INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

OBTENÇÃO DO TiFe POR MOAGEM COM ALTA ENERGIA

RAILSON BOLSONI FALCÃO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

SÃO PAULO

2011

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais e irmão,
que nunca me abandonaram em minhas caminhadas.*

Meu profundo amor e eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao meu orientador Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pela confiança depositada em mim e, sobretudo, pelo incentivo e participação decisivas em todas as etapas deste trabalho.

Ao Dr. Cláudio José da Rocha, pela ajuda e apoio em diversos momentos deste trabalho.

Ao Dr. Jan Vatauvuk, pelas observações e contribuições na conclusão deste trabalho.

A minha querida Suelanny, pela compreensão e apoio nos momentos mais difíceis deste trabalho, e pela presença e carinho constantes.

A todos os meus amigos, em especial aos do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM), sem os quais a conclusão deste trabalho teria sido uma tarefa impossível.

“Se você eliminar o impossível o que sobrar, mesmo que improvável, deve ser verdade.”

Arthur Conan Doyle

“O resultado de qualquer pesquisa científica séria só pode ser o surgimento de duas novas questões, onde antes só havia uma.”

Thornstein Veblen

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

OBTENÇÃO DO TiFe POR MOAGEM COM ALTA ENERGIA

Railson Bolsoni Falcão

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a elaboração mecânica do composto intermetálico TiFe por moagem de bolas com alta energia. Uma forte aderência do material moído, particularmente nas paredes do recipiente de moagem, foi o principal problema verificado com tempos de moagem superiores a 1 hora (moinho agitador). Tentativas para resolver este problema foram realizadas inicialmente com o emprego de agentes controladores de processo (ACPs), como etanol, ácido esteárico, polietileno de baixa densidade, benzeno e ciclohexano, em diferentes quantidades (1 a 20% em massa) e tempos (1 a 40 h), mantendo-se constantes outros parâmetros de moagem como a razão bola:pó em massa (10:1) e o tamanho das bolas ($\varnothing=7\text{mm}$). Os rendimentos mais elevados (em termos da massa de pó não aderido) foram obtidos quando se utilizaram grandes quantidades de benzeno e ciclohexano (101 e 103% em massa, respectivamente), porém com a formação de TiC ao invés de TiFe em razão da decomposição do ACP e reação do carbono com as partículas de titânio. As moagens foram realizadas posteriormente sem o emprego de qualquer ACP e também utilizando um moinho planetário. Várias estratégias foram investigadas para se tentar mitigar a aderência incluindo-se: (a) moagem de uma pequena quantidade da mistura de pós de Ti e de Fe, revestindo as paredes do recipiente e as bolas de moagem, antes da moagem da carga principal, (b) moagem pausada com aberturas intermediárias do recipiente em atmosfera ambiente, (c) moagem pausada para rotação e inversão da posição do recipiente de moagem (apenas no moinho agitador), (d) moagem isolada dos pós de Ti e de Fe, antes da moagem da mistura, e (e) moagem do pó de Fe com o Ti hidretado. Os melhores resultados, em termos de diminuição da aderência combinada com a formação majoritária do composto TiFe durante a moagem, foram obtidos quando se adotou o procedimento de inversão/rotação, juntamente com o processo de revestimento preliminar do recipiente e das bolas de moagem (26% em massa). Rendimentos maiores foram obtidos com a utilização do TiH_2 no moinho planetário, porém sem a formação majoritária do TiFe durante a moagem.

OBTENTION OF TiFe BY HIGH-ENERGY BALL MILLING

Railson Bolsoni Falcão

ABSTRACT

In this work an investigation on the mechanical alloying of the intermetallic compound TiFe by high-energy ball milling was conducted. Strong adherence of milled material, particularly at the vial walls, was seen to be the main problem at milling times higher than 1 hour (shaker mill), hindering the compound synthesis. Attempts to prevent this problem were accomplished first by adding different process control agents (PCAs), like ethanol, stearic acid, low density polyethylene, benzene and cyclohexane at variable quantities (1 to 20 wt. %) and times (1 to 40 h), keeping constant other milling parameters like ball to powder mass ratio (10:1) and balls size ($\varnothing=7\text{mm}$). Highest yields (related to the non adhered powder) were attained with larger amounts of benzene and cyclohexane (101 and 103 wt. %, respectively), but with TiC formation during milling instead of TiFe due to the PCA decomposition and the reaction of the carbon with and titanium particles. Milling was conducted further without adding any PCA and also using a planetary ball mill. Several strategies were tried to avoid or minimize the adherence including: (a) milling of a small quantity of the Ti and Fe powder mixture, dirtying the vial walls and the balls surfaces before milling the main charge, (b) stepwise milling with intermediate openings of the vial in air, (c) stepwise milling with the rotation and the inversion of the vial position between the steps (only in the shaker mill), (d) milling Ti and Fe powders (apart from each other) before milling the mixture of them, and (e) milling Fe powder with Ti hydride powder. Best results concerning both yield and major TiFe formation during milling were verified with the rotation/inversion procedure combined with preliminar dirtying of the vial and balls (26 wt.% in the shaker mill). Higher yields could be attained by using TiH_2 powder in the planetary mill, but with no major TiFe formation during milling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVO.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	Armazenamento sólido de hidrogênio em compostos intermetálicos .	13
3.1.1	O composto TiFe como armazenador sólido de hidrogênio	16
3.2	Moagem com alta energia de compostos intermetálicos	18
3.2.1	Obtenção do composto TiFe por moagem com alta energia	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1	Preparação e moagem das amostras	28
4.1.1	Amostras com ACP	28
4.1.2	Amostras sem ACP	33
4.2	Tratamentos térmicos (recozimento).....	38
4.3	Caracterização microestrutural das amostras.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Moagens com ACP	40
5.1.1	Aderência dos pós no conjunto de moagem.....	40
5.1.2	Difração de raios X e micrografias das amostras moídas e recozidas (com ACP)	44
5.2	Moagens sem ACP	55
5.2.1	Aderência dos pós no conjunto de moagem.....	55
5.2.2	Difração de raios X e micrografias das amostras moídas e recozidas (sem ACP)	60
6	CONCLUSÕES.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – (A) célula unitária primitiva do Ti (hP2), (B) célula unitária do Fe (cI2), (C) célula unitária do TiFe (cP2) e (D) célula unitária primitiva do TiFe ₂ (hP12).	17
FIGURA 2 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Fe.	18
FIGURA 3 – Principais estágios envolvidos no processo de moagem com alta energia [BENJAMIN; VOLIN, 1974].	19
FIGURA 4 – Representação gráfica do recipiente de moagem utilizado no moinho agitador.	29
FIGURA 5 – Fluxograma dos procedimentos utilizados na preparação das amostras com ACP.	31
FIGURA 6 – Interior do recipiente de moagem após o revestimento (Proc. 1).	34
FIGURA 7 – Representação gráfica do recipiente de moagem utilizado moinho planetário.	36
FIGURA 8 – Fluxograma dos procedimentos utilizados na preparação das amostras sem ACP.	36
FIGURA 9 – Exemplo de amostra após a preparação metalográfica.	39
FIGURA 10 – Macrografias do recipiente de moagem com aderências típicas (grupo 1)	40
FIGURA 11 – Macrografias do recipiente de moagem sem aderências típicas (grupo 2).	41
FIGURA 12 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 1% de ACP. ...	42
FIGURA 13 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 2% de ACP. ...	42
FIGURA 14 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 4% de ACP. ...	43
FIGURA 15 – Rendimentos em função da quantidade de ACP com 2 horas de moagem.	43
FIGURA 16 – Difrátogramas de amostras moídas com etanol por diferentes tempos.	45
FIGURA 17 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas com etanol por diferentes tempos.	47
FIGURA 18 – Difrátogramas das amostras aderidas e não aderidas moídas por maiores tempos (grupo 1).	48

FIGURA 19 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras aderidas e não aderidas moídas por maiores tempos (grupo1).	49
FIGURA 20 – Difrátogramas das amostras moídas por maiores tempos, após o recozimento (grupo1).	50
FIGURA 21 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas por maiores tempos, após o recozimento (grupo1).	51
FIGURA 22 – Difrátogramas das amostras moídas com benzeno (A) e ciclohexano (B) por diferentes tempos.	52
FIGURA 23 – Difrátogramas de amostras moídas por maiores tempos e recozidas (grupo 2).	53
FIGURA 24 – Micrografias (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas por maiores tempos e recozidas.	54
FIGURA 25 – Rendimentos do procedimento 1 em função do tempo de moagem.	56
FIGURA 26 – Rendimentos do procedimento 2 em função do tempo de moagem.	57
FIGURA 27 – Rendimentos do procedimento 3 em função do tempo de moagem.	58
FIGURA 28 – Rendimentos do procedimento 4 em função do tempo de moagem.	59
FIGURA 29 – Rendimentos do procedimento 5 em função do tempo de moagem.	60
FIGURA 30 – Difrátogramas das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 0.	61
FIGURA 31 – Micrografias (elétrons retro-espalhados) das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 0.	62
FIGURA 32 – Difrátogramas das amostras dos experimentos relativos aos procedimentos 1, 2 e 3.	63
FIGURA 33 – Difrátograma da amostra do experimento 36(P2S25hAG) relativo ao procedimento 2, após o recozimento.	64
FIGURA 34 – Difrátograma da amostra do experimento 39 (P4N5hAG) relativo ao procedimento 4.	65
FIGURA 35 – Difrátograma das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 5.	66
FIGURA 36 – Difrátogramas das amostras dos experimentos 40(P5N5hAG) e 41(P5N5hPL) relativos ao procedimentos 5, após o recozimento.	66

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Dados dos equipamentos e parâmetros de moagem selecionados em trabalhos anteriores sobre o composto TiFe.	22
TABELA 2 – Propriedades físicas dos agentes controladores de processo utilizados nos experimentos (fornecidos pelo fabricante).	30
TABELA 3 – Condições de moagem das misturas dos pós de Ti e de Fe para o grupo de amostras com ACP.	32
TABELA 4 – Condições de moagem das misturas dos pós de Ti e Fe para o grupo de amostras sem ACP.	37
TABELA 5 – Rendimentos M (% em massa) e condições de moagem para cada um dos experimentos dos grupos 1 (G1) e 2 (G2).	44
TABELA 6 – Rendimentos M (% em massa) e condições de moagem para cada um dos experimentos.	55
TABELA 7 – Microdureza Vickers das amostras pré-ativadas e como recebidas.	58

1 INTRODUÇÃO

A humanidade, na sua crescente busca por energia, começou a perceber nos últimos séculos, a importância de obtê-la de uma forma sustentável, a partir de recursos renováveis, que mantenham o equilíbrio natural do nosso planeta. Neste cenário, há um consenso de que no futuro haverá uma economia energética baseada na exploração do hidrogênio (a chamada economia do hidrogênio) [CONTE *et al.*, 2001]. Um dos principais desafios tecnológicos enfrentados por esta nova economia é como armazenar o hidrogênio em quantidade suficiente para atingir os requisitos de desempenho exigidos pela indústria.

Nas ultimas décadas o armazenamento sólido de hidrogênio em compostos intermetálicos ganhou destaque na literatura e despertou o interesse do grupo de Materiais Intermetálicos do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em obter tais compostos por moagem com alta energia, mais especificamente através da elaboração mecânica destes compostos.

Atualmente os trabalhos do grupo se concentram na obtenção do composto intermetálico TiFe, com propriedades adequadas para o armazenamento sólido de hidrogênio, através da elaboração mecânica dos pós elementares de Ti e Fe. Diversos aspectos justificam o interesse do grupo no composto TiFe: trata-se de um material cujo comportamento sob hidretação é bastante conhecido; o custo da matéria prima (pós de Ti e Fe) é relativamente baixo frente a outros compostos armazenadores (ambos podem ser adquiridos hoje no mercado nacional).

Os primeiros resultados obtidos nas moagens com alta energia mostraram uma forte tendência das partículas dos pós de Ti e Fe à soldagem mútua e à aderência na superfície das bolas e do recipiente de moagem. Na literatura há poucas informações sobre as causas e conseqüências destes problemas na obtenção do composto TiFe. No entanto, sabe-se que as propriedades de absorção e dessorção do hidrogênio podem ser influenciadas negativamente por pequenas variações na composição ou mesmo na microestrutura do material. Neste contexto, cresceu a necessidade de se realizar um estudo sobre a influência de diferentes condições de processamento no controle da aderência e na obtenção do composto intermetálico TiFe por moagem com alta energia.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi investigar a influência de diferentes condições de processamento na moagem com alta energia dos pós de Ti e Fe, seguida ou não de tratamentos térmicos nas amostras moídas, para obtenção do composto TiFe. Particularmente, visa-se controlar a aderência em tempos prolongados de moagem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Armazenamento sólido de hidrogênio em compostos intermetálicos

Dentre as várias formas de armazenagem de energia (mecânica, elétrica, magnética, química e nuclear), a energia química e a elétrica podem ser transmitidas facilmente, pois ambas envolvem o transporte de elétrons. Sob esta óptica, o átomo de hidrogênio é o mais interessante por que seu único elétron está associado a apenas um próton (para neutralidade de carga), o que lhe confere a melhor relação elétrons de valência/prótons (e nêutrons) dentre todos os elementos da tabela periódica, e portanto um ganho de energia por elétron muito elevado. A energia química por massa do H (142 MJ.kg^{-1}) é pelo menos 3 vezes maior do que a de qualquer outro combustível químico, como aqueles à base de hidrocarbonetos líquidos (47 MJ.kg^{-1}) [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001; ZÜTTEL, 2003]. Uma vez produzido, o hidrogênio é um combustível sintético limpo: quando queimado com o oxigênio (oxidação eletroquímica), o único gás exausto é o vapor de água; quando queimado com o ar, misturas diluídas têm que ser usadas para se evitar a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x). Numa escala global, a avaliação do hidrogênio como energia limpa ou não depende da forma de energia primária utilizada para obtê-lo [WINTER, 1988]. Tais aspectos justificam o interesse de diversos grupos de pesquisa, empresas montadoras de automóveis, agências governamentais e não governamentais, e mesmo instituições de financiamento, nas vantagens de se utilizar o hidrogênio como combustível sintético. [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001; CONTE *et al.*, 2001; CGEE, 2002; VACCARI, 2002; WANG, 2002; JOST, 2002; ZÜTTEL, 2003].

Ao lado da questão de como obter o hidrogênio de forma mais limpa e econômica possível (eletrólise ou decomposição térmica em alta temperatura da água, gaseificação de combustíveis fósseis e biomassa, da reforma de outros combustíveis como o metanol, o etanol e o gás natural) está o problema de qual a melhor forma de armazená-lo. Os desafios tecnológicos e científicos são muitos e têm sido enfrentados de várias formas: o hidrogênio pode ser armazenado fisicamente pela alteração de suas condições de estado (temperatura, pressão e fase) e quimicamente ou físico-quimicamente em vários compostos sólidos e líquidos (hidretos metálicos, nanoestruturas de carbono, alanatos, boro-hidretos,

metano, metanol, hidrocarbonetos leves) [CONTE *et al.*, 2001; JOST, 2002; ZÜTTEL, 2003]. O ponto chave é armazenar hidrogênio em quantidade suficiente para atingir os requisitos de desempenho. Analise-se, por exemplo, a questão de veículos movidos por células a combustível. Um grama de hidrogênio (gás molecular) ocupa cerca de $0,01 \text{ m}^3$ (11 L) à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica (0,1 MPa). Estima-se que um automóvel movido por célula a combustível percorra cerca de 400 Km com 4 kg de hidrogênio [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001], neste caso o hidrogênio ocuparia um volume de aproximadamente 44 m^3 (44.000 L), impraticável portanto. Surge então a necessidade de se armazenar hidrogênio de forma compacta. Algumas soluções têm sido propostas. Sob a forma gasosa, o hidrogênio tem que ser armazenado em tanques sob alta pressão (20 a 45 MPa) dependendo do material empregado na sua construção [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001], podendo chegar a 69 MPa [JOST, 2002]. Ainda assim, um tanque comercial (20 MPa) com gás hidrogênio ocuparia nestas condições $0,2 \text{ m}^3$ (220 L), um volume muitas vezes maior do que o dos atuais tanques de gasolina. Somam-se a isto os riscos à segurança subjacentes às compressões demasiadamente elevadas. Na forma líquida, o hidrogênio tem que ser armazenado à temperaturas criogênicas, abaixo de 21 K (sob pressão atmosférica). Esta opção também não é prática em virtude do alto custo dos tanques criogênicos e do dispêndio de energia para manter o hidrogênio em temperaturas tão baixas.

A solução para estas dificuldades está no armazenamento do hidrogênio em meio sólido. Muitos elementos metálicos, ligas a base de soluções sólidas, compostos intermetálicos e ligas amorfas dissolvem algum teor de H em sítios intersticiais e formam uma liga metal-H concentrada, mas não necessariamente estequiométrica, chamada de hidreto metálico [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001].

Vários aspectos justificam o interesse atual em hidretos metálicos: é o modo mais seguro de armazenamento (comparado com a liquefação de hidrogênio e o armazenamento gasoso em altas pressões) em caso de acidente não há liberação de hidrogênio, caso não seja fornecido calor ao hidreto; possui grande capacidade armazenadora em volume; maior densidade de hidrogênio do que o próprio hidrogênio puro (líquido ou gasoso) [WRONSKI, 2001], além disso, a densidade volumétrica de energia (Wh/l) é de três a quatro vezes maior do que

a de um tanque de hidrogênio comprimido [GÜTHER; OTTO, 1999; CONTE *et al.*, 2001]; apresentam uma faixa de temperatura e pressão de absorção e dessorção que os tornam versáteis frente a várias aplicações.

Os hidretos metálicos, comercializados com sucesso como eletrodos de baterias há mais de 10 anos [AKIBA; IBA, 1998; SZAJEK *et al.*, 2003; JANKOWSKA *et al.*, 2005; LÓPEZ-BÁEZ *et al.*, 2006] (um exemplo são as baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), em substituição às contendo cádmio que é altamente tóxico), foram intensivamente avaliados como armazenadores de hidrogênio em combinação com motores à combustão. Neste ponto reside uma das principais dificuldades destes materiais, que desencorajou sua utilização comercial por algum tempo: a densidade gravimétrica de energia (Wh/kg) relativamente baixa dos tanques de hidreto. Recentemente, entretanto, o progresso permanente da tecnologia de células a combustível PEM (do inglês “**P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane”) ofereceu uma chance para os sistemas de armazenamento a base de hidretos metálicos, principalmente para aplicações de baixa potência, e também para alguns nichos de mercado. [GÜTHER; OTTO, 1999; CGEE, 2002]. Para veículos, porém, valores superiores a 6 % em massa são necessários [DOE, 2005], o que não é atingido por nenhum hidreto metálico operando em temperaturas próximas a ambiente [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001; ZÜTTEL, 2003]. Uma outra desvantagem reside no fato de os materiais hidretáveis não absorvem hidrogênio facilmente quando expostos a ele pela primeira vez, de modo que precisam ser inicialmente ativados [BOUARICHA *et al.*, 2001; INUI *et al.*, 2002].

Compostos intermetálicos como LaNi_5 , ZrV_2 , TiV_2 , Mg_2Ni e TiFe têm sido alvo de intensas pesquisas desde a descoberta, na década de 60 do século passado, de suas excelentes propriedades de sorção de hidrogênio. Entretanto, quando a cinética de reação e não as condições de equilíbrio termodinâmico limitam a formação e decomposição do hidreto, vários pré-tratamentos físicos e químicos podem ser aplicados [SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001]. Inclui-se neste rol a moagem com alta energia.

Recentemente se demonstrou que a utilização da moagem com alta energia em compostos intermetálicos facilita a quimisorção e adsorção física de hidrogênio pelos seguintes fatores [KHRUSSANOVA *et al.*, 2001; BOUARICHA *et al.*, 2001]: grande quantidade de discordâncias e outros defeitos cristalinos

(tipicamente em materiais nanocristalinos ou amorfos); obtenção de superfícies frescas (novas e reativas); obtenção de uma mistura íntima dos componentes, onde um aditivo ou uma nova fase formada pode atuar com um catalisador da hidretação; o processamento convencional por fusão é freqüentemente inadequado ou incompatível com a síntese e o controle microestrutural.

3.1.1 O composto TiFe como armazenador sólido de hidrogênio

Os elementos Ti (FIGURA 1(A)) e Fe (FIGURA 1(B)) formam dois compostos intermetálicos estáveis, TiFe (FIGURA 1(C)) e TiFe₂ (FIGURA 1(D)), conforme o diagrama de equilíbrio de fases deste sistema (FIGURA 2). O TiFe₂ não absorve hidrogênio. Já o TiFe é um conhecido composto intermetálico armazenador de hidrogênio, formador de dois hidretos metálicos, TiFeH (fase β) e TiFeH₂ (fase γ), este último particularmente interessante em razão de sua razão H:M (H= hidrogênio; M = metal) elevada (= 1). O composto TiFe apresenta ainda vantagens como: alta capacidade de absorção de hidrogênio (1,8% em massa) à temperatura ambiente, custo relativamente baixo, e grande abundância dos seus elementos em comparação aos de outros compostos armazenadores de hidrogênio (por exemplo LaNi₅) [HOTTA *et al.*, 2007]. Entretanto, este composto, assim como outros intermetálicos armazenadores de hidrogênio, precisa ser ativado antes da hidretação. Tipicamente a ativação consiste de tratamentos térmicos lentos e complexos em altas temperaturas e sob elevada pressão de hidrogênio [ZALUSKI *et al.*, 1997]. Na sua forma policristalina convencional, o TiFe absorve hidrogênio à temperatura ambiente sob 1 MPa, no conhecido platô de pressão das curvas pressão-composição. No platô, a pressão se mantém praticamente constante, enquanto grandes quantidades de hidrogênio são absorvidas durante a formação do hidreto [ZALUSKI *et al.*, 1993]. Ao absorver hidrogênio, o TiFe, como outros materiais cristalinos, sofre decrepitação. Isto tem limitado a sua utilização como armazenador de hidrogênio, o que explica o interesse em obtê-lo na forma nanocristalina ou amorfa. [NOVAKOVA *et al.*, 1998]. Um dos meios de se contornar estas dificuldades é a elaboração mecânica do composto TiFe por moagem com alta energia.

FIGURA 1 – (A) célula unitária primitiva do Ti (hP2), (B) célula unitária do Fe (cI2), (C) célula unitária do TiFe (cP2) e (D) célula unitária primitiva do TiFe_2 (hP12).

FIGURA 2 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Fe.

3.2 Moagem com alta energia de compostos intermetálicos

A introdução da moagem com alta energia nas rotas de processamento via metalurgia do pó tem sido extensivamente pesquisada desde sua primeira utilização por Benjamin em 1966 [BENJAMIN, 1966]. Inicialmente empregada para produzir uma melhor dispersão de fases cerâmicas em superligas (Dispersão Mecânica), a moagem com alta energia possibilita também a síntese de compostos intermetálicos. Diversas rotas podem ser adotadas com esta finalidade, como o aumento da reatividade química da mistura de pós (Moagem Mecânica), a difusão ativada por deformação (Elaboração Mecânica), reações de combustão in situ (Moagem Reativa), além da obtenção de materiais nanocristalinos e amorfos [FROES *et al.*, 1995; HUANG; LAVERNIA, 1995; KOCH; WHITTENBERGER, 1996; SURYANARAYANA, 2001; ABE; KUJI, 2007].

A primeira descrição do mecanismo da moagem com alta energia foi feita por Benjamin e Volin em 1974 [BENJAMIN; VOLIN, 1974]. No estágio inicial da moagem, as partículas dos pós precursores são deformadas plasticamente e soldadas a frio umas nas outras, resultando na formação de agregados de microestrutura. No estágio intermediário há um aumento do encruamento e da

resistência mecânica dos agregados, o que aumenta a probabilidade de fratura, resultando em uma redução do tamanho de partículas (aumento da área de contato entre os pós). No estágio final ocorre um equilíbrio entre a soldagem e fratura das partículas, resultando no refinamento da microestrutura dos agregados (homogeneização das partículas) e no tamanho de partículas, além da formação de soluções sólidas, intermetálicos e fases amorfas (FIGURA 3).

FIGURA 3 – Principais estágios envolvidos no processo de moagem com alta energia [BENJAMIN; VOLIN, 1974].

Durante o processo de moagem é comum, em razão dos fortes e freqüentes impactos das bolas no recipiente de moagem e entre si, que partículas mais dúcteis do pó exibam forte tendência à soldagem mútua e à aderência na superfície das bolas e do recipiente de moagem. O controle desta soldagem e aderência é normalmente feito pela adição de substâncias conhecidas como agentes controladores de processo (ACPs). Existem vários exemplos na literatura da utilização de ACPs na moagem por alta energia. As quantidades adicionadas variam normalmente de 1 a 5% em peso (pequenas quantidades) em relação à massa nominal da mistura dos pós. Estes controladores são normalmente compostos orgânicos e podem ser adicionados nos estados sólido, líquido ou gasoso. Dentre os ACPs mais comumente empregados, podemos citar: ácido

esteárico $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$, heptano $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]$, poli(etileno-glicol) $[\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$, hexano $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$, metanol $[\text{CH}_3\text{OH}]$ e etanol $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$. [LU; LAI, 1998; SURYANARAYANA, 2001].

3.2.1 Obtenção do composto TiFe por moagem com alta energia

A moagem com alta energia vem sendo utilizada com sucesso na obtenção do composto intermetálico TiFe já com excelentes propriedades para hidretação. De fato, diversos autores observaram que as partículas moídas do pó de TiFe apresentam grande área superficial e alta densidade de defeitos cristalinos ou nanoestruturas, o que melhora as propriedades para a absorção e dessorção do hidrogênio [CHU *et al.*, 1991; AOKI *et al.*, 1994; AOYAGI *et al.*, 1995; JUNG *et al.*, 1997; CHIANG *et al.*, 2000; JANKOWSKA *et al.*, 2005; BOUOUDINA *et al.*, 2006; HOTTA *et al.*, 2007]. Desde então diferentes rotas tem sido utilizadas para se obter o TiFe através da moagem com alta energia: elaboração mecânica a partir dos pós elementares de Ti e Fe [DOLGIN *et al.*, 1986; CHU *et al.*, 1991; ECKERT *et al.*, 1991; ZALUSKI *et al.*, 1993; JUNG *et al.*, 1997; NOVAKOVA *et al.*, 1998; SZAJEK *et al.*, 2003; JURCZYK *et al.*, 2003; DELOGU; COCCO, 2003; JANKOWSKA *et al.*, 2005; HOTTA *et al.*, 2007]; moagem mecânica do pó de TiFe, já previamente fundido e homogeneizado [ZALUSKI *et al.*, 1993; AOYAGI *et al.*, 1995; JUNG *et al.*, 1997; CHIANG *et al.*, 2000] e moagem mecânica dos pós elementares de Ti e Fe seguida de recozimento [ABE; KUJI, 2007]. A elaboração mecânica também tem sido utilizada na produção do composto TiFe através da adição do pó de um terceiro elemento ao pó de TiFe (previamente processado) [BOUOUDINA *et al.*, 2006] ou aos pós elementares de Ti e Fe [BOUARICHA *et al.*, 2001; CHOI *et al.*, 2003; JURCZYK *et al.*, 2003; SZAJEK *et al.*, 2003; JANKOWSKA *et al.*, 2005; LÓPEZ-BÁEZ *et al.*, 2006].

Muitas variáveis podem influenciar o resultado final de cada uma destas rotas e devem ser levadas em consideração visando não só a obtenção de um composto com melhores propriedades para a absorção e dessorção do hidrogênio, mas também a obtenção de resultados mais reprodutíveis. Dentre estas variáveis podemos destacar: tempo de moagem, atmosfera (atmosfera de moagem e exposição do pó moído à atmosfera), tipo de moinho (velocidade de rotação (RPM), movimentação das bolas no recipiente de moagem e refrigeração

do recipiente de moagem); razão bola:pó (razão entre as massas das bolas e dos pós); volume e material das bolas e do recipiente de moagem; tipo e quantidade de ACP. Com respeito especificamente à elaboração mecânica do composto TiFe, a TABELA 1 resume os equipamentos e os parâmetros de moagem encontrados em algumas referências relevantes. Surpreendentemente, como regra geral, há uma falta de informações sobre alguns parâmetros de moagem, o que torna à reprodutibilidade dos resultados uma tarefa praticamente impossível.

TABELA 1 – Dados dos equipamentos e parâmetros de moagem selecionados em trabalhos anteriores sobre o composto TiFe.

Referencias	CHU <i>et al.</i>	ZALUSKI <i>et al.</i>	JUNG <i>et al.</i>	SZAJEK <i>et al.</i>	CHOI <i>et al.</i>	HOTTA <i>et al.</i>	ABE <i>Et al.</i>	LÓPEZ- BÁEZ <i>et al.</i>	DOLGIN <i>et al.</i>
Material inicial	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares	Pós elementares
Tipo de Moinho	Planetário (Fritsch® P6)	Agitador (Spex® 8000)	Planetário (Fritsch® P5)	Agitador (Spex® 8000D)	Planetário (Fritsch® P5)	Agitador (NEV-MA-8)	Agitador (NEV-MA-8)	n.r.	n.r.
Copo de moagem	Aço endurecido (V=80 mL)	CW (V=50, 38.5 e 13 mL)	n.r.	Aço inoxidável (V=?)	Aço? (V=?)	Aço inoxidável (V=?)	Aço inoxidável (V=?)	Aço (V=?)	Aço inoxidável (V=?)
Bolas de moagem	Aço-Cromo (Ø=12,7 mm)	n.r.	n.r.	n.r.	Aço (Ø=3,17 mm)	Aço endurecido (Ø=?)	Aço inoxidável (Ø=12,7 mm)	Aço alto carbono (Ø=6,35 mm)	Aço inoxidável (Ø=?)
Razão bola:pó	5:1 a 7:1	1:1 a 8:1	30:1	n.r.	15:1	40:1	40:1	6:1	n.r.
Tempo de moagem	8 a 40 h	15 a 68 h	n.r.	30 h	> 80 h	2,5 a 20 h	5 a 40 h	20 h	0,25 a 112 h
Atmosfera	n.r.	Argônio purificado	Argônio	Argônio de alta pureza	Argônio	n.r.	Vácuo (<10 Pa)	Argônio (99,98% pureza)	Nitrogênio purificado
RPM do moinho	460	n.a.	300	n.a.	200	n.r.	710	n.r.	n.r.
ACP	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	Tolueno

n.r. = não relatado; n.a. = não aplicável.

Na rota de elaboração mecânica do composto TiFe, alguns autores estudaram a influência do tempo de moagem nas propriedades de absorção e dessorção do hidrogênio [CHU *et al.*, 1991; ABE; KUJI, 2007; HOTTA *et al.*, 2007].

Chu *et al.* (1991) constataram um aumento da fase amorfa do material com o aumento do tempo de moagem, sendo que a completa amorfização foi obtida somente após 40 horas de moagem (moinho planetário). No entanto, a capacidade de absorção do hidrogênio do pó do material amorfo foi inferior ao do composto TiFe cristalino. O autor verificou também, em amostras moídas por 25 horas, a formação de hidretos estáveis após o primeiro ciclo de absorção/dessorção do hidrogênio, que impediram sua completa dessorção. Ainda segundo estes autores, os pós moídos não podiam absorver hidrogênio a temperatura próxima da ambiente (303K), sendo necessário um tratamento térmico (573 ou 673 K por 1 hora) sob pressão de hidrogênio acima da ambiente (0,7 MPa ou 1 MPa) para a sua ativação.

Abe e Kuji (2007) verificaram uma amorfização crescente com o aumento do tempo de moagem seguida pela recristalização do material após 40 horas, além de um aumento significativo da contaminação por cromo (proveniente do desgaste das bolas e do recipiente de moagem) e da aderência dos pós nas bolas e no recipiente de moagem (diminuição no rendimento). Ainda com relação à aderência dos pós, os autores relataram rendimentos inferiores a 10 % em massa para a fase cristalina do composto, e supõe que esta aderência pode estar diretamente ligada ao processo de cristalização do material, uma vez que os rendimentos para a fase amorfa foram superiores a 80 %. Após as moagens os pós foram recozidos (573 K por 3 horas) para a primeira absorção de hidrogênio a temperatura ambiente (295K). Abe e Kuji observaram ainda, após a primeira absorção do hidrogênio, que o hidreto de TiFe formado era estável no caso dos pós moídos por 40 horas, uma vez que não houve completa dessorção de hidrogênio. Foi verificado também que, na rota de moagem mecânica com posterior recozimento, a moagem por 5 horas (curto período de tempo) seguida de um tratamento térmico a 873 K por 3 horas resultava em uma menor contaminação dos pós, melhores rendimentos (acima de 85%), não formação de hidretos estáveis, além de um aumento na capacidade de armazenamento de

hidrogênio em relação à amostra moída por 40 horas (longo período de tempo) e absorção de hidrogênio à temperatura ambiente sem necessidade de ativação.

Hotta *et al.* (2007) observaram a formação da fase cristalina do composto TiFe após 20 horas de moagem, constatando uma amorfização do Ti em tempos menores e uma crescente redução do tamanho de cristalito (ambos verificadas por microscopia eletrônica de transmissão). O pó moído foi ativado através de um tratamento térmico (aquecimento a 573 K sob vácuo seguido de 5 ciclos de pressurização sob 15 MPa de hidrogênio) para a primeira absorção do hidrogênio à temperatura ambiente. Assim como autores mencionados anteriormente, Hotta *et al.* também observaram, após a primeira absorção do hidrogênio, a presença de hidretos estáveis nos pós moídos. Os autores sugerem que a formação de hidretos estáveis está ligada ao aprisionamento do hidrogênio nas vacâncias e nos defeitos cristalinos gerados durante o processo de amorfização do composto.

O processo de amorfização de ligas do sistema Ti-Fe foi estudado por Eckert *et al.* (1991) e Delogu e Cocco (2003). Eckert *et al.* observaram que, ao contrário do que ocorre no sistema Ni-Ti, cuja fase amorfa pode ser obtida completamente após a moagem, no sistema Ti-Fe a formação incompleta da fase amorfa ocorre em uma faixa composicional de 30 a 70% at. de Fe, estando presentes fases cristalinas dos elementos Ti e Fe e do composto intermetálico TiFe. Delogu e Cocco também observaram resultados semelhantes em seu trabalho.

Ainda na rota de elaboração mecânica, Jurczyk *et al.* (2003), Szajek *et al.* (2003), Jankowska *et al.* (2005) e López-Báez *et al.* (2006) estudaram a influência da adição de um terceiro elemento nas propriedades elétricas do composto TiFe. Os autores notaram um aumento na capacidade de descarga com o aumento da quantidade de Ni adicionada ao composto. Somente López-Báez *et al.* mencionam um procedimento para controlar a aderência e diminuir a contaminação proveniente do desgaste das bolas e do recipiente de moagem. Este procedimento consiste no pré-revestimento das bolas e do recipiente de moagem, por meio de moagem prévia de uma pequena quantidade da mistura dos pós de Ti e Fe.

Na rota de moagem mecânica do composto TiFe, Aoyagi *et al.* (1995) também estudaram a influência do tempo de moagem nas propriedades de

absorção e dessorção do hidrogênio. Os autores constataram que a capacidade de armazenamento de hidrogênio (H:M) e a taxa de absorção aumentam com o tempo de moagem. A influência da atmosfera na absorção de hidrogênio também foi estudada pelos mesmos autores. Verificou-se que a exposição à atmosfera ambiente dos pós moídos de TiFe (moídos sob atmosfera de argônio), por apenas 3 minutos, foi suficiente para que este perdesse a capacidade de absorver hidrogênio a temperatura ambiente (nenhum tratamento de ativação foi empregado).

Também na rota de moagem mecânica, Zaluski *et al.* (1993) destacaram a importância do controle da atmosfera na obtenção do composto TiFe nanocristalino. Os autores verificaram que a moagem do composto TiFe sob atmosfera de argônio purificado com menos de 3% at. de oxigênio resultou, após 20 horas de moagem, na formação do composto TiFe nanocristalino. Já quando moído sob atmosfera de argônio com mais de 10% at. de oxigênio resultou em uma oxidação seletiva do Ti e na decomposição do composto TiFe em TiO e Fe, com 5,1% at. de oxigênio dissolvido no pó moído. Já na rota de elaboração mecânica, Zaluski *et al.* observaram a formação do TiFe nanocristalino após 62 horas de moagem em uma atmosfera de argônio com menos de 3% at. de oxigênio. Verificaram também que a exposição do pó sucessivas vezes a atmosfera de argônio com menos de 3% at. de oxigênio durante a moagem resultou na formação da fase amorfa do composto após 22 horas de moagem, com 3,6%at. de oxigênio dissolvido. Já quando a moagem foi realizada sob atmosfera de argônio com mais de 10% at. de oxigênio, após 13 horas de moagem, houve a formação da fase amorfa de composição $Ti_{66}Fe_{34}$ e com 5,3% at. de oxigênio dissolvido.

A influência da atmosfera na adsorção do hidrogênio pelo TiFe também foi estudada por Chiang *et al.* (2000), porém com a moagem do composto previamente elaborado por fusão (rota de moagem mecânica). Os autores constataram que o composto TiFe pode absorver hidrogênio em quantidades superiores ao TiFe amorfo ou nanocristalino sem qualquer tratamento de ativação. Observaram também que, com a continuidade da moagem sob hidrogênio, o hidreto $TiFeH_x$ decompunha-se em TiH_2 e Fe, de modo crescente com o tempo de moagem.

Os resultados expostos na literatura deixam claro a importância de se controlar as variáveis atmosfera e tempo de moagem na tentativa de se obter o composto TiFe por moagem com alta energia.

Com relação ao uso de agentes controladores de processo (ACPs) na elaboração mecânica do composto TiFe raras são as informações. O único relato encontrado sobre tal uso foi feito por Dolgin *et al.* (1986). Os autores mencionam o uso de pequenas quantidades de tolueno, além do procedimento de polir o recipiente de moagem para diminuir a aderência das partículas do pó nas paredes do recipiente de moagem. Apesar das escassas informações sobre o uso de ACPs na moagem do TiFe, é bem conhecido o fato de que durante o processo de moagem as partículas do pó deformam-se plasticamente e exibem forte tendência a se soldar umas nas outras e aderir à superfície do recipiente de moagem e das bolas. Logo para o sucesso da moagem é imprescindível controlar a soldagem e a aderência das partículas. Este controle é normalmente feito adicionando compostos carboxílicos e boas revisões sobre o uso de ACPs (tipo e quantidade) podem ser encontradas na literatura técnica [SURYANARAYANA, 2001; LAI E LÜ, 1998]. O princípio de atuação dos ACPs durante a moagem dos pós de Ti e Fe, de forma a impedir a soldagem excessiva entre as partículas e evitar a formação de agregados grosseiros e heterogêneos, ainda não é bem conhecido. Suryanarayana (2001), Lai e Lü (1998) explicam parcialmente a atuação dos ACPs nos pós de Ti e Fe. Os autores mencionam uma melhoria na eficiência de moagem pela adsorção dos agentes na superfície das partículas dos pós, impedindo o contato direto entre elas. A minimização da excessiva soldagem entre os pós ocorre por uma diminuição na “tensão superficial” dos agregados, aumentando a probabilidade de fratura destes. Durante a moagem existe ainda a possibilidade de que uma fração dos compostos orgânicos utilizados como ACPs se decomponham, liberando átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, que ao reagirem com o pó moído podem formar carbeto, óxidos e hidretos. Com relação ao hidrogênio liberado, Suryanarayana sugere que este elemento pode ser liberado na forma de hidrogênio molecular para a atmosfera, ou mesmo absorvido pelas partículas dos pós. Arias (1975) constatou também em seu trabalho que mesmo compostos orgânicos considerados quimicamente inertes (como os alcanos e o benzeno) podem reagir com os pós moídos. A severa deformação plástica, o aumento local de temperatura e a exposição das superfícies das

partículas foram apontados como possíveis causadores do efeito observado. Outros autores, como Rocha *et al.* (1999) e Zhang *et al.* (1999), constataram que eficiência do ACP é mantida até um determinado tempo de moagem, ocorrendo uma diminuição da sua eficiência com o decorrer do tempo. Tal observação representa mais um indício de que os ACPs podem estar sofrendo uma decomposição ou mesmo um aprisionamento entre as lamelas do pó moído.

Diante da importância dos ACPs, parte desta dissertação trata da investigação do seu uso, conforme será relatado em capítulos subseqüentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação e moagem das amostras

Inicialmente as amostras foram separadas em dois grupos de experimentos. No primeiro grupo foram utilizados diversos tipos de ACPs (grupo das amostras com ACP) e todas as moagens foram realizadas em um moinho agitador (Mixer-Mill 8000 da Spex[®]). Já no segundo não foram utilizados ACPs, apenas variações no processo de moagem (grupo das amostras sem ACP) e as moagens foram realizadas em moinhos agitador e planetário (Pulverisette 6 da Fritsch[®]). A descrição das condições de moagem destes dois grupos é feita a seguir.

4.1.1 Amostras com ACP

As amostras foram preparadas com uma massa nominal de 10 g da mistura dos pós elementares de Ti e Fe (99,5% de pureza, -200 mesh, da Brats e Höganäs, respectivamente), cuja porcentagem em massa foi calculada com base na proporção estequiométrica do composto TiFe (1:1). Na mistura dos referidos pós foi adicionada uma determinada massa de ACP, que variou de 1-20% da massa nominal da mistura dos pós. Etanol P.A. (Merck[®]), ácido esteárico (Vetec[®]), polietileno de baixa densidade em pó (Braskem[®]), benzeno (Carlo Erba[®]) e ciclohexano P.A. (Merck[®]) foram utilizados como ACPs (TABELA 2). As amostras foram ainda separadas em dois subgrupos de experimentos, de acordo com a quantidade e tipo de ACP adicionado. No primeiro subgrupo, o montante de ACP não ultrapassou 4% em peso (grupo 1) e foram utilizados como agentes etanol, ácido esteárico e polietileno. O segundo subgrupo compreendeu as amostras com maior quantidade de ACP, 10 a 20% em peso (grupo 2) e foram utilizados benzeno e ciclohexano como agentes. Nos experimentos do grupo 2 (quantidade de ACP $\geq$ 10% em peso) foram utilizados como ACPs benzeno e ciclohexano, principalmente porque estes podem ser facilmente volatilizados após a moagem.

As massas dos pós foram pesadas em uma balança digital analítica (0,0001g - Ohaus Adventure[®]). O etanol, o benzeno e o ciclohexano, por serem

líquidos, foram adicionados a mistura dos pós com base no cálculo de seu volume, a partir de suas densidades nominais. Este volume foi medido com o auxílio de uma pipeta graduada (0,05 mL).

Após pesadas, as massas dos pós foram misturadas em um recipiente de moagem, que consistiu de um copo de aço inoxidável endurecido (ABNT 420, Volume = 100 cm³), bipartido com fundo de cantos arredondados, vedado com anel de borracha (FIGURA 4).

FIGURA 4 – Representação gráfica do recipiente de moagem utilizado no moinho agitador.

No recipiente de moagem também foram colocadas 72 bolas de aço Cr-V (ABNT 52100, $\varnothing = 7$ mm), número este calculado a partir de uma razão constante de 10:1 entre a massa das bolas e a massa nominal da mistura dos pós. Para evitar a oxidação dos pós metálicos, que poderia se acentuar em razão do aumento da temperatura e da superfície de contato durante a moagem, o recipiente aberto foi introduzido numa caixa de luvas, e submetido a três ciclos de pressurização sob atmosfera argônio (procedimento de carregamento da amostra).

TABELA 2 – Propriedades físicas dos agentes controladores de processo utilizados nos experimentos (fornecidos pelo fabricante).

ACP (Fabricante)	T _{fusão} (°C)	T _{ebulição} (°C)	d ^{20 °C} (g.cm ⁻³)	Estrutura molecular (Fórmula)
Ácido esteárico (Vetec [®])	68–71	370	0,94	(CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH)
Etanol (Merk [®])	-114,5	78,3	0,79	(CH ₃ CH ₂ OH)
Polietileno BD (Braskem [®])	85	-	0,92	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n
Benzeno (Carlo Erba [®])	5,2	80	0,88	(C ₆ H ₆)
Ciclohexano (Merk [®])	6	80–81	0,78	(C ₆ H ₁₂)

O conjunto, já fechado por uma presilha, foi retirado da caixa de luvas e levado ao moinho agitador, dotado de um sistema de refrigeração forçada (ventilador), por tempos que variaram de 1 a 40 horas. Após o fim de cada moagem o conjunto foi retirado do moinho e levado novamente ao interior da caixa de luvas. Após um determinado intervalo de tempo, para aguardar o resfriamento, o conjunto foi aberto, assim permanecendo por pelo menos 1 hora. Só então o conjunto era retirado da caixa de luvas (exposição à atmosfera de ar) para que seu interior pudesse ser fotografado (procedimento de descarregamento da amostra). Quando havia forte aderência de uma parcela do pó moído no recipiente, retirava-se o pó solto com o auxílio de um pincel. Para a retirada da parcela aderida adotou-se um procedimento de limpeza padrão utilizado pelo laboratório (moagens com ciclohexano por 5 minutos até a completa limpeza das bolas e do recipiente de moagem). As parcelas do pó (aderido e solto), após pesagem, foram mantidas separadas para a caracterização (MEV e difração de raios X) e tratamento térmico (recozimento). Os procedimentos adotados na preparação das amostras estão representados na FIGURA 5 e as condições específicas de moagem utilizadas em cada um dos experimentos estão apresentadas na TABELA 3.

FIGURA 5 – Fluxograma dos procedimentos utilizados na preparação das amostras com ACP.

TABELA 3 – Condições de moagem das misturas dos pós de Ti e de Fe para o grupo de amostras com ACP.

	Exp.	Moagem			*Condição
		Tipo de ACP	Massa relativa de ACP (%)	Tempo (h)	
Grupo 1	1	Etanol	1	1	ET1%1h
	2		1	2	ET1%2h
	3		2	1	ET2%1h
	4		2	2	ET2%2h
	5		4	2	ET4%2h
	6		4	3	ET4%3h
	7	Ácido Esteárico	1	1	AE1%1h
	8		1	2	AE1%2h
	9		2	1	AE2%1h
	10		2	2	AE2%2h
	11		4	2	AE4%2h
	12		4	3	AE4%3h
	13	Polietileno	1	1	PE1%1h
	14		1	2	PE1%2h
	15		2	1	PE2%1h
	16		2	2	PE2%2h
	17		4	2	PE4%2h
	18		4	3	PE4%3h
Grupo 2	19	Benzeno	10	5	BE10%5h
	20		10	10	BE10%10h
	21		20	15	BE10%15h
	22		15	20	BE15%20h
	23		17.5	25	BE17.5%25h
	24	Ciclohexano	10	5	CH10%5h
	25		10	10	CH10%10h
	26		20	30	CH20%30h
	27		20	40	CH20%40h

*Condição: tipo de ACP (ET=Etanol; AE=Ácido esteárico; PE=Polietileno; BE=Benzeno; CH=Ciclohexano), quantidade de ACP (1 a 20%) e tempo de moagem (1 a 40h).

4.1.2 Amostras sem ACP

A preparação e manuseio das amostras foram idênticas às descritas anteriormente. No caso das moagens realizadas no moinho agitador foi utilizado o mesmo recipiente de moagem já descrito. No caso das moagens realizadas no moinho planetário, foi utilizado um recipiente de formato cilíndrico, que consistia de um copo de aço inoxidável endurecido (ABNT 420, Volume = 275 cm³) com fundo de cantos arredondados, e uma tampa do mesmo material, vedada com anel de borracha (FIGURA 7). Foram utilizadas 358 ou 179 bolas de aço Cr-V (ABNT 52100, $\varnothing$ = 5 mm), dependendo da razão entre a massa das bolas e a massa nominal da mistura dos pós adotada (50:1 ou 25:1, respectivamente). As parcelas do pó (aderido e solto), após pesagem, foram também mantidas separadas para a caracterização (difração de raios X e MEV) e tratamento térmico. Seis procedimentos, representados na FIGURA 8, foram adotados para se evitar ou diminuir a aderência, as variações dentro de cada procedimento originaram dezesseis experimentos, discriminados na TABELA 4. Os procedimentos são descritos a seguir:

Procedimento 0 – Para efeito de comparação, a mistura dos pós como recebidos foi moída por 1 hora (experimento 28(P0N1hAG)), por 5 horas (experimento 29(P0S5hAG), experimento 30(P0N5hAG) e experimento 31(P0N5hPL)) e por 10 horas (experimento 32(P0N10hAG) e experimento 33(P0N10hPL)) sem qualquer procedimento específico para evitar a aderência dos pós nas bolas e no recipiente de moagem. Os experimentos 28(P0N1hAG), 29(P0S5hAG), 30(P0N5hAG) e 32(P0N10hAG) foram realizados no moinho agitador e os experimentos 31(P0S5hPL) e 33(P0N10hPL) no moinho planetário (razão bola:pó de 25: 1). As moagens no moinho planetário foram realizadas a 500 rpm e interrompidas a cada 0,5 hora por 0,5 hora para permitir o resfriamento do recipiente. No experimento 31(P0S5hAG) a moagem foi realizada sob atmosfera não controlada (atmosfera ambiente) buscando verificar uma possível influência da formação de óxidos na aderência das partículas dos pós.

Procedimento 1 – As superfícies do recipiente de moagem e das bolas foram revestidas, por meio da moagem de uma pequena quantidade da mistura dos pós de Ti e Fe (0,5 g) por 2 horas, antes da moagem principal (FIGURA 6). Em seguida, foi adicionado o restante da massa (9,5 g) e realizada uma moagem por 5 horas no moinho agitador. Este procedimento é semelhante ao realizado por Lopes-Báez *et al.* (2006) e teve como objetivo reduzir a aderência impedindo que os pós moídos entrassem em contato direto com o material das bolas e do recipiente de moagem.

FIGURA 6 – Interior do recipiente de moagem após o revestimento (Proc. 1).

Procedimento 2 – As moagens foram realizadas de forma pausada e com aberturas intermediárias do recipiente de moagem em atmosfera ambiente, para verificar o comportamento da aderência. A cada pausa na moagem o recipiente foi aberto dentro da caixa de luvas, permanecendo lá por pelo menos 12 horas. Após este período, o recipiente foi retirado da caixa de luvas para uma melhor visualização da aderência e registro fotográfico (exposição à atmosfera ambiente). Foram realizados dois experimentos com diferentes intervalos de abertura e tempos de moagem, experimentos 35(P2S5hAG) e 36(P2S25hAG). No experimento 35(P2S5hAG), as paradas ocorreram a cada 1 hora e o tempo total de moagem foi de 5 horas (5 x 1). No experimento 36(P2S25hAG) as paradas ocorreram a cada 5 horas totalizando 25 horas de moagem (5 x 5).

Procedimento 3 – Neste procedimento as moagens também foram realizadas de forma pausada. No entanto, apenas com inversões e rotações do recipiente entre as pausas, sem aberturas intermediárias. O objetivo das inversões e rotações foi

evitar possíveis locais de aderência preferencial. A inversão foi realizada, alternando a posição do topo e do fundo do recipiente no moinho agitador. A rotação foi realizada girando o recipiente em 90° após cada pausa. Nos experimentos 37(P3N5hAG) e 38(P13N5hAG) a moagem foi pausada a cada 1 hora e o tempo total de moagem foi de 5 horas. O experimento 38(P13N5hAG) foi realizado após o revestimento do recipiente como no procedimento1.

Procedimento 4 – Foram realizadas moagens separadas dos pós de Ti e Fe por 30 minutos, para a deformação mecânica (pré-ativação), seguida da moagem da mistura dos dois pós, todas no moinho agitador. O objetivo foi verificar se o encruamento prévio (redução de ductilidade) poderia reduzir a aderência das partículas dos pós. Para verificar o grau de deformação foram realizados ensaios de microdureza Vickers antes e após a pré-ativação dos pós precursores.

Procedimento 5 – Neste procedimento foram realizadas moagens utilizando hidreto de titânio (TiH₂) e Fe como pós precursores, procedimento semelhante ao utilizado por Novakova *et al.* (1998). A intenção foi reduzir a aderência das partículas do pó de Ti, aumentando assim o rendimento do processo. O composto TiFe seria completamente formado após um tratamento térmico, procedimento semelhante ao realizado por Abe e Kuji (2007). Os experimentos 40(P5N5hAG) e 42(P5N10hAG) foram realizados no moinho agitador, enquanto os experimentos 41(P5N5hPL) e 43(P5N10hPL) foram realizados no moinho planetário, com moagens por 5 e 10 horas respectivamente. A moagem no moinho planetário foi realizada a 500 rpm e interrompida a cada 0,5 hora por 0,5 hora para permitir o resfriamento do recipiente.

TABELA 4 – Condições de moagem das misturas dos pós de Ti e Fe para o grupo de amostras sem ACP.

Exp.	Proc.	Moagem			Moinho	*Condição
		Passos	Exposição ao ar	Tempo (h)		
28	0	0	Não	1	Agitador	P0N1hAG
29	0	0	Sim	5	Agitador	P0S5hAG
30	0	0	Não	5	Agitador	P0N5hAG
31	0	10 x 0,5 h	Não	5	Planetário	P0N5hPL
32	0	2 x 5 h	Não	10	Agitador	P0N10hAG
33	0	20 x 0,5 h	Não	10	Planetário	P0N10hPL
34	1	0	Não	5	Agitador	P1N5hAG
35	2	5 x 1h	Sim	5	Agitador	P2S5hAG
36	2	5 x 5h	Sim	25	Agitador	P2S25hAG
37	3	5 x 1h	Não	5	Agitador	P3N5hAG
38	3	5 x 1h	Não	5	Agitador	P3N5hAG
39	4	0	Não	5	Agitador	P4N5hAG
40	5	0	Não	5	Agitador	P5N5hAG
41	5	10 x 0,5 h	Não	5	Planetário	P5N5hPL
42	5	2 x 5 h	Não	10	Agitador	P5N10hAG
43	5	20 x 0,5 h	Não	10	Planetário	P5N10hPL

*Condição: Procedimentos (Pn=Procedimento n, com n = 0, 1, 2, 3, 4, e 5) Exposição ao ar (S = Sim; N = Não), tempo de moagem (1 a 25 horas) e tipo de moinho (AG = Agitador; PL = Planetário).

4.2 Tratamentos térmicos (recozimento)

Após as moagens os pós foram tratados termicamente para melhor visualização das fases formadas durante a moagem ou em alguns casos para se obter o composto TiFe. Para a realização do tratamento térmico, as amostras moídas foram colocadas numa navícula de alumina que por sua vez foi introduzida em um tubo cilíndrico de quartzo, fechado em uma das extremidades. Este tubo foi ligado a um sistema de vácuo (bombas mecânica e turbomolecular) que mantinha a pressão no seu interior em aproximadamente 10^{-10} MPa. O aquecimento das amostras ocorreu em um forno resistivo tubular (Lindberg® BlueM). O tratamento térmico foi feito em dois estágios: no primeiro estágio a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min. até atingir a temperatura de aproximadamente 753 K, onde permaneceu por cerca de uma hora. No segundo estágio a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min. até atingir a temperatura de aproximadamente 1063 K, onde permaneceu por mais uma hora. No decorrer do tratamento, em razão da elevação da pressão dentro do tubo causada pelo desprendimento de gases, foi necessário, em alguns momentos, pausar o aquecimento. A temperatura do forno voltava a ser elevada assim que a pressão de 10^{-10} MPa era restabelecida. As amostras, após o tratamento térmico e ainda sob vácuo, foram retiradas do forno e resfriadas através de ventilação forçada. Após o resfriamento estas foram expostas a atmosfera ambiente e separadas para a caracterização (MEV e difração de raios X).

4.3 Caracterização microestrutural das amostras

A parcela das amostras separadas para análise microestrutural foi embutida inicialmente em resina de cura a frio em pequenos moldes cilíndricos de cobre. Após o endurecimento da resina os moldes de cobre foram, por sua vez, embutidos em baquelite (termoplástico). As amostras assim embutidas foram lixadas com SiC de grana 200, 280, 400 e 600 e polidas com pasta de diamante de grana 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m (FIGURA 9). Estas amostras (embutidas e polidas) foram caracterizadas em microscópios eletrônicos de varredura (Philips® e Jeol JSM®, modelos X30 e 5600LV, respectivamente). Na análise microscópica foram utilizados elétrons retroespalhados bem como a energia dispersiva dos raios X provenientes de micro-regiões da amostra (EDAX ou EDS).

FIGURA 9 – Exemplo de amostra após a preparação metalográfica.

A parcela das amostras separadas para análise por difração de raios X (método do pó) foi caracterizada em um difratômetro (Rigaku® modelo multiflex), utilizando a radiação K_{α} do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Na análise de difração de raios X foi realizada uma varredura angular de 30 a 90° (2θ) com passo angular variando entre 0,02 e 0,04 e tempo de contagem por passo variando entre 1s e 4s. As alterações de passo e tempo foram necessárias em função da diminuição da intensidade dos espectros de difração das amostras moídas por mais tempo. A identificação das fases presentes nas amostras moídas e recozidas foi feita mediante a comparação dos picos dos difratogramas, obtidos a partir dos dados da difração de raios-X, com os picos dos padrões de difração da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Moagens com ACP

5.1.1 Aderência dos pós no conjunto de moagem

Dependendo da condição de moagem, houve formação de um depósito localizado de material moído, fortemente aderido ao recipiente de moagem (FIGURAS 10 e 11). Na TABELA 5 estão apresentados os rendimentos das moagens (% em massa de pó solto em relação à massa inicial dos pós) para os diversos experimentos realizados.

FIGURA 10 – Macrografias do recipiente de moagem com aderências típicas (grupo 1)

FIGURA 11 – Macrografias do recipiente de moagem sem aderências típicas (grupo 2).

Nas moagens do grupo 1, como regra geral, verificou-se que com o aumento do tempo de moagem, para o mesmo tipo e quantidade de ACP, o rendimento diminuiu (FIGURAS 12 a 14). Este resultado indica uma possível perda da eficiência do ACP com o decorrer do tempo de moagem, como observado anteriormente por Rocha *et. al.* (1999) e Zhang *et. al.* (1999).

Já com um tempo fixo de moagem, observou-se que o rendimento subiu com o aumento da quantidade de ACP adicionado (FIGURA 15). Este resultado indica que existe um valor mínimo de ACP, que deve ser adicionado à amostra, para que não ocorra perda de eficiência ao longo da moagem.

FIGURA 12 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 1% de ACP.

FIGURA 13 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 2% de ACP.

FIGURA 14 – Rendimentos em função do tempo de moagem com 4% de ACP.

FIGURA 15 – Rendimentos em função da quantidade de ACP com 2 horas de moagem.

Dentre os experimentos do grupo 1 (duas primeiras colunas da TABELA 5), os melhores resultados no controle da aderência, de forma geral, foram obtidos quando se utilizou o polietileno como ACP. Isso pode ser observado, por exemplo, comparando-se os resultados com 4% em peso de ACP e 3 horas de moagem: com ácido esteárico e etanol, o rendimento foi de 10 e 11%, respectivamente, e de 65% com polietileno. No grupo 2, cujas quantidades de ACP foram maiores, os rendimentos foram maiores, mesmo com moagens de maior duração. Nos experimentos 23(BE17.5%25h) e 27(CH20%40h) os rendimentos foram superiores a 100%. Isto aconteceu em virtude do elevado desgaste das bolas, decorrente dos longos tempos de moagem utilizados neste grupo de experimentos (grupo 2).

TABELA 5 – Rendimentos M (% em massa) e condições de moagem para cada um dos experimentos dos grupos 1 (G1) e 2 (G2).

Exp. (G1)	Condição	M	Exp. (G1)	Condição	M	Exp. (G2)	Condição	M
1	ET1%1h	59	10	AE2%2h	6	19	BE10%5h	95
2	ET1%2h	5	11	AE4%2h	30	20	BE10%10h	96
3	ET2%1h	96	12	AE4%3h	10	21	BE10%15h	40
4	ET2%2h	20	13	PE1%1h	92	22	BE15%20h	98
5	ET4%2h	90	14	PE1%2h	7	23	BE17.5%25h	101
6	ET4%3h	11	15	PE2%1h	91	24	CH10%5h	94
7	AE1%1h	77	16	PE2%2h	34	25	CH10%10h	91
8	AE1%2h	5	17	PE4%2h	96	26	CH20%30h	96
9	AE2%1h	88	18	PE4%3h	65	27	CH20%40h	103

5.1.2 Difração de raios X e micrografias das amostras moídas e recozidas (com ACP)

Os difratogramas e as micrografias apresentadas nas FIGURAS 16 a 21 referem-se ao grupo 1 de experimentos, onde foram utilizadas menores quantidades de ACP (1 a 4% em massa de etanol, ácido esteárico ou polietileno) e menores tempos de moagem (1 a 3 horas). Nos difratogramas da FIGURA 16, referentes às amostras moídas por até 3 horas com etanol, verifica-se que não houve a formação do composto TiFe durante as moagens, sendo observado apenas as fases Ti e Fe. No caso do difratograma do experimento 6(ET4%3h)

observa-se ainda o aparecimento de uma terceira fase. No entanto este resultado só será discutido posteriormente. Com relação à influência do tempo nas moagens, ao se comparar os picos de difração da mistura simples com os picos das demais amostras, nota-se um alargamento dos picos das amostras moídas com o aumento do tempo de moagem, resultante da deformação mecânica. Esta é uma característica da moagem com alta energia, pois durante o processo as partículas dos pós são severamente deformadas plasticamente pelas sucessivas colisões das bolas, aumentando a densidade de defeitos cristalinos. O alargamento dos picos de difração foi tanto maior quanto maior foi o tempo de moagem, independente da quantidade de ACP utilizada.

FIGURA 16 – Difratomogramas de amostras moídas com etanol por diferentes tempos.

Analisando-se agora as micrografias das amostras moídas com etanol por diferentes tempos de moagem (FIGURA 17), verifica-se que, nos experimentos 3(E2%1h) e 5(E4%2h), houve a formação de aglomerados típicos com estrutura lamelar, com camadas alternadas de Ti e Fe, que podem ser distinguidas por

diferentes tons de cinza, sendo as camadas de Ti mais escuras. Estas camadas tornaram-se mais finas e homogêneas com o aumento do tempo de moagem, desaparecendo completamente após 3 horas, como pode ser observado nas micrografias do experimento 6(E4%3h). Esta homogeneidade foi confirmada através da análise por EDS de micro-regiões da amostra moída por 3 horas (49% at. de Ti e 51% at. de Fe). Tal homogeneidade, porém, não culminou com a formação do composto TiFe, conforme indicou a difração de raios X.

Nos difratogramas da FIGURA 18, foi feita uma distinção entre as amostras aderidas e não aderidas, acrescentando-se a letra A (de aderida) à condição de moagem, quando a amostra foi proveniente de material aderido no conjunto de moagem. Nestes difratogramas, independente do tipo de ACP utilizado, não se observa a formação do composto TiFe. No entanto, se observam variações nas intensidades relativas dos picos de Ti, indicando o aparecimento de uma terceira fase (já observada na FIGURA 16), possivelmente resultante da decomposição e reação dos ACPs com o pó moído. Esta decomposição, no caso dos experimentos do grupo 1, explicaria parcialmente a perda da eficiência do ACP e a diminuição do rendimento com o aumento do tempo de moagem. Quando comparamos diretamente os difratogramas das amostras moídas com etanol, ácido esteárico e polietileno, observam-se picos menos alargados nas amostras com polietileno, o que indica que esta se encontra em um estágio anterior de moagem. Este resultado sugere que a perda de eficiência do polietileno ao longo da moagem é menor do que a dos demais ACPs utilizados nos experimentos do grupo 1, o que explicaria os maiores rendimentos observados quando este agente foi utilizado.

Com relação às amostras aderidas, observa-se nos difratogramas que os picos de difração das amostras aderidas estão menos alargados que os das amostras não aderidas, moídas na mesma condição. Este aspecto indica que o material, uma vez aderido, deixou de participar da moagem. Também se observa que as amostras aderidas e não aderidas, moídas na mesma condição, apresentam basicamente as mesmas fases (Ti e Fe).

Mistura simples

Mistura simples

Exp. 3 (ET2%1h)

Exp. 3 (ET2%1h)

Exp. 5 (ET4%2h)

Exp. 5 (ET4%2h)

Exp. 6 (ET4%3h)

Exp. 6 (ET4%3h)

FIGURA 17 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas com etanol por diferentes tempos.

FIGURA 18 – Difratogramas das amostras aderidas e não aderidas moídas por maiores tempos (grupo 1).

Analisando-se as micrografias destas amostras (FIGURA 19), verifica-se que de fato as amostras moídas com polietileno se encontram em um estágio anterior de moagem, uma vez que aglomerados com estrutura lamelar ainda foram observados após 3 horas de moagem. Com os outros ACPs, aglomerados homogêneos foram observados após o mesmo tempo de moagem, o que poderia indicar a formação do composto TiFe. No entanto, este não foi o caso, de acordo com os difratogramas da FIGURA 18. Nestas micrografias observa-se que o material aderido apresenta um maior número de partículas de estrutura lamelar e pouco homogêneas, possivelmente resultado da aderência ainda nos primeiros estágios da moagem, o que é um resultado negativo da aderência (heterogeneidade da amostra). Este resultado mostra ainda que apesar de apresentarem as mesmas fases, o material aderido e não aderido podem apresentar pequenas diferenças em suas microestruturas.

FIGURA 19 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras aderidas e não aderidas moídas por maiores tempos (grupo1).

Como já observado em nenhuma das condições estudadas no grupo 1 foi obtido o composto TiFe durante a moagem ,ou seja, não foi possível obter o composto TiFe através da elaboração mecânica. Tal formação talvez pudesse ser obtida com um maior tempo de moagem, porém com redução do rendimento do processo. Uma solução seria um aumento simultâneo do tempo de moagem e do montante de ACP. Etanol, ácido esteárico e polietileno, entretanto, são pouco voláteis e quando adicionados em grandes quantidades agravariam as dificuldades para serem retirados da amostra. Dentro deste contexto, justifica-se a

utilização de ACPs mais voláteis, como o benzeno e o ciclohexano, nos experimentos do grupo 2.

A formação do composto TiFe só foi possível nos experimentos do grupo 1, após o recozimento das amostras, como apresentado nos difratogramas da FIGURA 20. Foi feita uma distinção entre as amostras moídas e as recozidas, acrescentando-se a letra R (de recozida) à condição de moagem. Neste difratogramas observa-se que a formação do composto não foi majoritária. Além da presença dos picos característicos da fase TiFe há picos de TiFe_2 , Fe e TiC. Este resultado confirma a suposta decomposição dos ACPs durante a moagem e sua subsequente reação com o pó moído, particularmente com o Ti, formando o composto TiC. Este composto, uma vez formado durante a moagem, não foi decomposto durante o recozimento sob vácuo, gerando assim um desequilíbrio estequiométrico na mistura dos pós moídos (partículas ricas em Fe), o que explicaria a formação de grande quantidade do composto TiFe_2 durante o recozimento. Quanto à formação do composto TiFe, observa-se que o experimento 18 (PE4%3h) apresentou picos de TiFe de maior intensidade relativa em comparação com as demais condições estudadas.

FIGURA 20 – Difratogramas das amostras moídas por maiores tempos, após o recozimento (grupo1).

Após o recozimento observam-se, nas micrografias da FIGURA 21, partículas com duas regiões de tonalidades distintas: regiões de tonalidade mais clara (rica em Fe) e de maior extensão, que pode ser associada ao composto TiFe_2 , e uma região ligeiramente mais escura (rica em Ti e Fe), que pode ser associada ao composto TiFe . Este resultado está de acordo com as observações feitas nos difratogramas da FIGURA 20.

FIGURA 21 – Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas por maiores tempos, após o recozimento (grupo1).

Os difratogramas e as micrografias apresentadas nas FIGURAS 22 a 24 se referem ao grupo 2 de experimentos, onde foram utilizadas maiores quantidades de ACP (10 a 20% em massa de benzeno ou ciclohexano) e maiores tempos de moagem (5 a 40 horas). Nos difratogramas da FIGURA 22, ainda podem ser observados claramente os picos de Fe, juntamente com picos de menor intensidade da fase TiC , resultante da reação do Ti com o C proveniente dos ACPs. Este composto é estável e não se decompõe mesmo após 40 horas de moagem, impedido assim a formação do composto TiFe .

FIGURA 22 – Difrátogramas das amostras moídas com benzeno (A) e ciclohexano (B) por diferentes tempos.

Após o recozimento, fica evidente nos difratogramas da FIGURA 23 a presença da fase TiC, confirmando que os ACPs orgânicos são grandes fontes de contaminação por carbono na moagem com alta energia do sistema Ti-Fe.

FIGURA 23 – Difratogramas de amostras moídas por maiores tempos e recozidas (grupo 2).

Outro problema que fica evidente nas moagens do grupo 2 de experimentos é o aumento da contaminação para maiores tempos de moagem. Nas micrografias das amostras moídas por mais tempo (FIGURA 24), observam-se finas regiões brancas ricas em Fe, como indicaram as análises de EDS, denotando uma possível contaminação proveniente das bolas, conseqüente dos longos tempos de moagem utilizados. Este resultado está de acordo com as observações feitas anteriormente sobre os rendimentos superiores a 100% da massa inicial.

FIGURA 24 – Micrografias (elétrons retro-espalhados) das amostras moídas por maiores tempos e recozidas.

Assim como nas moagens do grupo 1, em nenhuma das condições estudadas no grupo 2 se observou a formação do composto TiFe. No caso do grupo 2, nem mesmo após o recozimento das amostras foi possível observar a formação do composto desejado. De fato os resultados apresentados no grupo 2 mostraram que a aderência pode ser controlada através da adição de maiores quantidades de ACP, possibilitando assim o aumento dos tempos de moagem. Entretanto, a adição de maiores quantidades de ACPs retarda a elaboração mecânica do composto TiFe e promove a formação do composto TiC.

Os resultados apresentados nos grupos 1 e 2 deixam evidente que a adição de ACPs orgânicos, nas condições de moagem estudadas, visando a obtenção do TiFe em maiores quantidades, não é satisfatória. A alternativa neste caso seria tentar obter o composto TiFe sem a adição de qualquer tipo de agente orgânico.

5.2 Moagens sem ACP

5.2.1 Aderência dos pós no conjunto de moagem

Na TABELA 6 são apresentados os rendimentos obtidos nos experimentos realizados sem a adição de ACPs.

TABELA 6 – Rendimentos M (% em massa) e condições de moagem para cada um dos experimentos.

Exp.	Condição	M	Exp.	Condição	M
28	P0N1hAG	59	36	P2S25hAG	65
29	P0S5hAG	20	37	P3N5hAG	7
30	P0N5hAG	14	38	P3N5hAG	26
31	P0N5hPL	22	39	P4N5hAG	5
32	P0N10hAG	3	40	P5N5hAG	35
33	P0N10hPL	21	41	P5N5hPL	93
34	P1N5hAG	13	42	P5N10hAG	14
35	P2S5hAG	101	43	P5N10hPL	45

Nas amostras dos experimentos 30(P0N5hAG) e 32(P0N10hAG), preparadas no moinho agitador e nas quais não se utilizou nenhum procedimento específico para controlar a aderência dos pós (procedimento 0), observaram-se baixos rendimentos, que diminuíram com o aumento do tempo de moagem. O pó aderiu de forma localizada no recipiente de moagem, como relatado anteriormente nas moagens com ACP. Nas amostras dos experimentos 31(P0N5hPL) e 33(P0N10hPL), preparadas no moinho planetário, os rendimentos foram também baixos e diminuíram com o aumento do tempo de moagem. A aderência, entretanto, foi diferente neste tipo de moinho, sendo homogeneamente distribuída nas bolas e no recipiente de moagem. Quando os resultados obtidos nos diferentes moinhos são comparados entre si, constata-se que menores rendimentos foram obtidos nas amostras preparadas no moinho agitador. No entanto, deve-se salientar que as energias envolvidas nas moagens são diferentes (maior energia no moinho agitador), o que torna esta comparação limitada. Com relação às diferentes atmosferas de moagem utilizadas, nota-se um

aumento no rendimento da amostra do experimento 29(P0S5hAG), moída em atmosfera ambiente (20%), quando comparado ao rendimento da amostra do experimento 30(P0N5hAG), moída em atmosfera de argônio.

Observou-se que o procedimento de revestir o recipiente de moagem com pequenas quantidades dos pós de Ti e Fe (procedimento 1 - experimento 34(P1N5hAG)) não foi eficiente no controle da aderência, uma vez que o rendimento foi semelhante ao obtido no experimento 30(P0N5hAG), realizado no mesmo moinho e com a mesma duração (FIGURA 25).

FIGURA 25 – Rendimentos do procedimento 1 em função do tempo de moagem.

Os experimentos que envolveram aberturas sucessivas do recipiente de moagem com exposição ao ar resultaram em rendimentos elevados, como se verifica no experimento 35(P2S5hAG), com rendimento de 101% e aberturas a cada 1 hora. Com aberturas do recipiente a cada 5 horas e um tempo de moagem prolongado, como no experimento 36(P2S25hAG), o rendimento caiu (65%). Estes resultados indicam que sucessivas exposições ao ar melhoram o rendimento do processo, sendo este efeito potencializado com aberturas em intervalos menores de tempo (FIGURA 26). O rendimento maior que 100% obtido

no experimento 35(P2S5hAG) pode ser atribuído ao desgaste das bolas durante a moagem.

FIGURA 26 – Rendimentos do procedimento 2 em função do tempo de moagem.

No experimento 38(P3N5hAG), onde foram realizadas rotações e inversões no recipiente do moinho agitador, obteve-se um rendimento de 26%, superior ao rendimento do experimento 37(P3N5hAG), onde não foi adotado o procedimento de revestir o recipiente de moagem (7%). O fato do rendimento da combinação rotação/inversão com o pré-revestimento ter sido superior aos obtidos com os procedimentos aplicados de forma isolada (experimento 34(P1N5hAG) - 13%), indica que há uma interação favorável entre eles (FIGURA 27).

FIGURA 27 – Rendimentos do procedimento 3 em função do tempo de moagem.

A deformação mecânica resultante da prévia moagem isolada dos pós de Ti e Fe, proposta no procedimento 4, foi confirmado através dos ensaios de microdureza Vickers, como pode ser observado na TABELA 7. Esta pré-ativação dos pós de Ti e Fe, realizada no experimento 39(P4N5hAG), apresentou, no entanto, um rendimento menor do que o obtido no experimento 30(P0N5hAG), ambos moídos por 5 horas (FIGURA 28). Este resultado é um indício de que o mecanismo de aderência pode não estar relacionado somente à ductilidade inicial dos pós de partida, mas também ao estágio de moagem que estes se encontram.

TABELA 7 – Microdureza Vickers das amostras pré-ativadas e como recebidas.

Pós	Pré-ativados		Como recebidos	
	Ti	Fe	Ti	Fe
Microdureza (HV)	303 ± 35	399 ± 30	152 ± 7	104 ± 12

FIGURA 28 – Rendimentos do procedimento 4 em função do tempo de moagem.

As moagens nas quais TiH_2 e Fe foram utilizados como pós de partida (procedimento 5), os rendimentos foram maiores em comparação aos obtidos com os pós de Ti e Fe. No experimento 40(P5N5hAG) obteve-se um rendimento de 35% após 5 horas de moagem no moinho agitador. Após 10 horas (experimento 42(P5N10hAG)), o rendimento diminuiu para 14%. Quando o moinho planetário foi utilizado, rendimentos ainda maiores foram obtidos após moagens por 5 horas (93%) e 10 horas (45%), correspondentes aos experimentos 41(P5N5hPL) e 42(P5N10hPL), respectivamente. Estes resultados, quando comparados aos rendimentos obtidos com o procedimento 0, nas mesmas condições de moagem, mostram que o procedimento de hidretar o Ti antes das moagens foi efetivo (FIGURA 29). Deve-se observar novamente que a comparação direta dos rendimentos obtidos nos diferentes moinhos é limitada, uma vez que suas energias são diferentes.

FIGURA 29 – Rendimentos do procedimento 5 em função do tempo de moagem.

5.2.2 Difração de raios X e micrografias das amostras moídas e recozidas (sem ACP)

Na FIGURA 30 são apresentados os difratogramas das amostras dos experimentos onde se adotou o procedimento 0. Observa-se que houve a formação do composto TiFe nos experimentos 30(P0N5hAG), 32(P0N10hAG) e 33(P0N10hPL). A amostra moída por apenas 1 hora (experimento 28(P0N1hAG)) encontra-se claramente em um estágio anterior de moagem, pois ainda observam-se picos pouco alargados de Ti e Fe livres. Na amostra moída em atmosfera ambiente (experimento 29 (P0S5hAG)), podemos observar a formação de uma fase majoritariamente amorfa, o que está de acordo com o observado por Zaluski *et al.*(1993), que também relatam a formação de materiais de fase amorfa quando expostos a atmosfera contendo oxigênio. O difratograma referente ao experimento 31(P0N5hPL) denota um estado anterior de moagem. Este fato pode ser atribuído à menor energia de impacto das bolas no moinho planetário em comparação com o moinho agitador.

FIGURA 30 – Difrátogramas das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 0.

Nas micrografias da FIGURA 31, referentes aos experimentos 28 (P0N1hAG) e 30 (P0N5hAG), observa-se na amostra moída por 1 hora a presença de aglomerados típicos com estrutura lamelar, com camadas alternadas de Ti e Fe. Estas lamelas desaparecem completamente após 5 horas de moagem, sendo observadas apenas partículas homogêneas do composto TiFe, como já verificado nos difratogramas da FIGURA 30.

FIGURA 31 – Micrografias (elétrons retro-espalhados) das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 0.

Nos difratogramas da FIGURA 32, referentes às amostras processadas segundo os procedimentos 1, 2 e 3, observa-se a formação do composto TiFe somente nos experimentos 34(P1N5hAG) e 38(P3N5hAG). Apesar da obtenção do composto TiFe, os rendimentos destes experimentos ainda são considerados baixos, sendo o procedimento de inversão e rotação associado ao revestimento do recipiente de moagem (experimento 38(P3N5hAG)) o mais promissor no controle da aderência. No difratograma referente ao experimento 35(P2S5hAG) observa-se a presença da fase Fe e de uma fase amorfa. Este resultado também foi observado por Zaluski *et al.*(1993) em amostras que continham altos níveis de oxigênio após a moagem (5,3% at. de oxigênio). No difratograma referente ao experimento 36(P2S25hAG), onde o recipiente foi aberto a cada 5 horas (com exposição à atmosfera ambiente) e um tempo de moagem prolongada, observa-se uma intensa diminuição nas intensidades dos picos, característica de uma fase amorfa. Este resultado também foi observado por Zaluski *et al.* em amostras que continham 3,6% at. de oxigênio. Apesar do alto nível de oxigênio observado nas amostras onde se adotou o procedimento 2, não foi possível observar a presença

de óxidos nos difratogramas. A confirmação da formação deste óxido só pode ser feita após o tratamento térmico (recozimento) das amostras, como pode ser observado no difratograma da FIGURA 33. Nota-se claramente a presença da fase TiO , além da fase TiFe_2 . Com relação à aderência observa-se que o aumento dos níveis de oxigênio nas amostras parece ter contribuído para o controle da aderência, mas com comprometimento da formação do composto TiFe , pois parte do Ti foi consumido pela oxidação.

FIGURA 32 – Difratogramas das amostras dos experimentos relativos aos procedimentos 1, 2 e 3.

FIGURA 33 – Difratoograma da amostra do experimento 36(P2S25hAG) relativo ao procedimento 2, após o recozimento.

A FIGURA 34 mostra o difratograma referente ao experimento 39(P4N5hAG), onde se adotou pré-ativação dos pós de Ti e de Fe. Observa-se que houve a formação majoritária do composto TiFe, no entanto com rendimento muito baixo (5 %).

FIGURA 34 – Difrátograma da amostra do experimento 39 (P4N5hAG) relativo ao procedimento 4.

Nos difratogramas da FIGURA 35, referentes às amostras onde se adotou o procedimento 5, observa-se um alargamento de picos do TiH_2 e do Fe com o aumento do tempo de moagem. Picos da fase TiFe foram detectados em todos os experimentos, indicando que o TiH_2 está se decompondo durante a moagem. Após o tratamento térmico das amostras se observou a formação de uma grande quantidade do composto TiFe, além da formação de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ e pequenas quantidades de TiFe_2 (FIGURA 36). O óxido foi formado durante o recozimento, provavelmente em razão de uma deficiência do sistema de vedação do tubo de quartzo utilizado. Fora este aspecto, o procedimento 5 mostrou-se muito promissor, sendo capaz de aliar a obtenção do composto TiFe com altos rendimentos, principalmente quando utilizou-se o moinho planetário nas moagens.

FIGURA 35 – Difratoograma das amostras dos experimentos relativos ao procedimento 5.

FIGURA 36 – Difratoogramas das amostras dos experimentos 40(P5N5hAG) e 41(P5N5hPL) relativos ao procedimentos 5, após o recozimento.

6 CONCLUSÕES

A elaboração mecânica do composto TiFe foi possível de ser obtida por moagem de bolas com alta energia. Quando a fase TiFe foi formada de maneira majoritária, o melhor rendimento ainda foi considerado baixo. Os problemas de aderência aqui relatados não são reportados pela maioria das publicações pertinentes. As raras publicações que mencionaram o problema apresentaram soluções que não foram confirmadas neste trabalho.

Nas amostras onde se utilizou ACP não pode ser verificada a formação do composto intermetálico TiFe por moagem de alta energia. Nos experimentos do grupo 1, uma forte tendência de aderência dos pós de Ti e Fe pode ser observada, razão esta que impossibilitou a formação do composto desejado. Esta aderência aumentou com o aumento dos tempos de moagem, sendo controlada apenas pela adição de montantes mais elevados de ACP (10% em massa ou mais), o que tornou possível o aumento dos tempos de moagem sem aderência significativa dos pós (até 40 horas no grupo 2 de experimentos). Entretanto, o composto TiFe só pode ser obtido após um tratamento térmico (recozimento) e não de forma homogênea, uma vez que os compostos TiFe_2 e TiC também foram formados, sugerindo assim a decomposição dos ACPs durante a moagem e seu papel como uma fonte contaminante de carbono. Estes resultados praticamente descartaram, pelo menos nas condições estudadas, o uso de ACPs orgânicos na tentativa de se obter o composto TiFe através da elaboração mecânica.

Nas amostras sem a utilização de ACP, quando se utilizou o moinho agitador, foi observada uma tendência dos pós aderirem de forma localizada no recipiente de moagem. Esse comportamento não foi observado no recipiente utilizado no moinho planetário, onde os pós aderidos estavam homogeneamente distribuídos entre as paredes do recipiente e as bolas. O procedimento de revestir o recipiente de moagem com pequenas quantidades dos pós de Ti e Fe (procedimento 1) não foi eficiente no controle da aderência, entretanto foi verificada a formação do composto TiFe após 5 horas. A exposição das amostras à atmosfera ambiente entre as etapas de moagem (procedimento 2) foi provavelmente a principal causa do maior rendimento apresentado nestes experimentos. Neste caso, a formação de óxidos ou oxigênio dissolvido agiu

como um excelente ACP, entretanto impedindo a formação do composto TiFe. Quando inversão e rotação do copo foi executada, juntamente com o processo de revestir o recipiente de moagem (procedimento 3), um maior rendimento foi observado (26% em massa). Este foi o melhor rendimento obtido neste trabalho, combinado com a formação do composto TiFe durante a moagem. O encruamento (pré-ativação) dos pós (procedimento 4) não obteve o resultado esperado em relação ao controle da aderência dos pós, no entanto com a obtenção do composto TiFe após 5 horas de moagem. Este resultado mostrou que o mecanismo de aderência pode não estar somente ligado a ductilidade inicial dos pós de partida, mas também ao estágio de moagem que estes se encontram. As moagens com TiH_2 como material de partida ao invés de Ti metálico (procedimento 5), principalmente no moinho planetário, são muito promissoras sendo capazes de aliar a obtenção do composto TiFe com altos rendimentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [AKIBA; IBA, 1998] AKIBA, E.; IBA, H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, ***Intermetallics***, v. 6, p. 461-470, 1998.
- [AOKI *et al.*, 1994] AOKI, K.; AOYAGI, H.; MEMEZAWA, A.; MASUMOTO, T. Effect of ball milling on the hydrogen absorption rate of FeTi and Mg₂Ni compounds, ***J. Alloys Compd.***, v. 203, p. L7-L9, 1994.
- [AOYAGI *et al.*, 1995] AOYAGI, H.; AOKI, K.; MASUMOTO, T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg₂Ni and LaNi₅, ***J. Alloys Compd.***, v. 231, n. 1-2, p. 804-809, 1995.
- [ARIAS, 1975] ARIAS, A. Chemical reactions of metal powders with organic and inorganic liquids during ball milling, ***NASA TN D-8015***, National Technique Information Service (NTIS), Springfield, VA, 1975.
- [ABE; KUJI, 2007] ABE, M.; KUJI, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing, ***J. Alloys Compd.***, v. 446-447, p. 200-203, 2007.
- [BENJAMIN, 1966] BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying, ***Sci. Am.***, v. 234, n. 5, p. 40-48, 1966.
- [BENJAMIN; VOLIN, 1974] BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. Mechanisms of mechanical alloying, ***Metall. Trans.***, v. 5, n. 8, p. 1929-1934, 1974.
- [BOUARICHA *et al.*, 2001] BOUARICHA, S.; DODELET, J. P.; GUAY, D.; HUOT, J.; SCHULZ, R. Activation characteristics of graphite modified hydrogen absorbing materials, ***J. Alloys Compd.***, v. 325, p. 245-251, 2001.
- [BOUOUDINA *et al.*, 2006] BOUOUDINA, M.; GRANT, D.; WALKER, G. Review on hydrogen absorbing materials structure, microstructure, and thermodynamic properties, ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 31, p. 177-182, 2006.
- [CGEE, 2002] CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. ***Proposta para o programa brasileiro de células a combustível coordenado pelo CGEE***. Brasília, DF, 2002.
- [CHIANG *et al.*, 2000] CHIANG, C. H.; CHIN, Z. H.; PERNG, T. P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling, ***J. Alloys Compd.***, v. 307, p. 259-265, 2000.
- [CHOI *et al.*, 2003] CHOI, M. J.; HONG, H. S.; LEE, K. S. Electrochemical characteristics of the composite metal hydride of TiFe and TiMn₂ synthesized by mechanical alloying, ***J. Alloys Compd.***, v. 358, n. 1-2, p. 306-311, 2003.
- [CHU *et al.*, 1991] CHU, B. L.; LEE, S. M.; PERNG, T. P. Preparation and hydrogen absorption property of amorphous Ti₅₀Fe₅₀, ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 16, n. 6, p. 413-416, 1991.

[CONTE *et al.*, 2001] CONTE, M.; IACOBACCI, A.; RONCHETTI, M.; VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives, **J. Power Sources**, v. 100, p. 171-187, 2001.

[DELOGU; COCCO, 2003] DELOGU, F.; COCCO, G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe –Ti and Cu –Ti amorphous alloys by mechanical alloying, **J. Alloys Compd.**, n. 352, p. 92-98, 2003.

[DOE, 2005] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Hydrogen program: 2006 annual review proceedings**. May 16-19, 2005. Disponível em http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_proceedings.html.

[DOLGIN *et al.*, 1986] DOLGIN, B. P.; VANEK, M. A.; MCGORY, T.; HAM, D. J. Mechanical alloying of Ni, Co and Fe with Ti. Formation of a amorphous phase, **J. Non-Cryst. Solid.**, v. 87, p. 281-289, 1986.

[ECKERT *et al.*, 1991] ECKERT, J.; SCHULTZ, L.; URBAN, K. Synthesis of Ni –Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solutions, **J. Non-Cryst. Solid.**, n. 127, p. 90-96, 1991.

[FROES *et al.*, 1995] FROES, F. H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSELL, K.; LI, C. G. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying, **Mater. Sci. Eng. A**, v. 192-193, p. 612-623, 1995.

[GÜTHER; OTTO, 1999] GÜTHER, V.; OTTO, A. Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides, **J. Alloys Compd.**, v.293-295, p. 889-892, 1999.

[HOTTA *et al.*, 2007] HOTTA, H.; ABE, M.; KUJI, T.; USHIDA, H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying, **J. Alloys Compd.**, v. 439, n. 1-2, p. 221-226, 2007.

[HUANG; LAVERNIA, 1995] HUANG, B. L.; LAVERNIA, E. J. Materials synthesis by mechanical alloying, **J. Mater. Synth. Proces.**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 1995.

[INUI *et al.*, 2002] INUI, H.; YAMAMOTO, T.; HIROTA, M.; YAMAGUCHI, M. Lattice defects introduced during Hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on P-C characteristics in some Intermetallic compounds, **J. Alloys Compd.**, v.330-332, p. 117-124, 2002.

[JANKOWSKA *et al.*, 2005] JANKOWSKA, E.; MAKOWIECKA, M.; JURCZYK, M. Nickel–metal hydride battery using nanocrystalline TiFe-type hydrogen storage alloys, **J. Alloys Compd.**, v. 404-406, p. 691-693, 2005.

[JOST, 2002] JOST, K. Fuel-cell commercialization, **Aut. Eng. Int.**, v. 10, n. 9, p. 26-33, 2002.

[JUNG *et al.*, 1997] JUNG, C. B.; KIM, J. H.; LEE, K. S. Electrode characterization of nanostructured TiFe and ZrCr₂ type metal hydride prepared by mechanical alloying, **Nanostruct. Mater.**, v. 8, n. 8, p. 1093-1104, 1997.

[JURCZYK *et al.*, 2003] JURCZYK, M.; JANKOWSKA, E.; MAKOWIECKA, M.; WIECZOREK, I. Electrode characteristics of nanocrystalline TiFe-type alloys, **J. Alloys Compd.**, v. 354, p. L1-L4, 2003.

[KHRUSSANOVA *et al.*, 2001] KHRUSSANOVA, M.; GRIGOROVA, E.; MITOV, I.; RADEV, D.; PESHEV, P. Hydrogen sorption properties of an Mg-Ti-V-Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying, **J. Alloys Compd.**, v. 327, p. 230-234, 2001.

[KOCH; WHITTENBERGER, 1996] KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics, **Intermetallics**, v. 4, p. 339-355, 1996.

[LÓPEZ-BÁEZ *et al.*, 2006] LÓPEZ-BÁEZ, ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.; BARREIRO-RODRÍGUEZ, G. Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía, **Rev. Mex. Fís.**, v. 52, n. 3, p. 278-284, 2006.

[LÜ; LAI, 1998] LÜ, L.; LAI, M. O. **Mechanical Alloying**, First Edition, Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.

[NOVAKOVA *et al.*, 1998] 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.

[ROCHA *et al.*, 1999] ROCHA, C.J.; ARAÚJO, E.G.; NOGUEIRA, R.A.; AMBROZIO FILHO, F. Effect of wax addition on monel synthesis by high energy milling, **Mat. Sci. Forum**, v. 299-300, p. 457-462, 1999.

[SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, **Nature**, v. 414, p.353-358, 2001.

[SURYANARAYANA, 2001] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Progr. Mater. Sci.**, v. 46, p.1-184, 2001.

[SZAJEK *et al.*, 2003] SZAJEK, A.; JURCZYK, M.; JANKOWSKA, E. The electronic and electrochemical properties of the TiFe-based alloys, **J. Alloys Compd.**, v. 348, n. 1-2, p. 285-292, 2003.

[VACCARI, 2002] VACCARI, E. A. Desenvolvimento de novas tecnologias: utilização do Hidrogênio como fonte de combustível para automóveis e ônibus. **Rev. Bai. Tec.**, v. 17, n. 2, p. 77-91, 2002.

[WANG, 2002] WANG, M. Fuel choices for fuel-cell vehicles: well-to-wheels energy and emission impacts, **J. Power Sources**, v. 112, p. 307-321, 2002.

[WINTER, 1988] WINTER, C. J.; NITSCH, J. **Hydrogen as an Energy Carrier: Technologies, Systems, Economy**, Springer, 1988.

[WRONSKI, 2001] WRONSKI, Z. S. Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources, **Int. Mater. Reviews**, v. 46, n.1, p. 1-49, 2001.

[ZALUSKI *et al.*, 1993] 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.

[ZALUSKI *et al.*, 1997] ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline metal hydrides, **J. Alloys Compd.**, v. 253-254, p. 70-79, 1997.

[ZHANG *et al.*, 1999] ZHANG, Y. F.; LU, L.; YAP, S. M. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling, **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 89-90, p. 260-265, 1999.

[ZÜTTEL, 2003] ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage, **Materials Today**, v. 6, n. 9, p. 24-33, 2003.