

Scheyla Cadore

# Síntese, hidrogenação e caracterização estrutural de quase-cristais do tipo Al-Cu-Fe

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suzana Nóbrega de Medeiros

Maringá-PR, 2007



Scheyla Cadore

# Síntese, hidrogenação e caracterização estrutural de quase-cristais do tipo Al-Cu-Fe

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para obtenção do título de Mestre em Física, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suzana Nóbrega de Medeiros.

#### **AGRADECIMENTOS**

À Professora Dr<sup>a</sup>. Suzana Nóbrega de Medeiros, pela orientação, apoio e incentivo durante toda essa jornada.

Ao Professor Dr. Andrea Paesano Junior, por sempre estar próximo, auxiliando e apoiando.

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, em especial a Klebson Lucenildo da Silva, Valdecir Biondo e Flavio Ivashita, pela paciência e ajuda nas horas difíceis.

A Rony Gonçalves de Oliveira, pelo carinho, compreensão e companheirismo.

As minha amigas Alline Giusti, Adriana Mello, Alana Manus e Tamine Duarte Adriano, que tornaram os momentos difíceis em momentos descontraídos.

E em especial à toda minha família, pelo apoio e incentivo.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer."

#### Einstein

#### **RESUMO**

A formação da fase icosaedral  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  por moagem de alta energia de pós elementares foi investigada via difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. As amostras foram preparadas variando o tempo de moagem em dois moinhos diferentes. No moinho planetário a moagem por 20 e 40 horas resultou nas fases  $\beta$ -Al(Cu,Fe) e Al<sub>2</sub>Cu. As amostras moídas por 60, 80 e 100 horas apresentaram uma fase icosaedral além das fases observadas anteriormente. O difratograma de raios X da amostra moída por 40 horas e tratada termicamente a 623°C, revelou uma fase cristalina Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e quase-cristalina icosaedral. O espectro Mössbauer desta amostra foi ajustado com um dubleto e uma distribuição de quadrupolo associada à fase icosaedral. No caso do moinho vibratório, a ocorrência da fase icosaedral foi mais rápida que no moinho planetário. Somente 8 horas foram necessárias para a formação da fase quase-cristalina, bem como das fases  $\beta$ -Al(Cu,Fe) e Al<sub>2</sub>Cu. O tratamento térmico desta amostra a 623°C mostra, essencialmente, a fase icosaedral. Testes de armazenamento de hidrogênio no quase-cristal Al-Cu-Fe mostram que este composto não apresenta vantagem sobre os sistemas existentes.

#### ABSTRACT

The formation of  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  icosahedral phase by mechanical alloying of the elemental metallic powders was investigated by X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The samples were prepared by ball-milling varying the milling time and using two different mills. In a planetary mill, milling for 20 h and 40 h produces the  $\beta$ -Al(Cu,Fe) and the Al<sub>2</sub>Cu phases. The samples milled for 60 h, 80 h and 100 h presented an icosahedral phase besides the above observed phases. The X-ray diffraction pattern for the sample milled for 40 h and heat-treated at 623 °C revealed the Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe crystalline and the icosahedral quasicrystalline phases. The Mössbauer spectrum for this sample was fitted with one doublet and a quadrupole distribution assigned to the icosahedral phase. In the case of a shaker mill, the occurrence of the icosahedral phase was faster than in the planetary mill. Only 8 h of milling was enough to the formation of the quasicrystalline phase along with the  $\beta$ -Al(Cu,Fe) and the Al<sub>2</sub>Cu phases. Annealing this sample at 623 °C shows, essentially, only the icosahedral phase. Tests for storing hydrogen in the Al-Cu-Fe quasicrystalline powder showed that these compounds do not present advantages over existing systems.

# SUMÁRIO

			P		
1	INTI	RODUÇÃO			
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA				
	2.1	Cristais	1		
	2.2	Amorfos	1		
	2.3	Quase-cristais	1		
		2.3.1 Preparo dos quase-cristais	2		
		2.3.2 Quase-cristal Al-Cu-Fe	2		
	2.4	Armazenamento de hidrogênio	2		
		2.4.1 Hidrogênio líquido	2		
		2.4.2 Hidrogênio sob forma de gás comprimido	3		
		2.4.3 Hidrogênio em hidretos metálicos	3		
		2.4.4 Hidrogênio em hidretos alcalinos	3		
		2.4.5 Outros métodos	3		
		2.4.6 Armazenamento de hidrogênio em quase-cristais	3		
3	MATERIAIS E MÉTODOS				
	3.1	Preparação das amostras			
	3.2	Caracterizações	3		
		3.2.1 Difração de raios X	3		
		3.2.2 Efeito Mössbauer	4		
		3.2.2.1 Interações hiperfinas	4		
	3.3	Hidrogenação	4		
4	RES	RESULTADOS E DISCUSSÃO			
	4.1	Amostras preparadas no moinho planetário			
	4.2	Amostras preparadas no moinho vibratório			
	4.3	Amostras moídas e tratadas termicamente	6		

	4.4	Amostras hidrogenadas	75
5	CONC	LUSÕES	78
6	REFE	RÊNCIAS	80

### 1 – INTRODUÇÃO

O crescimento tecnológico depende diretamente do desenvolvimento de novos materiais, com diferentes propriedades e aplicações. Esses novos materiais são preparados por diversas técnicas, tradicionais ou inovadoras. Assim, novos materiais e novas propriedades são descobertos.

Dentre esses novos materiais estão os quase-cristais, descobertos em 1984 por Shechtman, Blech, Gratias and Cahn. Os quase-cristais, cujas estruturas apresentam simetria não cristalográfica, vêm atraindo considerável interesse e suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas, bem como a interação entre elas, vêm sendo investigadas. Em geral, os quase-cristais são bons isolantes elétricos e térmicos, são muito duros, resistentes à fricção e ao desgaste, e alguns também são bons armazenadores de hidrogênio.

Os quase-cristais são preparados principalmente por técnicas de resfriamento rápido. Entretanto, a moagem de alta-energia é também um processo bastante apropriado na síntese de quase-cristais.

No presente trabalho, amostras com composição nominal  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  foram submetidas à moagem de alta energia e tratamentos térmicos com a finalidade de se obter fases quase-cristalinas. As amostras obtidas foram caracterizadas via difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Testes com o intuito de avaliar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em tais amostras (quase-cristalinas) também foram realizados.

Por questões didáticas esse trabalho foi dividido em 5 capítulos:

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os cristais, amorfos e quasecristais. Mostra também as técnicas de preparação dos quase-cristais e os tipos de armazenamento de hidrogênio. O capítulo 3 apresenta os materiais e os métodos utilizados na preparação e caracterização das amostras.

Os resultados, classificados de acordo com o tipo de moinho utilizado na preparação das amostras e técnica empregada na caracterização, e discussões sobre o trabalho estão apresentados no capítulo 4.

Finalmente, o capítulo 5 é dedicado à apresentação das conclusões do trabalho.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Cristais

Cristal é um sólido no qual os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, ou seja, existe ordem de longo alcance de tal modo que, quando ocorre solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado ao átomo vizinho mais próximo [1].

Algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem de sua estrutura cristalina, ou seja, da maneira como os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente. Existe um grande número de estruturas cristalinas, as quais variam desde estruturas simples até estruturas excessivamente complexas. A existência de uma ordem atômica em sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo, o que torna conveniente subdividir a estrutura em pequenas unidades que se repetem e são chamadas de células unitárias [1].

Na maioria das estruturas cristalinas as células unitárias são paralelepípedos ou prismas que possuem três conjuntos de faces paralelas. Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser obtidas mediante translação proporcional às distâncias inteiras da célula unitária ao longo de cada uma das arestas. Assim, a célula unitária consiste na estrutura básica da estrutura cristalina e define a estrutura em virtude de sua geometria e das posições dos átomos no seu interior [1].

Em um cristal podem-se realizar operações de simetria, as quais transformam uma estrutura cristalina nela mesma. A translação de rede é uma dessas operações, a qual é feita mediante um vetor de translação **T**:

#### $\mathbf{T} = \mathbf{u}\mathbf{a} + \mathbf{v}\mathbf{b} + \mathbf{w}\mathbf{c}$

onde **a**, **b** e **c** são eixos cristalinos que formam as três arestas adjacentes de um paralelepípedo e *u*, *v* e *w* são números inteiros arbitrários. Outra típica operação de simetria é a de rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Existem redes com eixos de rotação unitários, binários, ternários, quaternários e senários que, por meio de rotações de  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  e  $2\pi/6$  radianos, ou múltiplos inteiros destas rotações, transformam a estrutura cristalina nela mesma. Estas rotações são designadas pelos números 1, 2, 3, 4 e 6. Não existem redes que se transformam nelas próprias quando submetidas a rotações como  $2\pi/5$  ou  $2\pi/7$  radianos. Há também a operação de inversão, que é produzida por uma rotação de  $\pi$ radianos seguida de uma reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação [2].

A partir das células unitárias e levando em conta os eixos de simetria de cada elemento do cristal é possível descrever qualquer cristal com base em um diagrama chamado de **rede de Bravais**.

Em meados do século XIX, A. Bravais estudou as diferentes maneiras de se arranjar pontos geométricos no espaço e seu estudo deu origem ao que se conhece hoje como redes de Bravais. Pode-se definir uma rede de Bravais como um conjunto de pontos com arranjo e orientação que parece exatamente o mesmo quando visto de qualquer ponto da rede. A posição de qualquer ponto da rede é dada pelo vetor  $\mathbf{R}$ :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Onde  $\mathbf{a_1}$ ,  $\mathbf{a_2}$ ,  $\mathbf{a_3}$  são vetores não coplanares e  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  são números inteiros. Pode-se dizer que cada vetor posição **R** está associado a uma operação de simetria de translação **T**.

Uma rede bidimensional pode ser classificada como: quadrada, hexagonal, retangular e retangular centrada. Para uma rede tridimensional temos 14 tipos diferentes: um geral e 13 especiais, conforme se pode observar na figura 2.1. O tipo mais comumente encontrado é a rede triclínica. Esses 14 tipos estão agrupados em 7 sistemas cristalinos, que estão de acordo com 7 tipos de células unitárias: triclínica, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal, cúbica, trigonal e hexagonal, conforme pode-se observar na figura 2.2.



a = b = c $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ 



Fig. 2.2 – Sete sistemas cristalinos [3]

 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$ 

Triclínico

 $a \neq b \neq c$ 

 $a \neq b \neq c$ 

 $\alpha = \beta = \gamma = 90$ 

 $\alpha = \beta = \gamma = 90$ 

a = b = c

 $\alpha = \beta = \gamma = 90$ 

Monoclínico

 $a \neq b \neq c$   $\gamma \neq \alpha = \beta = 90$ 

A divisão em sistemas está baseada na geometria da célula unitária, isto é, no formato do paralelepípedo apropriado para a célula unitária. Um sistema de coordenadas x, y e z é estabelecido com sua origem em um dos vértices da célula unitária. Cada um dos eixos *x*, *y* e *z* coincide com um dos três vértices do paralelepípedo. A geometria da célula unitária é definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, *a*, *b* e *c*, e os três ângulos entre os eixos,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses parâmetros são chamados de **parâmetros de rede** de uma estrutura cristalina e podem ser observados na figura 2.3.





Freqüentemente é necessário identificar posições, direções e planos em um cristal. Para isso, foram estabelecidas convenções de identificação onde três números inteiros ou índices são utilizados. A base para determinar os valores dos índices é a célula unitária, com um sistema de coordenadas que consiste de três eixos x, y e z, cuja origem está localizada em um dos vértices, e as direções coincidem com as arestas da célula unitária, conforme figura 2.3.

Em todos os sistemas cristalinos, com exceção do sistema cristalino hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por meio de três índices chamados de **índices de Miller**, representados pelas letras h,  $k \in l$ . Quaisquer dois planos que sejam paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos.

Uma interseção no lado negativo da origem é indicada por uma barra ou por um sinal de menos posicionado sobre o índice apropriado. Além disso, a inversão das direções de todos os índices determina um outro plano que é paralelo, do lado oposto e equidistante a origem. A figura 2.4 mostra alguns planos:



Fig. 2.4 – Planos cristalográficos [4]

#### 2.2 – Amorfos

Amorfo é a designação dada à estrutura dos sólidos que não têm ordenação espacial a longas distâncias atômicas, como os sólidos regulares. O termo é geralmente aceito como o oposto de estrutura cristalina. Algumas substâncias comuns no dia-a-dia são sólidos amorfos, como o vidro, o poliestireno e até mesmo o algodão-doce. Alguns materiais amorfos são obtidos ao resfriar-se materiais derretidos. Esse resfriamento reduz a capacidade de mobilidade das moléculas, impedindo-as de se arranjarem em posições cristalinas. Determinados materiais, como por exemplo os metais, são difíceis de serem preparados como sólidos amorfos. A preparação de um sólido amorfo deve ser extremamente rápida, exceto quando o material apresenta alta resistência à fusão (como cerâmicos) ou baixa energia de cristalização (como polímeros). Materiais amorfos podem existir em estados "borrachosos" e estados "vítreos". Na figura 2.5 pode-se observar a diferença entre uma estrutura cristalina e uma estrutura amorfa [1, 5].



Fig. 2.5 – (a) Sólido cristalino-  $SiO_2$  (b) Sólido amorfo –  $SiO_2$  [4]

#### 2.3 - Quase-cristais

Os quase-cristais foram descobertos em 1984 por Shechtman, Blech, Gratias e Cahn [6]. A descoberta dos quase-cristais rompeu um paradigma na cristalografia, pois estes apresentam ordem translacional quase-periódica de longo alcance e simetria cristalográfica proibida.

Os quase-cristais vêm atraindo considerável interesse e suas propriedades estruturais, eletrônicas, térmicas e magnéticas sendo investigadas. Em geral os quase-cristais são bons isolantes elétricos e térmicos, muito duros e resistentes à fricção e ao desgaste. Atualmente os quase-cristais são observados em mais de cem diferentes tipos de ligas metálicas [7].

Em materiais sólidos compostos de elementos metálicos, a regularidade com a qual os átomos são organizados os classifica dentro de diferentes categorias. Em sólidos amorfos ou não-cristalinos não existe um arranjo periódico dos átomos sobre longas distâncias atômicas. Já em materiais cristalinos os átomos são encontrados em uma repetição bem organizada e com arranjos periódicos. Esta periodicidade impõe um conjunto de regras como, por exemplo, a simetria de rotação permitida: somente as simetrias um, dois, três, quatro e seis podem descrever uma grande quantidades de átomos em materiais cristalinos. Na prática estas regras de simetria significam que as características da rede cristalina não mudam depois de uma rotação de  $2\pi/n$ , com n = 1, 2, 3, 4 ou 6. Baseando-se nessas definições sobre materiais cristalinos, a simetria cinco e qualquer simetria de ordem n, com n maior do que seis estão excluídas.

Nos materiais quase-cristalinos existe uma repetição periódica no arranjo atômico, junto com uma simetria de rotação proibida para cristais. As simetrias cinco, oito, dez e doze podem ser encontradas nos quase-cristais. Essas simetrias de rotação originam, nos quase-cristais, compostos com estruturas icosaedrais, octagonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente. Enquanto cristais têm planos arranjados periodicamente, os quase-cristais têm seus planos reunidos aperiodicamente. Apesar da aperiodicidade, os planos são altamente ordenados e suas posições podem ser previstas por um número irracional específico,  $\tau = 2\cos(\pi/5) = 1.618034$ . O espaço interplanar nos quase-cristais pode variar, mas a variação é de maneira controlada e repetida. Assim, existe uma ordem translacional de longo alcance nos quase-cristais [7].

Os quase-cristais são um desafio ao entendimento das propriedades físicas de materiais. Os picos de difração nesses materiais são bem definidos como em um cristal, mas apresentam uma largura finita. Assim eles necessitam de ordem, como nos cristais e defeitos como em sistemas desordenados. Então, os quase-cristais são considerados com tendo ordem intermediária entre o cristalino e o randômico e muitos métodos usados na matéria condensada têm sido estendidos para permitir a sua análise.

O modelo de difração de um quase-cristal ideal é caracterizado por uma densa configuração de picos de Bragg com simetria não cristalográfica. Os picos de Bragg refletem uma ordem translacional de longo alcance. O fato da ordem translacional ser quase-periódica, resulta de que há pelo menos dois vetores recíprocos fundamentais, com comprimentos relativos incomensuráveis, associados com cada direção da rede.

O grau de ordem num material tem grande efeito em suas propriedades. Os autoestados do Halmiltoniano da rede de um cristal simples são estendidos, já em um material randômico os estados são localizados. Em altas dimensões, os autoestados do cristal permanecem estendidos e em um sistema desordenado os estados são localizados e estendidos. Nos quase-cristais os estados são intermediários entre os limites estendidos e localizados.

Sabe-se que há uma correspondência entre a teoria de quase-cristais e sistemas quaseperiódicos. É conhecido também que o Halmiltoniano que descreve um sistema quaseperiódico tem espectro complicado para as energias eletrônicas. Com base nessas analises alguns pontos são bem estabelecidos: a estrutura de banda de um quase-cristal ideal tem um conjunto finito de lacunas. Esta estrutura de banda fragmentada pode mostrar estrutura hierárquica. O espectro de energia do Hamiltoniano de um quase-cristal não pode ser assumido como pontual (um número infinito de funções delta) nem contínuo. O espectro em nenhuma dessas categorias, tem sido chamado singularmente contínuo. Todos, ou uma fração dos estados podem estar nem localizados nem estendidos.

Experimentos de difração de raios X em ligas que apresentam fase quase-cristalina mostram o aparecimento de larguras finitas nos picos de difração e que o melhor ajuste para a posição destes requer um esquema de índices que usa seis números independentes, ao invés de três como nos índices de Miller convencional.

O mais sério competidor do modelo quase-cristalino é o **modelo do vidro icosaedral**, nesse modelo as unidades são randomicamente agregadas de acordo com certas regras. As regras forçam os icosaedros a juntar-se vértice a vértice, face a face, canto a canto com orientação comum. Por construção, o modelo garante ter ordem orientacional de longo alcance. O fato de tocarem-se vértice a vértice, produz uma ordem translacional de curto alcance. Esse modelo difere-se do quase-cristalino pela ordem translacional quase-periódica de longo alcance.

O modelo do vidro icosaedral descreve um modelo microscópico geral e natural, no qual um sólido pode crescer através de "melt", em uma estrutura atômica que exibe ordem de orientação icosaedral de longo alcance e picos de difração. Esse modelo explica porque os picos de difração icosaedral têm larguras finitas.

Uma dificuldade encontrada nesse modelo é a largura dos picos, observada na fase icosaedral dos quase-cristais estáveis, a qual é menor do que a proposta pelo modelo. Outro problema é o aparecimento de facetas na fase icosaedral estável. Facetas são normalmente encontradas como sendo sinal de ordem translacional de longo alcance.

A discussão do vidro icosaedral com o modelo quase-cristalino tem sido complicada pelo fato das regras de generalização do modelo do vidro icosaedral ter sido significativamente modificada. A primeira mudança estendeu as regras de união aos segundos vizinhos para reduzir a energia da fase vítrea, tornando-a mais estável com relação a fase cristalina. A segunda mudança foi feita no algoritmo de crescimento, a fim de diminuir a desordem. O objetivo de ambas as modificações foi aumentar as correlações translacionais e diminuir a desordem.

Linus Pauling tentou explicar a fase icosaedral como resultado de múltiplos cristais gêmeos. Estes são fenômenos comuns no crescimento de cristais, no qual cunhas de cristais unem-se sobre o centro de simetria para formar um aglomerado. A simetria do aglomerado pode ter um plano proibido cristalograficamente. Os cristalitos individuais são chamados gêmeos porque eles são imagens de um outro, que está ao longo do plano de simetria.

Os múltiplos cristais gêmeos apresentam uma faixa de picos na difração de elétrons. Entretanto, essa faixa ocorre devido ao fato das unidades gêmeas cristalinas terem sido levemente distorcidas para formar um aglomerado cristalográfico simetricamente proibido. Com isso as imagens de campo escuro da fase icosaedral não evidenciam os múltiplos cristais gêmeos. Bem como, informações quantitativas de espalhamento de elétrons e raios X contrariam o tamanho da célula unitária necessária no modelo.

#### 2. 3.1 – Preparo dos quase-cristais

Os quase-cristais são preparados principalmente por solidificação rápida ou convencional por "*melt spinning*", técnica usada para resfriamento rápido de líquidos. O equipamento utilizado possui uma roda que gira em alta velocidade, refrigerada internamente, geralmente com água ou nitrogênio líquido. Na roda goteja o material, que deve estar na forma líquida. Com isso temos uma solidificação rápida, obtendo finas fitas de quase-cristais, conforme ilustrado na figura 2.6. A taxa de resfriamento do "*melt spinning*" é da ordem de  $10^4 - 10^7$  Kelvin/s [7].



Fig. 2.6 – Melt spinning [7]

A moagem de alta-energia é um outro processo bastante apropriado no preparo de quase-cristais metaestáveis e estáveis, via reação de estado sólido. Essa reação pode ser entendida considerando as diferentes entalpias livres das possíveis fases formadas: cristalina, quase-cristalina, amorfa, entre outras. Sabendo-se que um estado termodinamicamente estável é determinado por um mínimo na entalpia livre G. a entalpia livre do estado cristalino é em geral mais baixa que a entalpia livre de amorfos e quase-cristais, respectivamente. Exceções a essa regra são alguns quase-cristais como Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru e Al-Li-Cu, as quais têm sido

declaradas termodinamicamente estáveis. Por outro lado à maioria das fases quase-cristalinas são metaestáveis, isto é, uma barreira de energia tem de ser superada para que cristalizem no estado de equilíbrio. O princípio de formação de quase-cristais por reação de estado sólido é baseado então em primeiro estabelecer um estado inicial tendo entalpia livre alta G<sub>0</sub>, pode-se conseguir isso formando-se compostos ultrafinos, utilizando, por exemplo, o moinho de bolas. Assim a entalpia livre do sistema pode então ser alterada para formar fases quase-cristalinas, amorfo metaestável ou fase intermediaria cristalina. A fase de equilíbrio cristalino é evidentemente preferida energeticamente. O fator decisivo é a cinética de formação da fase. Nesse sentido, a escala de tempo de todas as reações possíveis deve ser levada em consideração. A formação de uma fase quase-cristalina é possível e provável se a reação da fase quase-cristalina proceder substancialmente mais rápida que a da fase cristalina. Devido a sua alta estabilidade térmica, a temperatura de reação para formar a fase quase-cristalina é mais alta comparada com a fase amorfa, desde que a sua estrutura, mais complicada, requer uma mobilidade atômica maior de componentes individuais. A estabilidade térmica das ligas afeta a formação do quase-cristal por moagem mecânica. Para ligas com alta estabilidade térmica, a reação de temperatura para formação da fase quase-cristalina em geral não pode ser alcançada usando-se moinhos de bolas convencionais. Contudo, são suficientes para a formação de uma fase amorfa menos estável, a qual pode ser transformada em estado quasecristalino por aquecimento adicional com temperaturas elevadas.

A moagem de alta energia foi desenvolvida em 1960 pela *International Nickel Company*, mas somente em 1980 teve grande ênfase na aplicação industrial e científica [8]. No processo de moagem os pós precursores são pré-misturados em proporções determinadas e em seguida moídos em atmosfera inerte ou reativa. A moagem é feita em um vaso cilíndrico e de material resistente como aço endurecido, carbeto de tungstênio ou cerâmica. No interior do vaso existem pequenas esferas de um material também resistente, normalmente o mesmo material do vaso. No processo de moagem as esferas são levadas ao impacto contra os pós e as paredes do vaso por um movimento de vibração ou rotação do conjunto.

Na moagem de alta-energia alguns parâmetros são fundamentais: velocidade ou freqüência do movimento do vaso no moinho, razão massa das esferas/massa do pó, atmosfera na qual ocorre a moagem e tempo de moagem. O conhecimento desses parâmetros e das características físicas e estruturais de um determinado sistema é fundamental para se obter as propriedades desejadas de determinados materiais.

Atualmente pode-se contar com vários tipos de moinhos para realizar diferentes tipos de moagem. Existem moinhos de alta, média e baixa energia.











Fig. 2.7 – (a) Moinho planetário, (b) conjunto vaso + esferas do moinho planetário, (c) moinho vibratório, (d) moinho attritor [8]

O moinho planetário, figura 2.7(a), é composto de um vaso que rotaciona com velocidade angular  $\varpi$  sobre um disco que gira no sentido oposto, com velocidade  $\Omega$ , conforme ilustrado na figura 2.7(b). Daí se origina o nome "planetário".

O moinho vibratório, figura 2.7(c), consiste de um vaso submetido a movimentos de vibração, onde o percurso do vaso descreve o numeral 8 em alta velocidade.

No moinho attritor, figura 2.7(d), o pó e as esferas são colocados em um tambor vertical imóvel, o qual faz parte do equipamento. Um eixo de rotação de alta potência gira as pás existentes no interior do tambor sob vários ângulos, ocasionando a transferência de energia ao pó e a conseqüente moagem.

#### 2.3.2 – Quase-cristal Al-Cu-Fe

Muitos estudos foram realizados com o sistema Al-Cu-Fe [10-12], pois esses elementos são facilmente encontrados, apresentam baixa toxidade e têm custo acessível, diferente de muitos outros elementos que formam quase-cristais.

O quase-cristal Al-Cu-Fe tem uma simetria de rotação própria dos quase-cristais e uma estrutura icosaedral, a qual é formada por 20 triângulos eqüiláteros, conforme pode-se observar na figura 2.8.



Fig. 2.8 – Icosaedro

Na literatura pode-se encontrar alguns estudos realizados com a liga quase-cristalina de Al-Cu-Fe, preparada com a técnica de moagem de alta-energia [9-12].

P. Barua *et.al* [13] utilizaram o sistema Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>, misturando e moendo os pós em um moinho planetário (Fritsch Pulverisette 5) de alta energia por 20, 30 e 40 horas. Após 20 horas de moagem verifica-se, no difratograma de raios X (figura 2.9), a presença de Al, Al<sub>2</sub>Cu e uma grande quantidade da fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe). Para 30 horas de moagem observa-se alguns picos da fase icosaedral (i-phase) e na moagem de 40 horas há uma diminuição da fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) e um aumento da fase icosaedral. Neste estudo também foram realizados tratamentos térmicos a 600°C por 4 horas para os seguintes tempos de moagem: 10, 30 e 40 horas. Após 10 horas de moagem e subseqüente tratamento térmico observa-se, no difratograma de raios X (figura 2.10), a fase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e poucos picos da fase icosaedral. Com 30 horas nota-se um aumento nos picos da fase icosaedral e uma diminuição da fase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Depois de 40 horas há um aumento da fase icosaedral e surge a fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe). O trabalho conclui que é possível obter a fase quase-cristalina icosaedral do sistema Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> tanto por meio de moagem de alta energia como por moagem de alta energia com subseqüente tratamento térmico.



Fig. 2.9 – Difratogramas de raios X do sistema  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ após (a) 20 h, (b) 30h e (c) 40 h de moagem [13]



Fig. 2.10 – Difratogramas de raios X do sistema Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> tratado a 600°C por 4 h após (a) 10 h, (b) 30h e (c) 40 h de moagem [13]

V. Srinivas *et al.* [14] estudaram o sistema  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  usando dois tipos de moinhos: um de baixa energia (Intel mill - LEM) e outro de alta energia (Fritsch Pulverisette-5 - HEM). A figura 2.11 apresenta os difratogramas de raios X do sistema preparado com o moinho de baixa energia (Intel mill) e variando o tempo de moagem. Em 20 horas de moagem verifica-se o precursor Al e as fases  $Al_2Cu \in \beta$ -Al(Cu, Fe). Com 40 horas observa-se a fase icosaedral e a fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe). Após 50 horas de moagem a fase  $\beta$  permanece e a fase icosaedral diminui e com 60 horas acontece um aumento na fase  $\beta$ .



Fig. 2.11 – Difratogramas de raios X do sistema Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> após (a) 20 h, (b) 40 h, (c) 50 h e (d) 60 h de moagem [14]

A figura 2.12 apresenta os difratogramas de raios X do sistema  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ preparado nos dois moinhos. As amostras foram moídas por 40 horas e tratadas a 600°C por 4 horas. Usando o moinho de alta energia observa-se que a amostra apenas moída apresenta a fase icosaedral e uma pequena quantidade da fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe). Com o tratamento térmico percebe-se que, tanto a fase icosaedral como a fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) aumentam, conforme figura 2.12 (a). Com o moinho de baixa energia a amostra apresenta a fase icosaedral e a fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) em pequena quantidade, semelhante ao resultado obtido no moinho de alta energia. Entretanto, com o tratamento térmico obtém-se apenas a fase icosaedral, conforme figura 2.12 (b). V. Srinivas *et al.* Apresentam outros trabalhos com essa composição Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> [15, 16].



Fig. 2.12 – Difratogramas de raios X comparando: (a) moinho de alta energia e (b) moinho de baixa energia, após 40 h de moagem e tratamento térmico a 600°C por 4h [14]

A. Gupta *et al.* [17] analisaram a fase icosaedral no sistema  $Al_{63.5}Cu_{24}Fe_{12,5}$  através da Espectroscopia Mössbauer. Os espectros Mössbauer da fase icosaedral foram ajustados utilizando-se distribuição de quadrupolo e também por meio de dois dubletos. Ambos os ajustes indicam dois sítios diferentes para os átomos de ferro. Os dois ajustes mostraram-se adequados, conforme pode-se verificar na figura 2.13 e tabela 01.

# Tabela 01 – Parâmetros hiperfinos dos ajustes Mössbauer para distribuição de quadrupolo e ajuste com dois dubletos [17]

Results of the number of the mossoarder spectrum of PARassenant end of the number of the internet and pressure								
Fitting procedure	Average QS (mm/s)	Average IS (mm/s)	Width of the distribution/ linewidths (mm/s)	Goodness of fit: $\chi^2$				
Distribution of QS	$0.44 \pm 0.01$	$0.232 \pm 0.002$	$0.38 \pm 0.03$	1.084				
Two Lorentzian-doublets	$0.42 \pm 0.02$	$0.230 \pm 0.002$	-	1.085				
1st doublet	$0.26 \pm 0.02$	$0.227 \pm 0.002$	$0.33 \pm 0.02$					
2nd doublet	$0.59 \pm 0.02$	$0.233 \pm 0.002$	$0.36 \pm 0.02$					

Results of the fitting of the Mössbauer spectrum of i-Al<sub>63.5</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>12.5</sub> taken at ambient temperature and pressure

The data was fitted using two different procedures as described in the text.



Fig. 2.13 – Espectro Mössbauer da fase icosaedral [17]

#### 2.4 – Armazenamento de hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, o mais leve e também o mais simples da tabela periódica. O hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) existe com dois átomos ligados pelo compartilhamento de elétrons – uma ligação covalente. No seu estado natural e sob condições normais de temperatura e pressão o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. É uma molécula com grande capacidade de armazenar energia, e por este motivo sua utilização como fonte renovável de energia elétrica e também térmica vem sendo amplamente pesquisada [18].

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, o hidrogênio passou a ser considerado uma possível fonte de energia através da conversão eletroquímica, usando células de combustível que, até então, tinham como grande aplicação prática a utilização em missões espaciais [19].

O hidrogênio pode ser considerado como uma fonte de energia intermediária, sendo necessário produzi-lo, transportá-lo e armazená-lo antes do seu uso. É ainda preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, econômicas e seguras para sua utilização. O hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido – 120,7 kJ/g, cerca de três vezes mais calor por libra que o petróleo no estado líquido. Quando resfriado ao estado líquido o hidrogênio de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a 1/700 do que ocuparia no estado gasoso, o que torna mais adequado o seu armazenamento e transporte [18, 19].

Como não é encontrado livremente, ou seja, o hidrogênio está sempre associado a outros elementos, é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária para obtêlo "puro". Atualmente existem alguns métodos de produção, mas dependem da quantidade que se deseja produzir e do seu grau de pureza. As tecnologias de produção são bastante diversificadas como, por exemplo, eletrólise, reformação a vapor do gás natural ou outros hidrocarbonetos, foto biológica e outros em estudo.

Depois da produção vem o armazenamento, o que também é um problema, pois o hidrogênio tem a menor densidade e o segundo menor ponto de ebulição de todas as substâncias conhecidas, o que gera dificuldades para armazená-lo no estado gasoso ou líquido. No estado gasoso necessita de um sistema de armazenamento de grande volume e pressão. Já no estado líquido são necessários sistemas com baixas temperaturas ( $\cong -253^{\circ}$ C) [19].

#### 2.4.1 – Hidrogênio líquido

A temperatura ambiente e sob pressão atmosférica o hidrogênio é encontrado na fase gasosa. Com uma forte diminuição da temperatura pode-se condensá-lo, passando para o estado líquido. A passagem do estado gasoso para o líquido requer uma grande quantidade de energia, tornando assim o processo caro. Cerca de 40% da energia contida no hidrogênio é perdida e, como visto anteriormente, o hidrogênio líquido só se mantém a temperaturas abaixo de –253°C. Isso é uma desvantagem para o armazenamento no estado líquido. Embora nesse estado o hidrogênio requer pequenos espaços para grandes quantidades de energia.

Os perigos do armazenamento no estado líquido são menores que no gasoso pois, no caso de vazamento, o combustível se aquece e aos poucos evapora para a atmosfera [19].

#### 2.4.2 - Hidrogênio sob forma de gás comprimido

O hidrogênio no estado gasoso pode ser armazenado pelo sistema de armazenamento de gás em alta pressão. São utilizados cilindros ou tanques de até 50 litros que suportam pressões que variam entre 200 e 250 bar. Atualmente pesquisas desenvolvem novos formatos para esses cilindros, de forma a aproveitar melhor os espaços disponíveis e aumentar a quantidade de hidrogênio armazenado, seja por aumento de volume ou por maior pressão.

Os cilindros devem ser feitos com placas finas, utilizando materiais altamente resistentes e de excelente durabilidade. Quanto menos metal for usado mais leves serão os cilindros, razão pela qual são feitos com finas camadas de aço ou alumínio envoltas totalmente por outros componentes, como fibras de carbono.

As principais vantagens de se armazenar hidrogênio como gás comprimido são a simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo. As desvantagens desse sistema são o peso, pois o sistema pesa quatro vezes mais que o sistema de armazenamento de hidrogênio líquido, e o espaço ocupado, que é quatro vezes maior [18].

#### 2.4.3 - Hidrogênio em hidretos metálicos

Os sistemas de armazenamento de hidrogênio através de hidretos metálicos são baseados no princípio de que alguns metais absorvem o hidrogênio gasoso sob condições de alta pressão e temperatura moderada, formando hidretos metálicos. Esses metais liberam o hidrogênio armazenado quando submetidos a baixas pressões e altas temperaturas.

A vantagem desse tipo de armazenamento reside no fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura química do metal e assim não necessita de altas pressões ou baixas temperaturas para operar. Como o hidrogênio é liberado do hidreto sob baixas pressões, os hidretos metálicos são a opção mais segura dentre todos os outros métodos para se armazenar hidrogênio.

A principal desvantagem dos hidretos metálicos é a baixa densidade de energia. Mesmo os melhores hidretos metálicos contém apenas 8% de hidrogênio em relação ao peso e assim tornam-se muito mais pesados e caros. Outra desvantagem é que os hidretos metálicos devem ser carregados somente com hidrogênio puro, pois podem ser contaminados e perder a capacidade de armazenamento caso impurezas sejam inseridas. Há ainda o problema relacionado com a estrutura dos hidretos metálicos, pois eles são geralmente produzidos na forma granular ou em pó, ocupando assim uma grande área para armazenar o hidrogênio [18, 19].

Até o momento não se sabe de nenhum hidreto metálico que tenha atingido uma excelente performance, considerando a alta capacidade de absorção, a necessidade de pouco calor e o baixo custo.

#### 2.4.4 – Hidrogênio em hidretos alcalinos

Esta forma de armazenamento é uma variação dos hidretos e oferece algumas vantagens sobre os métodos anteriores como, por exemplo, utilizar compostos como o sódio, potássio e o lítio. Esses compostos reagem com a água para liberar o hidrogênio sem necessidade de calor.

As vantagens deste processo são várias: além da não adição de calor não necessita de altas pressões nem baixas temperaturas para liberar o hidrogênio, não apresenta tantos problemas com contaminação nem problemas estruturais e é relativamente fácil de manusear.

Assim como os hidretos metálicos, os alcalinos têm algumas desvantagens, como peso elevado, baixa densidade de energia e elevada dureza [18, 19].

#### 2.4.5 – Outros métodos

Outras formas de armazenar hidrogênio vêm sendo pesquisadas, como a absorção do gás em carbono. Nessa técnica o hidrogênio é introduzido em um recipiente com um substrato de partículas finas de carbono, onde este é seguro por forças moleculares. O carbono absorve o hidrogênio entre  $-185^{\circ}$ C e  $-85^{\circ}$ C e de 21 a 48 bar. Aquecendo o material a aproximadamente 150°C o hidrogênio é liberado.

Outra maneira que vem sendo pesquisada é o armazenamento em micro-esferas de vidro. Esferas de vidro muito pequenas podem guardar o hidrogênio sob altas pressões. Essas esferas são carregadas com hidrogênio em altas temperaturas e, com a diminuição da temperatura o hidrogênio é guardado dentro de suas paredes. Uma vez armazenado, as esferas podem ser guardadas a condições ambientes sem perda do hidrogênio. Com a adição de uma pequena quantidade de calor o hidrogênio pode ser liberado [18, 19].

#### 2.4.6 - Armazenamento de hidrogênio em quase-cristais

Pesquisas vêm sendo realizadas sobre o armazenamento de hidrogênio em quasecristais. Alguns metais ou ligas metálicas têm grande capacidade de armazenar hidrogênio e, para isso, alguns aspectos são extremamente relevantes como: tipo, número e tamanho dos sítios intersticiais existentes. Em cristais temos basicamente dois tipos de sítios intersticiais: octaedros e tetraedros.

Embora a estrutura da fase icosaedral seja muito complicada e não seja claramente determinada [20, 21], existe um agrupamento atômico de duas camadas que contém 20 tetraedros intersticiais no interior das camadas e 120 entre as camadas [22]. Não existem octaedros intersticiais. Na rede de um cristal normal com estrutura cúbica de face centrada (fcc) existem 13 sítios octaédricos e 8 tetraédricos e para uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) observa-se 18 sítios octaédricos e 24 tetraédricos. Comparando o número de sítios das estruturas cristalinas com quase-cristais, observa-se que em quase-cristais existe um número muito maior de sítios intersticiais, o que lhes proporciona uma maior capacidade de armazenamento de hidrogênio [21].

*A. Takasaki et al. [23]* estudaram o armazenamento de hidrogênio no quase-cristal Ti-Zr-Ni. A fase icosaedral foi encontrada através da moagem em alta energia por 20 horas e subseqüente tratamento térmico a 500°C por 2 horas.

Depois de encontrada a fase icosaedral em várias composições químicas as amostras foram submetidas a duas diferentes técnicas de hidrogenação: carga de gás hidrogênio puro e eletroquímica. A concentração máxima de hidrogênio nas amostras foi de aproximadamente 60% para ambas as técnicas como se pode ver na tabela 02, onde verifica-se a razão da concentração de hidrogênio por metal (H/M).

	Hydrogenation	Maximum hydrogen concentration			
		H/M	at.%	wt.%	
Ti41Zr42Ni17	Electrochemical	1.74	63.5	2.52	
Ti45Zr38Ni17	Gaseous	1.50	60.0	2.23	
Ti49Zr34Ni17	Electrochemical	1.73	63.3	2.63	
Ti53Zr30Ni17	Electrochemical	1.70	63.0	2.66	
Ti61Zf22Ni17	Electrochemical	1.69	62.9	2.80	
Ti40Hf40Ni20	Gaseous	1.20	54.5	1.17	

Tabela 02 – Concentração máxima de hidrogênio na fase icosaedral [23]

Depois de feito o armazenamento o próximo passo foi a dessorção do hidrogênio. Para isso, as amostras foram submetidas a diferentes temperaturas e, para a fase icosaedral, o hidrogênio começou a ser liberado a partir de 127°C. A energia de ativação para a dessorção do hidrogênio foi de aproximadamente 127KJ/mol [23].

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 – Preparação das amostras

Os procedimentos utilizados na preparação e caracterização das amostras estão apresentados na figura 3.1:



Fig. 3.1 – Diagrama dos procedimentos utilizados na preparação das amostras

Inicialmente os pós de Alumínio (Alfa Aesar – 99,97%), Ferro (Alfa Aesar – 99,99%) e Cobre (Alfa Aesar – 99,99%) foram pesados em uma balança analítica, marca Gehaka – modelo AG-200, de acordo com a estequiometria pré-estabelecida, Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>. Os pós foram misturados manualmente e inseridos em um vaso para posterior moagem. Neste vaso foram colocadas gotas de etanol para evitar a aderência dos pós nas esferas e no vaso.

Na etapa de moagem foram utilizados dois tipos de moinhos:

**Moinho Planetário:** da marca Fritsch – modelo Pulverisette 6, figura 3.2(a), operando em uma rotação de 300 rpm. Foram utilizados 1 vaso e 5 esferas, ambos de aço endurecido.

**Moinho Vibratório:** da marca Spex – modelo Mixer/Mills série 8000, figura 3.2(b). Foram utilizados 1 vaso e 3 esferas de aço endurecido.

A razão massa dos pós / massa das esferas utilizada em ambos os moinhos foi de 10:1 e a atmosfera mantida inerte (Argônio). O sistema investigado  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  foi submetido à moagem no moinho planetário com tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 horas de moagem, e no moinho vibratório com tempos de 03, 06, 07, 08 e 09 horas.



(a) Moinho Planetário



(b) Moinho Vibratório

Fig. 3.2 - Moinhos utilizados no processo de moagem

As amostras moídas por 40 horas no moinho planetário e 08 horas no moinho vibratório foram submetidas a tratamento térmico, em atmosfera inerte (Argônio), em um forno resistivo tubular da marca Sanchis, apresentado na figura 3.3. As amostras foram colocadas em recipientes de alumina e posteriormente em tubos de quartzo. O controle da temperatura foi realizado através de um controlador do tipo PID.


Fig. 3.3 – Forno tubular utilizado no tratamento térmico

Os tempos e temperaturas utilizados no tratamento térmico estão apresentados na tabela 03.

Tabela 03 – Temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico

Tempo de	Temperatura	Tempo de tratamento
moagem/moinho		
40 h / planetário	350°C	16h
40 h / planetário	623°C	16h
08 h / vibratório	623°C	16h

# 3.2 – Caracterizações

## 3.2.1 – Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X, descoberta em 1895 pelo físico alemão **Wilhelm Conrad Roentgen**, é a mais utilizada na determinação das fases e estruturas cristalinas em materiais [1].

Os raios X são radiações eletromagnéticas de elevada energia e comprimento de onda típico entre 0,01 nm e 10 nm, a mesma ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide em um material sólido, parte do feixe se dispersa ou espalha em várias direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon do sólido que se encontra na trajetória do feixe.

Através de um arranjo periódico de átomos pode-se analisar as condições necessárias para a difração de raios X. Sejam dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B', com os mesmos índices de Miller h, k e l, separados por um espaçamento interplanar d, conforme figura 3.4.



Fig. 3.4 – Difração de raios X por planos de átomos [20]

Nos planos incide-se um feixe monocromático de raios X paralelos, em fase, com comprimento de onda  $\lambda$  e formando um ângulo  $\theta$  com os planos. No caso de um único plano, ocorre uma "reflexão" do tipo especular para qualquer valor de  $\theta$ . Dois raios do feixe, R1 e R2, são espalhados pelos planos A-A' e B-B', respectivamente, dando origem aos raios dispersos R1' e R2', que também formam um ângulo  $\theta$  com os planos. Se a diferença de caminho entre os raios R1-R1' e R2-R2' for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, uma interferência construtiva irá ocorrer entre os raios dispersos R1' e R2'. Esta relação é chamada de lei de Bragg, ou seja:

## $n\lambda = 2dsen\theta$

onde *n* é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios incidentes, *d* é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração. A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda do raio-X, o espaçamento interatômico e o ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita a interferência será de natureza não-construtiva, de modo a produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa ou nula.

Na técnica de difração de pó empregam-se amostras pulverizadas ou policristalinas, compostas por muitas partículas aleatoriamente orientadas e expostas a uma radiação X monocromática. Como cada partícula do pó é um cristal, a existência de um grande número destas, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas de forma apropriada, de forma que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estejam acessíveis para a difração [1].

O difratômetro (figura 3.5) é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre difração em amostras pulverizadas.



Fig. 3.5 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X

A amostra, com formato de placa plana, é posicionada de maneira a possibilitar rotações da mesma em torno de um eixo, perpendicular ao plano da página. Um feixe de raios X monocromático é gerado e atinge a amostra sob vários ângulos de incidência. As intensidades dos feixes difratados são detectadas mediante o uso de um contador, montado sobre uma plataforma móvel. A plataforma também pode ser girada em torno do eixo e sua posição angular, em termos de 2 $\theta$ , encontra-se marcada sobre uma escala graduada. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente de tal forma que uma rotação da amostra por um ângulo  $\theta$  é acompanhada de uma rotação do contador que equivale a 2 $\theta$ , assegurando que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais. À medida que o contador se move, a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe filtrado em função de 2 $\theta$ , que é chamado de ângulo de difração [1].

A figura 3.6 apresenta um difratograma de raios X de uma amostra da fase icosaedral do Al-Cu-Fe. Os picos de alta intensidade surgem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por alguns conjuntos de planos cristalográficos.



Fig. 3.6 - Difratograma da fase icosaedral do Al-Cu-Fe [21]

As medidas de raios X utilizadas neste trabalho foram realizadas em um difratograma Shimadzu – XRD – 6000, operando na geômetra  $\theta$ –2 $\theta$ , em temperatura ambiente. Para auxiliar nas análises dos difratogramas foram utilizados os arquivos JCPDS (International Centre for Diffraction Data). As fichas usadas foram: 25-1121, 04-0787, 06-0696, 04-0836, 02-1309.

#### 3.2.2 – Efeito Mössbauer

Ao longo dos últimos 30 anos o efeito de ressonância nuclear, observado pela primeira vez em 1958 por **Rudolph L. Mössbauer**, vem evoluindo cada vez mais, consolidando-se hoje como uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida chamada de **Espectroscopia Mössbauer (EM)**. A técnica consiste na emissão e absorção ressonante de raios gama ( $\gamma$ ) pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica (figura 3.7). A Espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada.



Fig. 3.7 – Emissão e absorção de um fóton, base do efeito Mössbauer [22]

Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação  $\gamma$  por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos se o emissor ou absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida.

Para compensar eventuais diferenças de energia ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação  $\gamma$  seja emitida com energia modulada através do **efeito Doppler** [22].

#### 3.2.2.1 – Interações hiperfinas

São interações que envolvem multipolos nucleares magnéticos e elétricos. Momentos de multipolo interagem com campos elétricos e magnéticos gerados dentro da matéria condensada ou por fontes externas, dando origem ao espectro hiperfino [23-26]. Na Espectroscopia Mössbauer temos algumas interações hiperfinas relevantes:

a) Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ): O deslocamento isomérico surge devido ao fato de um núcleo atômico ocupar volume finito no espaço. Os elétrons s têm capacidade de penetrar na região nuclear e interagir eletrostaticamente com a carga nuclear. Como resultado, o nível de energia nuclear será deslocado por uma quantidade muito pequena  $\delta E$ , tanto no estado fundamental como no estado excitado, conforme se pode observar na figura 3.8(a). Essa alteração é diferente para os dois estados, uma vez que a distribuição de cargas é diferente nos dois casos.

No efeito Mössbauer o núcleo absorvedor geralmente encontra-se numa vizinhança diferente em relação ao núcleo emissor (fonte), de modo que as estruturas eletrônicas devem ser diferentes. Conseqüentemente, as energias de transição do núcleo emissor e absorvedor serão diferentes. O deslocamento isomérico é observado experimentalmente pelo deslocamento do centro do espectro em relação ao canal de velocidade zero, conforme figura 3.8(b).

O espectro Mössbauer para um composto particular apresenta diferentes deslocamentos isoméricos quando as medidas são realizadas com fontes diferentes e em diferentes matrizes como, por exemplo: <sup>57</sup>Co em matrizes de Pd, Pt, Cu, Rh, Cr e aço inox. Portanto, os dados do deslocamento isomérico devem ser apresentados com as especificações da fonte e do material padrão utilizado.



Fig. 3.8 – (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para os estados excitado e fundamental;
(b) deslocamento isomérico (δ) em um espectro Mössbauer

b) Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta E_q$ ): O momento de quadrupolo elétrico de um núcleo é a medida de como a distribuição média de cargas nucleares desvia-se da simetria esférica. Este será positivo para uma distribuição alongada, negativo para uma distribuição achatada, e zero para uma esfericamente simétrica. Quantitativamente, o momento de quadrupolo é dado por um tensor com elementos:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) x_i x_j dv$$

onde  $\rho_n(\mathbf{r})$  é a densidade de carga nuclear. Somente núcleos com spin I>1/2 possuem momento de quadrulopo elétrico observável. Estes, por sua vez, podem interagir com gradientes de campo presentes na região nuclear. Esta interação pode, de modo geral, ser escrita pela Hamiltoniana:

$$H = \hat{Q}.(\hat{\nabla}\hat{E})$$

onde  $\hat{Q}$  é o operador tensorial momento de quadrupolo elétrico nuclear e  $(\hat{\nabla}\hat{E})$  é o operador tensorial gradiente de campo elétrico (GCE). Para um dado núcleo Mössbauer Q é constante, assim a variação observada na energia de interação em diferentes compostos pode resultar somente da variação do GCE.

Para o <sup>57</sup>Fe o estado fundamental tem spin 1/2, portanto este nível de energia não se separa, uma vez que Q=0. O primeiro estado excitado tem spin 3/2 e se desdobra em dois subníveis, com separação  $\Delta E_Q$ . Esta quantidade pode ser observada pela Espectroscopia Mössbauer, conforme figura 3.9.

Na Espectroscopia Mössbauer as posições das linhas são de fundamental importância. Entretanto, a dependência angular da interação hiperfina pode ser bastante significativa na interpretação da intensidade relativa das linhas.



Fig. 3.9 – Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico

c) Desdobramento Magnético: Núcleos com spin I>0 possuem momento magnético  $\overset{\nu}{\mu}$  que pode interagir com um campo magnético  $\overset{\nu}{H}$ . A interação é descrita pela Hamiltoniana:

$$H_m = -\mu H = g_N B_N I H$$

onde  $g_N$  é o fator de Landé para o desdobramento nuclear e  $B_N = \frac{e\eta}{2MC}$  é o magnéton de

Bohr nuclear. Considerando o campo magnético  $\overset{\nu}{H}$  constante e usando a teoria de perturbação de primeira ordem, encontram-se os autovalores da energia:

$$E_m = -g_N B_N H_{m_I}$$

onde  $m_I$  é o numero quântico magnético, que pode assumir os seguintes valores:

$$m_I = I, I - 1, \dots, -I$$

Assim, a interação de dipolo magnético desdobra um estado nuclear  $|I\rangle$  em 2I+1 subestados igualmente espaçados, cada qual caracterizado por um numero quântico magnético nuclear de spin. Para o <sup>57</sup>Fe, por exemplo,  $I_f = 1/2$  e  $I_e = 3/2$ . O estado fundamental se desdobra em dois sub-estados e o estado excitado em quatro, como mostra a figura 3.10.



Fig. 3.10 – Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética no <sup>57</sup>Fe e espectro Mössbauer resultante

Na realização deste trabalho utilizou-se um espectrômetro Mössbauer operando na geometria de transmissão, com fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Rh, fornecida pelo Rietverc GmbH-V Khlopin Radium Institute, na Rússia, o qual encontra-se instalado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

A fim de maximizar o efeito Mössbauer, a massa das amostras utilizada foi aproximadamente 0,07 g [23]. Na figura 3.11 pode-se observar uma ilustração simplificada do espectrômetro Mössbauer utilizado neste trabalho.



Fig. 3.11 – Espectrômetro Mössbauer na geometria de transmissão

#### 3.3 – Hidrogenação

Para o processo de hidrogenação usou-se o sistema tipo **Sievert**, o qual consiste em um recipiente que nos possibilita submeter as amostras a diferentes temperaturas e pressões. Na figura 3.12 pode-se observar um esquema do equipamento de Sievert. A numeração de 1 a 10 indica as válvulas presentes no equipamento. Logo abaixo da válvula 10 há um forno resistivo contendo em seu interior um reator onde é inserida a amostra.

O funcionamento do equipamento inicia-se fazendo vácuo no interior do forno, mantendo fechadas as válvulas 4, 5, 6, 7, 9 e 10. Neste momento também se deve colocar o forno para aquecer até a temperatura desejada. Em seguida insere-se o gás que, neste sistema, pode ser o Hidrogênio ou Nitrogênio. Para que o gás chegue à amostra a válvula 10 deve ser aberta. O próximo passo é anotar a pressão inicial e por um determinado tempo monitorar a pressão e a temperatura. O tempo de permanência da amostra no equipamento é, geralmente, mais de 24 horas. Através da diferença entre a pressão inicial e final pode-se calcular a quantidade de gás absorvida pela amostra durante esse intervalo de tempo [27].



Fig. 3.12 – Esquema do equipamento de Sievert

# 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos via Difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer para amostras preparadas por moagem de alta energia em diferentes moinhos (planetário e vibratório), variando-se os tempos de moagem. Também são mostrados os resultados obtidos para amostras tratadas termicamente e hidrogenadas.

#### 4.1 – Amostras preparadas no moinho planetário

Amostras do tipo  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  foram moídas em um moinho planetário por 20, 40, 60, 80 e 100 horas.

Nos difratogramas de raios X (figuras 4.1 e 4.2) das amostras moídas por 20 e 40 horas observa-se os precursores Al, Cu e Fe, a fase intermetálica  $Al_2Cu$  e a solução sólida  $\beta$ -Al(Cu, Fe).

Para as amostras moídas por 60 e 80 horas pode-se observar, através dos difratogramas de raios X (figuras 4.3 e 4.4), a presença dos precursores Al e Fe e das fases Al<sub>2</sub>Cu,  $\beta$ -Al(Cu, Fe) e quase-cristalina icosaedral.

A figura 4.5 mostra o difratograma de raios X da amostra moída por 100 horas. Observa-se basicamente a presença da fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe), entretanto ainda há indícios das fases quase-cristalina e Al<sub>2</sub>Cu e do precursor Fe.

Deve-se observar que para 20 horas de moagem obtivemos, basicamente, as mesmas fases encontradas por P. Barua *et. al.* e V. Srinivas *et. al.*[9, 10]. Entretanto, a fase quasecristalina só foi obtida após 60 horas de moagem e não para 40 horas, como reportado por esses autores. Isso pode estar associado aos diferentes parâmetros utilizados na moagem, bem como à energia do moinho utilizado no experimento.



Fig. 4.1 – Difratograma de raios X da amostra moída por 20 horas



Fig. 4.2 – Difratograma de raios X da amostra moída por 40 horas



Fig. 4.3 – Difratograma de raios X da amostra moída por 60 horas



Fig. 4.4 – Difratograma de raios X da amostra moída por 80 horas



Fig. 4.5 – Difratograma de raios X da amostra moída por 100 horas

Da análise dos espectros Mössbauer para as amostras moídas por 20 e 40 horas observa-se um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe e um dubleto associado à fase  $\beta$ -Al(Cu Fe), conforme figuras 4.6 e 4.7.

Para moagens de 60, 80 e 100 horas os espectros Mössbauer foram ajustados com um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe, um dubleto associado à fase  $\beta$ -Al(Cu Fe) e uma distribuição de quadrupolo para a fase quase-cristalina (figuras 4.8, 4.9 e 4.10).

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer das amostras moídas no moinho planetário são apresentados na tabela 04.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer, bem como os vários parâmetros hiperfinos obtidos não podem ser comparados com trabalhos reportados na literatura, visto que até então não há estudos Mössbauer sistemáticos para esse sistema publicados.



Fig. 4.6 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 20 horas



Fig. 4.7 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 40 horas



Fig. 4.8 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 60 horas



Fig. 4.9 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 80 horas



Fig. 4.10 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 100 horas

Tempo de Moagem		Δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)
20h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,00	0,29	33,0	90,5
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,23	0,43	0,45	-	9,5
40h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,00	0,28	33,0	91,5
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,21	0,40	0,40	-	8,5
60h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,01	0,33	33,0	40,6
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,21	0,43	0,45	-	52,9
	Distribuição de QS	0,13	0,76	0,40	-	6,45
	(fase-i)					
80h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,35	33,3	17,6
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,18	0,42	0,41	-	55,1
	Distribuição de QS (fase-i)	0,27	0,43	0,38	-	27,2
100h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,46	32,8	26,1
	Dubleto (fase-β)	0,24	0,40	0,55	-	59,9
	Distribuição de QS	0,11	0,82	0,35	-	13,8
	(fase-i)					

Tabela 04 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas no moinho planetário



Fig. 4.11 – Difratograma de raios X das amostras moídas no moinho planetário



Fig. 4.12 – Espectros Mössbauer das amostras moídas no moinho planetário



Fig. 4.13 – Espectros Mössbauer das amostras moídas no moinho planetário

A figura 4.13 mostra os espectros Mössbauer das amostras preparadas no moinho planetário, e medidas a uma velocidade de 3000 mm/s, para que se possa verificar a parte central do espectro. A tabela 05 apresenta os parâmetros hiperfinos dessas medidas.

Tempo de Moagem		Δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)
20h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,31	33,0	80,9
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,23	0,47	0,45	-	19,1
40h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,32	33,0	92,9
	Dubleto (fase-β)	0,23	0,43	0,45	-	7,1
60h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,28	33,0	41,3
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,21	0,42	0,42	-	50,8
	Distribuição de QS (fase-i)	0,13	0,76	0,43	-	7,9
80h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,30	33,3	16,6
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,19	0,40	0,40	-	74,6
	Distribuição de QS (fase-i)	0,34	0,40	0,40	-	8,8
100h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,30	32,8	21,4
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,26	0,38	0,43	-	45,8
	Distribuição de QS (fase-i)	0,12	0,75	0,42	-	32,8

Tabela 05 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas no moinho planetário

## 4.2 – Amostras preparadas no moinho vibratório

No moinho vibratório amostras do tipo  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  foram preparadas com tempos de moagem de 03, 06, 07, 08 e 09 horas.

Nos difratogramas de raios X das figuras 4.14, 4.15 e 4.16, para as amostras moídas por 03, 06 e 07 horas, observa-se os precursores Al, Cu e Fe e as fases intermetálica  $Al_2Cu$  e  $\beta$ -Al(Cu Fe).

Já para a amostra moída por 08 horas, os difratogramas mostraram a presença das fases Al<sub>2</sub>Cu e  $\beta$ -Al(Cu Fe), além da fase quase-cristalina icosaedral (figura 4.17).

Para a amostra moída durante 09 horas pode-se observar, basicamente, as fases  $\beta$ -Al(Cu Fe) e quase-cristalina icosaedral (figura 4.18).



Fig. 4.14 – Difratograma de raios X da amostra moída por 03 horas



Fig. 4.15 – Difratograma de raios X da amostra moída por 06 horas



Fig. 4.16 – Difratograma de raios X da amostra moída por 07 horas



Fig. 4.17 – Difratograma de raios X da amostra moída por 08 horas



Fig. 4.18 – Difratograma de raios X da amostra moída por 09 horas

É importante notar que o sistema  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ , preparado em ambos os moinhos, apresenta um comportamento similar. A principal diferença está no tempo utilizado para se obter as fases desejadas. É nítido que para o moinho vibratório é necessário um tempo de moagem bem menor (cerca de 7 vezes), visto que o mesmo é mais energético que o moinho planetário.

Analisando os espectros Mössbauer das amostras moídas por 03, 06 e 07 horas (figuras 4.19, 4.20 e 4.22), observam-se um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe e um dubleto associado com a fase  $\beta$  - Al(Cu Fe).

Nas figuras 4.22 e 4.23 pode-se encontrar os espectros Mössbauer das amostras moídas por 08 e 09 horas. Os espectros foram ajustados com um sexteto do  $\alpha$ -Fe, um dubleto associado à fase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) e uma distribuição de quadrupolo para a fase quase-cristalina icosaedral.



Fig. 4.19 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 03 horas



Fig. 4.20 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 06 horas



Fig. 4.21 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 07 horas



Fig. 4.22 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 08 h



Fig. 4.23 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 09 h

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer das amostras moídas no moinho vibratório são apresentados na tabela 06.

Tempo de Moagem		δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)
03h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,00	0,29	33,0	90,8
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,22	0,42	0,40	-	9,1
06h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,00	0,30	33,0	76,9
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,21	0,45	0,43	-	23,1
07h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,00	0,33	33,0	65,5
	Dubleto (fase-β)	0,21	0,40	0,43	-	34,5
08h	Sexteto (a-Fe)	0,01	0,01	0,41	32,9	40,7
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,18	0,42	0,40	-	50,0
	Distribuição de QS (fase-i)	0,31	0,42	0,40	-	9,2
09h	Sexteto (a-Fe)	0,00	0,00	0,50	32,7	20,3
	<b>Dubleto</b> (fase-β)	0,24	0,35	0,45	-	59,0
	Distribuição de QS (fase-i)	0,13	0,67	0,40	-	20,5

Tabela 06 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas no moinho vibratório

Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos obtidos são semelhantes aos encontrados para as amostras moídas no moinho planetário.

Na figura 4.24 observa-se o espectro Mössbauer da amostra moída por 08 horas no moinho vibratório, a qual foi medida a uma velocidade de 3000 mm/s para melhor observação da parte centrar do espectro. Os parâmetros hiperfinos estão presentes na tabela 07.

Tempo de		δ	QS	Г	Bhf	Área
Moagem		(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(%)
08h	Sexteto (α-Fe) Dubleto (fase-β) Distribuição de QS (fase-i)	0,00 0,20 0,31	0,00 0,38 0,38	0,30 0,39 0,40	32,5	16,6 76,2 7,2

Tabela 07 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas no moinho vibratório



Fig. 4.24– Espectro Mössbauer da amostra moída por 08 h



Fig. 4.25 – Difratograma de raios X das amostras moídas no moinho vibratório



Fig. 4.26 – Espectros Mössbauer das amostras moídas no moinho vibratório

#### 4.3 – Amostras moídas e tratadas termicamente

Após a moagem das amostras em dois moinhos diferentes variando o tempo de moagem, algumas amostras obtidas foram tratadas termicamente, em diferentes temperaturas e em atmosfera inerte (Argônio), conforme especificado na seção 3.1, tabela 03.

Foram escolhidas para serem tratadas termicamente a amostra moída por 40 horas no moinho planetário, a qual não apresentava fase quase-cristalina, e a moída por 8 horas no moinho vibratório, onde foi observada a presença de fase quase-cristalina.

A amostra moída por 40 horas e tratada a  $350^{\circ}$ C por 16 horas revelou, via difratometria de raios X, a presença de apenas duas fases: Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e quase-cristalina icosaedral (figura 4.27). Resultado semelhante foi observado para a amostra tratada a 623°C por 16 horas. Entretanto, parece haver uma diminuição na intensidade dos picos da fase cristalina Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, conforme figura 4.28.

Considerando que o tratamento térmico a 623°C por 16 horas parece ser mais eficaz na formação de uma fase quase-cristalina, optou-se por fazer tal tratamento em uma amostra que já apresentasse a referida fase. Assim, escolheu-se a amostra moída por 8 horas no moinho vibratório. O difratograma de raios X obtido revelou de fato uma diminuição dos picos da fase cristalina, indicando um possível aumento de fase quase-cristalina (figura 4.29).

As figuras 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam os espectros Mössbauer das amostras moídas por 40 horas (moinho planetário) e 08 horas (moinho vibratório), e em seguida submetidas a tratamentos térmicos de 350°C e 623°C por 16 horas. Os espectros foram ajustados com um dubleto referente à fase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e uma distribuição de quadrupolo associada à fase quase-cristalina icosaedral.






Na tabela 08 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos via ajuste dos espectros Mössbauer. É importante notar que os parâmetros hiperfinos obtidos para a fase quase-cristalina icosaedral são próximos aos encontrados, para a referida fase, nas amostras batidas por 80 h (moinho planetário) e 8 h (moinho vibratório). Esses resultados são condizentes com os propostos por A. Gupta *et.al.*[17] para a fase quase-cristalina do Al<sub>63,5</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>12,5</sub>, que também utilizaram uma distribuição de quadrupolo em seus ajustes. Esses mesmos autores também propuseram um ajuste com dois dubletos para a fase icosaedral. Tal ajuste foi tentado para as amostras tratadas termicamente. Entretanto, não se obteve sucesso.

Moagem / Tratamento		δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
40h / 350°C – 16h	Distribuição de OS (fase-i)	0,24	0,45	0,40	54,6
	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,14	0,17	0,23	45,4
40h / 623°C – 16h	Distribuição de OS (fase-i)	0,24	0,42	0,40	61,5
	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,17	0,21	0,30	38,5
08h / 623°C – 16h	Distribuição de OS (fase-i)	0,20	0,38	0,36	74,3
	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,19	0,20	0,22	25,7

Tabela 08 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente

As figuras 4.33 e 4.34 apresentam os espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente, que foram medidas a uma velocidade de 3000 mm/s. A tabela 09 mostra os parâmetros hiperfinos dos ajustes.



Fig. 4. 33 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 40 h e tratada termicamente a 623°C por 16 h



e tratada termicamente a 623°C por 16 h

Moagem / Tratamento		δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
40h / 623°C - 16h	Distribuição de QS (fase-i)	0,24	0,40	0,40	62,7
Vel. 3000 mm/s	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,17	0,20	0,30	37,3
08h / 623°C – 16h Vel. 3000 mm/s	Distribuição de QS (fase-i)	0,21	0,44	0,38	75,8
	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,20	0,22	0,28	24,2

Tabela 09 – Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente

Com relação aos parâmetros hiperfinos obtidos para a fase quase-cristalina, deve-se observar que há uma nítida mudança desses parâmetros para as amostras moídas por 60 e 100 horas (moinho planetário) e 9 horas (moinho vibratório). A explicação para tal fato ainda não está bem compreendida.

## 4.4 – Amostras hidrogenadas

A amostra moída por 80 horas no moinho planetário foi hidrogenada utilizando o sistema Sievert, descrito na seção 3.3. A referida amostra foi hidrogenada a uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 2,79 atm (2126 torr) e, após 20 horas de hidrogenação, obtevese uma pressão final de 2,70 atm (2064 torr). Essa diferença de pressão corresponde a absorção de hidrogênio, resultando na formação do composto Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>0,7</sub>H<sub>0,3</sub>.

A figura 4.35 apresenta o difratograma de raios X da amostra hidrogenada. Deve-se notar que tal resultado é equivalente ao da amostra moída por 40 horas e tratada termicamente a 350°C por 16 horas.

Terminantemente, os resultados obtidos por A. Takasaki *et al.* [23] no composto Ti-Zr-Ni para o armazenamento de hidrogênio não foram observados para o Al-Cu-Fe. No espectro Mössbauer também pode-se verificar que após hidrogenação da amostra, o mesmo apresenta apenas os parâmetros próximos das amostras previamente tratadas (figura 4.36). A tabela 10 apresenta os parâmetros de ajuste da amostra.

Teste de hidrogenação com a amostra moída por 08 horas e tratada termicamente por 623°C, a qual apresentava essencialmente a fase quase-cristalina icosaedral, apresenta resultados semelhantes aos acima citados.

Tabela 10 – Parâmetros hiperfinos da amostra moída e hidrogenada

Moagem / Tratamento		δ (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
80h / Hidrogenada	Distribuição de OS (fase-i)	0,20	0,44	0,40	34,6
	Dubleto (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	0,18	0,16	0,22	65,3



Fig. 4.35 – Difratograma de raios X da amostra moída por 80 h e hidrogenada



Fig. 4.36 – Espectro Mössbauer da amostra moída por 80 h e hidrogenada

## **5- CONCLUSÕES**

Amostras com composição nominal Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> foram submetidas à moagem de altaenergia em moinhos diferentes (planetário e vibratório) e tratamentos térmicos. Visando encontrar fases resultantes e frações das mesmas, foram realizados estudos sistemáticos via Difratometria de raios X e Espectroscopia Mössbauer.

Para as amostras moídas no moinho planetário por 20 e 40 horas observou-se os precursores Al, Cu e Fe, a fase intermetálica Al<sub>2</sub>Cu e a solução sólida  $\beta$ -Al(Cu, Fe). Já para as amostras moídas por 60, 80 e 100 horas, além das fases anteriores foi detectada uma fase quase-cristalina icosaedral. É importante salientar que os vários parâmetros hiperfinos encontrados e associados às fases anteriormente citadas ainda não se encontram reportados na literatura.

Os resultados obtidos para os compostos preparados no moinho vibratório são semelhantes aos obtidos no moinho planetário, entretanto, o tempo necessário à obtenção das várias fases é reduzido cerca de sete vezes, visto que o moinho utilizado é bem mais energético.

Foram realizados tratamentos térmicos (623°C por 16 horas) em duas amostras: a primeira moída no moinho planetário por 40 h, a qual não apresentava fase quase-cristalina, e a segunda moída do moinho vibratório por 8 horas e que apresentava fase quase-cristalina. Em ambos os casos obtiveram-se as fases cristalinas Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e quase-cristalina icosaedral. Entretanto, a quantidade de fase quase-cristalina aumentou significativamente no segundo caso. Deve-se notar que os parâmetros Mössbauer obtidos para fase icosaedral estão de acordo com os encontrados para as amostras moídas por 80 h (planetário) e 8 h (vibratório).

Por fim, tentou-se avaliar a possibilidade do uso dos quase-cristais obtidos como armazenadores de hidrogênio. Entretanto, os resultados obtidos mostraram que o quasecristais do tipo Al-Cu-Fe preparados e hidrogenados nas condições anteriormente citadas não são bons armazenadores de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

[1] W. D. Callister Jr, "Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução". 5ª edição, p. 21-40, 2002.

[2] C. Kittel, "Introdução à Física do Estado Sólido". 5ª edição, p. 4 – 28.

[3] Site <http://www.unia.br/professores/eliane/down/eng\_03.ppt>. Acessado em 07/08/2006.

[4] Site <<u>http://www.arauto.uminho.pt/pessoas/lanceros</u>>. Acessado em 20/10/2006.

[5] Site <http://pt.wikipedia.org/wiki/S%C3%B3lido\_Amorfo>. Acessado em 09/02/07.

[6] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys.Rev.Lett 53,1951 (1984).

[7 6] E. Huttunen-Saarivirta, "Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy". Journal of Alloys and Compounds, vol.363, p. 150 -174, 2004.

[8] Site <http://images.doogle.com.br/igreimgurlhttp://polymerprocessin.com>. Acessado em 17/06/2006.

[9] C. Suryanarayana. "Mechanical Alloying and Milling". Progress in Materials Science, vol. 46, p. 1-184, 2001.

[10] G.Rosas, R. Perez, "On the nature of quasicrystal phase transitions in AlCuFe alloys". Materials Letters, v. 36, p. 229-234, 1998.

**[11]** A. Kyek, F.E. Wagner, P. Palade, A. Jianu, D. Macovei, R. Popescu, R. Manaila, G. Filoti, "<sup>197</sup>Au and <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of Au-substituted Al-Cu-Fe quase-crystalline alloys". Journal of Alloys and Compounds, v.313, p.13-10, 2000.

[12] F. Hippert, R.A. Brand, J. Pelloth, Y. Calcayrac, "Concentration dependence of the local electronic properties of AlCuFe quasicrystal and crystalline approximants". Journal Physics: Condens. Matter, v. 6, p. 11189-11209, 1994.

[13] P. Barua, B.S. Murty, V. Srinivas, "Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders". Materials Science and Engineering, vol. 304 – 306, p. 863 – 866, 2001.

**[14]** V. Srinivas, P. Barua, B.S. Murty, "On icosahedral phase formation in mechanically alloyed  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ ". Materials Science and Engineering, vol. 294 – 296, p. 65 – 67, 2000.

**[15]** P. Barua, B.S. Murty, B.K. Mathur, V. Srinivas, "Nanostructured icosahedral phase formation in Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> by mechanical alloying: Comprehensive study". Journal of Applied Physics, vol.91, p. 5353 – 5359, 2002.

[16] P. Barua, V. Srinivas, B.S. Murty, Philosophical Magazine A, vol.80, p.1207, 2000.

[17] A. Gupta, N. Paul, V. Vijaykumar, B.K. Godwal, "High pressure Mössbauer studies of stable quasicrystal  $Al_{63,5}Cu_{24}Fe_{12,5}$ ". Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 334 – 335, p. 243 – 246, 2004.

[18] Site <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia>. Acessado em 23/03/07.

[19] F.M.S.M. Santos, F.A.C.M. Santos, "O combustível Hidrogênio". Educação, ciência e tecnologia, p 252-270. Site http://www.ipv.pt/millenium/millenium31. Acessado em 27/02/07.

[20] A.M. Viano, R.M. Stroud, P.C. Gibbons, A.F. McDowell, K.F. Kelton, Physical Review B, vol 51, p. 12026, 1995.

[21] A. Shastri, E.H. Majzoub, F. Borsa, P.C. Gibbons, K.F. Kelton, Physical Review B, vol. 47, p. 5148, 1998.

[22] P.C. Gibbons, K.F.Kelton, Physical properties of quasicrystals, Berlin. p. 403, 1999.

[23] A. Takasaki, K.F. Kelton, "Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying". International Journal of Hidrogen Energy, vol. 31, p. 183-190, 2006.

[24] Site <http://www.ufsm.br/gef/Fmod11.htm>. Acessado em 04/05/07.

[25] J. Fikar, Lausenne, 2002, 115 páginas. Tese (Doutorado em Física), École Polytechnique Fédérale De Luasanne..

[26] Site <http://www.fmt.if.usp.br/~goya/mosseffectp.htm>. Acessado em 04/05/07.

[27] I.S. Oliveira, A.P. Guimarães, "Interações Hiperfinas". Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, p. 353 – 359, 2000.

[28] A. Paesano Jr. Brasil, 1979, 158 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). IF – UFRGS.

[29] G. J. Long, T.E. Cranshaw, G. Longwoeth, "The Ideal Mössbauer Effect Absorber Thicknesses". Mössbauer Effect Reference and Data Journal, vol. 6, p. 42 – 49, 1983.

[**30**] G.K. Wertheim – Mössbauer Effect: Priciples and Applications. Academic Press. Estados Unidos, p. 116, 1964.

[**31**] T. M. Coelho, Brasil, 1999, 78 páginas. Dissertação (Mestado em Física). DFI – Universidade Estadual de Maringá (UEM).