de temperatura, resultando em maiores valores de taxa de resfriamento (Figura 5).

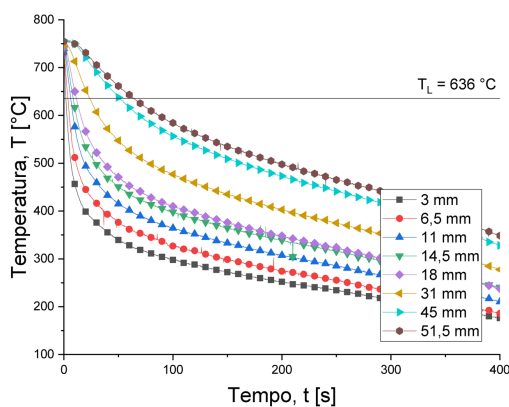


Figura 4 – Perfil térmico da liga.

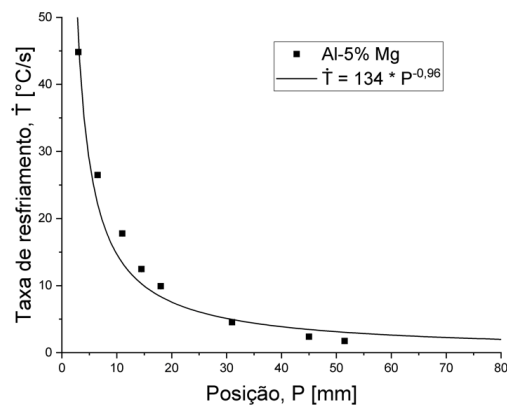


Figura 5 – Taxa de resfriamento em relação à base refrigerada.

Em relação à macroestrutura apresentada pela liga Al-5%Mg, pode-se verificar que ocorreu a formação de grãos colunares, onde é possível reparar também que os grãos apresentados são paralelos entre si e possuem a mesma direção da extração de calor (Figura 6)

Observando a microestrutura da liga é possível perceber que a mesma é dendrítica, com uma fração reduzida de intermetálicos (Al_3Mg_2) na região interdendrítica (figura 7), com espaçamento dendrítico variando de 36,71 a 215,30 μm a partir da posição 5 mm até a posição 70 mm com taxa de resfriamento de ($\dot{T} > 10 \text{ }^\circ C/s$) até a posição 15mm, decaindo para até 2,3 $^\circ C/s$ na posição 70 mm.

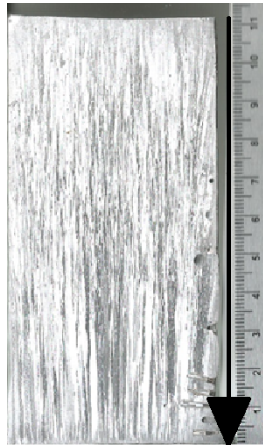


Figura 6 – Macroestrutura da liga Al-5%Mg

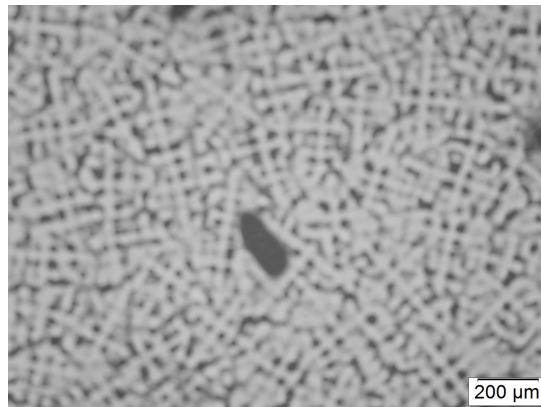


Figura 7 – Microestrutura da Posição 70 mm.

Ademais, a partir da análise no MEV da amostra relativa à posição 70 mm (Figura 8), notam-se levemente os contornos de grãos (indicado por uma linha tracejada vermelha); a formação de solução sólida supersaturada de Mg na matriz α -Al, em torno de 4,8% em massa; e o intermetálico Al_3Mg_2 com formato alongado. Uma quantidade de Fe foi detectada nos intermetálicos, sendo que, possivelmente, essa contaminação de Fe é oriunda do material utilizado (Al, liga mãe Al-7%Mg, molde). Sobre a evolução no tamanho dos intermetálicos, na posição 15 mm possuíam um comprimento máximo de 5 μm , e ultrapassando 20 μm na posição 70 mm.

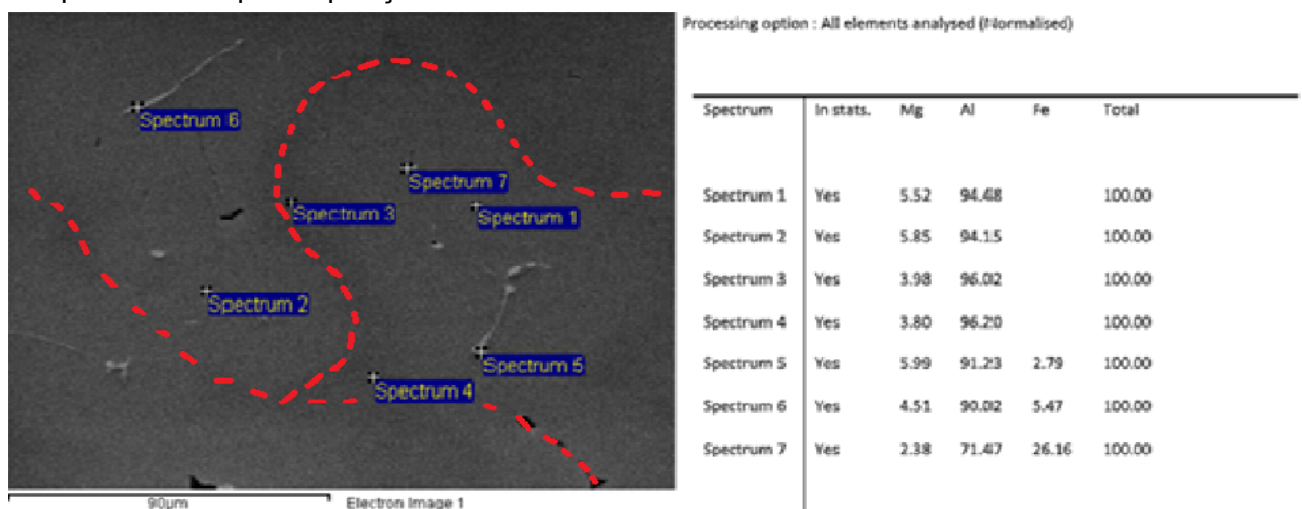


Figura 8 – Análise para a composição de fases da posição 70 mm (porcentagem em massa).

Em relação aos ensaios envolvendo a liberação de hidrogênio, a quantidade de H₂ liberada em relação ao tempo pode ser vista na Figura 9. É possível notar que não existe variação significativa da quantidade gerada para diferentes posições da liga. Apesar da variação do refino da microestrutura, e engrossamento dos ramos dendríticos e aumento do tamanho dos intermetálicos, a geração de H₂ foi insensível à microestrutura.

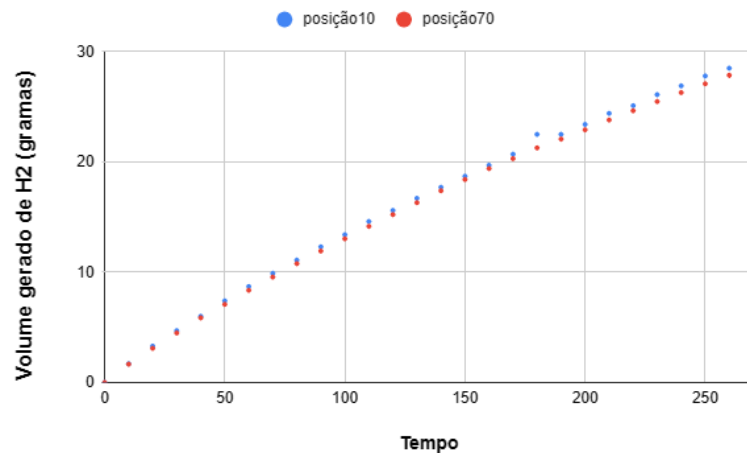


Figura 9 – Geração de H₂ (gramas) em relação ao tempo.

Conclusões

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que a Al-5%Mg solidificada direcionalmente apresentou grãos colunares e microestrutura dendrítica. Os resultados da análise por MEV indicaram a formação de solução sólida supersaturada de Mg na matriz de Al. Sobre a capacidade de liberação de H₂, observou-se que a microestrutura não é um fator influente.

Referências

- [1] PORCIÚNCULA, Cleiton Bittencourt da. Simulação e operação de célula de combustível com geração in situ de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. p. 202, 2013.
- [2] Ho, C.-Y.; Huang, C.-H. Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 3741- 3747, 2016.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] U. Böyük, S. Engin, H. Kayam N. Maraşlı. Effect of solidification parameters on the microstructure of Sn-3.7Ag-0.9Zn solder, **Materials Characterization**, v. 61, p. 1260-1267, 2010.