

ELABORAÇÃO MECÂNICA DO INTERMETÁLICO TiFe PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

L. E. R. Vega¹; D. R. Leiva²; W. B. Silva¹; R. M. Leal Neto³;
T. T. Ishikawa²; W. J. Botta²

luis.romero@ppgцем.ufscar.br

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM)

² Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa),
Universidade Federal de São Carlos

³ Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM), Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares (IPEN)

RESUMO

Pós elementares de Ti e Fe na relação estequiométrica 50:50 foram submetidos à elaboração mecânica por tempos de 2, 6, 10 e 20 h através de um moinho planetário, e obteve-se como resultado a síntese do intermetálico TiFe com alto rendimento em todos os tempos de moagem. A caracterização estrutural das amostras revelou a tendência das partículas em formar aglomerados. Foram obtidas capacidades de armazenagem de 0,74; 0,90; 0,97 e 0,95 % p. H₂ à temperatura ambiente e pressão de 20 bar, para os tempos de 2, 6, 10 e 20 h respectivamente, não sendo necessário um processo inicial de ativação térmica para a absorção de hidrogênio.

Palavras chaves: Elaboração mecânica, armazenagem de hidrogênio, TiFe.

INTRODUÇÃO

Ferro e titânio formam dois compostos intermetálicos: TiFe, o qual é amplamente conhecido pela sua capacidade de absorção de hidrogênio de 1,9 % p. à temperatura ambiente, e baixos custos relativos das matérias primas; e TiFe₂, o qual não absorve hidrogênio sob condições normais de pressão e temperatura ⁽¹⁾. O intermetálico TiFe ao reagir com hidrogênio pode formar hidretos de composição aproximada TiFeH (estrutura ortorrômbica) e TiFeH₂ (estrutura monoclinica). Para que o TiFe torne viável tecnologicamente como armazenador de H₂, normalmente é necessário um processo de ativação térmica, o qual consiste de várias etapas de aquecimento e resfriamento subsequentes e/ou ciclos de absorção-dessorção de hidrogênio ^(1; 2).

Para produzir TiFe com estrutura e propriedades atrativas para armazenagem de hidrogênio, diferentes rotas de processamento baseadas em moagem de alta energia ^(3; 4; 5; 6) e deformação plástica severa ^(7; 8) têm sido utilizadas. O processo associado à utilização de moagem de alta energia chamado elaboração mecânica (EM) de ligas ^(6; 9; 10; 11) ou *mechanical alloying* tem destaque, pela sua capacidade de síntese de ligas partindo dos elementos na forma de pó, com estrutura nanocristalina e elevada área superficial ⁽¹²⁾. Tais características podem levar à ativação mecânica, em contraste com a térmica, facilitando a absorção de hidrogênio.

Neste trabalho, o principal objetivo foi avaliar o processo de elaboração mecânica de ligas na síntese do intermetálico TiFe, e correlacionar a microestrutura produzida pela variação do tempo de moagem com as propriedades de armazenagem de hidrogênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ti (100 mesh, 99,4 %) e Fe (20 mesh, 99 %) na forma de pós elementares foram pesados na relação estequiométrica 50:50 e colocados em um recipiente de moagem com bolas de aço ao cromo (10 bolas com diâmetro de 10 mm e 15 bolas com diâmetro de 8 mm). A razão entre a massa das bolas e a massa de material foi de 40:1. Inicialmente realizou-se uma pré-moagem dos pós elementares em um moinho planetário (Fritsch Pulverisette 6) a uma velocidade de 600 rpm sob

atmosfera de argônio com pressão de 3 bar por um tempo de 6 horas. Os elementos Ti e Fe foram novamente colocados no meio de moagem, adicionando-se ácido esteárico (1,5 % p. de TiFe) como agente controlador do processo. Os pós de Ti e Fe foram então submetidos à elaboração mecânica por tempos de 2, 6, 10 e 20 horas. O procedimento de preparação dos pós elementares antes de cada moagem foi realizado dentro de uma Glove Box (MBRAUN LAB Master 130) com atmosfera controlada de argônio para evitar a umidade e contaminação com oxigênio.

As misturas moídas foram caracterizadas através de difração de raios-X (DRX) com radiação Cu K_{α} a 40 kV - 40 mA. O tamanho médio de cristalito foi estimado através do método de Williamson-Hall ⁽¹³⁾. A morfologia das amostras foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS). As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram avaliadas à temperatura ambiente e pressão de 20 bar utilizando um aparato volumétrico de Sievert. Amostras como moídas e após exposição ao ar foram testadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos primeiros resultados, os elementos Ti e Fe foram submetidos diretamente à elaboração mecânica, com a finalidade de sintetizar o intermetálico TiFe, porém, após este processamento, foi impossível recuperar o material processado, devido à sua soldagem na superfície do recipiente durante a moagem. Este problema da aderência de amostra tem sido relatado por diferentes autores ^(14; 15), os quais têm utilizado diversos métodos para melhorar o rendimento, como o uso de agentes controladores do processo ^(4; 15; 16) ou ainda a realização de uma moagem preliminar ⁽¹⁷⁾.

Assim, para contornar esta dificuldade, neste trabalho foi desenvolvido o seguinte procedimento: pré-moagem dos elementos Ti e Fe, seguido de uma nova moagem em presença de um agente controlador do processo. Após 2 h de processamento, foi alcançado rendimento de 100%, como mostra a tabela 1.

Tabela 1. Rendimento do intermetálico TiFe após as moagens.

Amostra	Tempo de moagem (h)	Rendimento (% p.)
EM2	2	33,3
EM6	6	100
EM10	10	100
EM20	20	100

Na fig. 1, mostram-se os difratogramas dos elementos Ti e Fe como recebidos e depois de serem processados por elaboração mecânica para tempos variando de 2 a 20 horas. Observou-se a formação da fase TiFe de estrutura cristalina, cúbica simples, do tipo CsCl, com alto rendimento em todos os tempos de moagem.

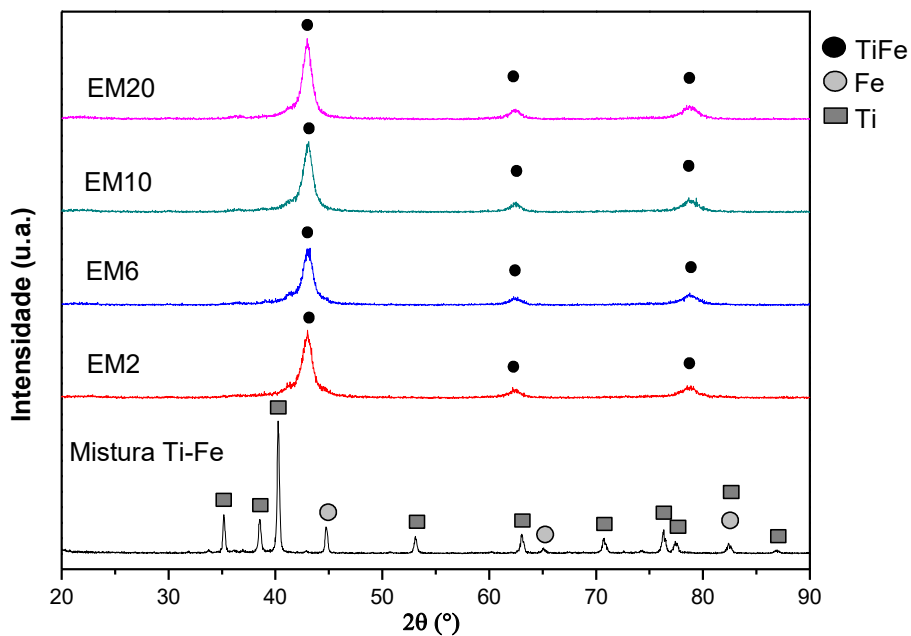


Figura 1. Difratogramas das misturas de Ti e Fe antes e depois da elaboração mecânica.

A análise dos difratogramas mostrou que o tamanho de cristalito estimado do TiFe para os tempos variando de 2 a 20 h manteve-se em torno de 5 nm. Este comportamento deve-se ao alcance do estado estacionário no processo de moagem, no qual existe um balanço entre a taxa de fratura e soldagem de partículas, gerando assim saturação no tamanho de cristalito, não acarretando em variações mesmo que os pós tenham sido moídos por tempos mais longos ⁽¹²⁾.

A fig. 2 mostra as micrografias das amostras TiFe: EM2 (a, b), EM6 (c, d) EM10 (e, f) e EM20 (g, h).

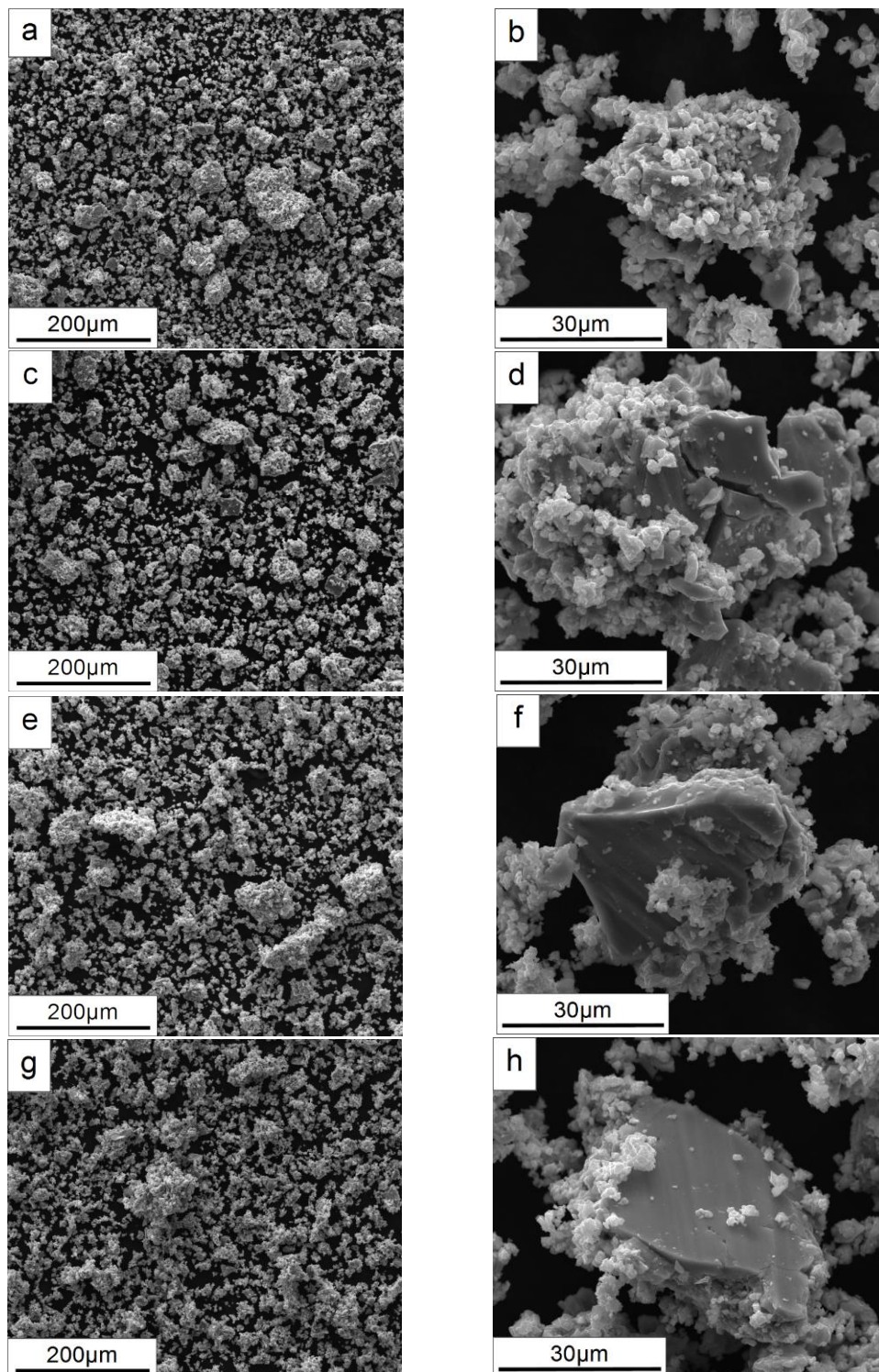


Figura 2. Morfologia das amostras TiFe: EM2 (a, b), EM6 (c, d), EM10 (e, f), EM20 (g, h).

Observa-se diminuição do tamanho de partícula das amostras processadas para tempos de 6-20 h em relação à amostra de 2 h; tendência das partículas para formar aglomerados, em todos os tempos de moagem; formação de trincas (fig. 2d) e soldagem de lâminas de material aos aglomerados (fig. 2h).

A composição química das amostras para os diferentes tempos de moagem foi avaliada por EDS e é apresentada na tabela 2. Observa-se que houve pequena variação das composições em porcentagem atômica dos elementos Ti e Fe durante a elaboração mecânica.

Tabela 2. Composição química do intermetálico TiFe analisada por EDS.

Amostra	Elemento	
	Ti (at. %)	Fe (at. %)
EM2	49,5 ± 1,4	50,5 ± 1,4
EM6	50,3 ± 0,1	49,7 ± 0,1
EM10	50,5 ± 0,7	49,5 ± 0,7
EM20	50,1 ± 0,4	49,9 ± 0,4

As curvas cinéticas de absorção de hidrogênio do TiFe obtido por EM, medidas à temperatura ambiente e sob 20 bar de H₂, são mostradas na fig. 3.

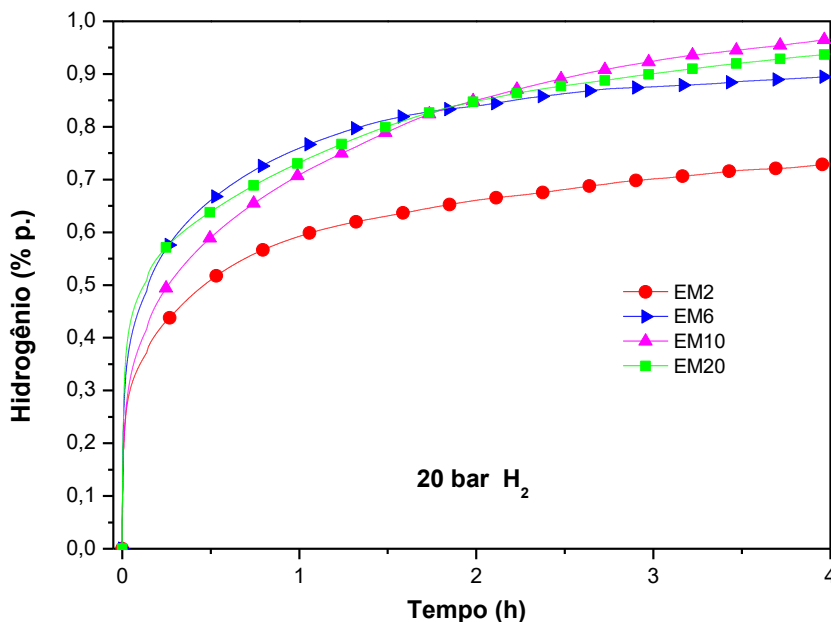


Figura 3. Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio do TiFe obtido por elaboração mecânica.

Comparativamente, a amostra EM2 teve cinética mais lenta que as demais, e a sua máxima capacidade de absorção foi de 0,74 % p H₂. As amostras EM6-EM20 mostraram cinéticas similares e alcançaram capacidade máxima de absorção na faixa de 0,9 – 1 % p. H₂. Observa-se que, para 6 h de processamento houve um aumento na capacidade máxima de absorção de hidrogênio em relação a 2 h, o qual pode ser explicado devido à diminuição do tamanho de partícula, observado na fig. 2c em relação à fig. 2a, e consequente aumento da área superficial, conforme indicado por Aoyagi *et al* ⁽⁵⁾. Por outro lado, para 6-20 h de processamento, a variação na capacidade de absorção não foi muito ampla, como consequência da estabilidade do tamanho de cristalito, que manteve-se na faixa de 5 nm, e da manutenção do tamanho das partículas/aglomerados, conforme observa-se micrografias (fig. 2c, 2e, 2g). Este comportamento pode estar associado ao alcance do estado estacionário da moagem de alta energia ⁽¹²⁾.

É importante mencionar que na literatura disponível sobre as propriedades de armazenagem de hidrogênio do TiFe processado por EM, encontra-se mais informação sobre curvas PCT ^(6; 9; 11; 14; 18) (pressão-composição-temperatura) do que sobre curvas cinéticas ⁽¹⁰⁾. Tomando os valores da porcentagem máxima em peso de hidrogênio das curvas PCT da literatura, encontra-se que os resultados de capacidade deste estudo são comparáveis aos de Zaluski *et al.* ⁽⁶⁾ - 1,05 % p. a uma pressão 25 bar para o TiFe processado em 68 horas; Abe e Kuji ⁽¹⁴⁾ - 1,09 % p. a uma pressão de 50 bar para o intermetálico processado por 10 h; Haraki *et al.* ⁽¹⁰⁾ - 1,3 % p. a uma pressão de 50 bar para o intermetálico TiFe processado por 90 horas; Hotta *et al.* ⁽⁹⁾ - 1,3 % p. para o TiFe processado por 20 horas; e Zadorozhnyy *et al.* ⁽¹¹⁾ - 1,4 % p. a uma pressão 400 bar para o intermetálico processado por 2 horas.

Entretanto, estes diferentes autores relatam que o TiFe após o seu processamento não reage com hidrogênio, precisando de um processo de ativação térmico para mostrar-se operacional ^(6; 9; 10; 11; 14; 18). No presente trabalho, todas as amostras reagiram prontamente ao entrar em contato com hidrogênio. A ocorrência desta ativação mecânica é explicada devido ao uso da pré-moagem dos elementos Ti e Fe, a qual protege o material da contaminação com óxidos das paredes da cuba e da superfície das esferas, sintetizando assim um material mais limpo e reativo. Huot *et al* reportaram que o alto conteúdo de MgO no processo de elaboração

mecânica do Fe e MgH_2 pode ser explicado pela alta reatividade do Mg, o qual pode reagir com óxidos das paredes da cuba e da superfície das esferas ⁽¹⁹⁾.

Por outro lado, o cuidado com a atmosfera de moagem também é um aspecto relevante para as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do TiFe. Foi relatado em um trabalho anterior ⁽⁶⁾ que o produto final do processo de moagem é bastante sensível à atmosfera da cuba. Se o conteúdo de oxigênio do material for maior do que 3 % at., é possível que se forme a fase TiFe amorfa, a qual demanda ativação térmica e apresenta baixa capacidade de absorção de hidrogênio.

A resistência aos contaminantes presentes no ar da mistura moída por 6 horas foi avaliada por medidas cinéticas de absorção de hidrogênio, após envelhecimento ao ar por 5 horas, conforme mostra a figura 4.

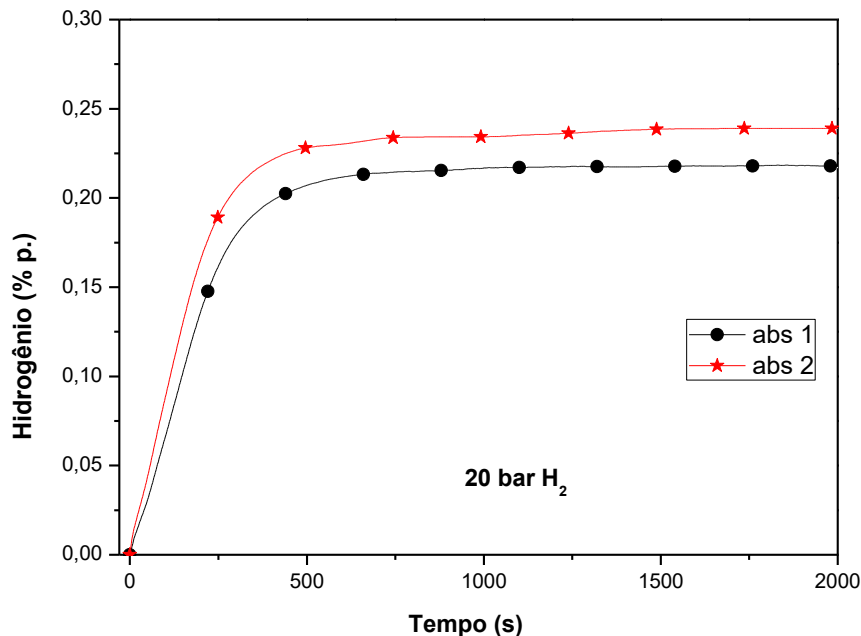


Figura 4. Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio da amostra TiFe EM6 após exposição ao ar por 5 h.

Depois da exposição ao ar, o material moído perdeu sua ativação mecânica, provavelmente devido à incorporação de oxigênio. Aoyagi *et al.* reportaram que o TiFe moído e exposto por 200 s ao ar não apresentou absorção de hidrogênio ⁽⁵⁾. Sandrock e Goodell também relatam as dificuldades de reativação térmica do TiFe envelhecido ⁽²⁰⁾. Davids e Lototsky citam que a introdução de oxigênio no TiFe, reduz a sua capacidade de absorção de hidrogênio, devido à conversão de parte da fase TiFe para formar $Ti_4Fe_2O_{x-1}$ e Fe_2Ti ⁽²¹⁾. Dessa forma, evidencia-se a

importância de proteger o TiFe da exposição ao ar, a qual tem impacto direto na reatividade do material com o hidrogênio.

CONCLUSÕES

O intermetálico TiFe com estrutura nanocristalina foi satisfatoriamente sintetizado por elaboração mecânica dos elementos Ti e Fe, com elevado rendimento e alta porcentagem de recuperação de material, usando tempos de 2, 6, 10 e 20 h.

As amostras como moídas apresentaram absorção de hidrogênio sem a necessidade de aplicar um processo de ativação térmica. Entretanto a ativação mecânica associada ao processo de moagem é perdida com a exposição do material ao ar. Um procedimento de ativação térmica pode ser empregado para proporcionar absorção nas amostras expostas ao ar, mas a capacidade obtida é reduzida.

Foi observado um aumento na capacidade de absorção de hidrogênio do TiFe processado por 6 h (0,90 % p.) em relação ao de 2 h (0,74 % p.), devido à diminuição do tamanho de partícula e ao aumento da área superficial. No entanto, as amostras de 6-20 h não tiveram ganhos significativos, mantendo-se na faixa de 0,9 – 1,0 % p. de H₂, comportamento associado ao alcance de estado estacionário da moagem de alta energia.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP pelo financiamento da pesquisa através do projeto TEMÁTICO-processo N. 2013/05987-8, e à CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado a L. E. R. Vega.

REFERÊNCIAS

1. REILLY, J. J.; WISWALL, R. H. Formation and properties of iron titanium hydride. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 218-222, 1974.
2. SCHLAPBACH, L.; SEILER, A.; STUCKI, F. Surface segregation in FeTi and its catalytic effect on the hydrogenation. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 7, p. 697-706, 1978.

3. CHIANG, C. H.; CHIN, Z. H.; PERNG, T. P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 307, n. 1–2, p. 259-265, 2000.
4. EMAMI, H.; EDALATI, K.; MATSUDA, J.; AKIBA, E.; HORITA, Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. **Acta Materialia**, v. 88, p. 190-195, 2015.
5. AOYAGI, H.; AOKI, K.; MASUMOTO, T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg₂Ni and LaNi₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, n. 1–2, p. 804-809, 1995.
6. ZALUSKI, L.; TESSIER, P.; RYAN, D. H.; DONER, C. B.; ZALUSKA, A.; STROM-OLSEN, J. O. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball-milling. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 12, p. 3059-3068, 1993.
7. EDALATI, K.; MATSUDA, J.; IWAOKA, H.; TOH, S.; AKIBA, E.; HORITA, Z. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4622-4627, 2013.
8. EDALATI, K.; MATSUDA, J.; YANAGIDA, A.; AKIBA, E.; HORITA, Z. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15589-15594, 2014.
9. HOTTA, H.; ABE, M.; KUJI, T.; UCHIDA, H. Synthesis of Ti–Fe alloys by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1-2, p. 221-226, 2007.
10. HARAKI, T.; OISHI, K.; UCHIDA, H.; MIYAMOTO, Y.; ABE, M.; KOKAJI, T.; UCHIDA, S. Properties of hydrogen absorption by nano-structured FeTi alloys. **International Journal of Materials Research**, v. 99, n. 5, p. 507-512, 2008.
11. ZADOROZHNYI, V.; KLYAMKIN, S.; ZADOROZHNYI, M.; BERMESHEVA, O.; KALOSHKIN, S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17131-17136, 2012.
12. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
13. WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
14. ABE, M.; KUJI, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446–447, p. 200-203, 2007.
15. FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E.D.C.C.; DA ROCHA, C. J.; NETO, R.M.L. An Investigation on the mechanical alloying of TiFe Compound by high-energy ball milling, **Trans Tech**, v. 660, p. 329-334, 2010.
16. ABRASHEV, B.; Spassov, T.; Bliznakov, S.; Popov, A. Microstructure and electrochemical hydriding/dehydriding properties of ball-milled TiFe-based alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6332-6337, 2010.
17. LÓPEZ-BÁEZ, I.; 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. fis.**, v. 52, n. 3, p. 278-284, 2006.
18. CHU, B. L.; LEE, S. M.; PERNG, T. P. Preparation and hydrogen absorption property of amorphous Ti₅₀Fe₅₀. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 6, p. 413-416, 1991.

19. HUOT, J.; BOILY, S.; AKIBA, E.; SCHULZ, R. Direct Synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, n. 1, p. 306-309, 1998.
20. SANDROCK, G. D.; GOODELL, P. D. Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, Co and H₂O. **Journal of the Less Common Metals**, v. 73, n. 1, p. 161-168, 1980.
21. DAVIDS, M. W.; LOTOTSKYY, M. Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 18155-18162, 2012.

MECHANICAL ALLOYING OF TiFe INTERMETALLIC FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

Elementary powders of Ti and Fe in the stoichiometric ratio 50:50 were submitted to mechanical alloying for 2, 6, 10 and 20 h in a planetary ball mill. The synthesis of TiFe intermetallic with high yield was achieved for all milling times. The structural characterization of the samples revealed the trend of the particles to form agglomerates and the formation of cracks. H-absorption capacities of 0,74; 0,90; 0,97 and 0,95 wt. % (at room temperature and 20 bar of H₂) were obtained for processing times of 2, 6, 10 and 20 h, respectively, without using a thermal activation process after milling.

Keywords: Mechanical alloying, Hydrogen storage, TiFe.