

Universidade Federal do ABC – UFABC

Luigi Nogueira Mancuso

**Investigação da deformação plástica severa de uma
liga de Ti-29Nb13Ta-4Mo para aplicação em
armazenamento de energia.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado junto ao Programa de
Formação de Recursos Humanos da
ANP da UFABC (PRH-ANP 49).

Orientador(a): Prof(a). Dr. Sydney
Ferreira Santos



Resumo

Este trabalho apresenta uma análise do impacto da deformação plástica severa (DPS), realizada por meio da técnica Equal Channel Angular Pressing (ECAP), sobre a liga Ti-29Nb-13Ta-4Mo, visando sua aplicação no armazenamento de hidrogênio em estado sólido. O processamento ECAP promoveu um significativo refinamento dos grãos e modificações microestruturais, resultando em melhorias principalmente na dureza e nas propriedades mecânicas na liga. Os resultados demonstraram que o refinamento microestrutural proporcionado pela DPS, aliado à transformação de fase β para α'' , retardou a capacidade de absorção e dessorção de hidrogênio. Observou-se que o desempenho máximo foi alcançado entre o 2º e o 4º passe de deformação, com posterior redução da eficiência devido à saturação de defeitos estruturais.

Sumário

Resumo	1
1 Introdução	4
1.1 Armazenamento de hidrogênio	5
1.2 Ligas de Titânio.....	6
1.3 Deformação Plástica Severa.....	8
2 Justificativa	8
3 Objetivos.....	10
3.1 Objetivos Específicos	10
4 Revisão da Literatura	10
4.1 Hidretos Metálicos	10
4.2 Potencial do titânio e nióbio	11
4.3 ECAP – Equal Canal Angular Pressing.....	12
4.4 DPS em ligas de titânio para aprimoramento das propriedades.....	13
5 Metodologia	14
5.1 Material Recebido	14
5.2 Preparação Pré ECAP.....	17
5.3 Deformação Plástica Severa pela técnica de ECAP	18
5.4 Microestrutura dos passes	19
5.5 Microscopia	20
5.5.1 Microscopia óptica	20
5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura	20
5.6 Difração de Raios – X.....	20
5.7 Ensaio de Dureza	21
5.8 Ensaio Eletroquímico.....	21
5.8.1 Carga e Descarga Galvanostática	22
5.8.2 Voltametria Cíclica.....	22
6 Resultados e Discussões	22
6.1 Material Recebido e Processado.....	22
6.1.1 Análise da Micrografia Pré ECAP	22
6.1.2 Análise da Micrografia pós ECAP	23



6.2	Tamanho de grão	27
6.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	27
6.4	Difração de Raios – X.....	28
6.4.1	Analise comparativa antes e pós processamento do ECAP	28
6.5	Analise de Microdureza.....	30
6.6	Análise de absorção de Hidrogênio	31
6.6.1	Voltametria Cíclica.....	31
6.6.2	Carga e Descarga Galvanostática	32
7	Conclusão.....	33
8	Referências	34

1 Introdução

A energia faz parte do cotidiano da humanidade, e é um recurso primordial para subsistência e aceleração de desenvolvimento econômico de uma nação. Ela envolve nosso trabalho, lazer e bem estar, porém como todo recurso, a energia é limitada, principalmente em época de crise energética, em que o mundo está passando por uma transição energética. Levando isso em consideração, sabemos que a demanda e o consumo de energia crescem cada vez mais, e também sendo de nosso conhecimento que os recursos utilizados para obtenção dessa energia, muitas vezes não são renováveis ou sustentáveis. Os combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão são atualmente, cerca de 80% do fornecimento de energia consumida (ABE et al., 2019). Especialistas na área de consumo energético e reservas dizem que os recursos tem duração de menos de 40 anos para o petróleo, 60 anos para o gás natural e mais de 200 anos para o carvão (MIDILLI et al., 2005). Derivados principalmente do petróleo são considerados fontes não renováveis por alguns motivos, se a taxa de extração for maior que utilização das reservas desses recursos, haverá uma diferença do quanto se utiliza para o quanto se possui, levando a um esgotamento progressivo dessas reservas ao longo do tempo. Essa diferença cria um desequilíbrio, onde a oferta não consegue acompanhar a demanda crescente, resultando em aumento de custos, maior dificuldade de acesso e, eventualmente, na indisponibilidade desses recursos. Portanto uma diversificação da matriz energética é benéfica para evitar a interrupção do fornecimento de energia, volatilidade do histórico de preços da energia e poluição atmosférica que acarretam no aquecimento global e efeito estufa. Além disso, esse cenário incentiva a busca por fontes alternativas de energia que sejam renováveis e sustentáveis, como forma de garantir a segurança energética no futuro (EUROPEAN COMMISSION, 2003).

O foco atual globalmente é reduzir as emissões que estão associadas a efeitos de mudanças climáticas, diante disso é necessário investimento em áreas que promovam desenvolvimento de fontes de energia limpa, parcial ou livre de emissão de gases do efeito estufa, como combustíveis alternativos e eficiência energética (EUROPEAN COMMISSION, 2003).



Evidenciada a importância da procura e busca por outras fontes de energia, mais sustentáveis e renováveis, a célula a combustível surge como uma tecnologia na década de 1970, promissora para utilização do Hidrogênio como fonte de combustível para conversão de energia (MAZLOOMI; GOMES, 2012). A célula a combustível por meio de uma reação química, converte energia química em energia elétrica, liberando subprodutos, como água e calor. Embora não considerada energia primária é associada a sustentabilidade pois auxilia na diminuição da pegada de carbono, se o hidrogênio utilizado por proveniente de uma fonte renovável, como o hidrogênio verde. O hidrogênio verde, é produzido através de eletrólise que divide a água em hidrogênio e oxigênio utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis (PANTSKHAVA; JISHKARIANI, 2024). Outra forma da obtenção Hidrogênio verde também pode ser obtido a partir da gaseificação de biomassa e outros processos, embora esses métodos possam introduzir mais complexidades (STOICA et al., 2024).

Através do citado anteriormente, a utilização do Hidrogênio e células a combustíveis para a diversificação da matriz energética é promissora levando em consideração a sustentabilidade e opção de fonte renovável. Porém existem outros atrativos além da mitigação os efeitos das mudanças climáticas e redução dos poluentes tóxicos, como alta eficiência energética, graças à conversão direta de energia química em elétrica, e funcionamento silencioso, ideal para ambientes urbanos e sensíveis. Possuem baixa necessidade de manutenção devido à simplicidade de suas partes móveis, e apresentam escalabilidade, atendendo desde dispositivos portáteis até aplicações industriais. Além disso, têm resposta rápida às variações de demanda e garantem autonomia prolongada, sendo uma alternativa promissora para sistemas estacionários e veículos (EUROPEAN COMMISSION, 2003).

1.1 Armazenamento de hidrogênio

Uma das características do hidrogênio é que ele possui uma densidade baixa, em temperatura ambiente seu estado é gasoso, portanto, uma pequena quantidade de massa ocupa muito espaço, isso é considerado um empecilho para o seu armazenamento estacionário e móvel, pois, apesar de sua alta densidade energética por

massa, o hidrogênio possui densidade volumétrica muito baixa em condições normais de temperatura e pressão. Existem diferentes tipos para o armazenamento do hidrogênio, podendo ser armazenado como gás pressurizado, líquido criogênico ou através do estado sólido, fisicamente ou quimicamente ligado ao material. Dentre esses sistemas citados o de estado sólido é comumente baseado na hidratação de ligas metálicas, nesse processo os hidretos possuem maior capacidade gravimétrica, facilitando o armazenamento do hidrogênio, sem a necessidade da utilização de altas pressões ou criogenia, é uma técnica mais compacta e eficiente, bastante segura, reversível (ABE et al, 2019).

Nesse sentido a busca por fontes de energia sustentáveis eficientes e seguras tem impulsionado significativamente o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias voltados para o armazenamento de hidrogênio. Diante disso o titânio e o nióbio, são candidatos promissores para aplicações em sistemas de geração de energia e armazenamento de hidrogênio em estado sólido, pois são conhecidos por absorver quantidades altas de hidrogênio na forma de hidretos (ABE et al., 2019). Os hidretos metálicos surgem como uma forma segura para o seu armazenamento, pois ocupam menos espaço. Portanto novas ligas têm sido estudadas, como as ligas de titânio de fase β quaternárias, que possuem nióbio em sua composição (DE ARAUJO-SILVA et al., 2019; HUANG; RAJAGOPAL; ALI, 2019; CALLISTER, 2012; SILVA, 2023).

1.2 Ligas de Titânio

As ligas de titânio e nióbio têm recebido atenção significativa devido às suas propriedades estruturais, mecânicas e capacidade de armazenamento de hidrogênio, tornando-se promissoras para aplicações em tecnologias de energia sustentável. A liga de titânio beta, apresenta diversas características que a tornam atraente para aplicações, especialmente no armazenamento de hidrogênio. Primeiramente, o titânio é um dos metais mais leves, e essa liga mantém essa leveza, essencial para aplicações onde a redução de peso é crítica, conforme discutido por (ARAÚJO et al., 2019). Além disso, a liga demonstra uma excelente resistência mecânica, tornando-a adequada para suportar tensões e deformações, o que é abordado por (ARAÚJO et al., 2019).



As propriedades mecânicas dessas ligas também são altamente ajustáveis, o que amplia suas aplicações destacaram que a estabilidade de fase e os métodos de processamento têm impacto direto na resistência e ductilidade dessas ligas, características fundamentais para seu uso em tecnologias avançadas. Além disso, estudos de Chen et al. mostraram que a adição de elementos como manganês pode modificar ainda mais essas propriedades, aumentando a versatilidade das ligas Ti-Nb (ARAÚJO et al., 2019).

No campo do armazenamento de hidrogênio, as ligas Ti-Nb também se destacam por sua capacidade de formar hidretos metálicos, que oferecem alta densidade volumétrica e maior segurança, demonstraram a produção de Ti-40Nb com grãos ultrafinos, otimizados para absorção e dessorção de hidrogênio, sendo o Nióbio especificamente, elemento de liga que possui função de auxiliar na diminuição de temperatura de dessorção, facilitando a liberação de hidrogênio para fora do sistema. Ainda por cima, investigaram o efeito da deformação plástica nas propriedades microestruturais e na superelasticidade das ligas Ti-Nb, revelando o potencial desses materiais para melhorar a cinética de armazenamento e a eficiência energética (ARAÚJO et al., 2019).

Esses estudos fornecem uma base sólida para a compreensão do comportamento das ligas Ti-Nb em aplicações energéticas, destacando a relevância do processamento mecânico e térmico na otimização de suas propriedades. Essa fundamentação é essencial para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em hidrogênio, contribuindo para soluções mais eficientes e sustentáveis no contexto da transição energética global, além disso essas ligas têm mostrado uma capacidade promissora para absorver e armazenar hidrogênio, com boa difusão do hidrogênio, conforme discutido por (ARAÚJO et al., 2019).

Essas propriedades tornam a liga particularmente interessante para o armazenamento de hidrogênio, com potencial para sistemas de armazenamento sólido, como mencionado por (ARAÚJO et al., 2019). A combinação de leveza, resistência mecânica, biocompatibilidade e interações favoráveis com o hidrogênio posiciona a liga

Ti-29Nb-13Ta-4Mo como uma opção promissora para o desenvolvimento de soluções energéticas sustentáveis.

1.3 Deformação Plástica Severa

Para aprimorar as propriedades da liga de titânio será realizado um processamento que ocasione no refino de grãos do material, pois estudos demonstram que suas propriedades físicas e químicas são melhoradas, em específico na capacidade de absorção de hidrogênio (TRAHEY et al., 2020; DE ARAUJO-SILVA et al., 2019; HUANG; RAJAGOPAL; ALI, 2019; CALLISTER, 2012). A Deformação Plástica Severa (DPS), se trata de um tipo de processamento para refinar os grãos de determinado material, típico em metais, através da aplicação de uma tensão ou alto cisalhamento na amostra, que resulta em uma grande quantidade de defeitos, uma das técnicas mais comumente utilizadas em DPS é a Equal Channel Angular Pressing (ECAP), sua vantagem é obtenção de alta taxa de grãos, sem alterar as dimensões do metal com que se está trabalhando, principalmente a sua área de seção transversal. O ECAP é uma técnica onde ocorre uma extrusão de um material, por meio de cisalhamento simples, através de dois canais angulares, com seções transversais iguais que se encontram em determinado ângulo, a partir disso o material é deformado plasticamente promovendo um profundo refino microestrutural em escala micro e nanométrica (HUANG; RAJAGOPAL; ALI, 2019; AGARWAL et al., 2023; BALASUBRAMANIAN et al., 2023).

Portanto, este trabalho visa o estudo do processamento ECAP e consequente caracterização de uma liga de titânio de fase β quaternária, da liga Ti-29Nb13Ta-4Mo, com objetivo de aprimorar sua aplicação em armazenamento de hidrogênio. Acredita-se que os resultados obtidos possam contribuir para o desenvolvimento de materiais mais avançados e eficientes para aplicações em armazenamento de energia e sustentabilidade energética.

2 Justificativa

Há uma tendência mundial para ocorrer a diminuição de poluentes através da queima de combustíveis fósseis, pois a sua utilização ocasiona em maiores produções



de gases poluentes que por consequência provocam o efeito estufa. Células a combustíveis são capazes de gerar energia através da reação entre hidrogênio e oxigênio, gerando apenas água como produto, dessa forma a diminuição de gases ligados diretamente com o efeito estufa é grandiosa. Portanto, é necessário contemplar e pesquisar modos para desenvolver de forma, segura, eficiente e econômica o armazenamento do hidrogênio. O armazenamento de hidrogênio pode ser realizado de várias formas, dentre elas temos, a forma gasosa que necessita de altas pressões, da líquida que necessita de baixas temperaturas e por fim, a forma sólida que armazena através da absorção. Tais tecnologias são importantes no escopo de produção e energia limpa e renovável (OLIVEIRA, 2023; ABE et al., 2019).

A necessidade de armazenamento eficiente de energia está diretamente relacionada ao aumento da demanda por fontes de energia limpa e renovável. Nesse contexto, as células a combustível de hidrogênio mostram-se promissoras.

destacando-se a importância da capacidade de armazenamento de hidrogênio para melhorar sua eficiência. Por outro lado, as ligas de titânio são reconhecidas pelas suas propriedades favoráveis, como alta resistência, e excelente resistência à corrosão. Ao investigar o uso de ligas de titânio na fase β para aplicação em armazenamento de energia, surgem oportunidades para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e leves (OLIVEIRA, 2023; ABE et al., 2019).

Ligas de titânio na fase β possuem uma densidade gravimétrica relativamente baixa para uso automotivo, porém podem ser utilizadas para aplicações estacionárias (CHANCHETTI, 2023). Para o aumento das capacidades de carga e descarga de uma possível bateria a base de titânio β , podemos destacar a técnica de deformação plástica severa por extrusão em canal angular (ECAP – equal channel angular pressing) que tem sido empregada com o intuito de promover um profundo refino microestrutural em escala micro e nanométrica, promovendo aceleração na cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio (RABKIN; SKRIPNYUK; ESTRIN, 2023; LIU; XUE; ZHANG; WANG, 2023).



Portanto, a investigação da deformação plástica severa de uma liga de Ti-29Nb13Ta-4Mo para aplicação em armazenamento de energia se justifica pela necessidade de armazenamento eficiente de energia, pelo potencial das ligas de titânio, pelo refinamento microestrutural e pelo aumento da absorção de hidrogênio. Essa pesquisa contribuirá para o avanço da tecnologia de armazenamento de energia e para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e sustentáveis.

3 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo investigar os efeitos da deformação plástica severa na microestrutura da liga Ti-29Nb-13Ta-4Mo, avaliando seu impacto no potencial de armazenamento de hidrogênio, visando aplicações energéticas sustentáveis.

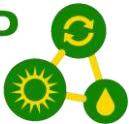
3.1 Objetivos Específicos

Investigar o processo de ECAP aplicado à liga TNTM, com o propósito de compreender o refinamento microestrutural resultante. Caracterização da liga TNTM após o processamento ECAP, incluindo análises de microestrutura, dureza, e capacidade de absorção de hidrogênio. Avaliar a viabilidade e eficácia da liga TNTM refinada pelo ECAP como um material de armazenamento de hidrogênio, buscando contribuir para o avanço da tecnologia de armazenamento de energia e sua aplicação em fontes sustentáveis.

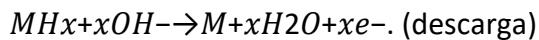
4 Revisão da Literatura

4.1 Hidretos Metálicos

A carga e descarga em hidreto metálico (MH) são processos fundamentais para a absorção de hidrogênio, pois estão diretamente associados às reações químicas que ocorrem nos eletrodos durante o funcionamento da bateria. No eletrodo negativo, a reação básica envolve a oxidação e redução do hidreto metálico (MH_x), que atua como



reservatório de hidrogênio. Durante a descarga, o hidrogênio armazenado no material da liga metálica é liberado na forma de íons hidroxila (OH^-) e elétrons (e^-), conforme descrito na reação genérica:



Já durante a carga, ocorre a reação inversa, em que o metal (M) reage com a água e os elétrons para formar novamente o hidreto metálico:



Essas reações são cruciais para avaliar as propriedades de armazenamento de hidrogênio das ligas metálicas, como capacidade de descarga, eficiência energética e estabilidade cíclica, de acordo com (RUIZ et al., 2008).

4.2 Potencial do titânio e nióbio

O titânio (Ti) e o niobio (Nb) são materiais promissores para o armazenamento de hidrogênio devido a suas propriedades físicas e químicas favoráveis. Esses metais, quando combinados, formam ligas que apresentam uma estrutura cristalina de corpo centrado (BCC), a qual é benéfica para a absorção e liberação de hidrogênio. A capacidade de formar hidretos reversíveis é uma das características mais atraentes dessas ligas, permitindo que o hidrogênio seja armazenado de forma segura e eficiente em condições de temperatura e pressão moderadas (ARAÚJO et al., 2019).

Além disso, o titânio e o niobio possuem uma alta resistência à corrosão e uma boa formabilidade, o que facilita o processamento e a fabricação de componentes para sistemas de armazenamento de hidrogênio. A combinação de extensiva deformação a frio, como a realizada por meio de laminação, pode melhorar ainda mais as propriedades de sorção de hidrogênio, aumentando a área de superfície e introduzindo defeitos que favorecem a absorção do gás (ARAÚJO et al., 2019).

Essas características tornam as ligas de Ti-Nb uma alternativa viável em comparação com métodos tradicionais de armazenamento, como hidrogênio líquido ou em alta pressão, que apresentam desafios técnicos significativos. Portanto, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais à base de titânio e niobio são cruciais para o avanço

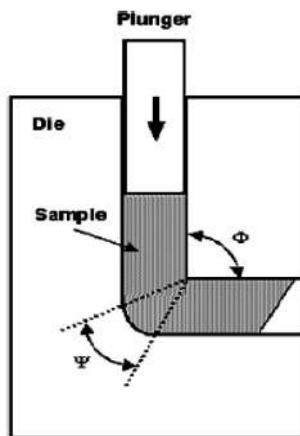
das tecnologias de armazenamento de hidrogênio, contribuindo para a transição para fontes de energia mais limpas e sustentáveis.

4.3 ECAP – Equal Channel Angular Pressing

O processamento por deformação plástica severa pela técnica de ECAP, como já mencionado, é uma técnica utilizada para aumentar a quantidade de discordâncias do material, modificando as suas propriedades mecânicas, acarretando consequentemente, um maior aumento de dureza do material, como também o refino de grão proveniente desse processamento promove a aceleração na cinética de absorção e dessorção do hidrogênio. Através de uma certa força de compressão a amostra é submetida por uma grande tensão de cisalhamento (SILVA, 2023; AGARWAL et al., 2023; KOUJALAGI; SIDDESHA, 2023).

Para a realização do processamento por ECAP o material sofre uma força de compressão por um embolo, assim ele passa pela matriz que contém dois canais com ângulo θ , que pode ter entre 90° e 120° . A passagem desse material é forçada, e a partir disso sofre alterações na sua estrutura. Na Figura 1, podemos verificar um exemplo de como é uma matriz comumente utilizada nesses processos.

Figura 1: Ilustração esquemática de um ECAP. (GUPTA; CHANDRASEKHAR; SAXENA, 2021)

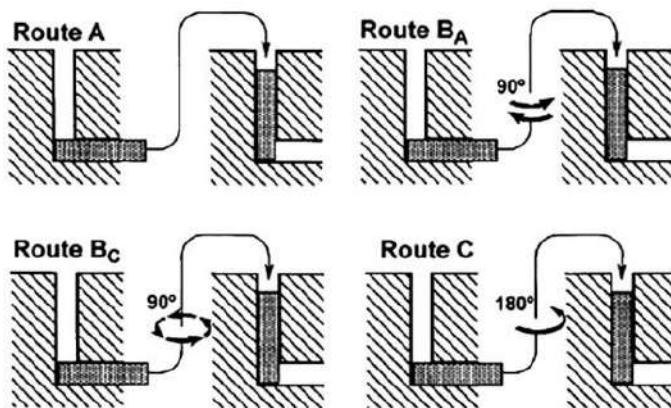


A influência do ângulo θ sobre o material é de extrema importância, quanto maior for esse θ menos força é necessária para aplicação da compressão e passagem total do material, de acordo com a literatura o ideal é a utilização de ângulos conforme já ditos anteriormente, os ângulos de 90° e 120° (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2023; BARTHA

et al., 2023; BRAGA, 2019; BALASUBRAMANIAN et al., 2023). Porém quando se trata do ângulo de curvatura (Ψ) quando menor for o ângulo mais severa é a deformação, o ângulo ótimo escolhido de Ψ para esse caso foi de 22° (COSTA; BATISTA, 2023; MENDES FILHO, 2015).

No processo de ECAP pode ser realizada 4 rotas diferentes, cada uma delas refina os grãos de modo completamente diferente, como também apresenta planos de deslizamentos diferentes. Na Figura 2, podemos comparar cada tipo de rota.

Figura 2 – Diferentes tipos de rotas no processo ECAP. Fonte: (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2020)



Na rota A podemos perceber que o material é processado sem haver nenhum tipo de rotação. Enquanto a rota Bc e C é considerada redundante, pois a deformação é restaurada após uma quantidade específica de passes. Portanto, o mais adequado segundo a literatura é a utilização da rota A, pois como não a rotação, a cada passe a deformação do material se torna mais severa, e os grãos se tornam mais alongados (AGARWAL et al., 2023; KOUJALAGI; SIDDESHA, 2023; COSTA; BATISTA, 2023).

4.4 DPS em ligas de titânio para aprimoramento das propriedades

O processo de extrusão em canal angular equal (ECAP) tem sido amplamente investigado em ligas de titânio devido à sua capacidade de modificar microestruturas e aprimorar propriedades mecânicas, tornando essas ligas mais adequadas para aplicações em engenharia e biomedicina. A aplicação do ECAP em ligas como o Ti-1300 demonstrou significativa influência na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas, como a dureza e resistência ao desgaste. Além disso, o tratamento de envelhecimento subsequente ao processo favoreceu a precipitação da fase α_s ,



resultando em melhorias adicionais nas propriedades do material, como a microrresistência (MENG et al., 2024).

Outro exemplo importante é a aplicação do ECAP na liga Ti-6Al-4V, amplamente utilizada em componentes fabricados por manufatura aditiva. Nesse caso, o ECAP foi empregado para induzir intensa deformação plástica severa, criando uma microestrutura única que contribuiu diretamente para o aumento da tenacidade à fratura e para a resistência à fadiga, especialmente em amostras miniaturizadas. Esses aprimoramentos são cruciais para componentes que necessitam de alta confiabilidade mecânica em aplicações críticas (RZEPKA et al., 2023).

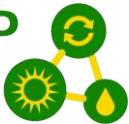
Além das melhorias em propriedades específicas, uma revisão geral sobre os parâmetros do ECAP destaca que o processo é eficaz em promover o refinamento de grãos, o aumento da resistência mecânica, da dureza e da resistência à corrosão nas ligas de titânio. Tais avanços ampliam o uso dessas ligas em setores como o aeroespacial, onde a leveza e a resistência são essenciais, e em dispositivos biomédicos, devido à biocompatibilidade inerente das ligas de titânio combinada com as propriedades aprimoradas pelo ECAP (RAVIKUMAR et al., 2023).

Portanto, a literatura aponta o ECAP como uma ferramenta eficiente para o desenvolvimento de ligas de titânio com propriedades superiores, atendendo às demandas de diferentes indústrias de alta tecnologia. As pesquisas atuais indicam um interesse contínuo no refinamento de parâmetros do processo, como o número de passes e a temperatura de operação, para otimizar ainda mais os resultados obtidos com essa técnica.

5 Metodologia

5.1 Material Recebido

A composição química da liga TNTM (Ti-29Nb-13Ta-4Mo) apresenta os seguintes elementos e porcentagens: Titânio (Ti) com 54,00% nominal, Nióbio (Nb) com 29,00%, Tântalo (Ta) com 13,00%, e Molibdênio (Mo) com 4,00%. A liga TNTM foi previamente fornecida pela Ercata GmbH. As dimensões iniciais das duas barras



fornecidas eram de 20 mm de diâmetro por 200 mm de comprimento. Ambas foram forjadas utilizando uma forja rotativa a uma temperatura de 1000°C. Após o processo, foram obtidas duas novas barras: uma com 12 mm de diâmetro e 360 mm de comprimento e outra com 10 mm de diâmetro e 380 mm de comprimento. Posteriormente o material foi cortado com auxílio do disco de corte de carbeto de silício, em uma cortadora metalográfica Erios, resultando em um total de 8 peças com diâmetro variando entre 12 mm e 10 mm.

Figura 3, Amostras Obtidas da Liga TNTM (Fonte o Autor)



Antes da realização do ECAP, foram reservadas duas amostras com corte transversal e longitudinal, para caracterização da liga sem quaisquer tipos de alterações. Após embutimento e lixamento, que foi realizado seguindo a seguinte granulação de 220, 320, 400, 600, 1.200, 2.000 e 2.500 mechs.

Logo após o lixamento a amostra foi submetida a polimento com auxílio de uma politriz, utilizando sílica coloidal, uma suspensão de 5% com peróxido de hidrogênio. Por conseguinte, a superfície foi atacada com uma solução de Kroll conforme a norma ASTM E402-99. Desse modo, foram realizadas caracterizações de microestrutura com o auxílio do Microscópio Confocal.

Figura 4, Microscópio Confocal Olympus modelo LEXT (Fonte o autor)



Com o auxílio do software ImagenJ, foram obtidos o tamanho médio dos grãos das amostras. Também foram realizadas análises de Microdureza utilizando o Microdurometro da fabricante Equilam Modelo HVS-1000 , foram realizadas 5 medições em pontos diferentes afim de se obter uma dureza média.

Figura 5, Microdurometro Equilam (fonte o autor).





De acordo com a analise anterior foi necessário realizar um tratamento térmico nas amostras antes de realizar o processo de ECAP. As oitos amostras cortadas e separadas foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento para o alivio de tensões residuais um vácuo de 10⁻³ torr em um ambiente de argônio uma pressão 0,5 atm. A taxa de aquecimento foi de 5°C/ min, até atingir o platô de 750°C por um período total de 3 horas, o resfriamento foi realizado em temperatura ambiente.

5.2 Preparação Pré ECAP

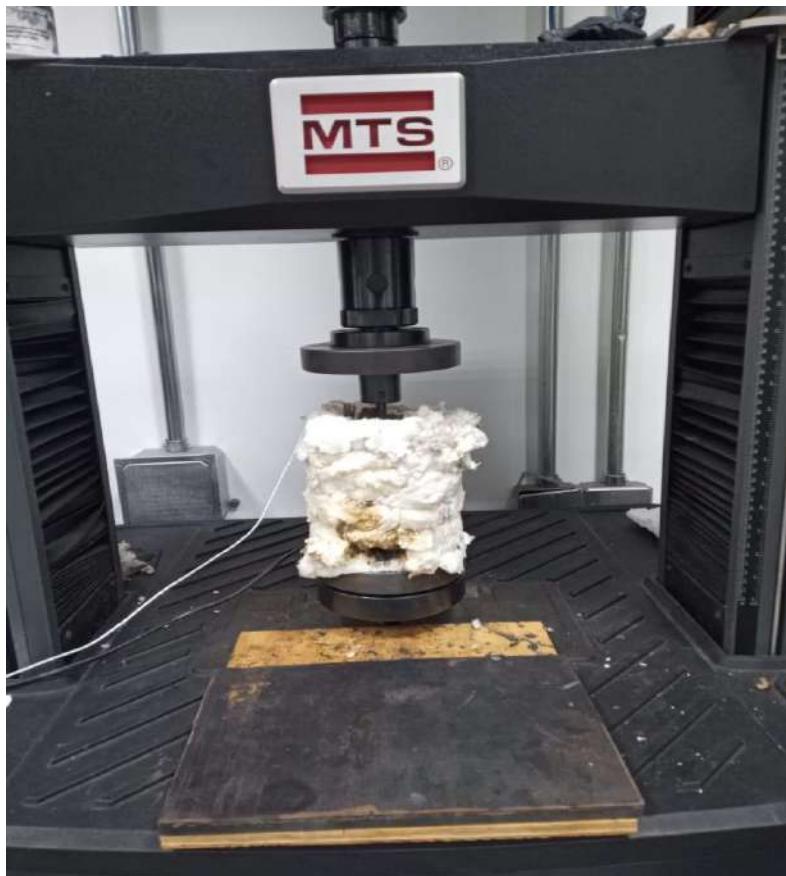
O ECAP é um processo que necessita de uma matriz, portanto foi adquirida uam matriz de aço ferramenta H13 temperado. A matriz possui canais de diâmetro de 10 mm com ângulos de $\theta = 120^\circ$, $\psi = 22^\circ$, $R = 4$ mm e $r = 0$. A seguir temos a figura da matriz.

Figura 6, matriz de ECAP (fonte o autor)



A matriz foi encaixada numa equipamento de ensaios de tração e compressão da marca MTS modelo E45, coberta por uma manta aquecedora para conservar a temperatura de trabalho, por volta de 350°C. Uma resistência foi inserida próxima ao canal da matriz e um controlador de temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 10º C/ min. Na saída do canal colocou-se um termopar para verificar a temperatura de saída.

Figura 7, montagem da matriz na máquina de tração e compressão. (fonte o autor).



5.3 Deformação Plástica Severa pela técnica de ECAP

Antes de iniciar a deformação plástica nas ligas TNTM, elas foram cobertas por uma camada de lubrificante, bissulfeto de molibdênio, para facilitar a saída da do corpo da matriz. O material primeiramente foi inserido no canal de cima, e por um período de 10 min, permaneceu imóvel, para que todo o material estivesse com a mesma temperatura de 350°C citada anteriormente. O pistão se movimentou contra o corpo de prova e deu-se inicio ao processo de compressão do material, que foi extrudado passando pelos canais, em uma taca de 5mm/min, logo em seguida quando o corpo de prova foi totalmente transportado pelos canais a máquina foi desligada.



O material extrudado foi reservado para posterior usinagem, pois apesar do ECAP manter a seção transversal, as suas extremidades apresentaram leve deformação, portanto foram ajustados para um diâmetro de 10 mm. Logo após, mais um corpo de prova foi colocado na máquina para o processo se repetir, até a obtenção de 8 corpos de prova, cada um deformado cada vez mais.

Em seguida, o procedimento foi repetido utilizando a rota A, garantindo que o corpo de prova fosse sempre posicionado da mesma forma na matriz. Reservou-se o corpo de prova da primeira deformação e denominou-a de amostra 1. Após cada deformação foi reservada uma amostrada de seu subsequente corpo de prova. Esses ciclos de extrusão/deformação foram realizados 8 vezes, ocasionando em 8 amostras de diferentes passes.

5.4 Microestrutura dos passes

Apenas uma pequena parte das amostras de cada passo foram seccionadas, no sentido transversal e longitudinal, possuindo dimensões de 10 mm por 10 mm. As amostras foram obtidas com o auxílio de uma cut-off AROTEC AROCOR 40, que possuía disco com fio de corte diamantado, sempre com água para resfriamento do calor gerado por atrito do corte. Por fim as amostras de cada passo foram embutidas com resina poliéster a frio, para não alterar nenhuma propriedade do material. A seguir as amostras foram lixadas polidas e atacadas da mesma forma que na seção 5.1. Na continuidade temos a figura de todas as amostras embutidas.

Figura 8, amostras já embutidas após processo de ECAP (fonte o autor).





5.5 Microscopia

Após toda a revelação da microestrutura, foi realizada a análise do tamanho de grão e características gerais da superfície das amostras com o auxílio do microscópio confocal e no Microscópio eletrônico de Varredura.

5.5.1 Microscopia óptica

As amostras da liga TNTM de cada passe foram analisadas utilizando o Microscópio Confocal Olympus de modelo LEXT.

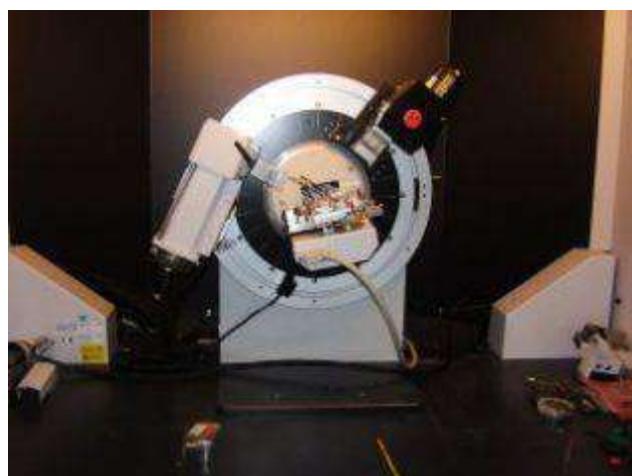
5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização da morfologia do material as amostras foram realizadas em um microscópio de varredura compacto JEOL JSM 6010LA.

5.6 Difração de Raios – X

Para a realização da difração de raios – x, outras amostras foram obtidas do corpo de prova nas dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 de espessura, tanto para o corte transversal quanto longitudinal. As amostras foram bem lixadas até a lixa de 2500 mesh. As amostras preparadas foram inseridas no Difratômetro de Raios-X D8 Focus, Bruker AXS, os parâmetros utilizados foram, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV; corrente de 40 mA, varredura de 2θ de 10° a 90° , incremento de $0,02^\circ$ por passo e tempo de leitura de 0,1 s por passo. Para evitar erros na medição devido a planos preferenciais optou-se pela rotação das amostras. A seguir a imagem do difratômetro.

Figura 9, Difratômetro de Raios-X D8 Focus, Bruker AXS (fonte o autor).



5.7 Ensaio de Dureza

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers de acordo com a Norma ASTM E92-17, com o auxílio de um Microdurômetro Vickers do modelo Equilam HVS-1000, aplicou-se uma carga de 100gf por 15 segundos em 5 pontos bem distribuídos na superfície das amostras transversais e longitudinais, da mesma forma que antes do processo ECAP.

5.8 Ensaio Eletroquímico

O material Ti-29Nb-13Ta-4Mo foi submetido a análise Galvanostática de carga e descarga, logo em seguida de Voltametria Cíclica. As amostras 0 Passe, 2 Passe, 4 Passe e 6 Passe, que indicam respectivamente a quantidade de vezes em que o material passou por ciclos de deformações, foram preparadas com o auxílio de uma lima, obtendo cerca de 200 mg de pó para cada passe. Para a preparação da mistura que a proporção utilizada foi de 80% de catalisador (Liga TNTM), 10% de Carbon black, comumente conhecido como negro de fumo, e por fim, 10% de DMF. A massa total de cada amostra após mistura foi de 0,01325 g no 0 Passe, 0,01776 g no 2 Passe, 0,01680 g no 4 Passe e 0,00912 g no 6 Passe. Cada uma das massas totais passou por uma prensagem de 1 minuto a uma temperatura de 130°C, sendo aderida a uma malha de aço H13 durante o processo. Na figura a seguir podemos verificar a malha com as amostras aderidas.

Figura 10, Malhas de cada passe da liga TNTM (fonte o autor).





5.8.1 Carga e Descarga Galvanostática

Posteriormente os eletrodos foram embebidos por uma solução aquosa de 6 mol/L de hidróxido de sódio para finalmente serem conectados ao ciclador, com eletrodos de referência de Ag/AgCl, dando início ao teste. A seguir podemos verificar o gráfico de carga e descarga para cada passe em sequência. A análise de carga e descarga foi analisada variando o potencial de -0,4V a 1,2V com uma corrente de 0,01 A/g, para apenas um ciclo.

5.8.2 Voltametria Cíclica

Utilizando um potenciómetro, a análise de voltametria cíclica foi realizada em um intervalo de potencial de -0,4V a 1,2V com uma taxa de varredura de 10 mV/s, para cada passe foi realizado 5 ciclos. A seguir temos uma Figura do potenciómetro utilizado.

Figura 11, Potenciómetro Galvanostato (fonte o autor).



6 Resultados e Discussões

6.1 Material Recebido e Processado

6.1.1 Análise da Micrografia Pré ECAP

A Figura 3 mostra a morfologia das amostras que não foram deformadas, analisando o corte transversal, temos que, em (A) é perceptível que o tamanho dos grãos é maior, em (B) os grãos apresentam mais uniformidade. Tanto em (A) como em (B) é perceptível a presença de grão equiaxial. No corte longitudinal verificamos que



(C) e (D) apresentam o mesmo padrão que (A) e (B).

Figura 12; Imagem da superfície do tamanho de grão (A) Transversal sem tratamento, (B) Transversal com tratamento. (Fonte o autor).

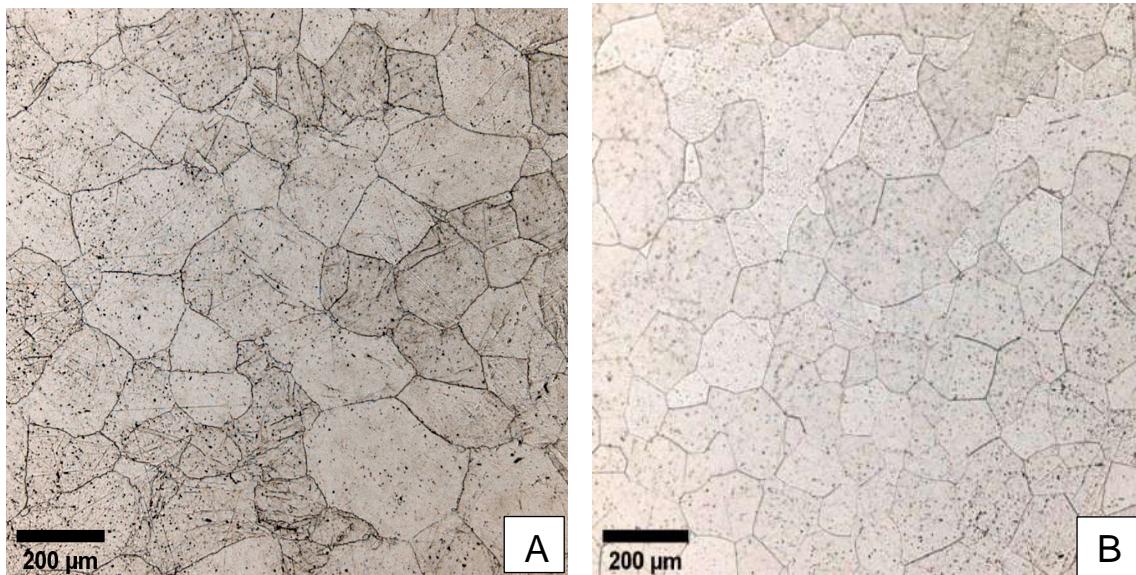
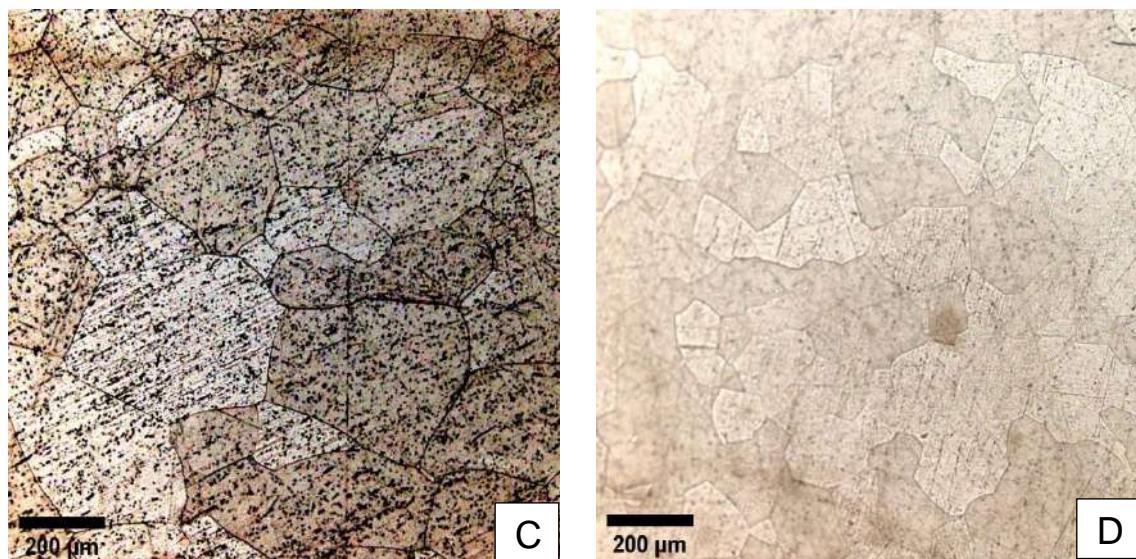
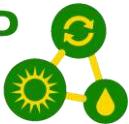


Figura 13; Imagem da superfície do tamanho do grão (C) longitudinal sem tratamento térmico, (D), longitudinal com tratamento térmico. (Fonte o autor)



6.1.2 Análise da Micrografia pós ECAP

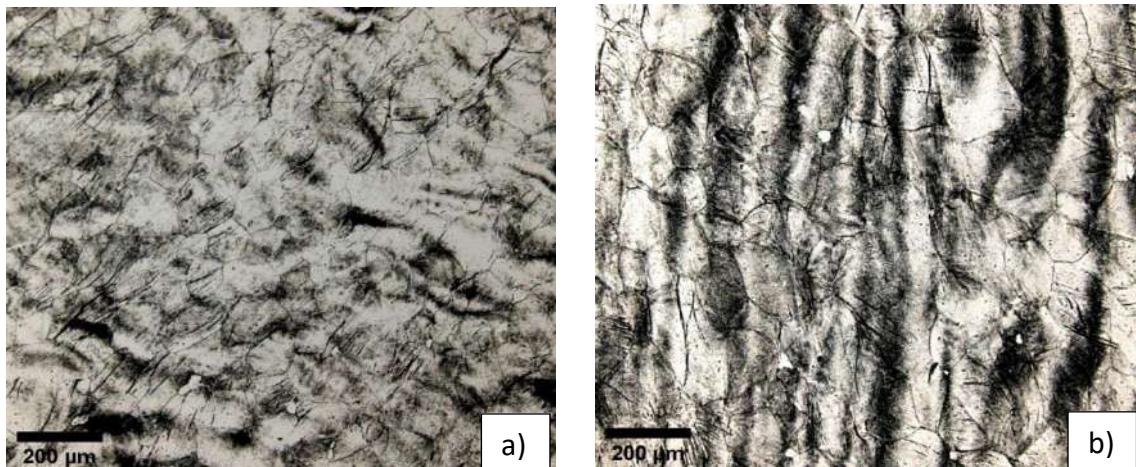
A Figura 4 mostra a morfologia das amostras deformadas por ECAP, em dois cortes, transversal e longitudinal, em todos os 8 passes. Em (a) e (b) é possível observar com dificuldade os contornos de grãos, sua morfologia e equiaxial. Em (c) e (d) percebemos uma diminuição e tamanho de grão de acordo com a tabela 1, também é possível observar bandas de deslizamento. A partir do 3º passe não é mais possível

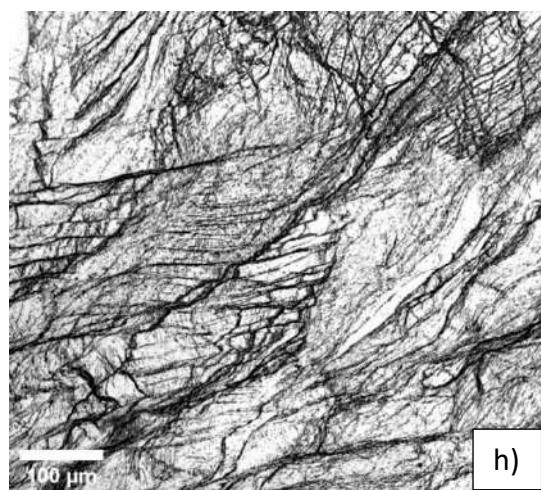
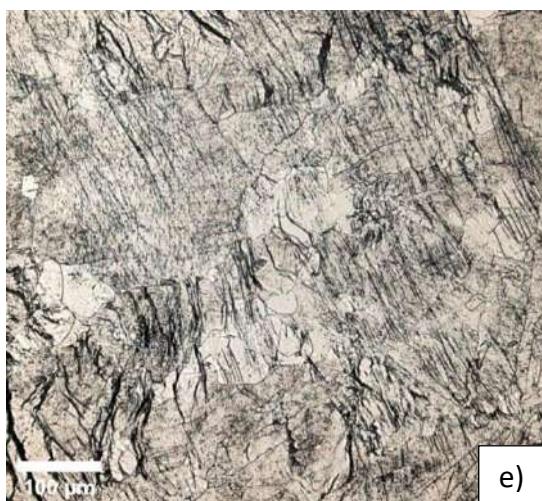
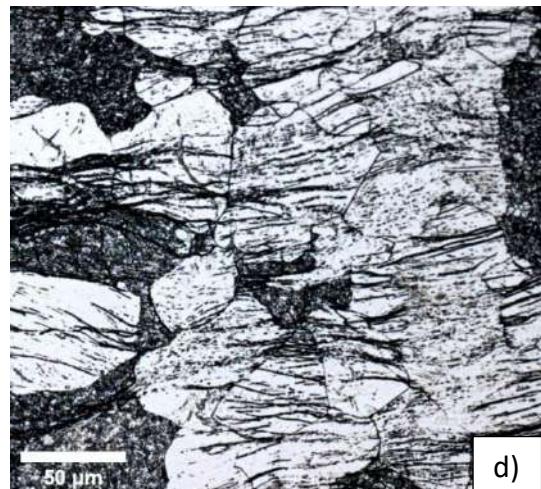
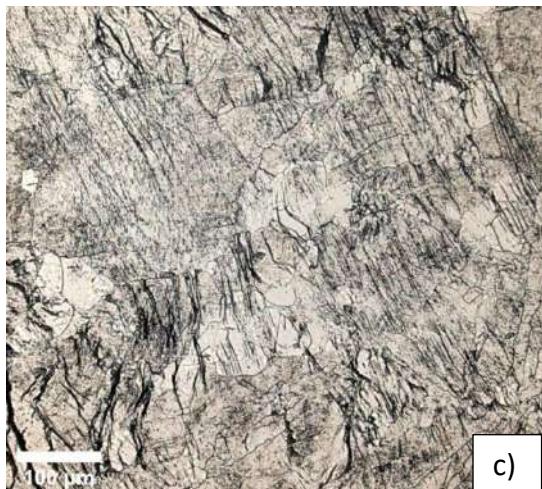


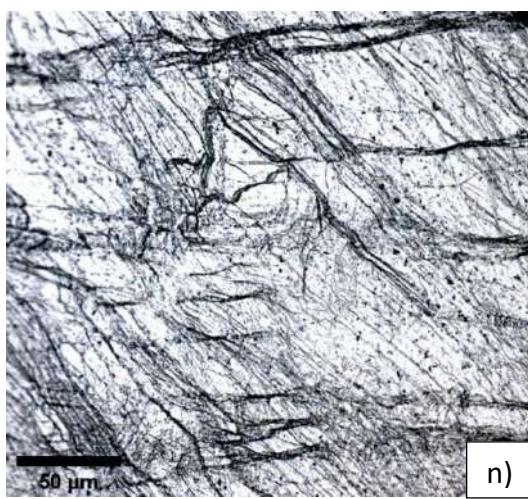
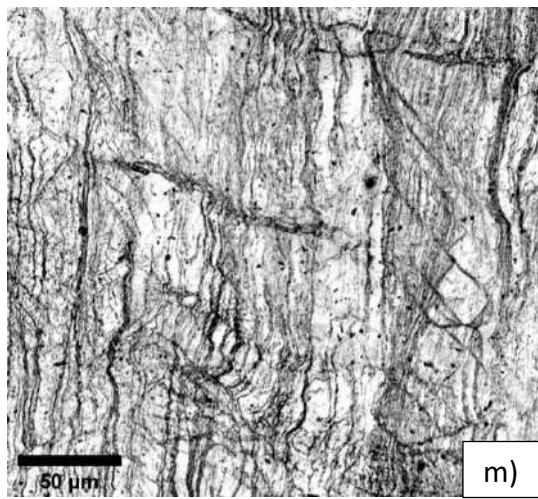
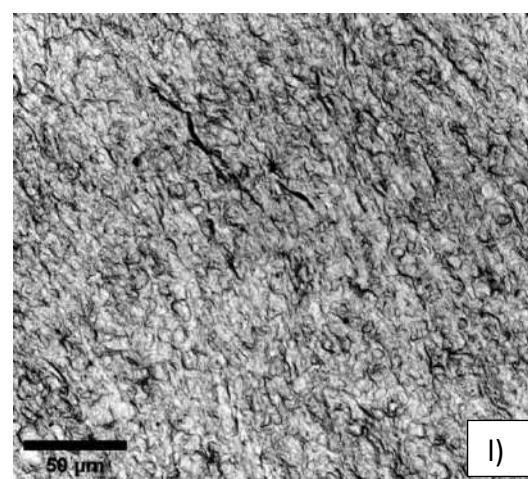
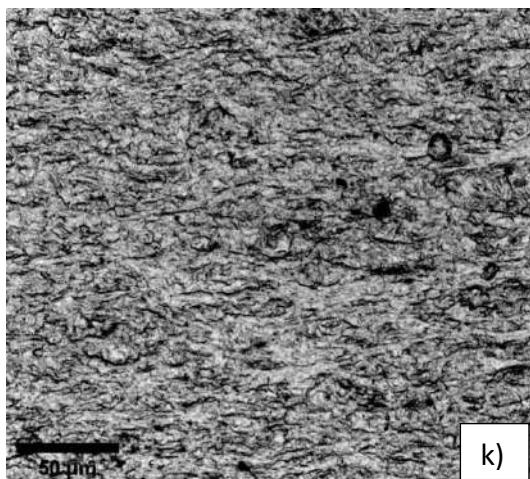
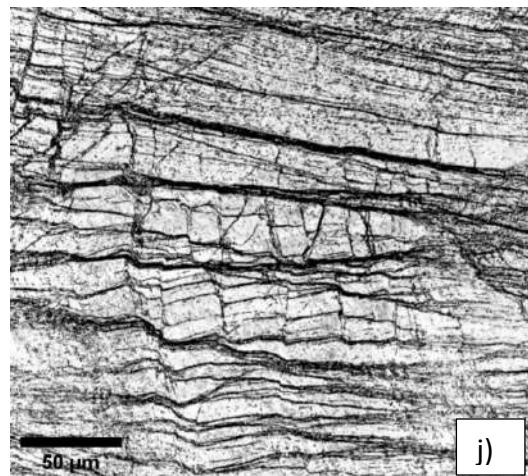
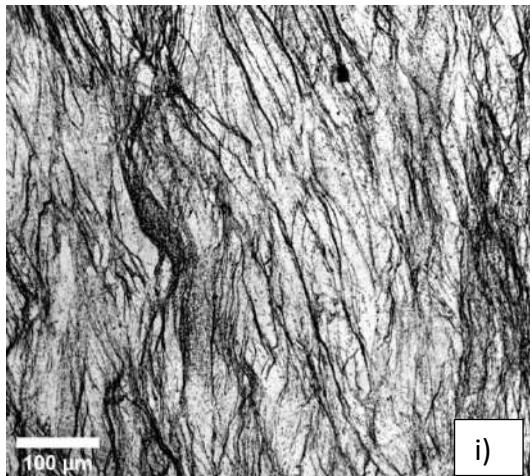
UFABC

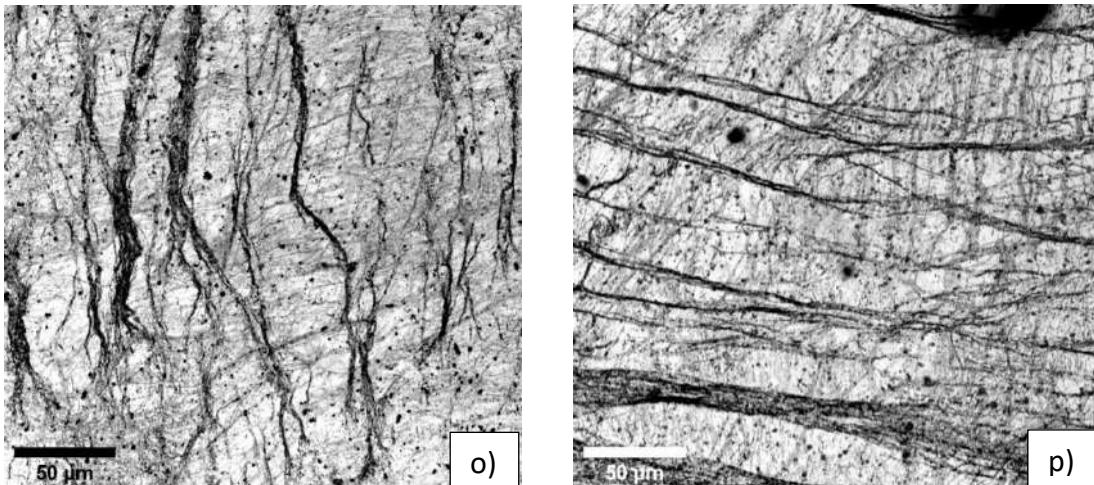
mensurar o tamanho dos grãos, os grãos estão muito alongados devido as bandas de deslizamento. Até o 5º passe a morfologia da microestrutura continua a mesma, com presença de grandes quantidades de bandas de deslizamento. Em (k) e (l) podemos verifiicar uma morfologia diferente do usual, indicando mudança de fase, ao compararmos as bandas do difratograma percebemos que houve realmente mudança de fase, de β para α'' . A partir do 7º passe observamos caracteristica na sua morfologia, parecidas com o 3º, 4º e 5º passe. Há uma diminuição na dureza após esse 7º passe, indicando que houve retorno de fase de α'' para β .

Figura 14, imagens da superfície dos materiais processados por ECAP; (a) primeiro passe sentido transversal. (b) primeiro passe sentido longitudinal. (c) segundo passe sentido transversal. (d) segundo passe sentido longitudinal. (e) terceiro passe sentido transversal. (f) terceiro passe sentido longitudinal. (g) quarto passe sentido transversal. (h) quarto passe sentido longitudinal. (i) quinto passe sentido transversal. (j) quinto passe sentido longitudinal. (k) sexto passe sentido transversal. (l) sexto passe sentido longitudinal. (m) sétimo passe sentido transversal. (n) sétimo passe sentido longitudinal. (o) oitavo passe sentido transversal. (p) oitavo passe sentido longitudinal. (Fonte o autor).









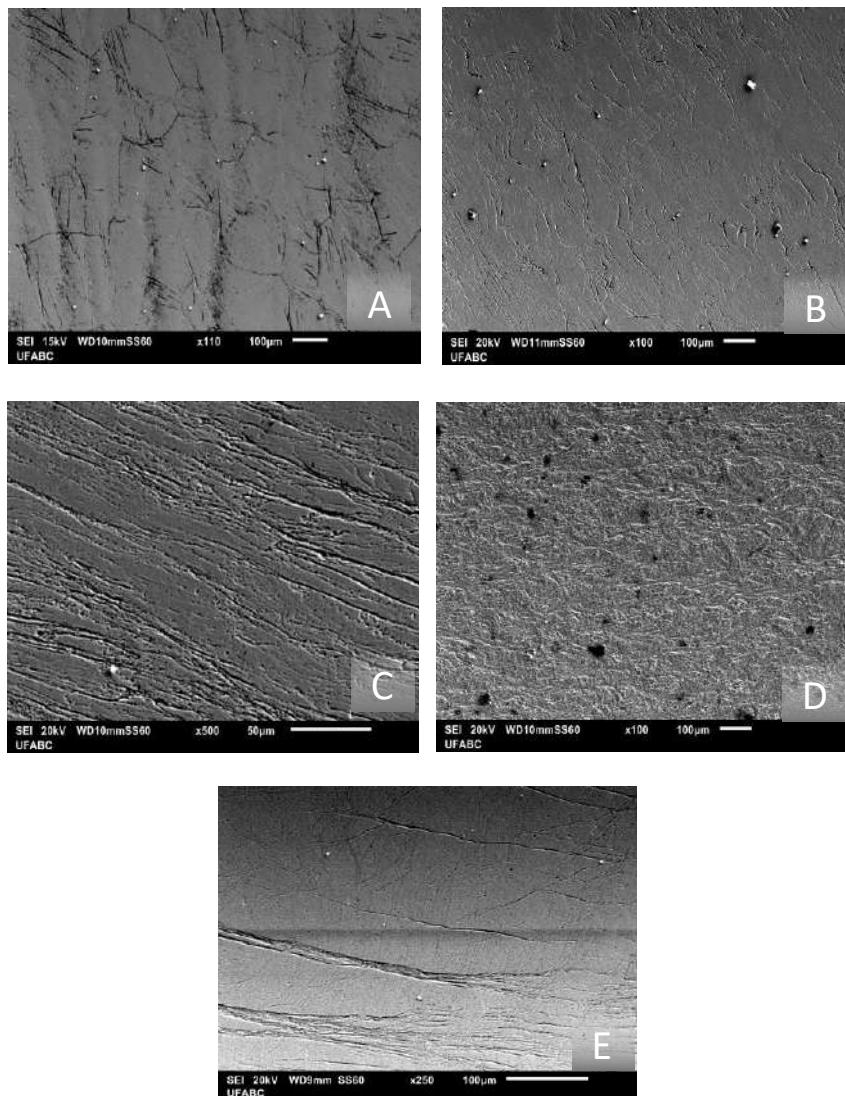
6.2 Tamanho de grão

Os resultados obtidos indicam os tamanhos médios de grãos das amostras em diferentes condições. Após o tratamento, o tamanho médio dos grãos na direção transversal foi de $161 \pm 3 \mu\text{m}$, enquanto na direção longitudinal foi de $162 \pm 2 \mu\text{m}$. Após o primeiro passe, os tamanhos médios dos grãos reduziram para $63 \pm 2 \mu\text{m}$ na direção transversal e $64 \pm 2 \mu\text{m}$ na longitudinal. Após o segundo passe, observou-se uma redução ainda mais significativa, com tamanhos médios de grãos de $17 \pm 3 \mu\text{m}$ na direção transversal e $17 \pm 2 \mu\text{m}$ na longitudinal. A partir do 2 Passe não foi mais possível verificar o tamanho de grão através do microscópio óptico.

6.3 Microscopia eletrônica de varredura

Comparativamente, a microscopia confocal mostrou padrões semelhantes em termos de evolução microestrutural, mas com menor clareza nos detalhes mais refinados das bandas de deslizamento e mudanças de fase.

Figura 15 Imagens da microestrutura, (A) material recebido, (B) amostra após o segundo passe, (C) amostra após o quarto passe, (D) amostra após o sexto passe e (E) amostra após o oitavo passe.



6.4 Difração de Raios – X

6.4.1 Analise comparativa antes e pós processamento do ECAP

Ao sobrepor os picos de difração do primeiro passe e do segundo passe, conforme mostrado na Figura XX, observa-se uma diminuição nas intensidades desses picos. É evidente que a intensidade dos picos diminui de um passe para o outro, o que pode ser atribuído ao fato de que a deformação plástica alterou a orientação de uma parte dos planos cristalinos do material. No entanto, segundo o banco de dados ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, ambos os passes ainda apresentam picos característicos da fase β do titânio.

A partir da amostra do terceiro passe, começam a ocorrer mudanças significativas. Na Figura 16, é possível notar o surgimento de uma possível banda

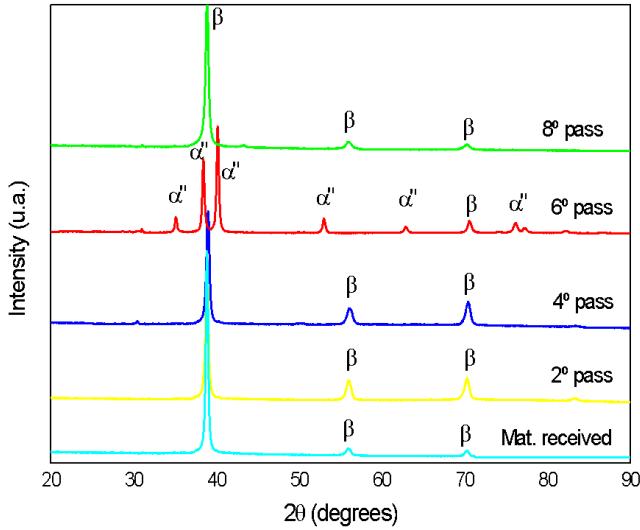


próxima a 20° , que evolui para dois picos bem definidos, embora de intensidade moderada, próximos de $18,3^\circ$ e $20,1^\circ$ no quinto passe. Também é interessante observar que, ao transitar do quarto passe para o quinto, surgem dois picos de baixa intensidade, em torno de $31,5^\circ$ e $45,5^\circ$. O pico mais intenso da Figura XX, próximo a 39° , perde gradualmente sua intensidade com o aumento dos passes, enquanto os picos em $18,3^\circ$, $20,1^\circ$, $31,5^\circ$ e $45,5^\circ$ começam a ganhar destaque de forma lenta no gráfico de difração. Isso indica uma mudança significativa nas orientações dos planos cristalinos. De acordo com o banco de dados ICSD, essa mudança é atribuída à transformação de fase β para α'' , já que os picos próximos da banda de 20° coincidem com a fase α'' , uma fase martensítica do titânio. Esse comportamento foi observado também em estudos anteriores, como os de D.L. Moffat (1988) e S. Banumathy (2009).

A partir do sexto passe, observa-se uma alteração drástica no espectro de difração. Todos os picos agora refletem as orientações dos planos cristalinos da fase α'' , o que pode ser confirmado pelo banco de dados ICSD. Porém a fase α'' é menos dura que a fase β , e, conforme os dados de dureza obtidos anteriormente, o 6 apresentou a maior dureza entre todas as amostras analisadas. Portanto aumento da dureza não é causado apenas pela mudança de fase, mas pela transformação na microestrutura do material devido ao refino de grãos. Quanto menores os grãos, maior é o número de contornos de grão, o que resulta em maior energia superficial e uma maior resistência ao movimento dos grãos, levando a um aumento na dureza do material. Vale ressaltar que outros fatores, como a composição química, tratamentos térmicos e a presença de outros elementos na liga, também podem influenciar as alterações na dureza.

A partir do sétimo passe, a fase martensítica começa a desaparecer, embora de forma incompleta. Na Figura 16, observa-se uma pequena banda na região próxima de 20° , enquanto os picos característicos da fase β retornam, localizados aproximadamente em 39° , 56° e 70° . Apesar da transformação de fase de α'' para β , a dureza da liga permanece superior à das amostras com menos passes (menos que o passe 6). Isso pode ser explicado pelo fato de que, a fase β apresenta um grau de refino de grãos elevado. O perfil do oitavo passe é semelhante ao do sétimo passe.

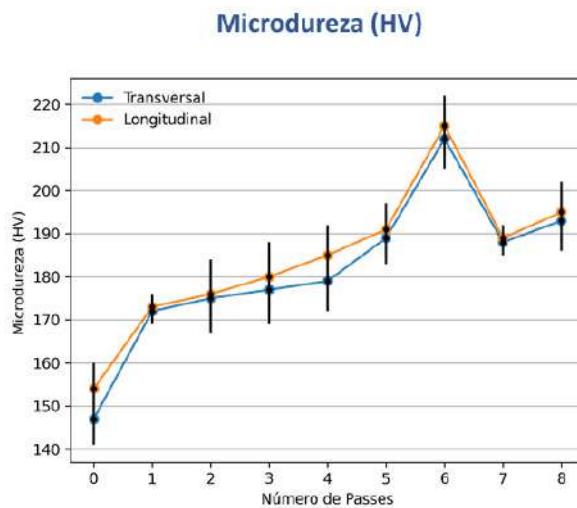
Figura 16: Difração de raio-X da amostra do Mat. Recebido ao 8° passe transversal



6.5 Analise de Microdureza

Observou-se um aumento gradual da dureza, analisando o material recebido até o 5º Passe, já no 6º Passe temos um grande aumento, o que pode ser explicado pela sua morfologia de grãos ultra refinados recorrente do processamento por ECAP. Após o 6º Passe a amostra teve uma redução gradual da dureza, ao analisarmos sua estrutura morfológica, ela é bem parecida com os passes 4º e 5º, portanto um maior tamanho de grão ocasiona na diminuição da dureza. A Partir do 7º Passe temos apenas a presença da fase β , diferente do 6º Passe que podem haver a fase α'' ou ω .

Figura 17 – Relação entre microdureza e cada Passe da liga TNTM



6.6 Análise de absorção de Hidrogênio

6.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar o comportamento eletroquímico da liga de titânio TNTM submetida a diferentes níveis de deformação plástica severa (0, 2, 4 e 6 passes). Os resultados obtidos mostram que o aumento no número de passes impacta diretamente a capacidade de absorção e dessorção de hidrogênio, evidenciada pelas alterações nas correntes catódicas e anódicas, bem como na área delimitada pelos ciclos de voltametria.

Com relação às correntes catódicas, observou-se uma redução progressiva com o aumento do número de passes, indicando que a capacidade de absorção de hidrogênio pela liga diminui conforme o material sofre maior deformação. Este comportamento pode ser explicado pelas mudanças microestruturais provocadas pela deformação plástica severa, como a saturação de defeitos cristalinos ou a maior homogeneidade estrutural, que limitam os sítios disponíveis para adsorção e difusão de hidrogênio. Por outro lado, a corrente anódica, correspondente ao processo de dessorção de hidrogênio, também apresentou redução com o aumento dos passes, o que reflete a menor reversibilidade eletroquímica da liga após múltiplos ciclos de deformação.

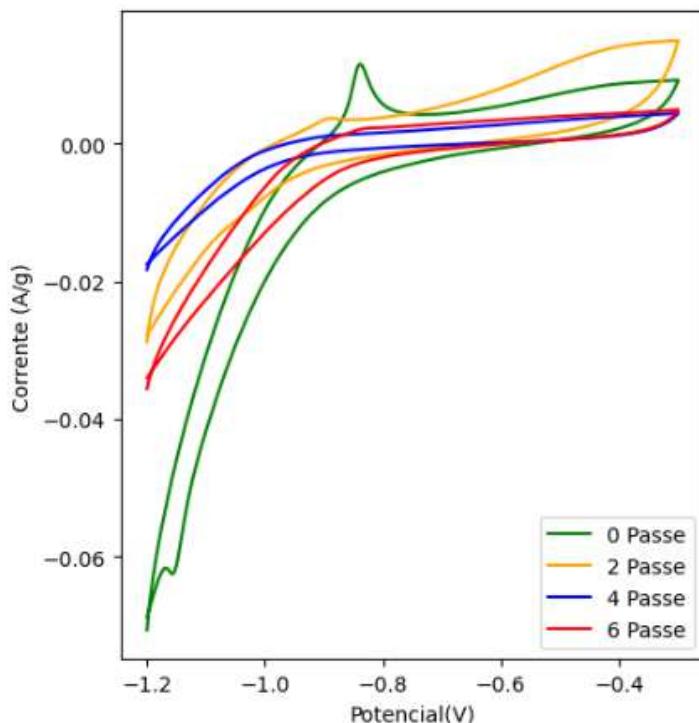
O tamanho da área dos ciclos de voltametria também diminuiu conforme o número de passes aumentou, indicando uma redução na capacidade eletroquímica de armazenamento de hidrogênio. Essa diminuição pode estar possivelmente associada à recristalização parcial ou à saturação de defeitos estruturais, como discordâncias, que ocorrem com a deformação excessiva/severa. Tal comportamento sugere que, embora a introdução de defeitos seja inicialmente benéfica para a atividade eletroquímica, o aumento excessivo da deformação pode prejudicar as propriedades eletroquímicas do material.

Os resultados obtidos são consistentes com estudos anteriores, como os apresentados na tese de Souza (2006), que avaliou ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia. Souza destacou que a capacidade de armazenamento de hidrogênio está diretamente relacionada à microestrutura do material e à disponibilidade de sítios ativos para adsorção. Além disso, a autora observou que a



progressiva diminuição das correntes catódicas e anódicas pode ser causada pela passivação ou saturação da superfície do material, um comportamento que também pode ser observado nos resultados do presente estudo. Neste caso, os resultados sugerem que o número ideal de passes para otimizar o desempenho eletroquímico da liga está entre 2 e 4 passes, equilíbrio em que se maximiza a criação de defeitos cristalinos sem comprometer a disponibilidade de sítios ativos.

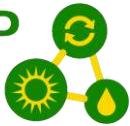
Figura 18 –Voltametria de cada Passe da liga TNTM



6.6.2 Carga e Descarga Galvanostática

De acordo com Edalati et al. (2022), ao estudar ligas de alta entropia como materiais anódicos para baterias de hidreto metálico de níquel, foi observado que os ciclos envolvendo variações de potencial resultam em uma perda progressiva na capacidade de absorção hidrogênio.

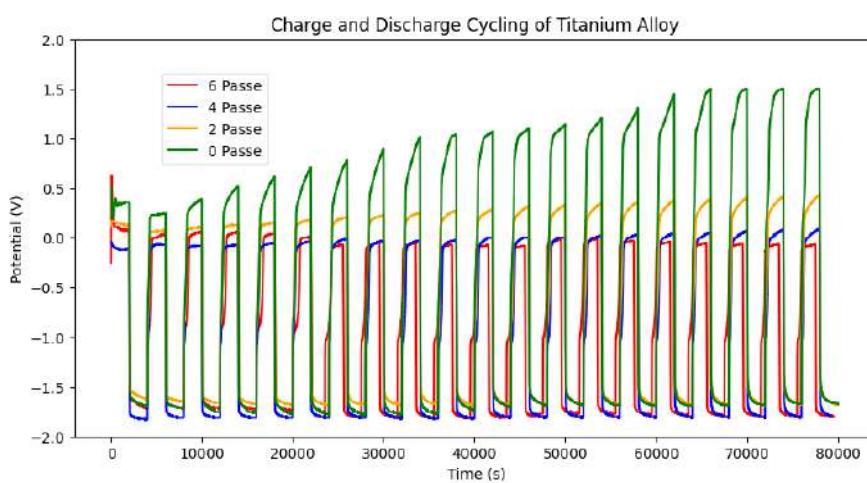
No entanto, ao avaliar a liga de TNTM nos diferentes estágios de deformação pelo processo de ECAP, verificou-se que o comportamento foi constante, com exceção de um aumento na capacidade de absorção e dessorção nas amostras no estado inicial (material como recebido) e após o 2º passe de deformação. Esse comportamento



constante indica que o material não apresentou degradação significativa na capacidade de absorver e dessorver hidrogênio, mesmo após múltiplos ciclos.

É importante destacar que essa liga nunca foi estudada previamente para aplicações de absorção de hidrogênio. Assim, os parâmetros experimentais utilizados podem não ser os ideais para maximizar o desempenho. A literatura aponta que elementos como titânio (Ti) e nióbio (Nb) possuem elevado potencial para aplicações de armazenamento de hidrogênio, sendo amplamente reconhecidos por sua capacidade de formar hidretos estáveis. No entanto, ajustes nos parâmetros experimentais, como pressão de hidrogênio, temperatura e condições de ativação do material, podem ser necessários para explorar todo o potencial da liga TNTM para essa aplicação.

Figura 19 – Carga e Descarga de 20 ciclos de cada Passe da liga TNTM



7 Conclusão

Conclui-se que a técnica de ECAP é eficaz para aprimorar as propriedades da liga Ti-29Nb-13Ta-4Mo, destacando-se como uma alternativa para sistemas de armazenamento de hidrogênio em estado sólido, pois o processamento por DPS contribuiu para o aumento da dureza, redução do tamanho de grão e melhora na interação com o hidrogênio, apenas nas primeiras etapas da deformação. Este estudo ressalta a importância do controle dos parâmetros do ECAP, como o número de passes, para maximizar o desempenho do material.

Além disso, a transformação de fase observada, de β para α'' , mostrou-se fundamental para as propriedades mecânicas e eletroquímicas do material,



destacando a relevância do controle do refinamento microestrutural e das condições de processamento. Notou-se que o aumento excessivo do número de passes de deformação pode levar à saturação de defeitos estruturais, reduzindo a capacidade de armazenamento de hidrogênio e a eficiência do material. Portanto, identificar o equilíbrio ideal entre o número de passes e a qualidade microestrutural é crucial para a otimização do desempenho da liga.

Os resultados também indicaram que o aumento na dureza, observado até o sexto passe, está diretamente relacionado ao refino dos grãos e à densidade de contornos de grão. Esses fatores contribuíram para a resistência ao movimento de discordâncias e para a estabilidade estrutural do material.

Os ensaios eletroquímicos corroboraram a eficiência do processamento nas primeiras etapas, com melhorias significativas na absorção e dessorção de hidrogênio, especialmente até o quarto passe. Essa descoberta posiciona a liga Ti-29Nb-13Ta-4Mo como um material competitivo para aplicações energéticas, combinando alta eficiência com estabilidade cíclica adequada. A capacidade de ajustar as propriedades da liga por meio de técnicas como o ECAP amplia suas possibilidades de uso em tecnologias de armazenamento de energia e outras aplicações industriais.

Por fim, este trabalho contribui sobre avaliação do armazenamento de hidrogênio e processamento de ligas de titânio. Pesquisas futuras devem focar na otimização do processamento ECAP, investigando combinações de parâmetros como temperatura, rota de deformação e condições térmicas, para alcançar o máximo desempenho eletroquímico e estrutural.

8 Referências

1. ABE, J. O. et al. **Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, jun. 2019.
2. AGARWAL, K. M. et al. **Effect of ECAP on the mechanical properties of titanium and its alloys for biomedical applications.** *Materials Science for Energy Technologies*. Disponível

em: [https://www.researchgate.net/publication/347136559 Effect of ECAP on the mechanical properties of titanium and its alloys for biomedical applications](https://www.researchgate.net/publication/347136559_Effect_of_ECAP_on_the_mechanical_properties_of_titanium_and_its_alloys_for_biomedical_applications). Acessado em: 18 jan. 2023.

3. BALASUBRAMANIAN, R. et al. **Development of nanostructured titanium implants for biomedical implants - A short review.** *Materials Today: Proceedings*. Disponível
em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478532101124X?via%3Dhub>. Acessado em: 18 jan. 2023.
4. BARTHA, K. et al. **Effect of the severe plastic deformation by ECAP on microstructure and phase transformations in Ti-15Mo alloy.** *Materials Today Communications*. Disponível
em: https://material.karlov.mff.cuni.cz/people/janecek/misc/Regina/Bartha_2020_MaterTodayComm.pdf. Acessado em: 26 jan. 2023.
5. BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. **Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys.** *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 9, p. 093518, nov. 2009.
6. BRAGA, D. P. **Microestrutura, Resistência Mecânica e Corrosão, Sob Tensão em ligas de Al-3%Fe Al4%Cu, Processadas por Canal Angular.** *Thesis*—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 29 abr. 2019.
7. CALLISTER, W. D. J. R. D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: GEN/LTC, 2012. v. 1.
8. CHANCHETTI, LUCAS FACCIONI. **Cientometria aplicada a materiais para armazenamento de hidrogênio.** Disponível
em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/935/6383.pdf?sequence=1>. Acessado em: 24 jan. 2023.
9. COSTA, V. DOS A.; BATISTA, W. W. **Simulação por elementos finitos da deformação por ECAP de titânio comercialmente puro.** *The Journal of Engineering and Exact Sciences*. Disponível
em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/14740/7500>. Acessado em: 26 jan. 2023.
10. DE ARAUJO-SILVA, R. A. et al. **Hydrogen desorption/absorption properties of the extensively cold rolled β Ti–40Nb alloy.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 36, p. 20133–20144, 26 jul. 2019.
11. EDALATI, P. et al. **High-entropy alloys as anode materials of nickel-metal hydride batteries.** *Scripta Materialia*, v. 209, p. 114387, mar. 2022.

12. EUROPEAN COMMISSION. **Hydrogen energy and fuel cells: a vision of our future.** Karlsruhe: European Commission, 2003. (INIS-FR-5239).
13. GUPTA, A.; CHANDRASEKHAR, B.; SAXENA, K. K. **Effect of Equal-channel angular pressing on mechanical properties: An overview.** *Materials Today: Proceedings*, v. 45, p. 5602–5607, 6 mar. 2021.
14. HUANG, S.-J.; RAJAGOPAL, V.; ALI, A. N. **Influence of the ECAP and HEBM processes and the addition of Ni catalyst on the hydrogen storage properties of AZ31-x Ni (x=0,2,4) alloy.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 2, p. 1047–1058, 8 jan. 2019.
15. K, R.; S, G.; S, K. **An overview on the influence of equal channel angular pressing parameters and its effect on materials: methods and applications.** *Advances in Materials and Processing Technologies*, p. 1–42, 24 abr. 2023.
16. KOIJALAGI, M. B.; SIDDESHA, H. S. **ECAP of titanium alloy by severe plastic deformation: A review.** *Materials Today: Proceedings*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320376720>. Acessado em: 26 jan. 2023.
17. LIU, X.; XUE, J.; ZHANG, P.; WANG, Z. **Effects of the combinative Ca, Sm and La additions on the electrochemical behaviors and discharge performance of the as-extruded AZ91 anodes for Mg-air batteries.** *J. Power Sources*. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/330352207 Effects of the combinative Ca Sm and La additions on the electrochemical behaviors and discharge performance of the as-extruded AZ91 anodes for Mg-air batteries](https://www.researchgate.net/publication/330352207_Effects_of_the_combinative_Ca_Sm_and_La_additions_on_the_electrochemical_behaviors_and_discharge_performance_of_the_as-extruded_AZ91_anodes_for_Mg-air_batteries). Acessado em: 26 jan. 2023.
18. MAZLOOMI, K.; GOMES, C. **Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3024–3033, jun. 2012.
19. MENDES FILHO, A. DE A. **Deformação Plástica Severa em Temperaturas Ambientais e Criogênicas em Titânio Puros.** Thesis—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 28 jan. 2015.
20. MIDILLI, A. et al. **On hydrogen and hydrogen energy strategies.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 3, p. 255–271, jun. 2005.
21. MOFFAT, D. L.; KATTNER, U. R. **The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams.** *Metallurgical Transactions A*, v. 19, n. 10, p. 2389–2397, out. 1988.
22. OLIVEIRA, ALYSON CELSON MEDEIROS DE. **Armazenamento de hidrogênio em paládio e hidretos metálicos.** Disponível

em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/31316/4/TESE%20Alyss%20Celson%20Medeiros%20de%20Oliveira.pdf>. Acessado em: 24 jan. 2023.

23. PANTSKHAVA, E.; JISHKARIANI, M. **Green hydrogen - the key to a sustainable energy future: (socio-economic benefits)**. *GEORGIAN SCIENTISTS*, 30 maio 2024.
24. RABKIN, E.; SKRIPNYUK, V.; ESTRIN, Y. **Ultrafine-grained magnesium alloys for hydrogen storage obtained by severe plastic deformation**. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/336254256 Ultrafine-Grained Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Obtained by Severe Plastic Deformation](https://www.researchgate.net/publication/336254256_Ultrafine-Grained_Magnesium_Alloys_for_Hydrogen_Storage_Obtained_by_Severe_Plastic_Deformation). Acessado em: 26 jan. 2023.
25. RUIZ, F. C. et al. **Electrochemical characterization of AB2 alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 13, p. 3576–3580, 13 fev. 2008.
26. SILVA, RAFAEL DE ARAUJO. **Efeitos da deformação plástica severa e da hidrogenação na microestrutura da liga Ti-40Nb**. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/efeitos-da-deformacao-plastica-severa-e-da-hidrogenacao-na-microestrutura-da-liga-ti-40nb>. Acessado em: 18 jan. 2023.
27. STOICA, DOREL et al. **Green hydrogen, a solution for replacing fossil fuels to reduce CO₂ emissions**. *Processes*, v. 12, n. 8, p. 1651–1651, 2023.
28. TÓTH, G. et al. **Experimental study of ECAP and its impact on the material properties of titanium alloys**. *Materials Science and Engineering A*, v. 645, p. 40–47, 12 jan. 2015.
29. WANG, X.; XIAO, Z.; QIAN, D. **Hydrogen storage by alloying of nanocrystalline metals: Review of thermodynamics and kinetics**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 376–385, fev. 2015.
30. YIN, S. et al. **Hydrogen storage properties of Ti–Nb alloys: Effects of processing and composition**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 49, p. 27893–27903, 10 dez. 2017.
31. ZHANG, L. et al. **High-pressure hydrogen storage and adsorption properties of Mg–Ni alloys**. *Materials Letters*, v. 108, p. 49–51, 20 set. 2013.
32. ZHOU, Y.; CHENG, G.; ZHANG, X. **Alloying behavior of rare-earth elements in the structure of hydrogen storage materials**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 136, n. 1, p. 21–25, 2012.