

ELABORAÇÃO MECÂNICA DO COMPOSTO TiFe A PARTIR DOS PÓS DE TiH₂ E DE Fe

R.B. Falcão; E.D.C.C. Dammann; C.J. Rocha; R.M. Leal Neto

railson.falcao@usp.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Centro de Ciências e
Tecnologia de Materiais (CCTM) – Laboratório de Intermetálicos

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a obtenção do composto TiFe por moagem com alta energia da mistura de pós de TiH₂ e de Fe. O TiH₂ foi escolhido como precursor em razão de sua fragilidade, benéfica para a diminuição da aderência dos pós no ferramental de moagem. As moagens foram realizadas em um moinho planetário por tempos que variaram de 5 até 40 horas. Em todos os experimentos foram mantidas constantes a rotação do moinho (300 rpm) e a razão bola:pó (20:1). Os pós resultantes das moagens foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Em nenhuma das condições estudadas foi observada a formação majoritária do composto TiFe, embora tenha sido observado um grau crescente de decomposição do TiH₂ em Ti, e subsequente reação com o Fe, com o aumento dos tempos de moagem. A aderência foi minimizada com sucesso.

Palavras-chave: TiFe, compostos intermetálicos, moagem de alta energia, armazenamento sólido de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, diversos compostos intermetálicos tem sido utilizados com sucesso no armazenamento sólido do hidrogênio. Dentre estes compostos, se destaca o TiFe pela sua alta capacidade armazenadora à temperatura ambiente (1,8% em peso) e pelo baixo custo dos seus elementos constituintes ⁽¹⁾. Entretanto, o composto TiFe, assim como a maioria dos compostos intermetálicos armazenadores de hidrogênio, quando obtido da forma convencional (fusão), precisa ser ativado antes que possa absorver o hidrogênio pela primeira vez. A ativação, de modo geral, consiste de lentos e custosos tratamentos térmicos em alta temperatura e sob elevada pressão de hidrogênio ⁽²⁾. Uma das formas de se contornar, ou pelo menos

reduzir este problema, é obter o composto através da elaboração mecânica dos pós de Ti e Fe ⁽³⁻⁶⁾. No entanto, existem ainda dificuldades intrínsecas a elaboração mecânica do composto TiFe, como a forte aderência dos pós no ferramental de moagem, relatadas em trabalho anterior ⁽⁷⁾, e muito pouco reportadas na literatura. Tais dificuldades precisam ser vencidas para que se tenha um processo minimamente viável do ponto de vista tecnológico.

Um dos principais efeitos da aderência dos pós durante a moagem é a alteração da microestrutura do composto, que pode afetar negativamente a sua capacidade armazenadora ⁽⁵⁾. Uma alternativa para diminuir a aderência dos pós no ferramental de moagem seria a substituição do Ti pelo TiH₂, conforme apontado em trabalho anterior ⁽⁸⁾. Neste caso o TiH₂, mais frágil que o Ti, propicia uma mistura, com o pó de ferro, menos dúctil e portanto menos aderente. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estudar de modo mais sistemático os efeitos do uso dos pós de TiH₂ e de Fe na elaboração mecânica do composto TiFe em moinho planetário, tendo em vista o controle da aderência dos pós no ferramental de moagem e a facilidade de obtenção do próprio composto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida foram pós de Ti e de Fe adquiridos da AEE[®] (99,97% de pureza, -325 mesh). A hidretação do Ti ocorreu mediante o aquecimento de amostras desse material em atmosfera de hidrogênio (10bar) até a temperatura de 500°C. As amostras para moagem foram preparadas com uma massa nominal de 30g da mistura dos pós de TiH₂ e Fe, cuja proporção em massa foi calculada com base na proporção estequiométrica do composto TiFe (1:1).

Após pesados, os pós foram colocados em um recipiente de moagem, que consistia de um copo de aço inoxidável endurecido (Volume=275 cm³) com fundo de cantos arredondados (Fig. 1), no qual foram colocadas 295 bolas de aço (Aço Cr-V, Ø = 8 mm), número este calculado adotando uma razão constante de (20:1) entre a massa das bolas e a massa nominal da mistura dos pós.

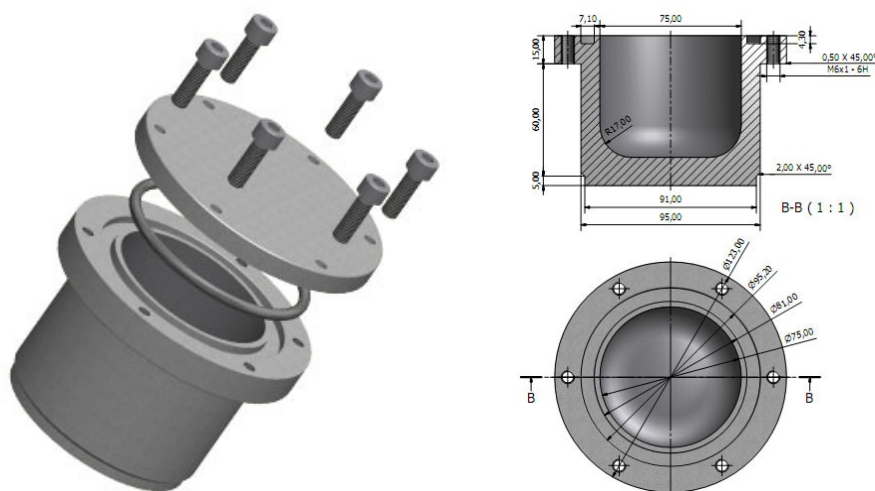


Figura 1 – Desenhos esquemáticos do copo utilizado nas moagens.

Para evitar a oxidação dos pós durante a moagem, que poderia se acentuar devido ao aumento da temperatura e da superfície de contato, o carregamento dos pós ocorreu de uma caixa de luvas com argônio purificado (MBraun[®] LABstar Glovebox). Uma vez fechado, o conjunto foi retirado da caixa de luvas e levado ao moinho planetário (Pulverisette 5 da Fritsch[®]). As moagens foram realizadas mantendo-se a mesma rotação (300 rpm) e variando-se o tempo (5, 10, 25 e 40h). Em todas as moagens foram feitas pausas de 30 min. a cada 30 min. de operação. Na retomada do ciclo o sentido de rotação do moinho foi invertido.

Após as moagens, o conjunto foi levado novamente para o interior da caixa de luvas para a operação de descarregamento e controle do rendimento (% da massa retirada do recipiente em relação à massa inicial). Amostras foram coletadas para a caracterização (DRX e MEV) e para o cálculo do rendimento.

RESULTADOS E DISCUSÃO

Na Tab. 1 são apresentados os rendimentos (% da massa retirada do recipiente em relação à massa inicial) em função do tempo de moagem de cada experimento realizado. Estes resultados serão analisados em conjunto com os difratogramas e as micrografias mostrados nas Figs. 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1 – Rendimento (% em peso) obtido após as moagens.

Experimentos	Tempo de Moagem (h)	Rendimento (% em peso)
1	5	92
2	10	90
3	25	93
4	40	95

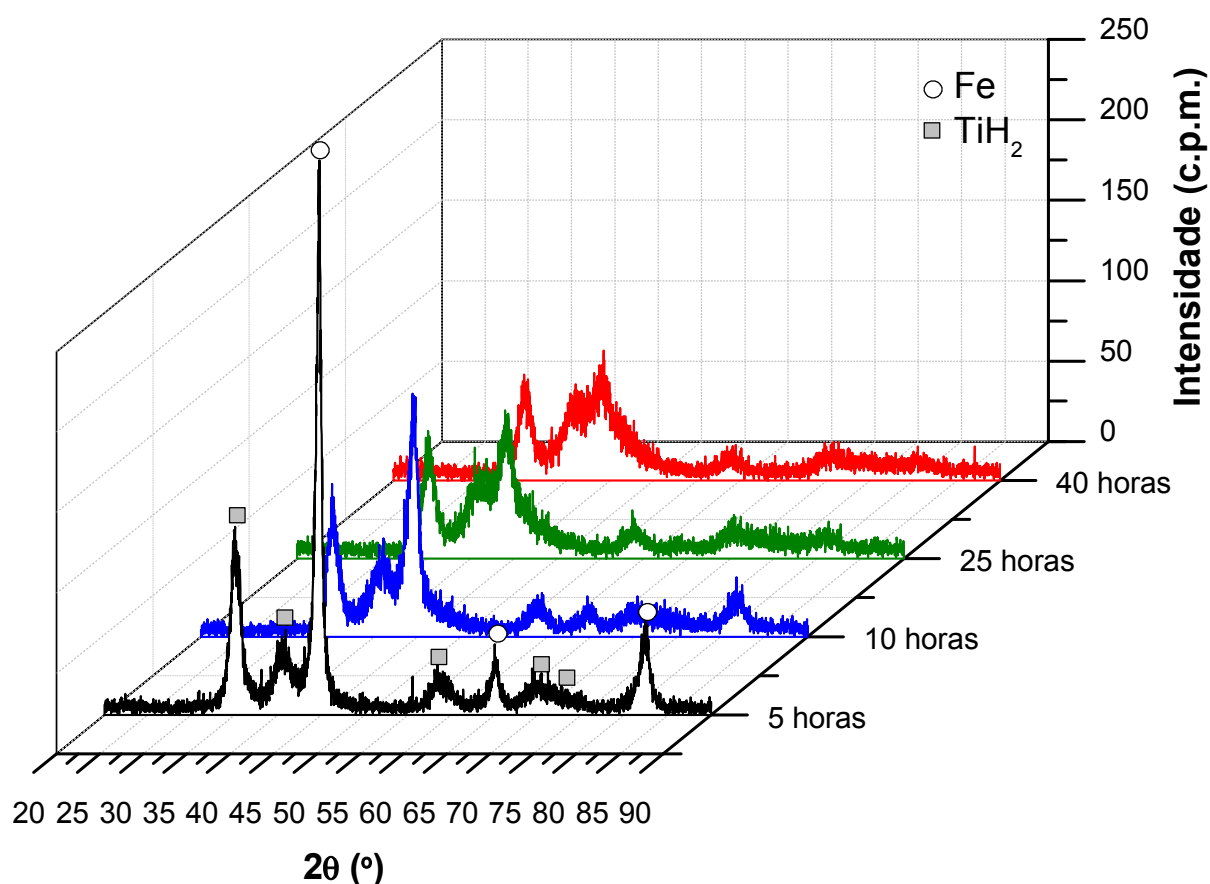


Figura 2 – Difratogramas dos pós moídos por diferentes tempos.

Podemos observar na Tab. 1 que a aderência foi controlada com sucesso em todos os experimentos (rendimentos maiores ou iguais a 90%). No entanto, como mostram os difratogramas da Fig. 2, em nenhuma das condições estudadas foi observada a formação do composto TiFe. Nestes podem ser discriminados apenas as reflexões das fases TiH₂ e Fe, além da possível formação das soluções sólidas Ti(Fe, H) e Fe(Ti, H), baseado em observações já feitas por Novakova *et al* (2000) em trabalho semelhante ⁽⁹⁾. Aparentemente, nas condições estudadas, o TiH₂ agiu como um controlador de processo, evitando não somente a aderência dos pós no ferramental de moagem, mas também a formação do composto. Ainda nos difratogramas da Fig. 2, podemos observar um alargamento nos picos de difração (e a conseqüente diminuição da intensidade das reflexões) em função do aumento do tempo de moagem, resultante do encruamento. Este encruamento é característico da moagem com alta energia, pois durante o processo as sucessivas colisões das bolas com as partículas metálicas da amostra provocam uma severa deformação plástica, aumentando a densidade de defeitos cristalinos.

A não formação do composto também pode ser verificada com o auxílio das micrografias (de elétrons retroespalhados) mostradas na Fig. 3, principalmente no experimento 1 (5 horas de moagem), onde ainda podemos observar lamelas de TiH₂ e Fe. Nas micrografias referentes aos experimentos 2, 3 e 4 (10, 25 e 40 horas de moagem, respectivamente) não é mais possível distinguir as lamelas de TiH₂ e Fe, no entanto, como observado nos difratogramas da Fig. 2, esta homogeneidade não está relacionada a formação do composto, mas sim provavelmente ao elevado grau de dispersão das fases presentes. Este aspecto somente poderá ser comprovado com observação em maiores magnitudes e com maior resolução. Ainda observando as micrografias (de elétrons secundários) da Fig. 3 é possível notar um aumento no tamanho de partículas dos pós para os maiores tempos de moagem, fruto da formação de agregados que ocorre durante a moagem. As pequenas zonas brancas observadas na microestrutura dos agregados após moagem por 10, 25 e 40 h, referem-se à contaminação por Fe (identificado por EDS) proveniente do desgaste das bolas.

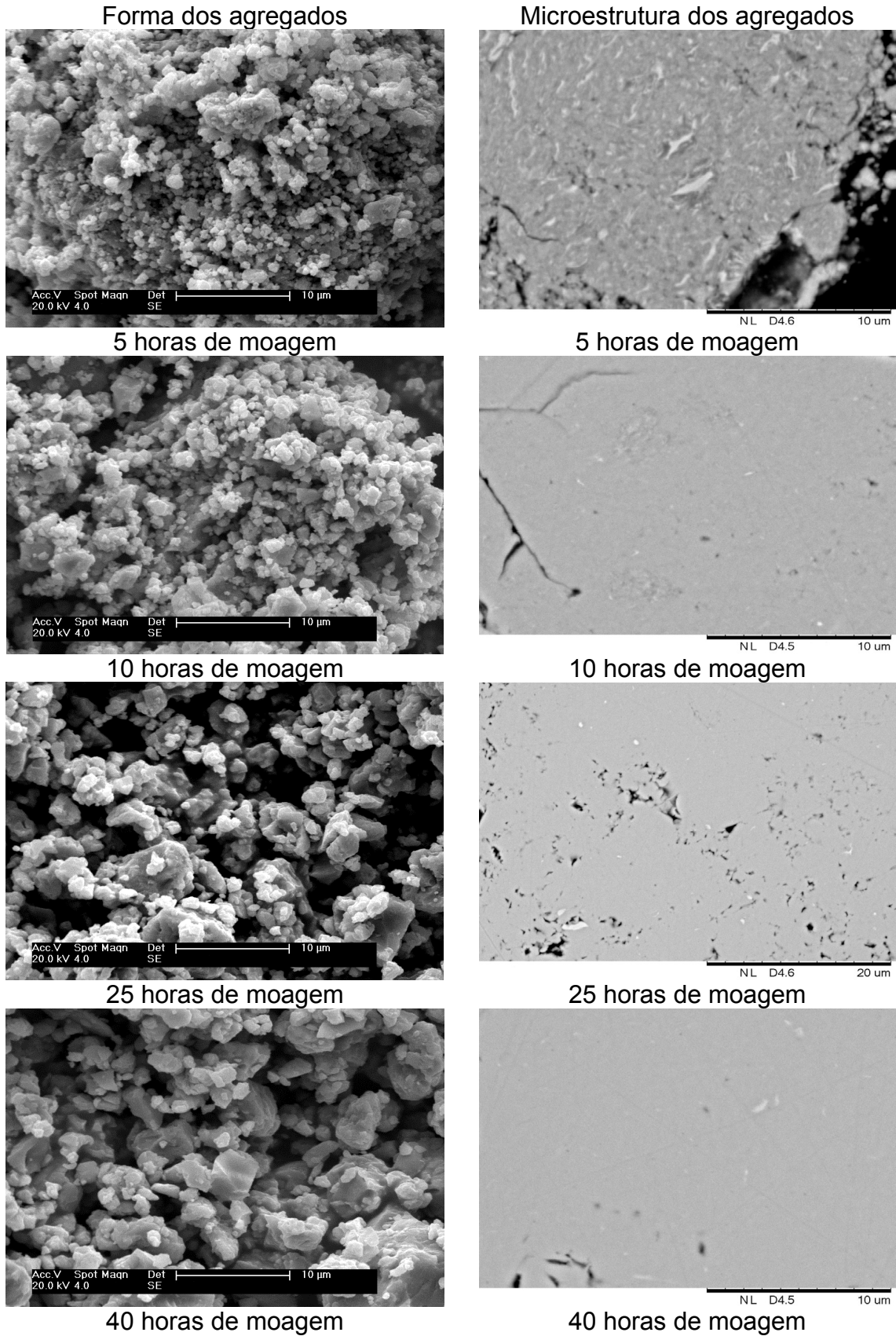


Figura 3 – Micrografias de varredura da forma (elétrons secundários) e da microestrutura (elétrons retroespalhados) dos agregados após moagem.

CONCLUSÕES

A aderência dos pós no ferramental de moagem foi controlada com sucesso. No entanto, em nenhuma das condições estudadas foi possível obter o composto TiFe durante a moagem. Neste caso, o TiH_2 , parece ter agido como um controlador de processo, diminuindo sobremaneira a aderência dos pós no ferramental de moagem, e também evitando a formação do composto. Tratamentos térmicos baseados em análise térmica dos pós moídos deverão ser realizados para promover a formação do TiFe.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo suporte financeiro (projeto 2007/50018-2) e ao CNPq e à CNEN, pela concessão de bolsas de doutorado e de iniciação científica a R. B. Falcão e E. D. C. C. Dammann, respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. HOTTA, H.; ABE, M.; KUJI, T.; USHIDA, H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, v. 439, n. 1-2, p. 221-226, 2007.
2. SCHALAPBACH, L.; RIESTERER, T. The activation of FeTi for hydrogen absorption. *Appl. Phys. A.*, v. 32, p. 169-182, 1983.
3. ZALUSKI, L.; TESSIER, P.; RYAN, D. H.; DONER, C. B.; ZALUSKA A.; STRÖM-OLSEN, J.O.; TRUDEAU, M.L.; SCHULZ, R. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling. *J. Mater. Res.*, v. 8, n. 12, p. 3059-3068, 1993.
4. NOVAKOVA, A. A.; AGLADZE, O. V.; SVESHNIKOV, S. V.; TARASOV, B. P. Supersaturated solid solutions and metastable phases formation through different stages of mechanical alloying of FeTi. *Nanostruct. Mater.*, v. 10, n. 3, p. 365-374, 1998.
5. ABE, M.; KUJI, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *J. Alloys Comp.*, v. 446-447, p. 200-203, 2007.
6. ZADOROZHNYI, V., YU; KLYAMKIN, S. N.; KALOSHKIN, S. D.; ZADOROZHNYI, M., YU; BERMESHEVA, O. V. Mechanochemical synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline TiFe. *Inorg. Mater.*, v. 47, n. 10, p. 1081-1086, 2011.
7. FALCÃO, R. B.; DAMMANN, D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling. *Mater. Sci. Forum*, v. 660-661, p. 329-334, 2010.
8. FALCÃO, R. B.; DAMMANN, D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. Obtenção do composto TiFe a partir da moagem de alta energia de misturas Ti+Fe e TiH_2 +Fe. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. *Anais do XIX CBECIMAT*, São Paulo: ABM-ABC-ABPol, 2010, v. 1, p. 7408-7415.
9. NOVAKOVA, A. A.; AGLADZE, O. V.; TARASOV, B. P. Structure transformations during mechanical grinding of a Fe-TiH₂ mixtures. *Russian J. Inorg. Chem.* v. 45, n. 8, p. 1288-1292, 2000.

MECHANICAL ALLOYING OF TiFe COMPOUND FROM TiH₂ AND Fe POWDERS

ABSTRACT

In this work high energy ball milling of TiH₂ and Fe powder mixtures was performed aiming the formation of the TiFe compound. TiH₂ was selected as raw material due its brittleness, which is considered helpful to reducing the powder adherence on grinding tools. Milling were carried out in planetary ball mill during different periods varying from 5 to 40 hours. The mill speed (300 rpm) and the ball-to-powder weight ratio (20:1) were kept constant in all experiments. Milled powder was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis. Majority formation of TiFe compound was not observed among experiments, although it has been observed an increasing degree of decomposition of TiH₂ in Ti, and subsequent reaction with Fe, with milling for a longer time. Adherence was successfully minimized.

Key-words: TiFe, intermetallic compounds, high-energy ball milling, hydrogen solid storage