

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização das
propriedades estruturais, microscópicas
e hiperfinas de nanoestruturas à base de
Ti-Fe-Ni e as modificações produzidas
pela absorção de hidrogênio**

Marco Antonio Rodríguez Martínez

Brasília, Março de 2014

Marco Antonio Rodríguez Martínez

Síntese e caracterização das propriedades estruturais, microscópicas e hiperfinas de nanoestruturas à base de Ti-Fe-Ni e as modificações produzidas pela absorção de hidrogênio

Orientador:

Dr. Prof. José A. H. Coaquira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física Experimental.

Brasília, Março de 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 1015018.

R696s Rodríguez Martínez, Marco Antonio.
Síntese e caracterização das propriedades estruturais, microscópicas e hiperfinas de nanoestruturas à base de Ti-Fe-Ni e as modificações produzidas pela absorção de hidrogênio / Marco Antonio Rodríguez Martínez. -- 2014. viii, 103 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014. Inclui bibliografia.
Orientação: José A. H. Coaquira.

1. Compostos intermetálicos. 2. Nanoestruturas. 3. Hidretos. 4. Metais - Teor de hidrogênio. I. Humaní Coaquira, José Antonio. II. Título.

CDU 546.3.03/.04

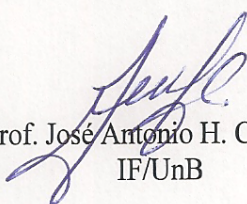
“Síntese e caracterização das propriedades estruturais, microscópicas e hiperfinas de nanoestruturas à base de Ti-Fe-Ni e as modificações produzidas pela absorção de hidrogênio”

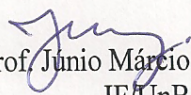
Por

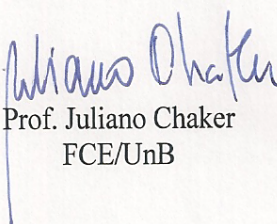
Marco Antonio Rodriguez Martínez

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:


Prof. José Antonio H. Coaquira
IF/UnB


Prof. Junio Márcio Rosa Cruz
IF/UnB


Prof. Juliano Chaker
FCE/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Para mis viejitos: meu pai Leoncio e minha mãe Carmela e meu super spoke meu irmão Leo por quem ainda acredito na força da família e na nobreza do coração e para minha namorada Lizbet, exemplo de coragem e para chasu, la minina e carlos V (*in memoriam*).

Agradecimentos

Por sua inesgotável paciência nos momentos das lições e discussões da pesquisa durante todo este tempo de mestrado, pela amizade, apoio e compreensão, hoje eu quero agradecer a meu orientador, o professor Dr. Jose A. H. Coaquira.

Para todos os meus amigos do Instituto de Física da UnB por me acolher e fazer me sentir como um mais de vocês: André Filho (por me ensinar e evitar que quebre alguma coisa no início), Fermin Herrera (pelos conselhos), Marcelo Parise (por seu "que onda cabron"), Fabio Nakagomi (pelos abraços de força), Camila M., Camila L., Leonardo Villegas, Marly, Ernesto, Jorge, Priscila, Deimi, Valdeir (por seu "fala perigo"), Thiago, Andriele, Tatiane (por ser bons inimigos), Queila e Alexander (pelas aulas de como dirigir prudentemente) e demais amigos que proporcionaram um ambiente amigável durante o curso. Aos professores da UnB: A. Oliveira, V. Garg, Sebastião W. da Silva, P. Hidalgo e Luis de los Santos um grande amigo peruano que contribuiu neste trabalho. A minha família, meu pai Leoncio e minha mãe Carmela que até esquecendo-se de sua própria vida deram tudo por mim, pelo seu infinito amor, carinho e apoio. Para meu irmão e melhor amigo Leo por todo o que ele fez e faz por mim e por quem hoje pelo custo de seu super esforço e sacrifício, eu posso estar aqui. Para a menina da voz delicada como suas amigas conhecem-lhe, Lizbet, por sua ajuda incondicional, pela compreensão nas coisas que eu faço e pela sua preocupação por mim em tudo este tempo e a sua família León Félix pelo carinho. Ao Prof. Dr. Jose Mestnik-Filho do IPEN/USP pela ajuda na hidrogenação das amostras.

Ao DPP/UnB, pelo apoio financeiro, que possibilitaram as viagens e apresentações de trabalhos em congressos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro através da Bolsa de Estudos, sem o qual tal pesquisa não teria sido desenvolvida.

Resumo

Neste trabalho, apresenta-se o estudo experimental da série $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ e o seu hidreto. A série com $x = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$ foi preparada com forno de arco em atmosfera de argônio. Foram fundidos três botões do intermetálico com $x = 0,5$. Um dos botões foi moído num moinho de bolas, o segundo foi moído adicionando-se 10% em peso de grafite e o terceiro foi mantido como preparado (bulk). Os três botões foram hidrogenados usando o método Sievert. Os difratogramas de raios-X indicaram que toda a série $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ formo uma estrutura cristalina cúbica tipo CsCl (B2) com grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A dependência lineal do parâmetro de rede com a concentração x pode ser explicado usando a lei de Vegard. Nas amostras moídas (sem e com grafite) se observou um alargamento dos picos de difração, o qual foi associado à presença de nanoestruturas que mantiveram a estrutura cúbica B2. A amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk hidrogenada mostrou a coexistência de duas fases principais: a fase α , que absorve muito pouco hidrogênio, e mantém a estrutura B2 e a fase β , que absorve uma maior quantidade de hidrogênio e se forma na estrutura ortorrômbica, de grupo espacial $P222_1$. Na amostra moída sem a adição de grafite se observou a formação da fase β . Já para a amostra moída com grafite, se observou a formação da fase γ (fase rica em hidrogênio) de estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Cmmm$ e a fase α . Através da estimativa dos tamanhos dos possíveis sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio se sugeriu uma maior probabilidade de ocupação do sítio 4e na fase β e 4e, 2c e 2a na fase γ .

A medida de espectroscopia Mössbauer obtida à temperatura ambiente para a liga intermetálica $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk foi ajustado com um singleto e indicou que o deslocamento isomérico (IS) apresenta um valor muito próximo ao da liga TiFe (dentro da faixa de erros). Os espectros Mössbauer da amostra bulk hidrogenada foram ajustados com um singleto e um dubleto. Estas componentes foram associadas à fase α e fase β , respectivamente. Na

fase α não se observou variação notória no IS; já na fase β , o IS teve um incremento de + 0,195 mm/s com relação à liga sem hidrogênio. Este incremento foi associado a uma diminuição na densidade eletrônica "s" na posição do núcleo Mössbauer. Considerando uma variação de volume da célula unitária relativa $\Delta V/V \sim 0,1$ na fase β e usando os valores de $(\frac{\partial IS}{\partial \ln V})$ reportados na literatura, obtém-se uma variação do IS associada à variação de volume, $\Delta IS_{vol} \sim + 0,133$ a $+ 0,154$ mm/s. Estes valores não explicam completamente o resultado experimental de $\Delta IS_t = + 0,195$ mm/s, sendo necessário incluir uma contribuição eletrônica. Por outro lado, as distorções produzidas pelo hidrogênio quebram a simetria cristalina e se manifestam através de um desdobramento quadrupolar (DQ) não nulo na fase β . Através do modelo de cargas pontuais e desprezando a contribuição eletrônica para o gradiente de campo elétrico, o DQ obtido experimentalmente pode ser explicado através da contribuição da rede, para o qual a carga efetiva dos primeiros vizinhos (átomos de Ti) foi estimada em $q' \sim + 2,6e$.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostram uma diferença marcada entre o composto intermetálico e seu hidreto. No intermetálico se observa uma morfologia tipo blocos de pedras; já na amostra hidrogenada, observou-se fissuras superficiais muito finas as que podem ter sido provocadas pela difusão de hidrogênio para formar a fase β . Após a moagem, se observou a formação de aglomerados porosos tipo couve-flor, que por sua vez, estão conformadas por agregados de pequenas lascas com morfologia tipo "pipoca". Após a hidrogenação, observa-se um maior número de partículas soltas coexistindo com poucos agregados. Neste caso, as partículas parecem ter tamanho maior que as partículas antes da hidrogenação o que é consistente com os resultados obtidos por difração de raios X. Através das imagens da amostra $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moída com grafite, pode-se notar que o grafite evitou a formação de aglomerados.

Abstract

In this work, the experimental study of the $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ intermetallic alloy and its hydride is presented. Samples with $x = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ and $1,0$ were prepared with an voltaic-arc furnace under argon atmosphere. Three pellets of the intermetallic alloy with $x = 0,5$ have been melted. One of these pellets was milled in a ball milling instrument, the second one was ball-milled with 10 wt% of graphite, and the third one was kept as prepared (bulk). The three samples were hydrogenated by using the Sievert method.

XRD patterns analysis indicated that all samples ($x = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ and $1,0$) form in the cubic crystal structure of CsCl (B2), with space group $Pm\bar{3}m$. The linear dependence of the lattice parameter on the Fe concentration (x) is well explained by the Vegard's law. In the milled samples (with and without graphite), it has been observed a broadening of the diffraction peaks that we associated with the presence of nanostructured grains which kept the cubic B2 structure. After hydrogenation, the $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk sample showed the coexistence of two main phases: the α phase with B2 structure, which absorbs small amount of hydrogen, and the β phase, which absorbs a larger amount of hydrogen and is formed in orthorhombic structure, with space group $P222_1$. For the milled sample without the additional graphite, it was observed the formation of the β . However, for the graphite-milled sample, besides the phase, it has been observed the formation of a phase (a hydrogen-rich phase), which has an orthorhombic structure with space group $Cmmm$. From the estimation of the interstitial sites, size likely occupied by hydrogen atoms, it is suggested a higher occupation probability of the 4e site in the β phase and 4e, 2a and 2c in the γ phase.

The analysis of the Mössbauer spectrum of the intermetallic $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ alloy (bulk) obtained at room temperature indicated an isomer shift (IS) value similar to that one of TiFe alloy (within the uncertainty range). The Mössbauer spectra of the hydrogenated sample

were well-fitted with a singlet and a doublet. These components were associated with the α and β phases, respectively. No remarkable change was observed for the IS in the α phase, however, in the β phase, the IS showed a relative increase of + 0.195 mm/s with respect to the alloy without hydrogen. This increase has been associated with a decrease in the "s" electron density at the Mössbauer nucleus. Considering the variation of unit cell volume of $\Delta V/V \sim 0,1$ in the β phase and using the values of $\left(\frac{\partial IS}{\partial \ln V}\right)$ reported in the literature, we obtain a change in the IS value associated with the volume change of $\Delta IS_{vol} \sim + 0,133$ to + 0,154 mm/s. These values do not explain the value of $\Delta IS_t = + 0,195$ mm/s and it is necessary to include an electronic contribution. On the other hand, the distortions produced by the hydrogen atoms break the crystal symmetry and they manifested themselves by the appearance of a nonzero quadrupole splitting (QS) in the β phase. By using a point charge model and neglecting the electron contribution to the electric field gradient, the QS obtained experimentally can be modeled by the lattice contribution, in which case an effective charge of the nearest neighbors (Ti atoms) of $q' \sim + 2,6e$ has been estimated.

Results obtained by scanning electron microscopy showed a marked difference between the intermetallic compound and its hydride. In the intermetallic alloy, a morphology of stonelike blocks has been observed, meanwhile in the hydrogenated sample surface cracks were observed, which may have been caused by the diffusion of hydrogen to form the β phase. The milling process brittles the stone type blocks and forms porous clusters of cauliflower shapes. In turn, this cauliflower shapes are conformed by aggregates of small chips with "popcorn" morphology. After hydrogenation, it was observed a large number of isolated particles which coexist with few aggregates. In this case, the particles seem to have a larger size than the one observed in the non-hydrogenated sample. This is consistent with the X-ray diffraction results. Images of $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ sample milled with graphite, reveals that the presence of graphite prevents the formation of agglomerates.

Sumário

Lista de figuras	VIII
Lista de tabelas	XII
Introdução	1
1 Revisão bibliográfica	3
1.1 Propriedades das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ e de seus hidretos	3
1.1.1 Propriedades Magnéticas	4
1.1.2 Propriedades Hiperfinas	5
1.2 Aspectos teóricos cristalográficas	7
1.2.1 Principais estruturas cristalinas	8
1.2.1.1 Estrutura cristalina cúbica	8
1.2.1.2 Estrutura cristalina ortorrômbica	9
1.3 Aspectos cristalográficos do hidreto de TiFe	10
1.3.1 A fase α	10
1.3.2 A fase β	11
1.3.3 A fase γ	13
1.4 Processo de absorção de hidrogênio	16
1.4.1 Fisissorção	17
1.4.2 Quimissorção	17
1.5 Propriedades hiperfinas	21
1.5.1 Interações Hiperfinas	22
1.5.1.1 Deslocamento Isomérico	22

<i>SUMÁRIO</i>	VI	
1.5.1.2	Desdobramento quadrupolar elétrico	24
1.5.1.3	Campo Magnético Hiperfino	25
2	Preparação das amostras e métodos de caracterização	27
2.1	Preparações das amostras	27
2.1.1	Preparação do composto intermetálico	27
2.1.2	Preparação do composto intermetálico moído	28
2.1.3	Preparação do composto intermetálico moído com grafite	29
2.1.4	Preparação do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_x$	29
2.2	Técnicas de caracterização	31
2.2.1	Caracterização estrutural por difração de raios X	31
2.2.2	Refinamento Rietveld	32
2.2.3	Espectroscopia Mössbauer	33
2.2.4	Caracterização morfológica	34
2.2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	34
3	Resultados e discussão	36
3.1	Caracterização estrutural das amostras	36
3.1.1	Dependência do parâmetro de rede na concentração x	36
3.1.2	Efeitos da moagem nas propriedades estruturais	43
3.1.3	Caracterização estrutural do hidreto de $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$	46
3.1.4	Caracterização estrutural do hidreto de $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído	55
3.1.5	Caracterização estrutural do hidreto de $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído com grafite	58
3.1.6	Discussão	64
3.2	Propriedades Hiperfinas	70
3.2.1	Liga $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$	70
3.2.2	Hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$	72
3.3	Caracterização morfológica	78
3.3.1	Liga $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ e seu hidreto	79
3.3.2	$TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído e de seu hidreto	80
3.3.3	$TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído com grafite e de seu hidreto	81

<i>SUMÁRIO</i>	VII
4 Conclusões	84
Referências bibliográficas	86
Apêndice A	92

Lista de Figuras

1.1	Representação da estrutura cúbica: (a) posições atômicas na célula unitária, (b) célula unitária com esferas rígidas, e (c) projeção do plano diagonal da célula unitária	8
1.2	Configuração de átomos dentro de uma estrutura cristalina ortorrômbica.	9
1.3	Supercélula de TiFe mostrando em destaque o sítio octaédrico 3d.	10
1.4	O sítio 3c octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.	11
1.5	O sítio 4e octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.	12
1.6	O sítio 2d octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.	13
1.7	O sítio octaédrico 4e na célula unitária do intermetálico TiFe.	14
1.8	O sítio 2c octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.	15
1.9	Representação do sítio de simetria 2a na célula unitária do intermetálico TiFe.	16
1.10	Representação esquemática do processo de quimissorção do hidrogênio: no ponto (A) moléculas de H_2 , (B) dissociação da molécula de H_2 e início da absorção do átomo de hidrogênio e (C) átomo de hidrogênio no sítio intersticial da estrutura cristalina do intermetálico.	18
1.11	Esquema ilustrativo da reação gás-metal. As moléculas de hidrogênio são separadas na superfície para logo entrar no intermetálico. U_0 é a energia efetiva da reação, E_a e E_s são a barreira da difusão no intermetálico e a barreira de energia para cruzar a superfície [45].	19
1.12	(Acima) Representação esquemática das isotermas PCT (esquerda) e o correspondente diagrama de Van'tHoff (direita). (Embaixo) Representação das fases α e β de um hidreto onde os pontos vermelhos são átomos de hidrogênio.	20
1.13	Diagrama no processo de emissão e absorção nuclear na fonte e no absorvedor necessário para o efeito Mössbauer.	21

1.14	Espectro Mössbauer resultante do deslocamento isomérico e a interação quadrupolar elétrica.[51]	25
1.15	Níveis nucleares desdobrados devido à interação magnética no ^{57}Fe e espectro Mössbauer resultante [51].	26
2.1	Na figura mostram-se os botões metálicos após a fusão e selados num tubo de quartzo para serem submetidos a tratamento térmico.	28
2.2	Representação esquemática do sistema tipo Sievert usado para a hidrogenação dos intermetálicos.	30
2.3	Representação esquemática de um experimento de espectroscopia Mössbauer.	33
2.4	Esquema das principais componentes de um MEV.	35
3.1	Difratograma da amostra TiFe ajustado com três fases: TiFe, $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ e Fe- α . As marcas superiores indicam a posição dos picos de difração, respectivamente. Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.	37
3.2	Difratogramas das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ com as concentrações indicadas na figura. Os pontos são dados experimentais e a linha vermelha os ajustes.	38
3.3	Ampliação das reflexões principais das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ em bulk destacando o deslocamento progressivo dos mesmos para ângulos menores ao diminuir a concentração de Fe.	39
3.4	Parâmetro de rede em função da concentração de Fe.	40
3.5	Difratograma de raios-x da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ ajustado com duas fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e TiNi_2 , cujas posições de Bragg são mostradas pelas marcas na parte superior do gráfico.	43

- 3.6 (a) Difratoograma da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ após a moagem, refinado com duas fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e a fase $\text{Fe-}\alpha$. As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marca superiores: fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e inferiores: fase $\text{Fe-}\alpha$). (b) Difratoograma da amostra moída com grafite e refinada com três fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, fase $\text{Fe-}\alpha$ e grafite. As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura. Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o refinamento. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento. 45
- 3.7 Difratoograma da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk hidrogenada refinado com três fases: fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{1,03}$ (fase β), fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,2}$ (fase α) e a fase de Laves C14 TiNi_2 . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o refinamento. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento. 49
- 3.8 Hidrogênio no sitio 3d na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase α . . . 50
- 3.9 Sítio 3c que pode ocupar o H na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase α . 51
- 3.10 Sítio 4e na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase β 52
- 3.11 Sítio 2d na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase β 54
- 3.12 O refinamento do hidreto de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído. Foram identificadas cinco fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,83}$ fase β , $\text{Fe-}\alpha$, $\text{Ti-}\beta$, $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ e NiO . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste. . . 55
- 3.13 Difratoograma de raios-x do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ com moagem e grafite. A curva foi refinada com sete fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_2$ fase γ , $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,34}$ fase α , $\text{Ni-}\beta$, TiC , $\text{Fe-}\alpha$, Ni_3Ti e NiO . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste. 58
- 3.14 Hidrogênio no sitio 4e na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase γ . . . 61

3.15	Sítio 2c na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase γ	62
3.16	Sítio 2a na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase γ	64
3.17	Difratogramas ajustados (a) $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk e (b) seu hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,2}$. Na figura inserida se mostra o deslocamento do pico principal após a hidrogenação.	65
3.18	Difratogramas ajustados de (a) $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ nanoestruturado e (b) o seu hidreto correspondente.	66
3.19	Células unitárias do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase β . Em cada uma se mostra somente o sítio 4e (cor amarelo e marrom).	67
3.20	Difratogramas ajustados (a) $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída com grafite e (b) seu hidreto . . .	68
3.21	Espectros Mössbauer da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem (bulk) obtidos nas temperaturas indicadas. Os pontos são os dados experimentais e a linha continua representa o ajuste.	70
3.22	Vista frontal da supercélula formada por nove formulas unitárias onde se mostra a mudança da segunda vizinhança no intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	71
3.23	Espectros de Mössbauer do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ em bulk ajustados com um singlete e um dublete quadrupolar a diferentes temperaturas.	73
3.24	Mostra-se a primeira vizinhança do átomo de Fe no sitio 2c, na fase β	77
3.25	Posição dos primeiros vizinhos do sitio 2c. "a", "b", "c", "d", "m", "p", "q", "t" são as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos em torno do Fe (ver apêndice A para mais detalhes do cálculo).	78
3.26	Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (a) e seu hidreto (b).	79
3.27	Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (a) e seu hidreto (b).	80
3.28	Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído (a) e seu hidreto (b).	82
1	Posição dos primeiros vizinhos do sitio 2c. "a", "b", "c", "d", "m", "p", "q", "t" são distancias interatômicas dos primeiros vizinhos em torno do Fe.	94

Lista de Tabelas

1.1	Geometria dos sistemas cristalinos	7
3.1	Parâmetros cristalinos das amostras obtidos dos ajustes usando o método Rietveld. A qualidade do ajuste representada por S (R_{wp} é o fator ponderado e R_{exp} é o fator esperado).	40
3.2	Parâmetros de rede experimentais, ajustados e teóricos previstos da liga $TiFe_xNi_{(1-x)}$ (Δ_{ij} :variação relativa entre a coluna i e j)	42
3.3	Posições atômicas usadas para o refinamento do difratograma da amostra $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$. Os parâmetros de rede também são mostrados.	44
3.4	Parâmetros estruturais das fases formadas nas três amostras hidrogenadas são listadas somente as fase de interesse.	46
3.5	Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.	49
3.6	Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.	51
3.7	Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.	53
3.8	Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 2d.	54
3.9	Distâncias interatômicas no octaedro do sítio 4e.	56
3.10	Distâncias interatômicas do octaedro 2d.	57
3.11	Distâncias interatômicas do octaedro 3d.	59
3.12	Distâncias interatômicas do octaedro do sitio 3c.	60
3.13	Distâncias interatômicas do octaedro 4e da fase γ	60
3.14	Distâncias interatômicas do octaedro do sitio 2c.	62
3.15	Distâncias interatômicas do octaedro do sítio 2a.	63

3.16	Comparação dos parâmetros experimentais obtidos por DRX da liga e seus hidretos na fase α	65
3.17	Regiões que limitam a ocorrência de hidrogenólise	69
3.18	Valores dos parâmetros hiperfinos do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e o seu hidreto. IS representa o deslocamento isomérico (IS) com relação ao Fe- α , DQ é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e A representa a área espectral. O erro instrumental foi determinado em $\pm 0,03$ mm/s.	72
1	Listam-se os valores das distâncias interatômicas.	93

Introdução

O esgotamento e poluição produzida pelos combustíveis fósseis (por exemplo, petróleo) e as tendências de esgotamento de ozônio na atmosfera causado pelos agentes refrigerantes convencionais e os clorofluorcarbonos, levam à procura de novas alternativas para combustíveis do futuro que substituam o petróleo. O hidrogênio é atrativo quando se fala de energia limpa, já que contém mais energia por unidade de peso que qualquer outro tipo de fonte de energia e que pode ser usado em sistemas de ar condicionado (sistemas de ar condicionado à base de hidretos)[1]. Ambos os modos de uso de hidrogênio acima mencionados requerem um armazenamento adequado. O problema principal para o seu uso é que, em condições normais de pressão e temperatura, o hidrogênio carrega muito pouca energia na forma de gás fazendo com que seja difícil armazenar uma grande quantidade de hidrogênio em um pequeno espaço, como no caso do tanque de gás de um carro. As alternativas tradicionais usadas são armazenar o hidrogênio em forma de líquido em baixas temperaturas ou comprimir o gás a altas pressões, o que eleva o custo de operação e deixam de ser alternativas economicamente viáveis. O armazenamento do hidrogênio sob a forma de hidretos em estado sólido e reversíveis parece ser um dos métodos de armazenamento mais promissores [2-7]. Estes armazenadores sólidos de hidrogênio podem ser ainda mais produtivos, já que minimizaria os custos no processo de armazenamento e transporte de hidrogênio. No entanto, uma condição importante do ponto de vista econômico é que estes materiais sólidos devem apresentar uma capacidade de armazenamento superior a 6,5 % do seu peso [8].

Destes armazenadores de estado sólido, as ligas intermetálicas apresentam-se como bons candidatos. Existem diferentes classes de ligas intermetálicas das quais, as famílias que são as mais estudadas são os intermetálicos do tipo AB_5 , AB_2 ou AB , onde A comumente é um elemento terra rara, Zr ou Ti e B é um metal de transição [9]. O composto intermetálico

TiFe é um dos materiais mais promissores para o armazenamento de hidrogênio devido a que apresenta características físico-químicas adequadas para este propósito, além de seu baixo custo [10, 12, 13]. No entanto, a sua ativação é mais difícil (hidrogenação inicial) quando comparado a outras ligas armazenadoras de hidrogênio, tais como ligas à base de níquel e terras-raras. São necessários temperaturas superiores a 700 K e pressões de hidrogênio superiores a 1 MPa (10 atm) para sua ativação. Publicações indicam que a substituição parcial de Fe por Ni ou outros elementos melhora as características do processo de ativação. Além disso, a estabilidade da fase hidreto é incrementada a tal ponto que a pressão parcial do equilíbrio do hidrogênio é inferior a 1 atm à temperatura ambiente [14]. Relata-se, também, que ao aumentar a substituição de Ni se incrementa também o número de átomos de hidrogênio por átomo do intermetálico (H/M) o que significaria que a substituição de Ni melhora a cinética de dissociação do hidrogênio sobre a superfície dos grãos do intermetálico. A fase cristalina inicial tipo CsCl é mantida após a substituição [15].

Com o objetivo de entender melhor o papel que a substituição de Fe por Ni desenvolve nesta matriz intermetálica, neste trabalho apresenta-se o estudo da série $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$. Neste estudo, determinou-se a dependência das propriedades estruturais como função do conteúdo de Fe(x). Em seguida, foram estudadas as propriedades de absorção de hidrogênio das amostras $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ preparada de três formas distintas antes da hidrogenação: i) intermetálico como preparado (bulk), ii) o intermetálico nanoestruturado e iii) o intermetálico nanoestruturado com grafite. Neste estudo, foi determinado em qual das três amostras foi possível armazenar a maior quantidade de hidrogênio e as fases cristalinas formadas após a hidrogenação.

Capítulo 1

Revisão bibliográfica

1.1 Propriedades das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ e de seus hidretos

O intermetálico $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ pode ser obtido do composto TiFe ao substituir Fe por Ni . Em todas as concentrações ($0 \leq x \leq 1$), a estrutura é do tipo cúbico CsCl (B_2), o que significa que a estrutura inicial da matriz é mantida [16]. A estrutura tipo B_2 é um sistema cristalino cúbico com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ onde os átomos centrados são diferentes dos átomos dos vértices. Por outro lado, Miyamura [15] observou que as ligas de $\text{Ti}_{(1-x)}\text{FeNi}_x$ (ligas substituindo sítios de Ti), tem uma estrutura cristalina misturada de tipo CsCl -tipo e um composto de fase Laves $C14$. Como é sabido, no composto TiFe , o ferro é mais facilmente substituído por níquel que pelo titânio, porque o raio atômico de níquel é mais próximo do ferro do que o titânio. Além disso, observa-se o aumento da constante de rede com o aumento do conteúdo de níquel como é reportado na literatura [17]. Como é reportado na literatura, a estrutura cristalina de seu hidreto de TiFe é a mesma que o hidreto de $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ [17,18]. Reilly and Wiswall [19] reportaram a existência de três fases TiFe-H : a fase α correspondente a uma faixa de composição de $0 \leq H \leq 0.1$, mantendo a estrutura cristalina do intermetálico; a fase β corresponde a uma estrutura tetragonal com $1 \leq H \leq 1.04$ e a fase γ pode formar-se em dois tipos de estrutura: cúbica e monoclinica onde $H \sim 2$. Para a fase β ($\text{TiFeH}_{\sim 1}$), Thompson [20] encontrou um conjunto de estruturas ortorrômbicas conformadas de 4 grupos espaciais diferentes: $Pnma$, $Pmc2_1$, $P222_1$ e $Pma2$. Fischer, entretanto, [21] reporta a mesma estrutura de grupo espacial $P222_1$. Para a fase γ ($\text{TiFeH}_{\sim 2}$), Thompson [22] mostra

uma estrutura ortorrômbica (*Cmmm*) em concordância com o reportado por Fischer [23].

1.1.1 Propriedades Magnéticas

A liga TiFe em fase única apresenta à temperatura ambiente uma susceptibilidade bulk própria do paramagnetismo de Pauli e se incrementa lentamente a baixas temperaturas. Após de 20 K a magnetização mostra uma saturação em campo de ~ 40 kOe. Após, observa-se um crescimento linear com o campo. Acima de 77 K a magnetização varia linearmente com o campo magnético mostrando seu comportamento puramente paramagnético. O efeito de saturação é provavelmente devido a um pequeno número de precipitados de ferro [24]. Hempelmann e Wicke [26] tem encontrado que a hidrogenação do TiFe provoca uma mudança irreversível nas propriedades magnéticas devido à formação de aglomerados de ferro. Como foi reportado por Jankowska e Jurczyk [27], TiFe carregado com hidrogênio não é estável na estrutura cúbica B2, mas os aglomerados de Ti ou Fe são formados durante a transição de fase de B2 cúbica para a fase B19 ortorrômbica hidretada sob a influência das distorções da estrutura provocada pelo hidrogênio absorvido. Além disso, Abe [17] tem determinado essa fase de transição por espectroscopia Mössbauer, em quanto que Zuchner e Kirch [28] descobriram que os aglomerados de ferro na superfície servem como centros cataliticamente ativos para a absorção de hidrogênio. Lee [29] calculou a influência do hidrogênio adsorvido sobre o momento magnético dos átomos na superfície da liga TiFe e encontrou que o hidrogênio influencia significativamente nos momentos magnéticos dos átomos de Fe nas camadas superficiais e nas camadas sub superficiais.

Kocjan e colaboradores [30] mencionam que o paramagnetismo de Pauli encontrado no sistema TiFe, é mantido pela substituição de Fe por Ni no intermetálico $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$. Foi observado que para as amostras do intermetálico com diferentes teores de níquel ($x = 0,1; 0,25; 0,4$ e $0,5$) a magnetização de saturação foi aproximadamente independente da concentração de Fe em quanto que após a hidrogenação e desidrogenação surgem diferenças no sinal magnético. O maior aumento da magnetização de saturação foi obtido após a desidrogenação para a concentração $x = 0,25$. Também, determinou-se que amostras amorfas preparadas por moagem mecânica dos pós dos elementos que compõem a liga mostram uma magnetização de saturação significativamente maior que amostras cristalinas. Kocjan ob-

servou que todas as amostras amorfas exibiram um caráter ferromagnético. Possíveis explicações para o aumento da magnetização nas amostras incluem a formação de aglomerados ferromagnéticos de ferro, como foi mencionado acima. Esses aglomerados são demasiado pequenos para serem detectados por difração de raios-X, ou seja, menores do que 5 - 10 nm. Outra possível explicação se baseia na criação de defeitos na estrutura cristalina induzidos pela introdução de hidrogênio. Defeitos no material perturbam a estrutura eletrônica e provocam uma diminuição na blindagem eletrônica dos momentos magnéticos, o que resulta num aumento de magnetização total [31]. A maior magnetização apresentada pelas ligas preparadas por moagem mecânica em comparação às amostras cristalinas pode ser causada pela formação de fases extras durante a moagem tal como o ferro puro. Isto está de acordo com os estudos de Nikolow [32] e Potapov [33], onde os autores observaram similares transições de fase induzidas pelo estresse nos intermetálicos $Ti_{45}Zr_{38}Al_{17}$, TiNi-Cu e TiNi-Pd, respectivamente.

1.1.2 Propriedades Hiperfinas

Uma das técnicas usadas para estudar as propriedades hiperfinas destas ligas e seus hidretos foi a espectroscopia Mössbauer. Swartzendruber e colaboradores [34] reportaram um estudo sistemático dos hidretos de TiFe em função da concentração de hidrogênio armazenado nesta liga. O espectro Mössbauer da liga $TiFeH_{0,1}$ apresenta só um pico característico de uma amostra não magnética, sem efeitos de quadrupolo elétrico e é essencialmente idêntico ao espectro da liga TiFe. O espectro da liga $TiFeH_{\sim 0,9}$ é bem modelado com um singleto e um dubleto simétrico que representam as contribuições das fases α e β , respectivamente. O espectro da liga $TiFeH_{\sim 1,7}$ foi ajustado com dois dubletos que representam as contribuições da fase β e γ . O aumento do valor do deslocamento isomérico (IS) indica uma diminuição da densidade eletrônica tipo s que visitamos núcleos de Fe. Esta densidade eletrônica diminui com o aumento da concentração de H. Outros grupos também estudaram o sistema $TiFeH_n$ [35,36]. Em resumo, o espectro Mössbauer dos hidretos é resolvido por contribuições parciais de diferentes fases (α , β e γ) com um valor pequeno do desdobramento quadrupolar (QS) nas fases β e γ . O IS é incrementado em $0,4 \text{ mms}^{-1}$ entre a fase α ($n \leq 0,1$) e a fase γ ($n \approx 2$) foi associado a uma diminuição da densidade eletrônica somado ao efeito de

volume [35], o que sugere que os estados d do ferro foram completados durante a hidrogenação. Raj e colegas [16] estudaram a família $\text{TiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ nas concentrações de $x = 0,01; 0,02; 0,1$ e $0,2$, por espectroscopia Mössbauer. Todos os espectros foram ajustados consistentemente com um singleto e o valor do IS ficou muito próximo ao valor obtido para a liga. Também foi estudada a diferença entre os espectros do intermetálico $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ e seu hidreto $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{H}_{y=1,35}$ observando-se um incremento do IS no hidreto o que esta em acordo com a diminuição da densidade de carga no núcleo de Fe reportada [37-39]. Além disso, o desdobramento quadrupolar (QS) nos espectros Mössbauer para os intervalos ($0,93 \leq y \leq 0,97$ e $1,35 \leq y \leq 1,39$) não mostraram diferenças e a sua largura de linha também permaneceu inalterada, dentro da faixa de erros.

Contrariamente ao já mencionado, em outro trabalho, os espectros Mössbauer das ligas $\text{TiFe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e $\text{TiFe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ foram ajustados com um dubleto encontrando-se pequenos valores para o QS [18]. Aqui também foi analisado o espectro do intermetálico $\text{TiFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ antes e após a hidrogenação notando-se que a formação da fase β está relacionada ao aumento do deslocamento isomérico e ao incremento do QS, em relação ao intermetálico livre de hidrogênio e ao hidreto na fase α . Num outro estudo de amostras $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{H}_y$ [$x = 1$ ($y = 0$), $x = 0,8$ ($y = 1,09$), $x = 0,65$ ($y = 0,93$), $x = 0,5$ ($y = 0,28; 0,72; 0,99$ e $1,2$)] foram obtidos espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a 80 K [18]. Neste caso, os espectros do TiFe , $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ e os hidretos na fase α ($y = 0,28$) foram coerentemente ajustados com um singleto, enquanto que os hidretos na fase β com um dubleto. Em todas as amostras o incremento do deslocamento isomérico na fase β se manteve inalterado [17]. Cabe mencionar que nestas amostras foi observado que o aumento do valor do desdobramento quadrupolar não depende só da concentração do hidrogênio armazenado, mas também depende da concentração de Fe/Ni, ou seja, o valor do desdobramento quadrupolar é proporcional à quantidade de hidrogênio armazenado na amostra para uma composição determinada.

1.2 Aspectos teóricos cristalográficas

A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo de seus átomos, íons ou moléculas. Um material cristalino, independente do tipo de ligação encontrada no mesmo, caracteriza-se por apresentar um agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que se repete nas três dimensões. Dessa maneira podemos definir que uma célula unitária é a menor proporção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. O estudo da estrutura interna dos materiais necessita da utilização de 7 arranjos atômicos básicos, que podem representar as estruturas de todas as substâncias cristalinas conhecidas como é mostrado na Tabela 1.1. Em cristalografia, o grupo espacial ou grupo cristalográfico de um cristal é uma descrição da simetria do cristal, e pode ter um de 230 tipos como é indicado também na Tabela 1.1 para cada sistema.

Tabela 1.1: Geometria dos sistemas cristalinos

Sistemas	Eixos	Ângulos Axiais espacial	Tipos de grupos	Exemplos de grupos espaciais
Cúbico	$a = b = c$	Todos os ângulos = 90°	36	Pm3m, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos os ângulos = 90°	68	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°	59	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^\circ$	13	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2/c, P2 ₁ /c, C2/c
Triclínico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos diferentes e nenhum igual a 90°	12	P1
Hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°	27	P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc
Romboédrico	$a = b = c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90°	25	P6, P6 ₁ , P6 ₅ , P6 ₂ , P6 ₄ , P6 ₃

Partindo desses 7 sistemas cristalinos, A. J. Bravais derivou 14 células unitárias, que permitem descrever qualquer estrutura possível.

1.2.1 Principais estruturas cristalinas

Das principais estruturas cristalinas aqui só estudaremos duas delas que usaremos para entender a formação cristalográfica de nossas amostras.

1.2.1.1 Estrutura cristalina cúbica

Em primeiro lugar, considerem-se as posições atômicas na célula unitária da estrutura cristalina cúbica representada na Figura 1.1a que como exemplo é a liga TiFe. Nesta célula unitária, os círculos representam as posições onde os átomos estão localizados. Se, nesta célula, se representarem os átomos por esferas rígidas, então a célula unitária aparece conforme representado na Figura 1.1b.

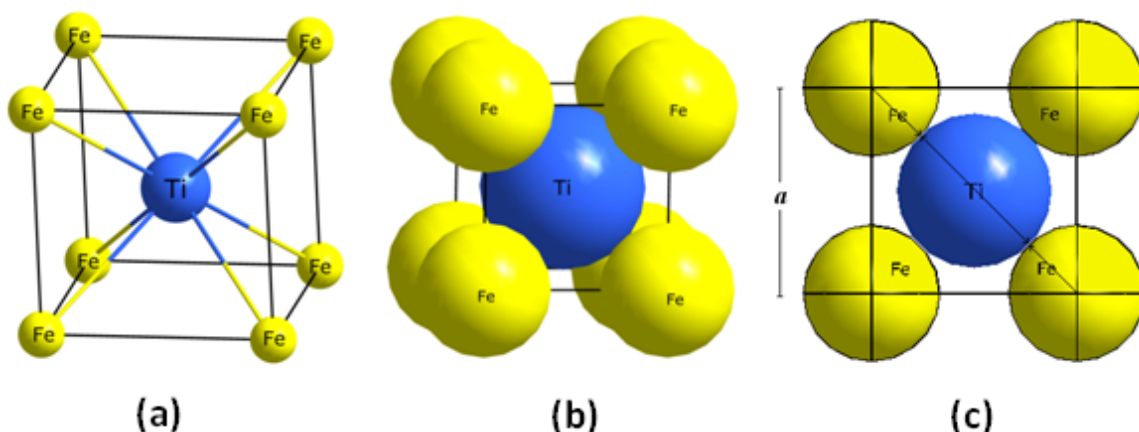


Figura 1.1: Representação da estrutura cúbica: (a) posições atômicas na célula unitária, (b) célula unitária com esferas rígidas, e (c) projeção do plano diagonal da célula unitária

Nesta célula unitária, vemos que o átomo central está rodeado por oito vizinhos Fe mais próximos e diz-se que o número de coordenação é 8. Cada uma destas células possui o equivalente a dois átomos distintos por célula unitária. No centro da célula unitária da Figura está localizado um átomo completo de Ti e em cada vértice da célula um oitavo das esferas de Fe, obtendo-se o equivalente a um átomo de Fe. Assim, existe um total de 1 Ti (no centro) + $8 \times 1/8$ Fe (nos vértices) por célula unitária. Na célula unitária, os átomos tocam-se segundo a diagonal do cubo, conforme indicado na Figura 1.1c, pelo que a relação entre o comprimento da aresta do cubo (a) que é o parâmetro de rede da célula unitária e os raios atômicos R estão relacionados por:

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a = R_{Ti} + R_{Fe}$$

1.2.1.2 Estrutura cristalina ortorrômbica

A célula ortorrômbica que é mostrada na Figura 1.2 resulta de esticar uma célula cúbica ao longo de dois dos seus lados ortogonais em comprimentos diferentes, resultando em um prisma retangular, com uma base retangular ($a \times b$) e da altura (c), de tal forma que a , b , e c são distintos. Todas as três bases se intersectam em ângulos de 90° . Os três vetores da célula permanecem mutuamente ortogonais.

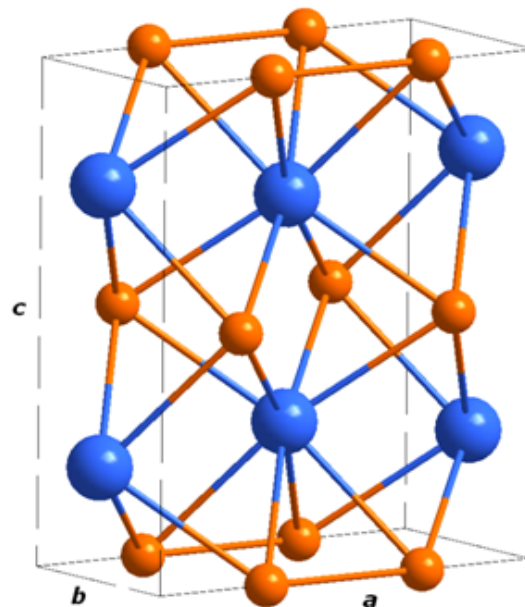


Figura 1.2: Configuração de átomos dentro de uma estrutura cristalina ortorrômbica.

Planos em cristais cúbicos

Em determinadas situações é necessário definir planos atômicos dentro de uma estrutura cristalina. Para identificar planos cristalinos em cristais cúbicos, o sistema de notação dos índices de Miller deve ser utilizado. Estes índices para um plano cristalográfico são definidos como sendo os inversos das coordenadas de intercepção do plano com os eixos x , y e z . Genericamente, as letras h , k e l são usadas para indicar os índices de Miller de um plano, o que resulta em (hkl) .

1.3 Aspectos cristalográficos do hidreto de TiFe

Esta parte nos ajudará para obter um melhor entendimento da cristalografia das fases dos hidretos de TiFe, que serão aplicados aos hidretos $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ posteriormente.

1.3.1 A fase α

A fase α apresenta a mesma estrutura cristalina que a fase B2, a qual não muda após absorver poucos átomos de hidrogênio na estrutura. Este fase do hidreto apresenta 6 sítios intersticiais octaédricos e 12 tetraédricos por célula unitária. Sabe-se que os átomos de hidrogênio no processo de hidrogenação do composto intermetálico atingem a um sistema de mínima energia [40] quando ocupam os sítios octaédricos [18,41]. Estes sítios octaédricos apresentam duas simetrias: 3d e 3c.

Sítio 3d

O sítio 3d na célula unitária do TiFe é mostrado na Figura 1.3. O octaedro que rodeia este sítio 3d está composto por quatro átomos de titânio (sítio de simetria 1b) e dois átomos de ferro (sítio de simetria 1a). Este octaedro é mostrado na Figura 1.3, onde o sítio 3d se encontra no centro do octaedro com as seguintes posições atômicas $x = 0$, $y = 0$ e $z = 1/2$.

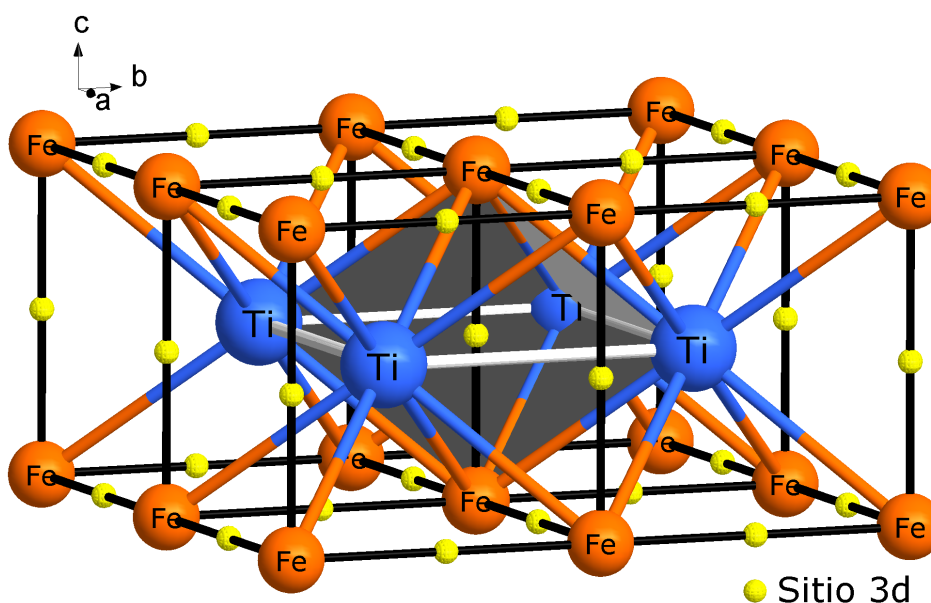


Figura 1.3: Supercélula de TiFe mostrando em destaque o sítio octaédrico 3d.

Sítio 3c

O sítio 3c na célula unitária do intermetálico TiFe é mostrado na Figura 1.4. Este sítio tem posições atômicas $x = 0$, $y = 1/2$ e $z = 1/2$ e está no centro de um octaedro formado de quatro átomos de ferro (sítio de simetria 1a) e dois átomos de titânio (sítio de simetria 1b). Este octaedro é mostrado na Figura 1.4.

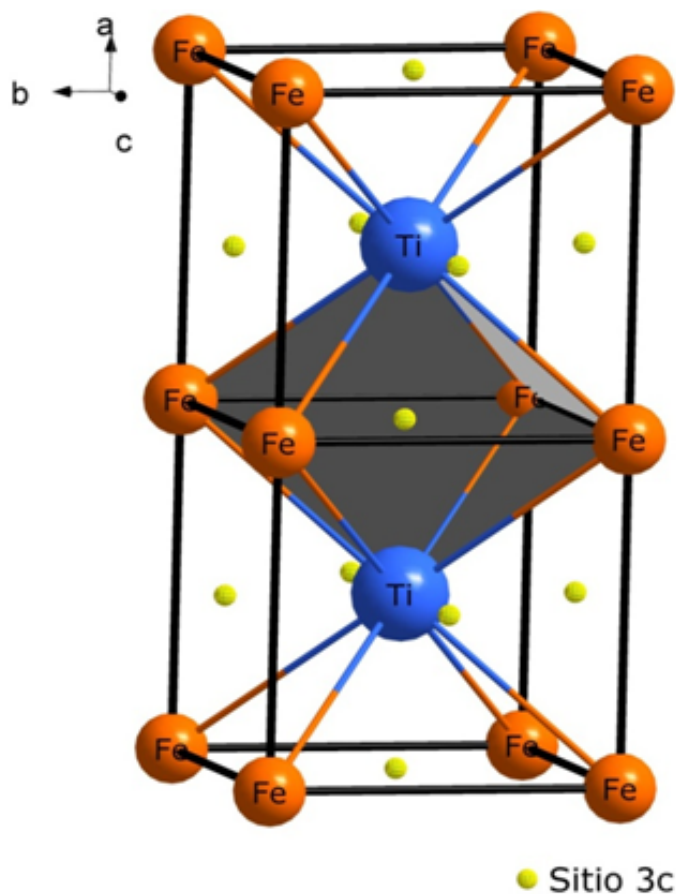


Figura 1.4: O sítio 3c octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.

1.3.2 A fase β

Esta fase é ortorrômbica e é formada quando a quantidade de átomos de H supera a $n_H \sim 1,0$. Para analisar os possíveis sítios intersticiais do hidrogênio nesta fase utilizaremos o modelo proposto por Thompson e coautores (1978). No trabalho reportado pelos autores foram identificados quatro tipos de estrutura que correspondem a diferentes grupos espaciais ortorrômbicos [20]. O grupo espacial que falaremos aqui será $P222_1$ já que será utilizado

para a análise de nossos hidretos. O hidreto de TiFe ortorrômbico tem seis sítios intersticiais octaédricos por célula unitária. Estes são quatro sítios 4e e dois sítios 2d.

Sítio 4e

O sítio 4e na célula unitária do TiFe é mostrado na Figura 1.5. O octaedro de simetria 4e está composto por quatro átomos de titânio e dois átomos de ferro. Este octaedro é mostrado na Figura 1.5 onde o sítio 4e se encontra na seguinte posição atômica: $x = 0,061$; $y = 0,537$ e $z = 0,025$; na supercélula. A linha que une os dois átomos de Fe num octaedro forma um ângulo de $\sim 11^\circ$ com o plano basal formado pelos quatro átomos de Ti. Este plano divide esta linha em duas partes iguais a $0,2006 \text{ \AA}$.

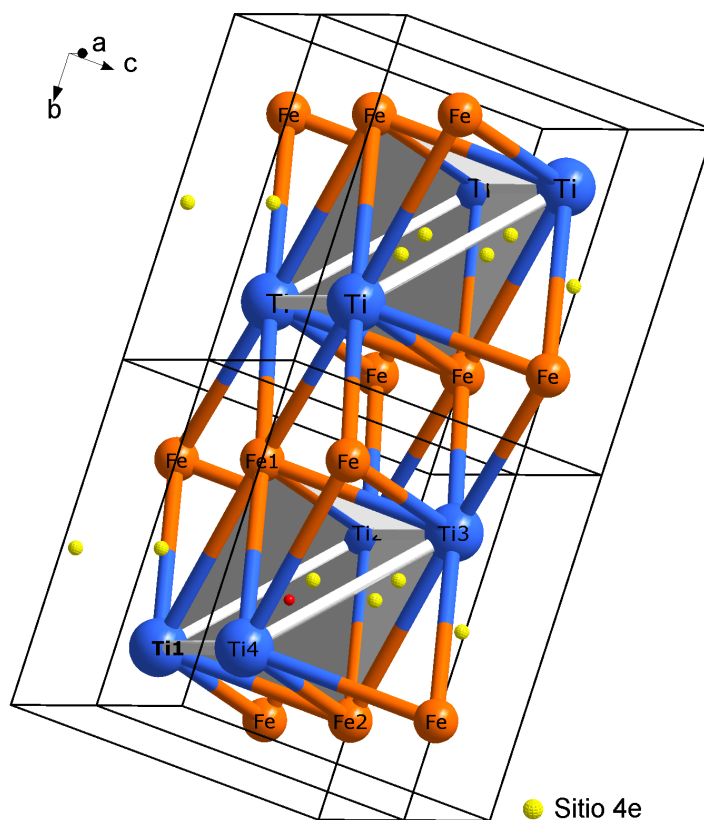


Figura 1.5: O sítio 4e octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.

Sítio 2d

O sítio 2d na célula unitária do TiFe é mostrado na Figura 1.6 por meio de uma supercélula formada por quatro células unitárias. O octaedro que rodeia o sítio 2d, está composto de

quatro átomos de titânio e dois átomos de ferro. Este octaedro é mostrado também na Figura 1.6 onde o sítio 2d se encontra na seguinte posição atômica: $x = 0,5$; $y = 0,25$ e $z = 0,25$. O plano formado pelos 4 átomos de titânio é um paralelogramo de lados iguais com ângulos internos de $92,523^\circ$ e $87,477^\circ$. O sítio 2d se encontra no centro deste plano. O ângulo formado pelos átomos de Fe e o sitio 2d é $164,4^\circ$.

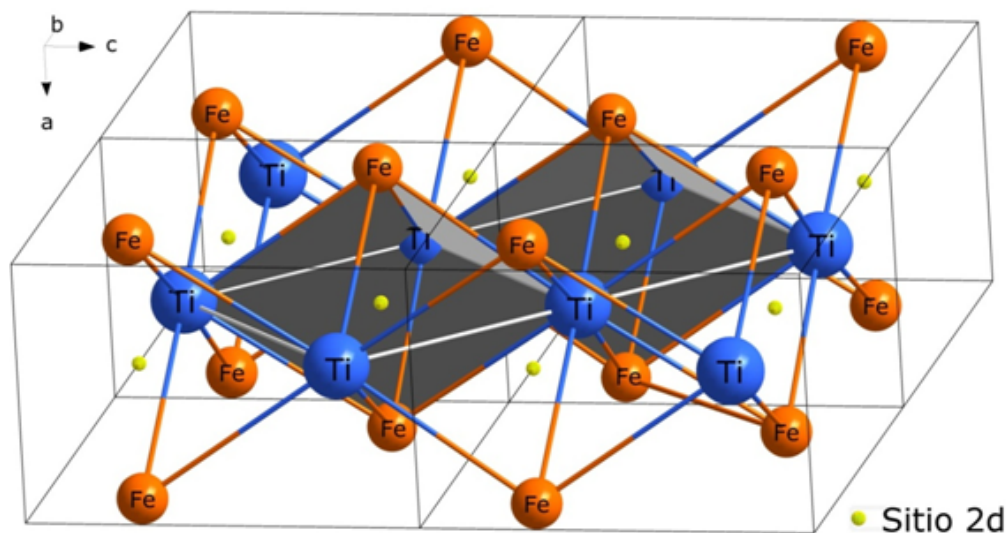


Figura 1.6: O sítio 2d octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.

1.3.3 A fase γ

Através de difração de nêutrons, Fisher estudou a nova fase formada após a hidrogenação da fase CsCl. Esta fase γ (TiFeH_2) apresenta uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial $Cmmm$ o qual dobra os parâmetros de rede ao longo dos eixos da fase α . Neste caso, o hidreto da fase γ tem oito sítios intersticiais octaédricos por célula unitária. Estes sítios octaédricos tem quatro sítios de simetria 4e, dois sítios 2c e dois sítios 2a por célula unitária.

Sítio 4e

Na Figura 1.7 é mostrado o sítio 4e na célula unitária do TiFe. Este sítio está rodeado por quatro átomos de titânio e dois átomos de ferro. Este octaedro é mostrado também na Figura 1.7, onde o sítio 4e se encontra nas seguintes posições atômicas: $x = 1/4$, $y = 1/4$ e $z = 0$. O plano formado pelos 4 átomos de titânio é um retângulo. O sítio 4e se encontra no centro

geométrico do octaedro. É só uma coincidência que tenha o mesmo nome do sítio 4e da fase α .

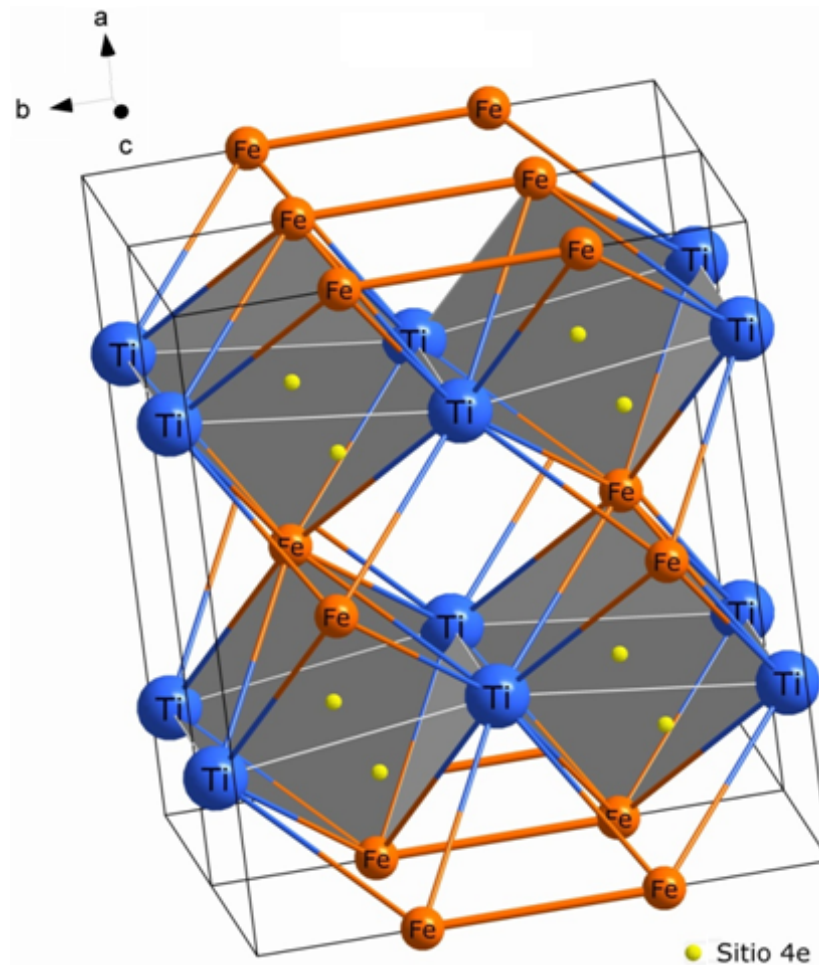


Figura 1.7: O sítio octaédrico 4e na célula unitária do intermetálico TiFe.

Sítio 2c

O sítio 2c é representado na Figura 1.8. Este sítio está rodeado por quatro átomos de ferro e dois átomos de titânio. Este octaedro é mostrado também na Figura 1.8 onde o sítio 2c se encontra em $x = 1/2$, $y = 0$ e $z = 1/2$. O plano formado pelos 4 átomos de ferro é um retângulo. O sítio se encontra no centro geométrico do octaedro.

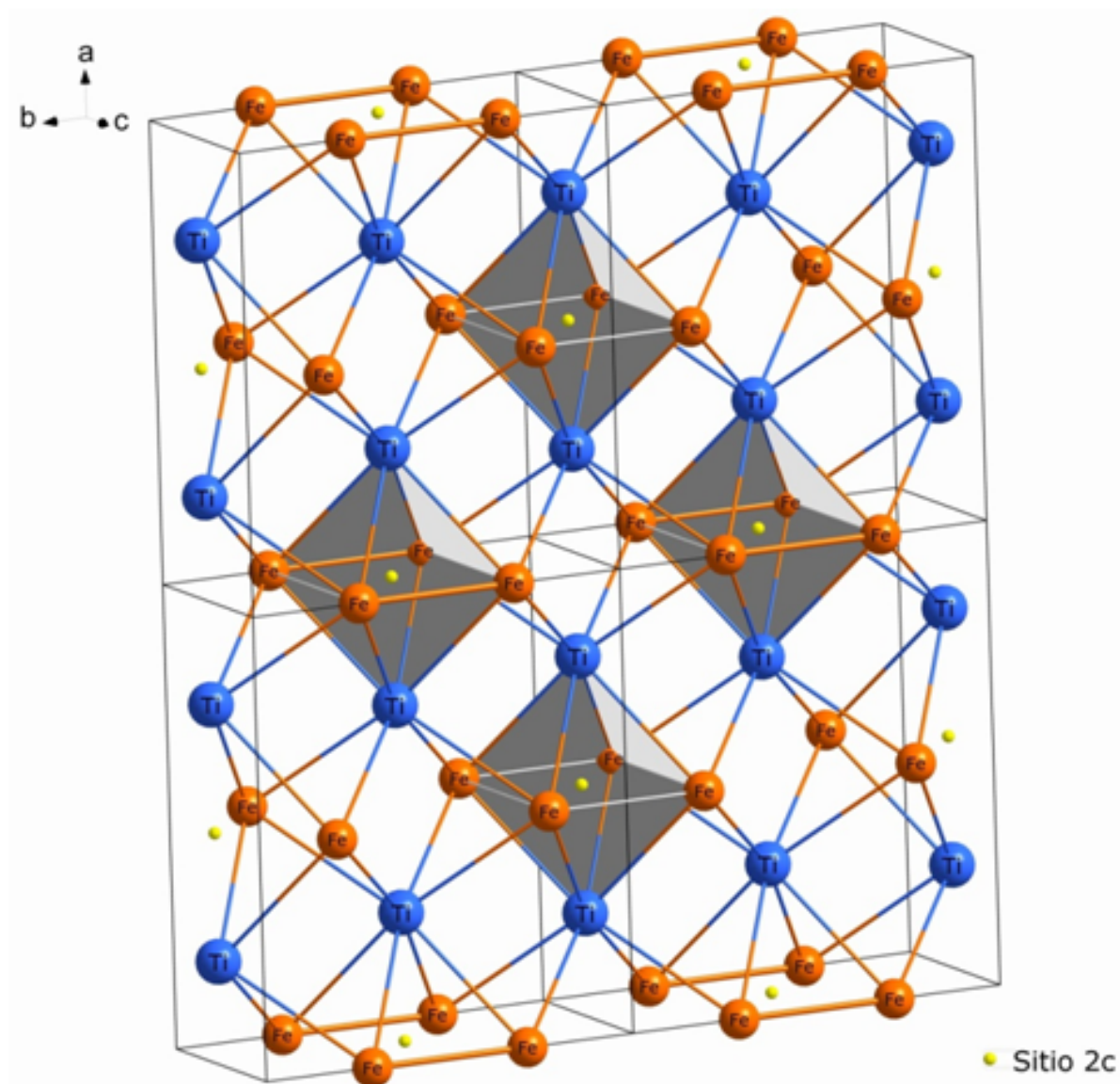


Figura 1.8: O sítio 2c octaédrico na célula unitária do intermetálico TiFe.

Sítio 2a

Na Figura 1.9 mostra-se o sítio 2a na célula unitária do TiFe por meio de uma supercélula formada por oito fórmulas unitárias de TiFe. O sítio de simetria no octaedro está rodeado por quatro átomos de titânio e dois átomos de ferro. O octaedro é mostrado na Figura 1.9, onde o sítio 2a se encontra em: $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$. O plano formado pelos 4 átomos de titânio é um retângulo. O sítio se encontra no centro geométrico do octaedro.

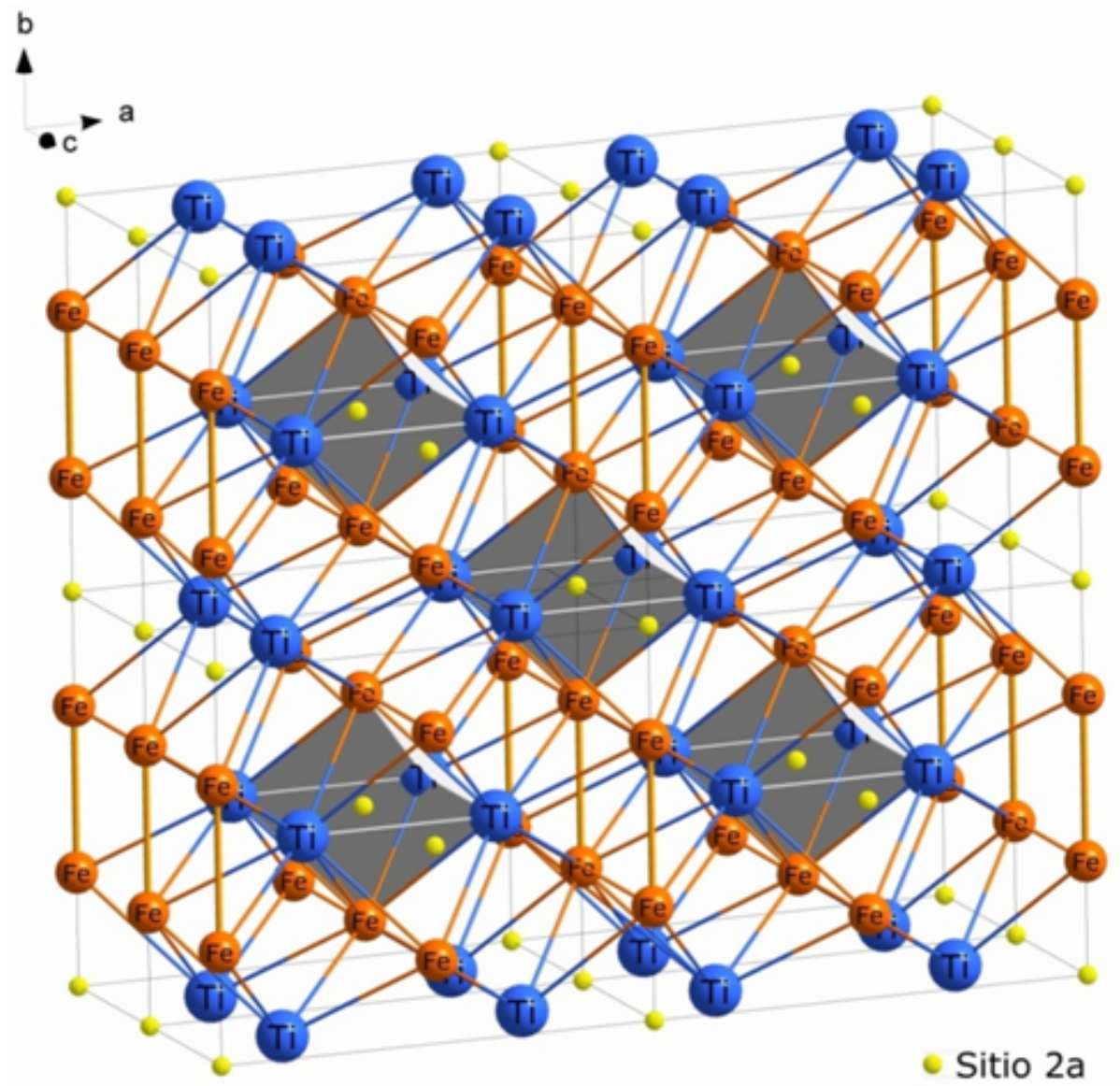


Figura 1.9: Representação do sítio de simetria 2a na célula unitária do intermetálico TiFe.

1.4 Processo de absorção de hidrogênio

Um método de armazenamento reversível de hidrogênio é através das matrizes intermetálicas. Nos hidretos intermetálicos, o hidrogênio passa a fazer parte da composição química do intermetálico com o qual já não é necessário manter o hidreto sob certas condições específicas de pressão e temperatura. Além disso, esta é a opção mais segura de armazenamento já que para liberar o hidrogênio é necessário que o hidreto ganhe energia. Nesta parte, serão explicados os conceitos necessários para se entender o processo de fisissorção e quimissor-

ção do hidrogênio assim como as caracterizações físico-químicas envolvidas neste processo.

1.4.1 Fisissorção

Este fenômeno está limitado pela adsorção física a que acontece quando as forças que interagem no sistema são forças intermoleculares fracas do tipo Van der Waals, como por exemplo, aquelas que são responsáveis pelo comportamento não ideal dos gases. A adsorção é um fenômeno de superfície na qual as moléculas de uma substância aderem à superfície interfacial de outra. Como a composição química do adsorvente e do adsorvido não muda, este fenômeno é um fenômeno físico. Na interação sólido-gás, as moléculas do gás procuram achar o equilíbrio eletrostático com uma distribuição de carga elétrica superficial, mas nesta distribuição interagem com forças elétricas repulsivas devido aos elétrons do gás e do sólido. Como as forças que participam na fisissorção são fracas, isto se dá em baixas temperaturas pelo qual as barreiras energéticas são quase nulas e a molécula fica na superfície do sólido, fazendo com que a cinética da reação seja rápida. A mudança de entalpia na adsorção é muito pequena de forma que a molécula pode se separar do sólido por agitação térmica.

1.4.2 Quimissorção

A quimissorção é um fenômeno que se dá quando o hidrogênio é absorvido e acontece quando as forças que participam são capazes de formar compostos químicos. A absorção se produz quando o hidrogênio se incorpora na fase cristalina do adsorvente provocando modificação da composição ou da estrutura química de ambos, sendo portanto, um fenômeno químico. Neste tipo de reação, a ligação química pode ser iônica, covalente ou metálica. Precisa-se superar o valor da energia de ativação para quebrar a união química na molécula de hidrogênio, pelo qual serão requeridas maiores temperaturas que na fisissorção e terá uma cinética mais lenta.

Logo que a molécula de hidrogênio for dissociada, a absorção começa e o átomo de hidrogênio (H) será dissolvido na matriz do intermetálico de forma exotérmica, achando-se uma baixa concentração de H (fase α) dentro do composto intermetálico (M) num sitio

intersticial específico ($H/M < 0,1$), como é mostrado na Figura 1.10. Quando se vai aumentando a quantidade de hidrogênio, a rede cristalina vai se expandindo até atingir concentrações maiores ($H/M > 0,1$). O incremento volumétrico vai sendo considerável e se inicia a nucleação (de aproximação não clássica) [42-44] precipitando-se a fase β .

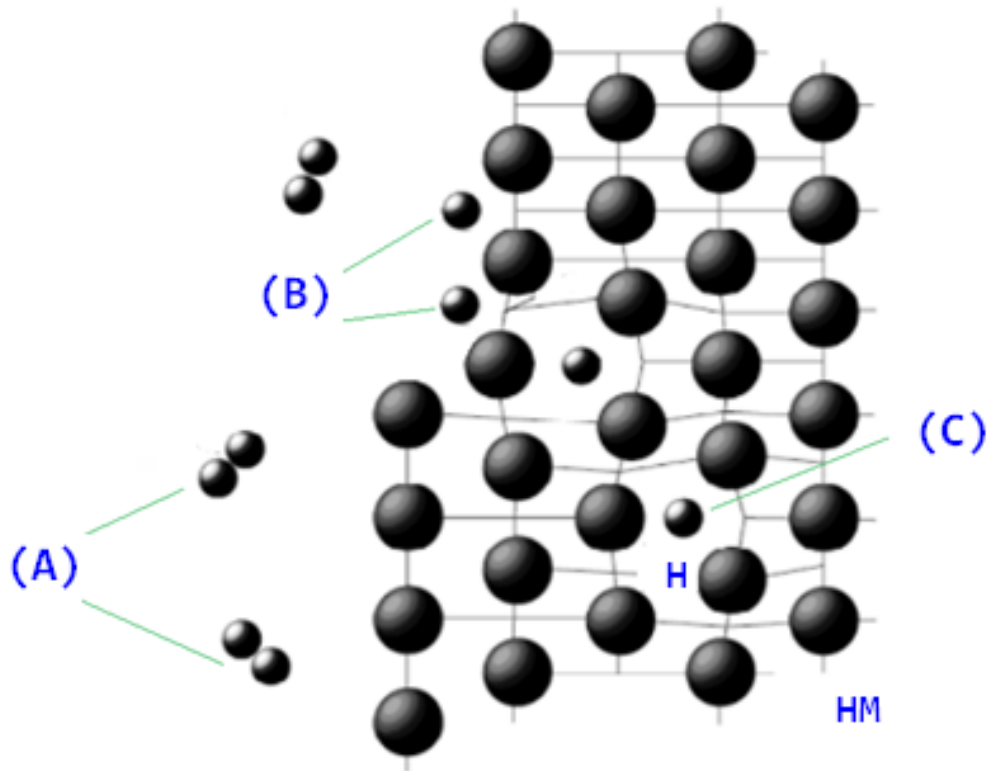


Figura 1.10: Representação esquemática do processo de quimissorção do hidrogênio: no ponto (A) moléculas de H₂, (B) dissociação da molécula de H₂ e início da absorção do átomo de hidrogênio e (C) átomo de hidrogênio no sítio intersticial da estrutura cristalina do intermetálico.

Energeticamente na reação, as moléculas de hidrogênio são dissociadas na superfície, entram no intermetálico vencendo a barreira de potencial E_S e difundem-se em um potencial periódico E_a , até posicionarem em um dos interstícios desocupados. Na Figura 1.11 é mostrado esquematicamente o modelo gás-metal [45].

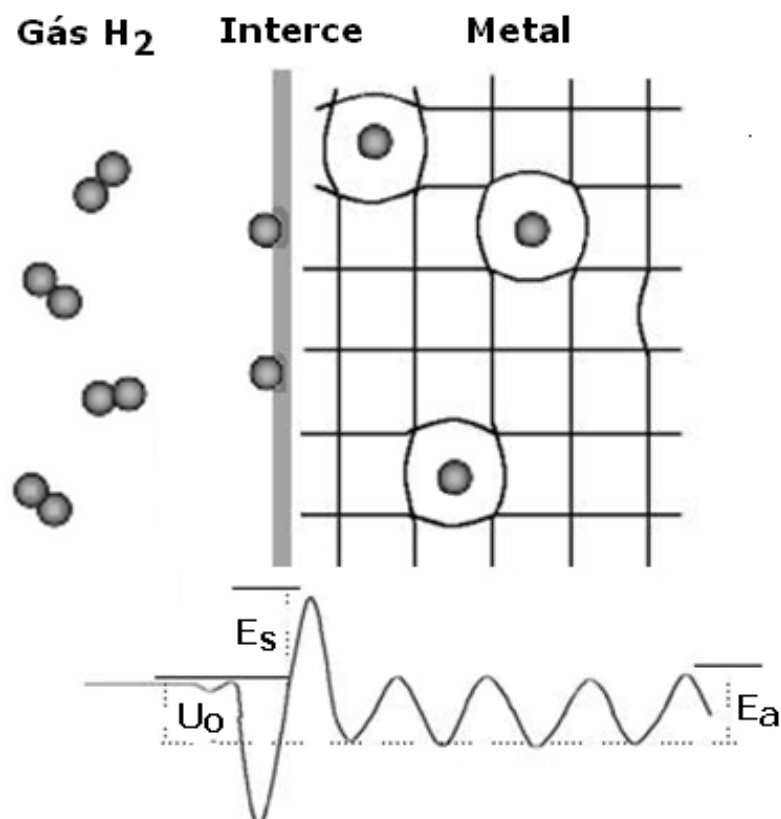


Figura 1.11: Esquema ilustrativo da reação gás-metal. As moléculas de hidrogênio são separadas na superfície para logo entrar no intermetálico. U_0 é a energia efetiva da reação, E_a e E_s são a barreira da difusão no intermetálico e a barreira de energia para cruzar a superfície [45].

A compreensão dos fundamentos básicos da termodinâmica do hidreto é extremamente importante para a comparação de hidretos para desenvolvimento de todas as suas aplicações [46]. O processo da formação do hidreto pode ser descrita pelas superfícies de pressão-concentração-temperatura (PCT) como mostrado na Figura 1.12, onde o logaritmo da pressão de equilíbrio do hidrogênio é registrada on função da concentração do hidrogênio no metal. Numa temperatura fixa, quando a concentração de hidrogênio na matriz é baixa, os poucos átomo de hidrogênio estão aleatoriamente distribuídos no intermetálico (fase α). Conforme a pressão de hidrogênio vai se incrementando, mais átomos de hidrogênio formam parte da estrutura cristalina do intermetálico e começam a se formar clusters de MH, de forma semelhante ao início da formação do gelo em água gelada. A coexistência da fase pobre em H (fase α) e rica em H (fase β) acontece numa região de pressão aproximadamente constante (plateau) da curva PCT. Com um aumento adicional na pressão de hidrogênio, a

transformação para a fase β é completa é marcada pelo final do plateau e a isoterma torna-se mais vertical. As curvas PCT podem ser medidas com aumentos graduais (absorção) ou diminuição (dessorção) da pressão de hidrogênio aplicada. Estas duas curvas não se alinham entre si e a diferença nas pressões de plateau das duas curvas é chamada de histerese da curva PCT. A histerese representa a resistência do metal a empurrar ou puxar átomos de hidrogênio adicionais.

Cada conjunto de curvas PCT (absorção e dessorção) é obtido a uma temperatura particular. Observe na Figura 1.12 que, conforme as temperaturas vão aumentando ($T_3 > T_2 > T_1$) ocorre o seguinte: as regiões das fases α e β se estendem na região de plateau devido à maior entropia do sistema, a região de plateau diminui, a pressão de plateau aumenta, e a histerese e a capacidade de armazenamento reversível de hidrogênio se reduz. Ao conectar todos os pontos limites entre a fase α , a misturada $\alpha + \beta$ e fase β , uma curva em forma de cúpula é obtido. À medida que a temperatura atinge um determinado valor crítico (T_3 na Figura 1.12), a região de plateau na curva PCT desaparece completamente.

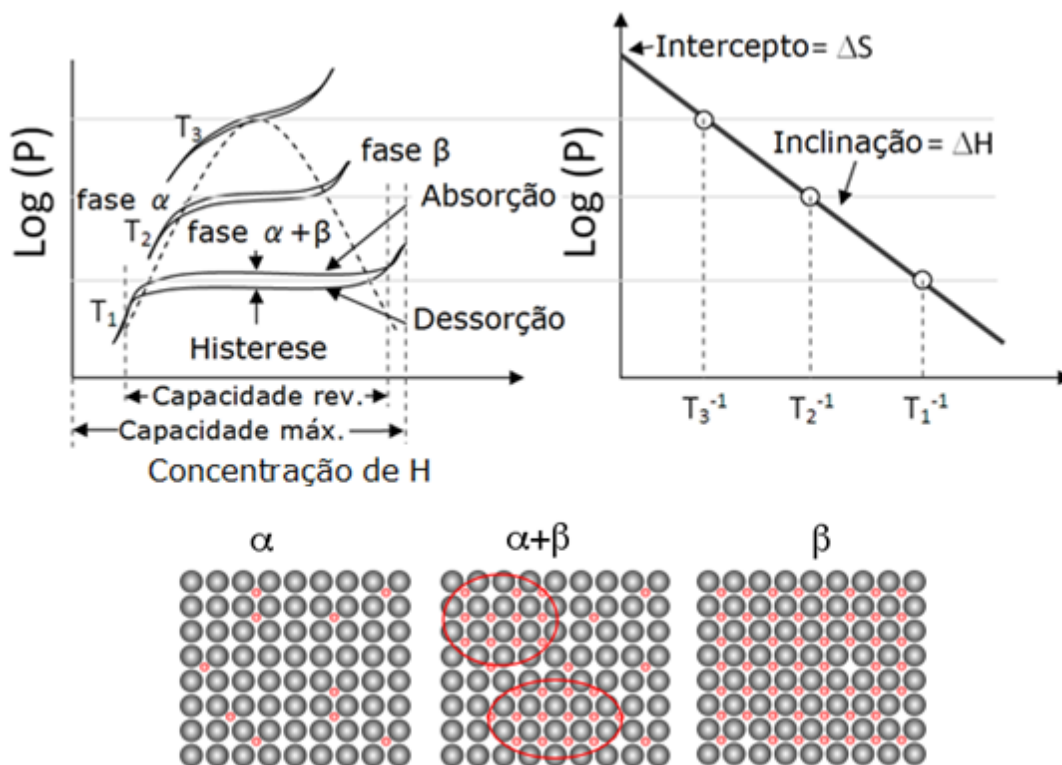


Figura 1.12: (Acima) Representação esquemática das isothermas PCT (esquerda) e o correspondente diagrama de Van'tHoff (direita). (Embaixo) Representação das fases α e β de um hidreto onde os pontos vermelhos são átomos de hidrogênio.

As pressões de plateau (P) nas curvas PCT podem ser usadas para calcular as variações da entalpia de formação (ΔH) e da entropia (ΔS) através da relação de Van'tHoff [47,48]:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Onde R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura. Ao fazer o gráfico do logaritmo da pressão em função do inverso da temperatura absoluta podem se obter estes parâmetros, como se mostra na Figura 1.12.

1.5 Propriedades hiperfinas

Um núcleo em um estado excitado decai para o estado de menor energia do mesmo isótopo por emissão de um fóton de raios gama. Como consequência da lei de conservação do momento, o núcleo sofre um recuo ao emitir o fóton, o que faz que absorva parte desta energia. Um fóton é absorvido e o sistema sofre uma transição para um estado excitado. Mais tarde, o sistema sofre uma transição para o estado fundamental com a emissão de um fóton. Quando a energia do fóton é igual à diferença de energia entre ambos estados, este processo de dois estágios é chamado absorção ressonante e a radiação emitida é a radiação ressonante (ver Figura 1.13).



Figura 1.13: Diagrama no processo de emissão e absorção nuclear na fonte e no absorvedor necessário para o efeito Mössbauer.

O fenômeno físico conhecido como efeito Mössbauer é a absorção ressonante para energias relacionadas a transições entre estados nucleares sem que a fonte radioativa sofra perda de energia por recuo, onde o núcleo absorvente contém os mesmos isótopos que o núcleo emissor. Na realidade, sempre existe uma perda devido ao recuo do núcleo na hora de emitir e na hora de absorver ($2E_R$), o que impossibilita a absorção ressonante devido à largura de linha muito estreita nas transições nucleares. Para garantir a ressonância, é necessário proporcionar um movimento controlado à fonte (modulação de energia por efeito Doppler). Através deste efeito é possível de que a linha de emissão e linha de absorção que estão separadas por $2E_R$ se sobreponham em algum valor de velocidade, produzindo-se a ressonância. Uma das fontes Mössbauer mais usada é o isótopo radioativo ^{57}Co . Este isótopo sofre decaimento por captura eletrônica para um estado metaestável do ^{57}Fe com $I = 5/2$. Por emissão de radiação gama de ~ 122 keV, o núcleo passa ao estado excitado com $I = 3/2$. Este estado excitado é fundamental para se observar o efeito Mössbauer. Ao passar ao estado fundamental com $I = 1/2$, o núcleo emite radiação gama com uma energia de 14,4 KeV e é esta energia que é usada para se obter a ressonância entre os núcleos emissor e do absorvedor [49]. As diferenças de energia entre os níveis nucleares do emissor e absorvedor surgem das diferentes perturbações que os núcleos sonda e emissão sofrem ao interagir com a suas vizinhanças. Estas interações são chamadas de interações hiperfinas.

1.5.1 Interações Hiperfinas

Os núcleos numa rede cristalina podem sofrer a influência de campos elétricos e magnéticos que podem ser originados pelos elétrons do próprio átomo e/ou pelas cargas elétricas da vizinhança. Os núcleos possuem momento magnético e são carregados positivamente, pelo que podem responder a esses dois tipos de campos.

As interações hiperfinas estão relacionadas a três parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético.

1.5.1.1 Deslocamento Isomérico

Sabemos que o núcleo atômico interage eletrostaticamente com as cargas eletrônicas que o rodeiam. As densidades de probabilidade para funções de onda dos elétrons "s" podem ter

valores não nulos dentro da região nuclear, então são estes elétrons "s" que podem proporcionar informação do núcleo. No entanto, as funções de onda desses elétrons dependem das suas interações com os elétrons das demais camadas. Podemos calcular esta energia de interação classicamente, considerando o núcleo esfericamente simétrico e embebido na nuvem de elétrons "s". Uma variação na densidade dos elétrons "s" alterará a interação Coulombiana, e o resultado é um deslocamento eletrostático dos níveis nucleares, conhecido como deslocamento isomérico (δ). Esta interação produz um deslocamento de energia tanto do nível fundamental como do nível excitado. Estas mudanças afetam de maneiras distintas as energias de transição tanto da fonte (E_F) quanto do absorvedor (E_A), dependendo da densidade eletrônica no núcleo. A diferença de volume nuclear tanto no estado excitado (e) como no estado fundamental (g) também produz uma diferença nas energias envolvidas. O deslocamento isomérico é dado por:

$$\delta = E_A - E_F = C \frac{\delta R}{R} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_F(0)|^2)$$

Onde C é uma constante característica do núcleo Mössbauer, δR diferença no raio nuclear entre os estados excitado e fundamental, R é valor médio do raio nuclear, $|\psi_A(0)|^2$ representa a densidade de probabilidade eletrônica total no núcleo do absorvedor e $|\psi_F(0)|^2$ no núcleo da fonte. Se o valor de δR é negativo (como é o caso do ^{57}Fe), então um aumento em $|\psi_A(0)|^2$ relativo à fonte, desloca o espectro de absorção isomericamente no sentido negativo da energia. A diminuição nesta densidade eletrônica provoca o efeito contrário. Assim, o deslocamento isomérico (δ) pode trazer informações sobre os estados de oxidação, tipo de ligação química, grau de ionicidade, etc., para os diferentes compostos químicos que contenham o isótopo Mössbauer considerado. O deslocamento isomérico se manifesta como um deslocamento da linha ressonante com relação ao zero, no eixo das velocidades (ver Figura 1.14). A aplicação de uma velocidade bem controlada para produzir o efeito Doppler na fonte é, portanto, necessária para atingir a ressonância entre a energia gama do absorvedor e da fonte.

1.5.1.2 Desdobramento quadrupolar elétrico

Em certos estados nucleares a distribuição de carga nuclear não é esférica (núcleos com número quântico de spin $I > 1/2$), gerando um momento quadrupolar diferente de zero ($Q \neq 0$) devido a uma distribuição de carga nuclear assimétrica. O desdobramento quadrupolar elétrico mede o desvio da simetria cúbica ou esférica das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear (Q) com a gradiente de campo elétrico gerado pelos próprios elétrons do átomo Mössbauer ou pelos átomos vizinhos ao núcleo [50]; ou seja, esta interação quadrupolar fornece informações sobre a simetria das primeiras esferas de coordenação do núcleo sonda, que por sua vez é influenciada pelo tipo de ligação química, defeitos e outros tipos de desordem estrutural. Esta interação entre o momento quadrupolar e o gradiente do campo elétrico dá lugar ao desdobramento dos níveis nucleares em sub-níveis com energias:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [2m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}},$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ e $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ ($0 \leq \eta \leq 1$) é um parâmetro denominado parâmetro de assimetria do campo elétrico. $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ é a componente principal do tensor gradiente de campo elétrico.

O estado excitado com $I = 3/2$ ($Q \neq 0$) se desdobra em dois níveis duplamente degenerados na presença de um gradiente de campo elétrico. Segundo as regras de seleção $\Delta m_I = 0, \pm 1$, o espectro gerado é composto de duas linhas (ver Figura 1.14) e a separação entre elas determina o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q).

O desdobramento quadrupolar é geralmente dependente da temperatura. Esta dependência é devida ao tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} , o qual pode ser convenientemente separado em duas contribuições, considerando-se o modelo iônico e negligenciando-se efeitos de covalência: primeiro, a contribuição da distribuição de carga das camadas eletrônicas ou dos elétrons de valência pertencentes ao íon do núcleo Mössbauer e segundo, a contribuição da distribuição de carga dos íons vizinhos.

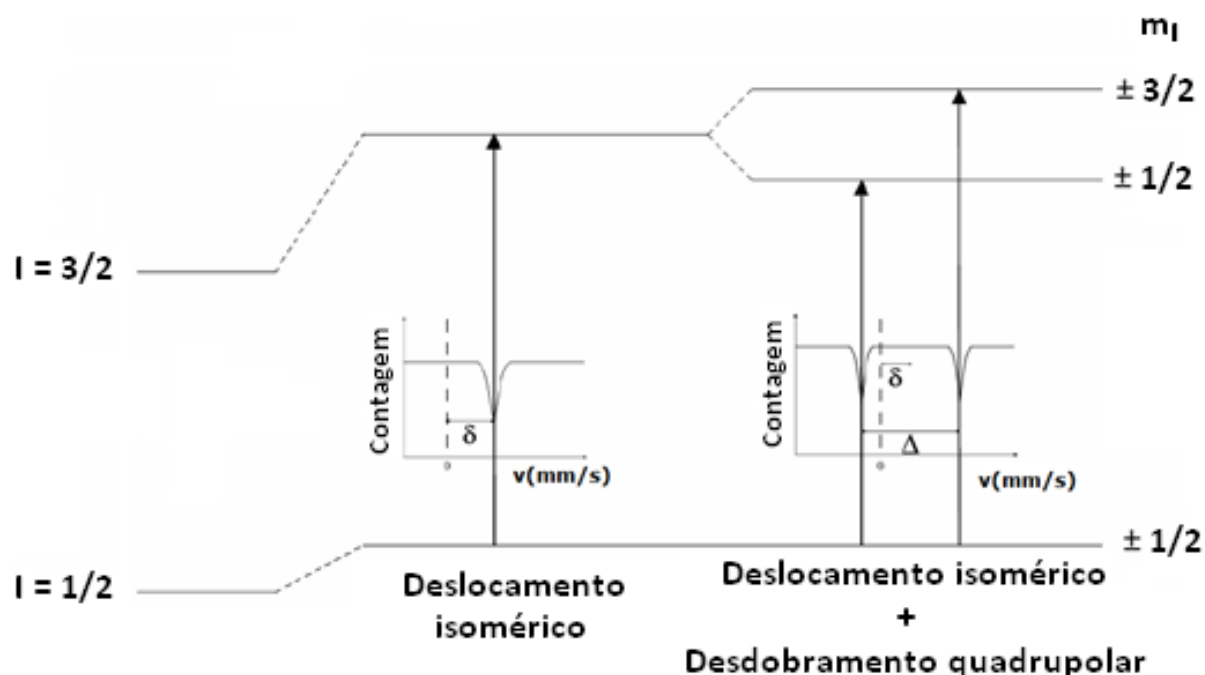


Figura 1.14: Espectro Mössbauer resultante do deslocamento isomérico e a interação quadrupolar elétrica.[51]

1.5.1.3 Campo Magnético Hiperfino

Um núcleo com um número quântico de spin $I > 0$ exibe um momento magnético nuclear que interage com o campo magnético atuando sob o núcleo (campo efetivo ou hiperfino) que se manifesta através do efeito Zeeman. Isso produz um desdobramento dos estados nucleares em $2I+1$ sub-níveis, levando a um padrão hiperfino. Como é necessária a presença de um campo magnético para esta interação, então em várias linhas é usualmente observado em sólidos com ordem magnética definida sem a necessidade de aplicar campos externos. Em sistemas paramagnéticos, um desdobramento magnético hiperfino só pode acontecer se um campo magnético externo for aplicado na amostra ou quando o tempo de relaxação do spin atômico for suficientemente grande quando comparado com o tempo de precessão nuclear (precessão de Larmor).

No caso do ^{57}Fe , o estado excitado nuclear $I = 3/2$ se desdobra em quatro níveis, com $m_I = \pm 3/2$ e $\pm 1/2$, e o estado fundamental em dois níveis, com $m_I = \pm 1/2$. Como são seis as transições permitidas entre os estados excitado e fundamental, o espectro de uma amostra magnética possui seis linhas, como mostrado na Figura 1.15. Essa interação é responsável pelo aparecimento do desdobramento magnético cuja magnitude é proporcional

ao campo magnético experimentado pelo núcleo. Esse campo pode ter origem na própria esfera eletrônica do átomo (campo hiperfino, B_{hf}) ou ser externamente aplicado na amostra.

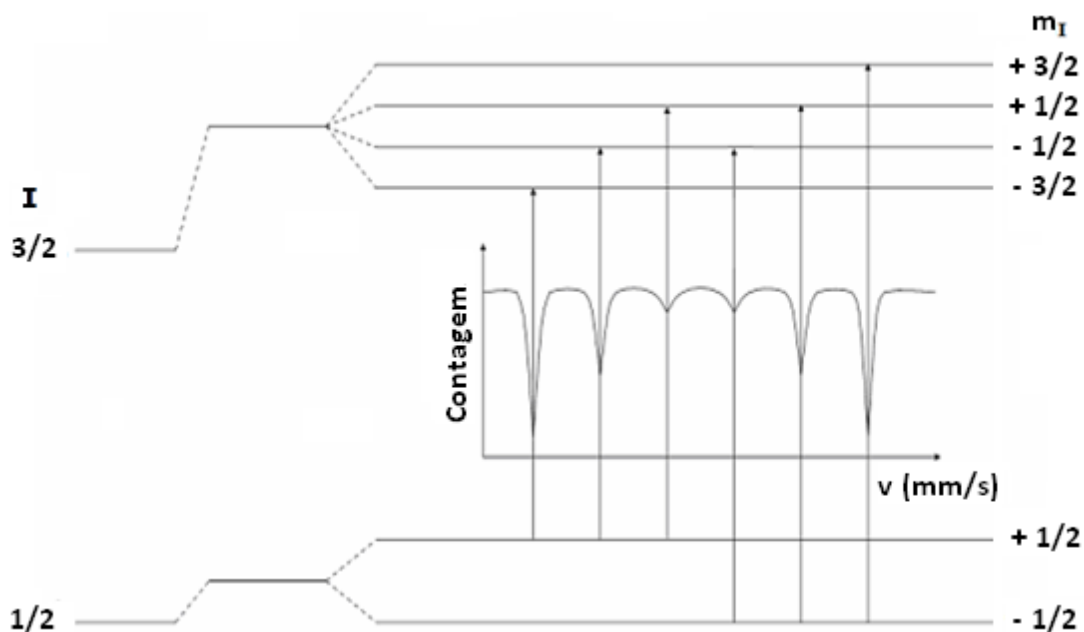


Figura 1.15: Níveis nucleares desdobrados devido à interação magnética no ^{57}Fe e espectro Mössbauer resultante [51].

Capítulo 2

Preparação das amostras e métodos de caracterização

2.1 Preparações das amostras

2.1.1 Preparação do composto intermetálico

As amostras intermetálicas são compostas de três metais de transição: Ti, Fe e Ni, os que foram comprados da Alfa Aesar com pureza de 99,9%, 99,99% e 99,95%, respectivamente. As amostras foram preparadas no Laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB.

A pesagem em balança de precisão dos metais em pequenos tamanhos e de formas irregulares foi feito segundo a estequiometria adequada para as diferentes concentrações da liga de tal forma que a massa final da amostra foi de 1g. Após a pesagem, os pedaços de metais foram colocados no interior de um forno de arco. Após selada a câmara de fusão do forno, foi feito vácuo com uma bomba mecânica e injetado gás argônio puro. Esta operação foi realizada três vezes para garantir uma atmosfera limpa no interior da câmara e evitar possíveis formações de fases óxidas indesejadas durante a fusão. A refrigeração do forno e da fonte de corrente foi feita com um fluxo constante de água. A amostra foi fundida três vezes revirando-a após cada fusão para garantir boa homogeneidade. Com o objetivo de obter somente a fase desejada, após a fusão, no caso da matriz metálica $\text{TiFe}(x = 0)$ foi utilizado

um excesso de 2% na massa do Ti e uma deficiência de 1% na massa do Fe [52]. Para o caso das ligas $\text{TiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x$, foi utilizado um excesso de 1% na massa do Ti e uma deficiência de 0,5% em cada massa do Ni e Fe. Após a fusão, a perda em massa, foi estimada em menos que 0,4% para todas as amostras. Após a fusão, a amostra foi mergulhada em um copo com acetona e colocada num ultrassom para remover possíveis impurezas. Logo, a amostra foi selada em um tubo de quartzo em vácuo (ver Figura 2.1). A amostra selada foi colocada num forno para tratamento térmico a uma temperatura de 900°C, por aproximadamente 20 horas para conseguir homogeneizar a amostra minimizando defeitos na estrutura cristalina.



Figura 2.1: Na figura mostram-se os botões metálicos após a fusão e selados num tubo de quartzo para serem submetidos a tratamento térmico.

A formação cristalina do composto intermetálico foi caracterizada por difração de raios X no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Para tal objetivo, uma parte do intermetálico foi pulverizada em almofariz de ágata garantindo uma boa homogeneidade. Estas medidas de difração de raios X forem realizadas.

2.1.2 Preparação do composto intermetálico moído

Depois que o intermetálico foi pulverizado no almofariz, o pó foi colocado num recipiente com bolas de aço inoxidável. A proporção em massa das bolas com o pó foi de 4/1. Antes da moagem, o recipiente e as bolas foram limpadas com acetona. O moinho de bolas foi

colocado dentro de uma caixa de luvas para logo ser feito vácuo. A moagem por 5 horas foi realizada usando um moinho de bolas de alta energia (SPEX 8000) com uma rotação de ~ 1700 rpm e em atmosfera de argônio. O sistema foi deixado resfriar até a temperatura ambiente antes de abrir o recipiente.

2.1.3 Preparação do composto intermetálico moído com grafite

Pulverizou-se pedaços pequenos de grafite (de pureza 99,9%) nas mesmas condições que o intermetálico. Logo após, 1g do intermetálico moído foi misturado com 0,1g de grafite moído (10% a massa do intermetálico moído) [72] para serem moídos nas mesmas condições anteriores por 10 minutos.

2.1.4 Preparação do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_x$

A hidrogenação do composto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, em São Paulo. O sistema de hidrogenação usado foi do tipo Sievert [53,54], construído no IPEN e sob responsabilidade do Dr. J. Mestnik (ver Figura 2.2).

Cada amostra pulverizada foi pesada numa balança de precisão antes da hidrogenação. Após a pesagem, o composto foi colocado num porta amostra de titânio e em seguida colocado em uma ampola de quartzo. Essa ampola foi acoplada ao sistema e submetida a vácuo a fim de se limpar impurezas tanto no sistema quando na ampola e no porta amostra. Para ter maior certeza que o sistema esteja livre de impurezas, foram realizadas sete purgas no sistema, com gás hidrogênio de alta pureza (99,9999%). Após as purgas, se fez vácuo por aproximadamente meia hora para logo fechar todas as saídas de ar. A ampola foi colocada no interior de um forno tubular e aquecida a 800°C . A ampola com a amostra permaneceu nesta temperatura por aproximadamente duas horas. O aquecimento da amostra foi feito para preparar a superfície dos grãos para a absorção de hidrogênio. O sistema foi submetido a uma pressão de 0,2 MPa de gás hidrogênio. Após duas horas, a ampola foi retirada do forno para que a amostra pudesse esfriar, nesta etapa que a amostra absorve hidrogênio obtendo-se o hidreto. Observou-se que, à medida que a amostra ia esfriando, ela ia absorvendo hidrogênio e a pressão caía sendo necessário o aumento dessa pressão injetando mais

gás hidrogênio para manter a pressão no valor inicial de 0,2 MPa. No momento que esta pressão ficou constante, se assumiu que o composto tinha absorvido a máxima quantidade de hidrogênio. Finalmente, a ampola ainda acoplada ao sistema foi colocada em um recipiente contendo nitrogênio líquido (temperatura de 77 K) e foi aberta a válvula de entrada do ar para selar (oxidar) a superfície dos grãos e evitar que os átomos de hidrogênio alojados nos interstícios cristalinos saíssem. Após aproximadamente 30 min, a amostra foi aquecida até a temperatura ambiente e retirada da ampola para ser pesada. A quantidade de hidrogênio absorvida pela amostra foi determinada preliminarmente a partir da diferença das massas antes e após a absorção do hidrogênio. Vale a pena mencionar que se depois da hidrogenação, a formação de fases óxidas forem percentualmente pequenas comparadas com a fase principal hidrogenada, a massa do oxigênio será desprezada.

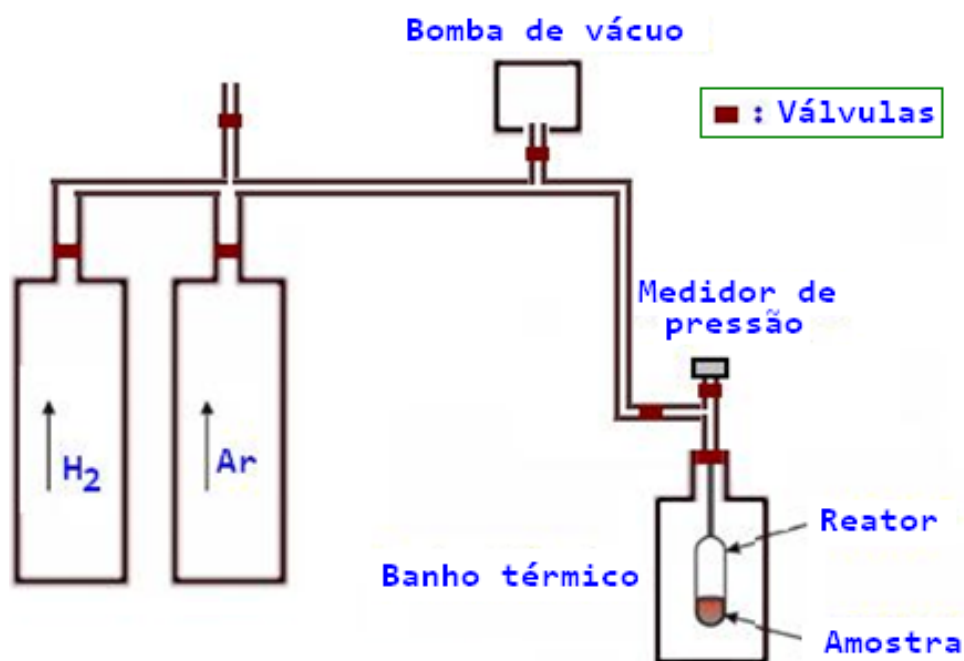


Figura 2.2: Representação esquemática do sistema tipo Sievert usado para a hidrogenação dos intermetálicos.

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios X

Após a preparação das amostras foi feita a caracterização estrutural por difração de raios X. Neste trabalho, a técnica foi usada para identificar o tipo de estrutura cristalina, determinar os parâmetros de rede e outras informações.

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de alguns angstroms. Como este comprimento de onda é comparável aos parâmetros de rede (aproximadamente 1 - 2 Å), ao incidir na superfície de um cristal, os raios X são difractados pelos planos cristalográficos do material estudado. Essa difração é governada pela lei de Bragg [55,56]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático de raios-X e d é o espaçamento entre os planos atômicos. A intensidade de difração de raios X (DRX) é medida em função do ângulo 2θ dando origem a um padrão chamado de difratograma.

Os difratogramas obtidos nas medidas de DRX foram feitos usando o difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, do Instituto de Geociências da UnB. Este sistema utiliza um tubo de raios X com radiação de CuK_α com comprimentos de onda 1,540562 Å e 1,544398 Å para as linhas α_1 e α_2 , respectivamente. A varredura foi feita com ângulos de $2\theta_{\min} = 20^\circ$ a $2\theta_{\max} = 90^\circ$ e passo angular $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$. Os difratogramas obtidos foram refinados usando o método de Rietveld com o programa DBWS, versão 9411. Esta análise consiste em um refinamento de parâmetros estruturais iniciais obtidos da literatura que são proporcionados ao programa para cada fase (grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, população de cada sítio cristalino, etc. [57]). Para a identificação estrutural das amostras analisadas utilizou-se os valores padrões disponíveis em fichas cristalográficas do programa PowderCell e do programa Match.

2.2.2 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método de análise de difratogramas de raios X que usa a forma de linha dos picos de reflexão de Bragg obtidos experimentalmente para refinar parâmetros cristalinos iniciais. O programa DBWS está baseado neste método, que é usado para analisar materiais tanto por difração de raios-x [58,59] como por difração de nêutrons [60,61]. No método Rietveld é possível selecionar a função com a qual se quer refinar a formados picos.

A principal função usada neste trabalho foi a função Pseudo-Voigt. Esta função é formada por uma combinação linear da função Lorentziana ($L(x)$) e Gaussiana ($G(x)$),

$$\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

Se $\eta = 0$, a função descreve a forma do pico de difração de uma Gaussiana, se $\eta = 1$, a função descreve a forma Lorentziana. Se o valor se encontra entre 0 e 1, a função é uma combinação de ambas.

Este programa é bastante flexível, na medida em que a maioria de parâmetros são possíveis de refinar. O fundo do difratograma experimental pode ser modelado fazendo uso de uma função polinomial de até quinto grau, cujos coeficientes podem ser ajustados segundo o critério do usuário. É possível ajustar padrões de difração com mais de uma fase. Neste caso, os parâmetros estruturais de cada fase são independentemente refinados.

Para uma análise quantitativa das fases cristalinas presentes no difratograma, a fração de cada fase é dada pela relação:

$$W_P = \frac{S_P(ZMV)_P}{\sum_{i=1}^N S_i(ZMV)_i} \quad (2.1)$$

Onde P é ou valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes S_i é um fator chamado de fator de escala (um dos parâmetros refináveis no programa), Z é o número de fórmulas unitárias por célula unitária, M é a massa da fórmula unitária e V é o volume da célula unitária. A soma é feita sobre todas as fases cristalinas identificadas.

2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas no Laboratório de Mössbauer do Instituto de Física da USP que dispõe do espectrômetro para as medidas à temperatura de 4,2 K e à temperatura ambiente. Um arranjo experimental é mostrado na Figura 2.3 para o núcleo emissor de ^{57}Co .

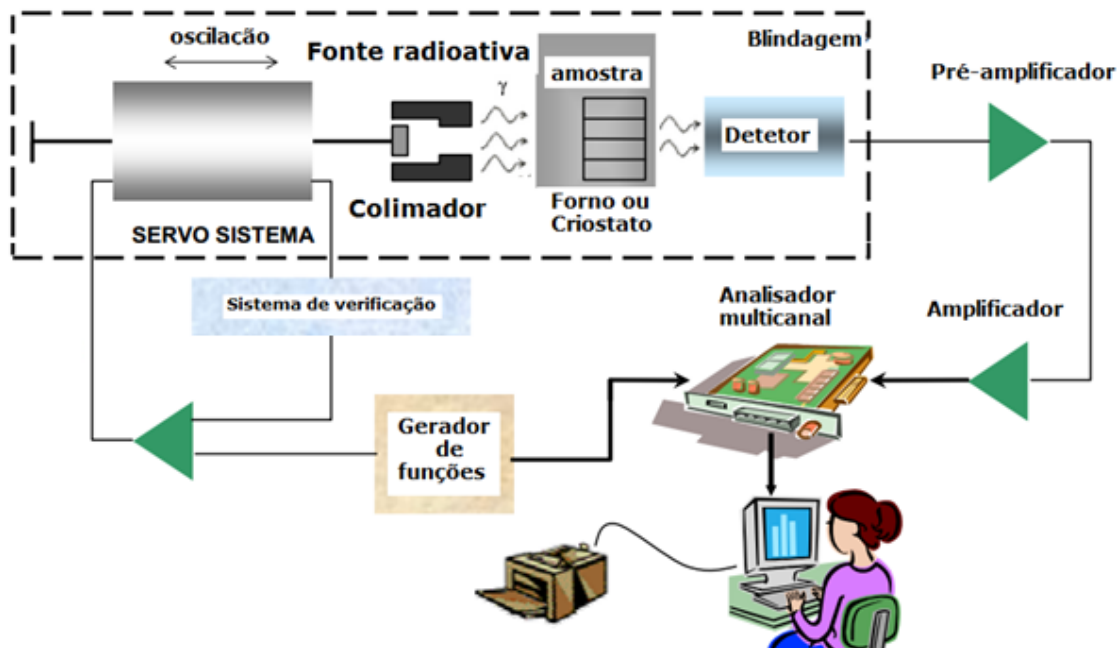


Figura 2.3: Representação esquemática de um experimento de espectroscopia Mössbauer.

A fonte radioativa de ^{57}Co fica presa a uma haste e ligada a um transdutor que pode realizar movimentos periódicos na direção horizontal. Este movimento é controlado por um "Mössbauer driving unit" que passa para o transdutor a informação recebida de um gerador de função (foi utilizada uma onda triangular para este trabalho). O movimento periódico é um movimento acelerado e linear com amplitude de movimento escolhida segundo as necessidades da medida de sua amostra. Observar um espectro Mössbauer requer uma comparação entre a intensidade transmitida através do absorvedor, dentro e fora da ressonância. Para alcançar este objetivo, será necessário o movimento relativo entre a fonte e o absorvedor. Uma maneira é mover a fonte radioativa com aceleração constante em sincronia com o varrido dos canais de uma unidade multicanal, de modo que a cada canal pode associar-se essencialmente uma velocidade. O absorvedor pode ser colocado em um criostato ou num forno para variar a temperatura, já que a variação da temperatura pode influenciar nos pro-

cessos físicos importantes, tais como transições magnéticas, transições estruturais, etc. A detecção da radiação γ , que não é absorvida pela amostra, é feita com um contador proporcional alimentado por uma fonte de alta tensão de aproximadamente 1,8 kV. O sinal coletado pelo contador é levado para um pré-amplificador e para um amplificador. O sinal total amplificado é discriminado nas energias em torno de 14,37 keV por meio de um analisador monocanal (SCA). A janela de energia selecionada que sai do analisador SCA, é armazenada em 512 canais através da placa do analisador multicanal (MCA). A aquisição dos dados é realizada via um "software" específico. Nas medidas de espectroscopia Mössbauer é necessário fazer uma medida de calibração com uma amostra padrão à temperatura ambiente. Esta amostra consiste de uma lâmina muito fina de ferro metálico, cujos parâmetros hiperfinos são bem conhecidos. Isto é feito para obter determinar a velocidade máxima que esta diretamente relacionada com o valor do campo magnético hiperfino do ferro metálico.

2.2.4 Caracterização morfológica

2.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento importante para a investigação de superfícies. Esta técnica nos fornece imagens da morfologia superficial das amostras. A Figura 2.4 mostra o esquema das principais componentes de um MEV.

Sua fonte de emissão é um feixe de elétrons, provenientes de um filamento aquecido de tungstênio, emitidos por emissão termoiônica. Em temperaturas superiores 2700 K, a emissão é produzida e os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial variável entre 1 - 40 kV. O feixe de elétrons produzido por duas ou três etapas de magnificação por lentes condensadoras que tendem a acelerar aos elétrons para formar um feixe paralelo. O diâmetro do feixe de elétrons é 2 - 10 nm. A imagem superficial da amostra é mostrada num tubo de raios catódicos digitalizada em sincronismo. A intensidade do feixe de elétrons pode ser modulada por diferentes sinais que resultam da interação dos elétrons com a amostra. O sinal mais importante é produzido pelos elétrons secundários (elétrons que são arrancados da amostra) com uma energia de excitação de 2 - 5 eV, estes elétrons secundários impactam no detector o qual forma a imagem topográfica da amostra. Os elétrons primários são re-

fletidos (elétrons retroespalhados) e o coeficiente de retroespalhação depende do ângulo de inclinação do feixe de elétrons incidente na superfície da amostra. Outro detector de raios X captura este tipo de sinal com o que podemos obter uma análise química elementar da amostra. Todo este sistema está conectado a uma bomba turbo molecular para gerar vácuo.

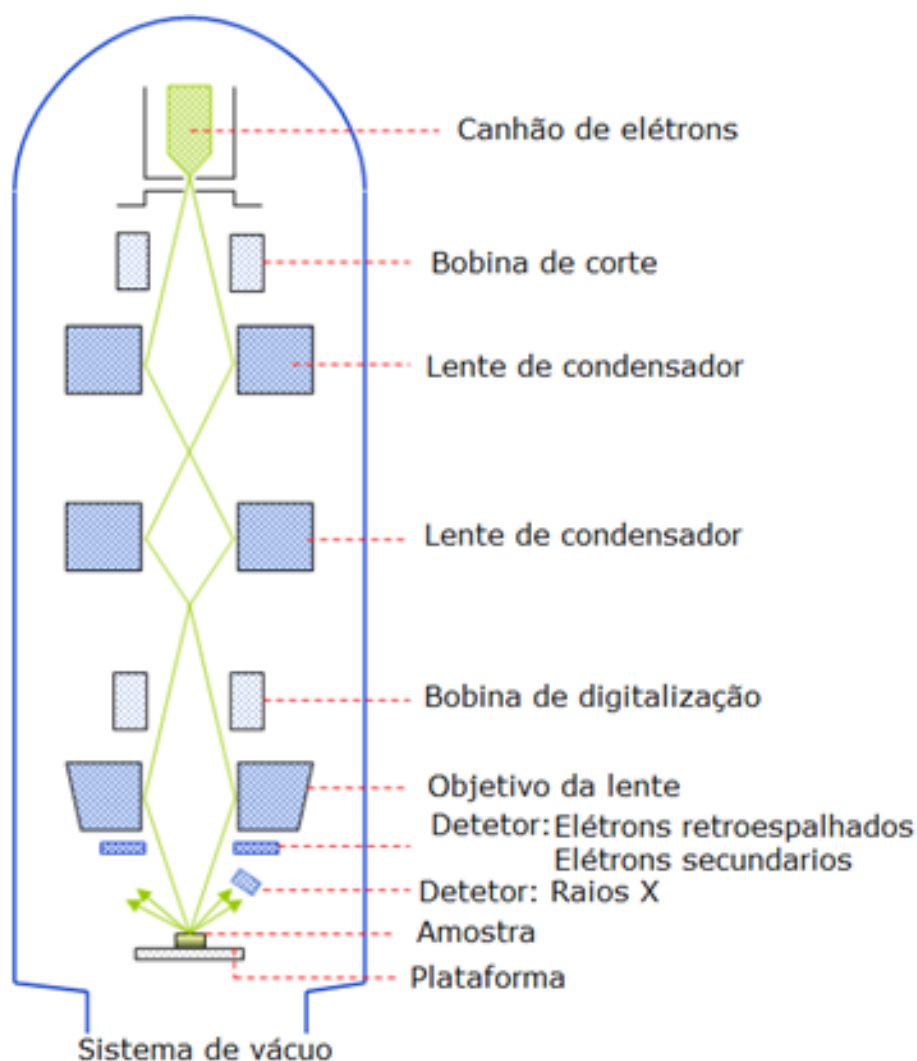


Figura 2.4: Esquema das principais componentes de um MEV.

As imagens foram feitas com um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 7001F operando em 15 KV no Laboratório de Microscopia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Caracterização estrutural das amostras

3.1.1 Dependência do parâmetro de rede na concentração x

A Figura 3.1 apresenta o difratograma de raios-x obtido à temperatura ambiente para a amostra intermetálica TiFe bulk.

Os picos de difração mais intensos do padrão de difração mostram-se consistente com a estrutura cúbica do tipo CsCl (B2), de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [62]. O difratograma calculado através de parâmetros estruturais iniciais foi refinado usando o método de Rietveld. A presença de outras fases, além da fase principal CsCl, é evidenciada pela falta de refinamento dos picos de reflexão nas posições $2\theta = 41,60^\circ$ e $2\theta = 44,75^\circ$. A qualidade do ajuste foi melhorada ao incluir duas fases adicionais: Ti_4Fe_2O e $Fe-\alpha$. A presença destas fases foi sugerida pelas posições dos picos não reproduzidos pela fase CsCl que coincidem com a posição dos picos mais intensos do padrão de difração do Ti_4Fe_2O e $Fe-\alpha$ correspondentes aos planos (5 1 1) e (1 1 0), respectivamente. Para fazer uma análise quantitativa da porcentagem das fases presentes usamos a equação 2.1, obtendo-se 90,0% para a fase TiFe, 9,2% para a fase Ti_4Fe_2O e 0,8% para a fase $Fe-\alpha$. Como a que a liga TiFe é bastante sensível às condições de preparação [63], é possível obter-se variações na estequiometria da composição da liga e impurezas como o oxigênio, que entraram na câmara durante a fusão dos metais e parecem ter facilitado a formação das fases extras ($Fe-\alpha$ e Ti_4Fe_2O).

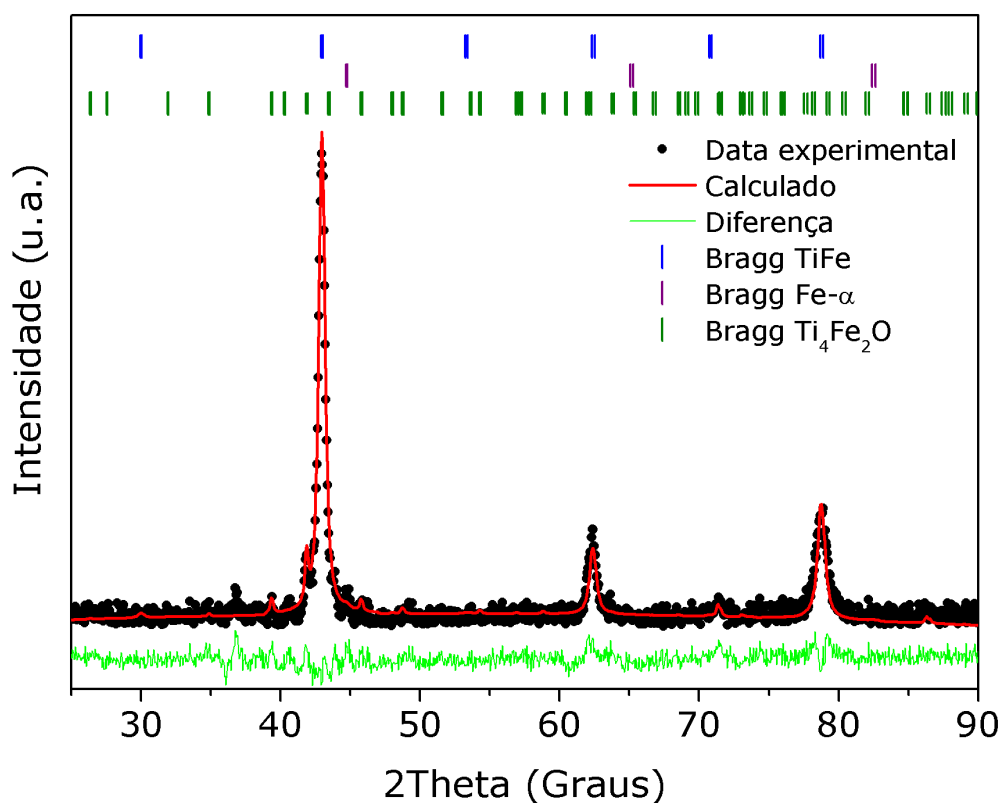


Figura 3.1: Difratograma da amostra TiFe ajustado com três fases: TiFe, Ti₄Fe₂O e Fe- α . As marcas superiores indicam a posição dos picos de difração, respectivamente. Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.

A Figura 3.2 apresentam os difratogramas ajustados para todas as amostras. Os parâmetros cristalinos obtidos destes ajustes são mostrados na Tabela 3.1. Os erros obtidos dos refinamentos foram muito pequenos e não representam o erro experimental. Este último foi estimado através da análise dos resultados de 4 amostras para $x = 0,5$. O erro experimental estimado para os parâmetros de rede foi de $\pm 0,0027 \text{ \AA}$. Uma vez que o procedimento de preparação foi mantido, considerou-se que este erro representou o erro experimental para as demais amostras com outras concentrações de Ni (x).

Fazendo uma ampliação do pico principal pode-se notar um deslocamento progressivo dos mesmos para ângulos menores conforme aumenta a concentração de Ni (ver Figura 3.3) ou seja, diminui a concentração de Fe. Isto implica que os átomos de Ni e Fe formam uma solução sólida nos sítios do metal de transição na estrutura cristalina e o parâmetro de rede varia dependendo da concentração de Fe. Para o TiFe ($x = 1$), a reflexão de Bragg mais

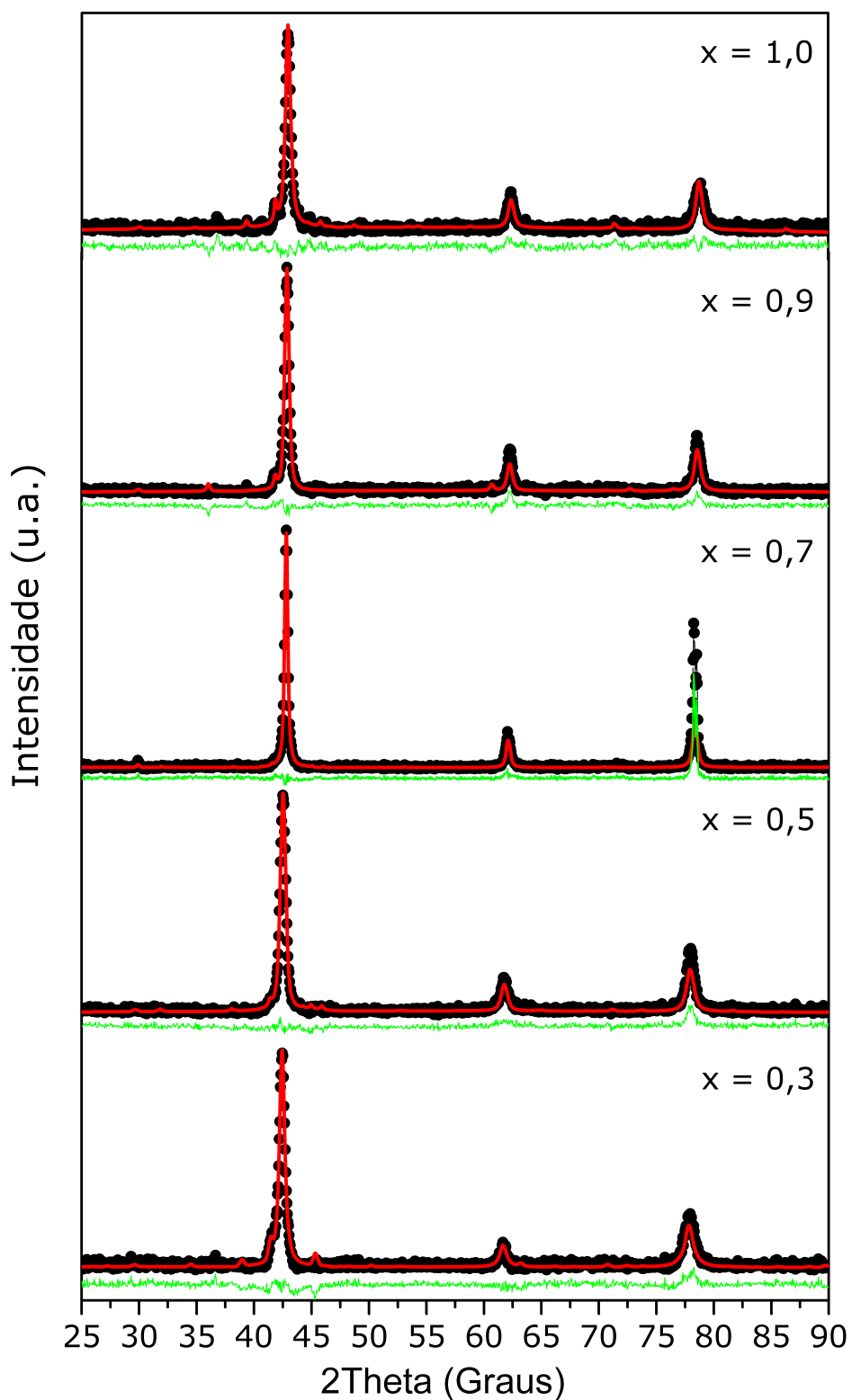


Figura 3.2: Difratogramas das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ com as concentrações indicadas na figura. Os pontos são dados experimentais e a linha vermelha os ajustes.

intensa corresponde ao plano atômico (110) e fica localizada em $2\theta = 42,92^\circ$. Este pico é deslocado para $2\theta = 42,40^\circ$ quando a concentração de Fe muda para $x = 0,3$ ($\text{TiFe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$),

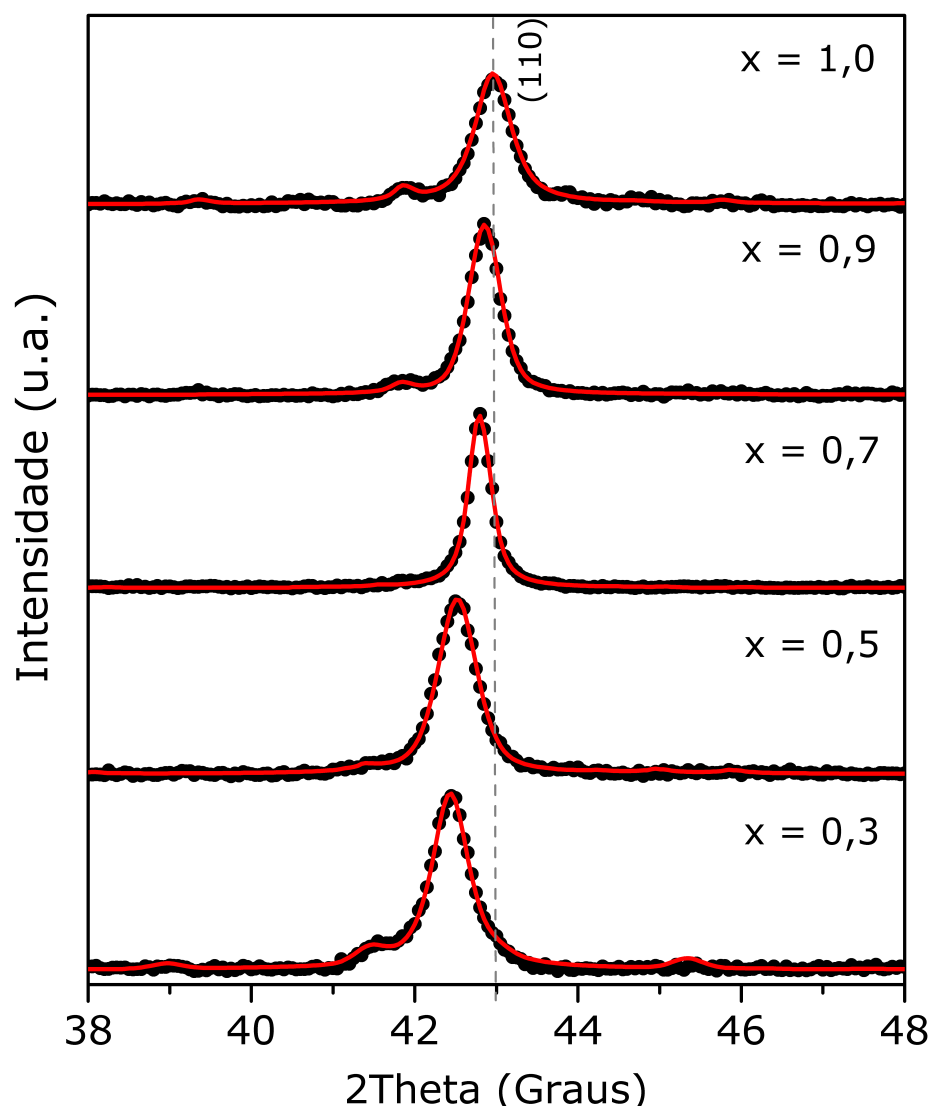


Figura 3.3: Ampliação das reflexões principais das ligas $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ em bulk destacando o deslocamento progressivo dos mesmos para ângulos menores ao diminuir a concentração de Fe.

indicando que o parâmetro de rede foi incrementado devido à substituição do Ni por Fe como pode observar-se na Tabela 3.1. Este resultado é inesperado já que estamos substituindo átomos de Fe de raio metálico maior ($R_{\text{Fe}} = 1,24 \text{ \AA}$) por átomos de Ni de raio metálico menor ($R_{\text{Ni}} = 1,22 \text{ \AA}$) [64]. Uma explicação para este resultado pode estar relacionado com a diferença de eletronegatividade, já que o Ni é mais eletronegativo que o Ti (1,91 e 1,54 na escala relativa de Pauling, respectivamente) [65], o Ni atrai mais os elétrons de valência do sistema. O efeito do aumento das interações repulsivas entre os elétrons provoca um aumento no raio no sitio do Ni e por conseguinte, um aumento no parâmetro de rede.

A Figura 3.4, mostra a dependência linear do parâmetro de rede na concentração de

Tabela 3.1: Parâmetros cristalinos das amostras obtidos dos ajustes usando o método Rietveld. A qualidade do ajuste representada por S (R_{wp} é o fator ponderado e R_{exp} é o fator esperado).

x	a (Å)	$S = R_{wp}/R_{exp}$
0,3	$2,9989 \pm 0,0027$	1,3
0,5	$2,9972 \pm 0,0027$	1,4
0,7	$2,9894 \pm 0,0027$	1,7
0,9	$2,9797 \pm 0,0027$	1,3
1,0	$2,9751 \pm 0,0027$	1,4

Fe(x) nas amostras. Através do ajuste linear obtivemos que a taxa de variação do parâmetro de rede é de $\frac{da}{dx} = -0,035$. Ao extrapolar esta reta de ajuste para $x = 0$ obtemos que o parâmetro de rede para o TiNi é de $3,0123 \text{ \AA}$. Este valor extrapolado do parâmetro de rede está próximo do reportado na literatura, $3,010 \text{ \AA}$ [18].

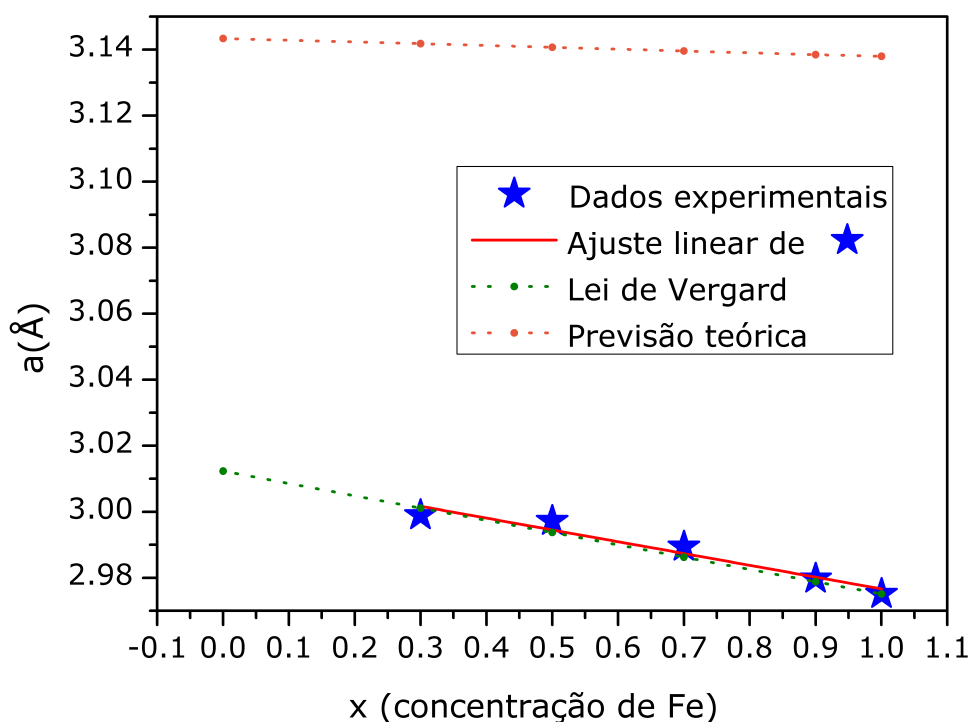


Figura 3.4: Parâmetro de rede em função da concentração de Fe.

Usando os valores dos parâmetros de rede do TiFe e do TiNi e lembrando que são estruturas tipo CsCl, podemos ter as seguintes equações:

$$R_{Ti} + R_{Fe} = \frac{2,9751}{2}\sqrt{3}\dot{\text{Å}} \quad (3.1)$$

$$R_{Ti} + R_{Ni} = \frac{3,0123}{2}\sqrt{3}\dot{\text{Å}} \quad (3.2)$$

Onde R_{Ti} , R_{Fe} e R_{Ni} são os raios metálicos do Ti, Fe e Ni, respectivamente. Como uma primeira aproximação, consideremos que o raio metálico do Ti não varia e cujo valor é de $R_{Ti} = 1,324 \text{ \AA}$ [64]. Agora, substituindo este valor nas eqs. (3.1) e (3.2) temos que $R_{Fe} = 1,2525 \text{ \AA}$ e $R_{Ni} = 1,2847 \text{ \AA}$, o que proporciona que $R_{Ni} > R_{Fe}$.

Uma forma de prever a variação do parâmetro de rede é através da lei de Vegard [66]. Neste caso o parâmetro de rede da liga é expresso por:

$$a_{TiFe_xNi_{1-x}} = \frac{2}{\sqrt{3}}[xR_{Fe} + (1-x)R_{Ni} + R_{Ti}] \quad (3.3)$$

Considerando os raios metálicos obtidos, se obtém uma taxa $\frac{da}{dx} = -0,037$. Este valor está muito próximo do valor obtido do ajuste linear dos pontos experimentais e implica que a lei de Vegard se aplica ao intermetálico $TiFe_xNi_{(1-x)}$. A Figura 3.4, mostra junto com a reta de ajuste a reta prevista pela eq. 3.3 para efeitos de comparação. Na Tabela 3.2, também são incluídos valores dos parâmetros de rede esperados segundo a lei de Vegard, que chamamos de parâmetros ajustados.

Os valores dos raios metálicos obtidos da análise dos dados experimentais, os quais justificariam a razão do incremento do parâmetro de rede com a diminuição da concentração de Fe, devem ser comparados com seus raios atômicos ($R_{Fe} = 1,24 \text{ \AA}$, $R_{Ni} = 1,22 \text{ \AA}$ [64]). Isto mostra que o R_{Fe} teve um incremento de 1% e o R_{Ni} um incremento de 5%, aproximadamente. Isto pode ser explicado qualitativamente assumindo alguma transferência eletrônica dos átomos de Ti para os átomos de Fe e Ni. Levando em conta que a variação das concentrações originam novos sistemas metálicos regidos pelos três princípios geométricos de Laves [64]: o espacial (melhor enchimento do espaço), o simétrico (maior simetria) e de conexão (conexões de maior dimensão). Espera-se, também, que a eletronegatividade varie segundo a quantidade e a diferença dos componentes e como os raios R_{Fe} e R_{Ni} aumentam, o raio R_{Ti} não deve permanecer constante. O que se poderia esperar é que o R_{Ti} no intermetálico

TiFe seja ligeiramente menor que seu raio atômico devido à diferença de eletronegatividades, sendo este seu valor máximo. Nas amostras $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ ($x = 0,3 - 0,9$), o R_{Ti} teria que estar diminuindo de tamanho à medida que se substituí átomos de menor eletronegatividade (Fe) por átomos de maior eletronegatividade (Ni) até chegar a um tamanho mínimo na liga TiNi.

Por outro lado, se procurarmos os raios atômicos teóricos do Fe, Ni e do Ti reportados em outras referências [67,68] temos que o $R_{Fe} = 1,2411 \text{ \AA}$, $R_{Ni} = 1,2458 \text{ \AA}$ e o $R_{Ti} = 1,4765 \text{ \AA}$. Estes valores justificam diretamente o fato que o parâmetro de rede se incrementa ao aumentar a concentração de Ni já que $R_{Ni} > R_{Fe}$. No entanto, substituindo estes valores na eq.(3.3) achamos parâmetros de rede teóricos para o $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ muito maiores que os experimentais como se observa na Tabela 3.2, que são plotados na Figura 3.4.

Como pode-se observar na Figura 3.4, existe uma boa reprodutibilidade dos parâmetros de rede experimentais através da eq. 3.3, já que a variação relativa dos pontos experimentais é muito pequena (ver Tabela 3.2). Isto nos leva a concluir que o primeiro modelo apresentado para explicar o aumento do parâmetro de rede no intermetálico $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ em função da concentração de Fe é bastante aceitável. Enquanto que os parâmetros de rede obtidos a partir dos raios atômicos (modelo 2) ficam longe de poder explicar os resultados obtidos.

Tabela 3.2: Parâmetros de rede experimentais, ajustados e teóricos previstos da liga $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ (Δ_{ij} :variação relativa entre a coluna i e j)

x	$a_{exp.} (\text{\AA})$	$a_{ajs.} (\text{\AA})$	$a_{teo.}$	$\Delta_{12}(\%)$	$\Delta_{13}(\%)$
0,0		3,0123	3,1434		
0,3	2,9989	3,0011	3,1418	+ 0,07	+ 4,76
0,5	2,9972	2,9937	3,1407	- 0,12	+ 4,79
0,7	2,9894	2,9862	3,1396	- 0,11	+ 5,02
0,9	2,9797	2,9788	3,1385	- 0,03	+ 5,33
1,0	2,9751	2,9751	3,1380	0,0	+ 5,48

3.1.2 Efeitos da moagem nas propriedades estruturais

A Figura 3.5 apresenta o difratograma obtido da liga intermetálica $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ à temperatura ambiente.

O padrão de difração mostra reflexões que correspondem à mesma estrutura cristalina que a liga matriz, ou seja, apresenta uma estrutura cúbica do tipo CsCl, de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [15]. A presença de outras fases, além da fase principal, é evidenciada pela falta de refinamento do pico de reflexão de intensidade muito fraca na posição $2\theta = 41,42^\circ$. A qualidade do ajuste foi melhorada ao ser incluída a fase correspondente ao TiNi_2 . A presença desta fase foi sugerida pela posição do pico não reproduzido pela fase CsCl que coincidem com a posição do picos mais intenso ((310) para o TiNi_2) do padrão de difração do TiNi_2 obtidos da tabela AMCSD. A análise quantitativa da porcentagem das fases presentes no refinamento foi feito usando a eq. 2.1 e se obteve 90,3% para a fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e 9,7% para a fase TiNi_2 . A Tabela 3.3 mostram dados cristalográficos do intermetálico.

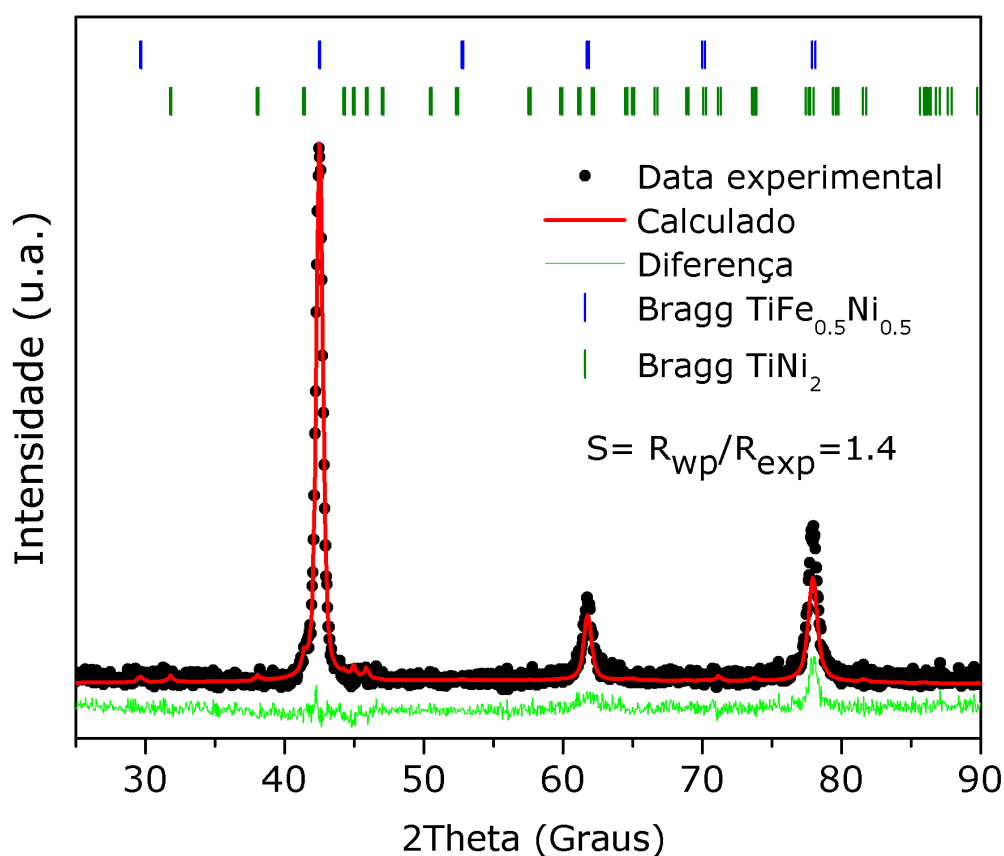


Figura 3.5: Difratograma de raios-x da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ ajustado com duas fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e TiNi_2 , cujas posições de Bragg são mostradas pelas marcas na parte superior do gráfico.

Tabela 3.3: Posições atômicas usadas para o refinamento do difratograma da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$. Os parâmetros de rede também são mostrados.

Átomos	Sítios	X	Y	Z
Ti	1b	1/2	1/2	1/2
Fe	1a	0	0	0
Ni	1a	0	0	0

Parâmetros de rede: $a = (2,9972 \pm 0,0027) \text{ \AA}$, volume da célula unitária $V = (26,924 \pm 0,072) \text{ \AA}^3$ e densidade $\rho = 6,491 \text{ g/cm}^3$

A Figura 3.6, apresentam os difratogramas obtidos para as amostras ligas $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ ($x = 0,5$) após a moagem sem grafite (a) e com grafite (b) à temperatura ambiente.

Para amostra moída sem grafite, o padrão de difração é consistente com a estrutura cúbica do tipo CsCl, similar ao obtido para a amostra não moída. A presença de outras fases, além da fase principal CsCl, é evidenciada pela falta de refinamento do pico de reflexão na posição $2\theta = 44,75^\circ$. Ao incluir a fase correspondente ao $\text{Fe-}\alpha$, a qualidade do ajuste foi melhorada. A presença desta fase foi sugerida pela posição do pico não reproduzido pela fase CsCl que coincidem com a posição do pico mais intenso ((110) para o $\text{Fe-}\alpha$) do padrão de difração do $\text{Fe-}\alpha$ obtido da tabela AMCSD. Para fazer uma análise quantitativa da porcentagem das fases presentes no refinamento usamos novamente a eq. 2.1 obtendo 88,3% para a fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, 11,7% para a fase $\text{Fe-}\alpha$. Se fazemos a comparação entre os picos principais da amostra de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ em bulk (não moída) ($2\theta = 42,52^\circ$; $61,77^\circ$ e $77,94^\circ$) e a amostra moída nota-se que após a moagem, a intensidade dos picos principais diminui e a largura dos mesmos aumenta, o que sugere que o tamanho médio das regiões de coerência cristalina diminui.

Para amostra moída com grafite, o padrão de difração mostra-se coerente também com a estrutura cúbica CsCl. A presença de outras fases, é evidenciada pelas faltas de refinamento dos picos de reflexão nas posições $2\theta = 44,75^\circ$ e $2\theta = 41,80^\circ$. A qualidade do ajuste melhorou com a inclusão das fases correspondentes ao $\text{Fe-}\alpha$ e grafite, respectivamente. A presença destas fases foi sugerida pelas posições dos picos não reproduzidos pela fase CsCl

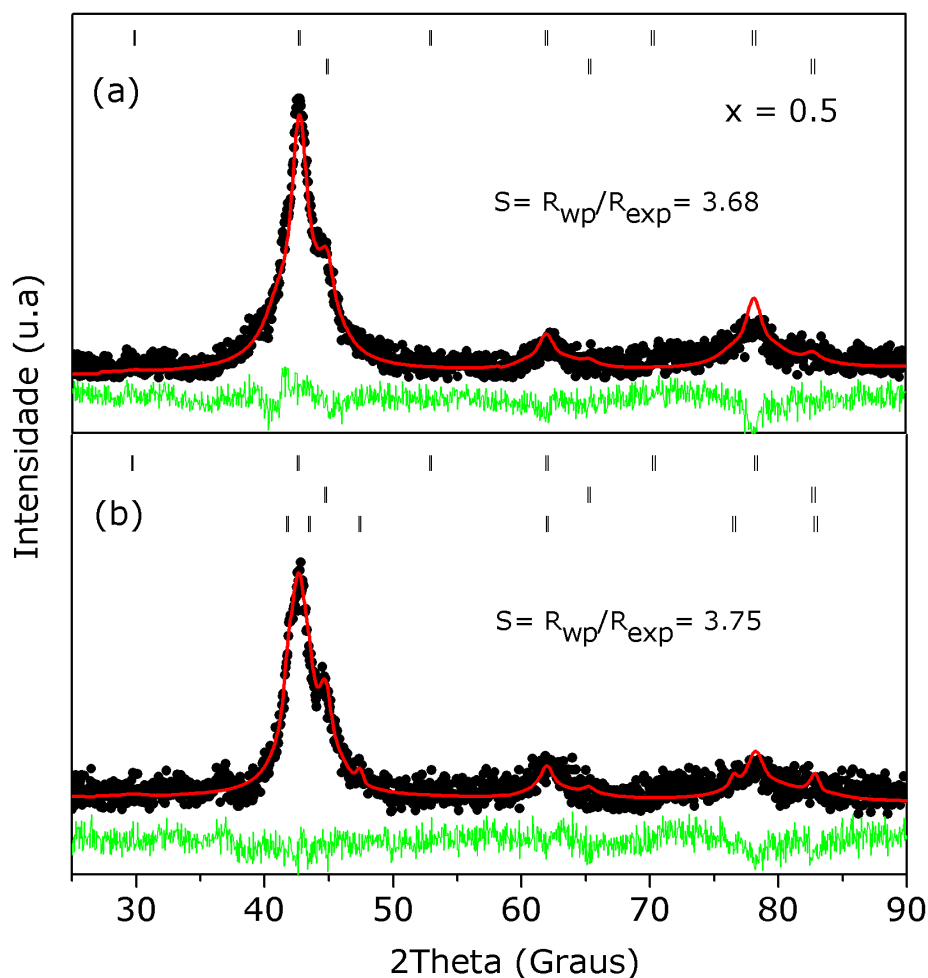


Figura 3.6: (a) Difratograma da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ após a moagem, refinado com duas fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e a fase $\text{Fe-}\alpha$. As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marca superiores: fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e inferiores: fase $\text{Fe-}\alpha$). (b) Difratograma da amostra moída com grafite e refinada com três fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, fase $\text{Fe-}\alpha$ e grafite. As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura. Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o refinamento. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento.

que coincidem com a posição dos picos mais intensos ((110) para o $\text{Fe-}\alpha$ e (010) para o grafite) do padrão de difração do $\text{Fe-}\alpha$ e o grafite obtidos da tabela AMCSD. Usando uma vez mais a eq. 2.1 para fazer uma análise quantitativa das fases presentes obtivemos 59,1% para a fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, 16,9% para a fase $\text{Fe-}\alpha$ e 24,0% para a fase grafite. Observamos o mesmo efeito da moagem sobre as intensidades e larguras dos picos de reflexão, o que nos leva a assumir que as regiões de coerência cristalina também diminuíram em tamanho.

3.1.3 Caracterização estrutural do hidreto de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$

As amostras bulk, moída e moída com grafite foram hidrogenadas, segundo o método descrito no Capítulo 2. De modo geral, os padrões de difração das amostras hidrogenadas são diferentes dos padrões das amostras antes da hidrogenação. Esta mudança de estrutura é consistente com o reportado na literatura, pois se espera que a estrutura destes compostos seja alterada após a absorção do hidrogênio. A Tabela 3.4 mostram alguns parâmetros obtidos do refinamento das três amostras hidrogenadas, onde os parâmetros x, y e z estão relacionados com as posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária nos respectivos sítios de simetria. Os difratogramas foram ajustados usando o mesmo procedimento seguido para as ligas.

Tabela 3.4: Parâmetros estruturais das fases formadas nas três amostras hidrogenadas são listadas somente as fase de interesse.

Hidreto de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ em bulk				
Fase β - ortorrômbica $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{1,03}$				
Átomo	Sítio	X	Y	Z
Ti	2d	0,5	0,75	0,25
Fe	2c	0	0,2	0,25
Ni	2c	0	0,2	0,25
Parâmetro de rede: $a = (2,9744 \pm 0,0001)\text{Å}$, $b = (4,5436 \pm 0,0001)\text{Å}$, $c = (4,3724 \pm 0,0001)\text{Å}$, volume da célula unitária $v = (59,091 \pm 0,004)\text{Å}^3$ e densidade $\rho = 5,909 \text{ g/cm}^3$				
Fase α - cúbica $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,2}$				
Átomo	Sítio	X	Y	Z
Ti	1b	1/2	1/2	1/2
Fe	1a	0	0	0
Ni	1a	0	0	0
Parâmetro de rede: $a = (3,0253 \pm 0,0001)\text{Å}$, volume da célula unitária $v = (27,689 \pm 0,002)\text{Å}^3$ e densidade $\rho = 6,220 \text{ g/cm}^3$				

Hidreto de TiFe_{0,5}Ni_{0,5} moído				
Fase β - ortorrômbica TiFe _{0,5} Ni _{0,5} H _{0,83}				
Átomo	Sítio	X	Y	Z
Ti	2d	0,5	0,75	0,25
Fe	2c	0	0,2	0,25
Ni	2c	0	0,2	0,25

Parâmetro de rede: $a = (2,9265 \pm 0,0001)\text{Å}$, $b = (4,5524 \pm 0,0001)\text{Å}$,
 $c = (4,3562 \pm 0,0001)\text{Å}$, volume da célula unitária $v = (58,036 \pm 0,004) \text{Å}^3$ e
densidade $\rho = 6,016 \text{g/cm}^3$

Hidreto de TiFe_{0,5}Ni_{0,5} moído com grafite				
Fase γ - ortorrômbica TiFe _{0,5} Ni _{0,5} H ₂				
Átomo	Sítio	X	Y	Z
Ti	4h	0,2232	0	1/2
Fe	4i	0	0,2887	0
Ni	4i	0	0,2887	0

Parâmetro de rede: $a = (6,9525 \pm 0,0001)\text{Å}$, $b = (6,0559 \pm 0,0001)\text{Å}$,
 $c = (2,8888 \pm 0,0001)\text{Å}$, volume da célula unitária $v = (121,629 \pm 0,007) \text{Å}^3$ e
densidade $\rho = 5,741 \text{g/cm}^3$

Fase α - cúbica TiFe _{0,5} Ni _{0,5} H _{0,34}				
Átomo	Sítio	X	Y	Z
Ti	1b	1/2	1/2	1/2
Fe	1a	0	0	0
Ni	1a	0	0	0

Parâmetro de rede: $a = (3,0506 \pm 0,0001) \text{Å}$, volume da célula unitária
 $v = (28,389 \pm 0,002) \text{Å}^3$ e densidade $\rho = 6,156 \text{g/cm}^3$

No Capítulo 1, foram descritos os sítios intersticiais que podem ser ocupados pelos átomos de hidrogênio na liga TiFe. Na liga TiFe_{0,5}Ni_{0,5}, as distâncias interatômicas mudam devido à substituição da metade de átomos de ferro por átomos de níquel na célula unitária obtendo-se uma solução sólida entre Fe e Ni, lembrando que, para isto, consideraremos o

modelo de esferas rígidas e que: $R_{Ti} = 1,324 \text{ \AA}$, $R_{Fe} = 1,2525 \text{ \AA}$ e $R_{Ni} = 1,2847 \text{ \AA}$.

A ocupação simultânea dos sítios de simetria pelos átomos de hidrogênio é governada pelo critério de Switendick. Esse critério estabelece que a separação mínima entre dois sítios seja de $2,1 \text{ \AA}$ para que o hidreto seja estável [69]. Existem alguns intermetálicos hidrogenados que são exceção à regra como reportado na literatura [70]. Este critério vem acompanhado com o raio mínimo requerido (tamanho mínimo) de $0,4 \text{ \AA}$ para a esfera de hidrogênio [71], com o que as duas condições ter sido usadas para predizer novos hidretos cuja existência ter sido verificada. A segunda condição será abordada usando R^* e R^{**} onde o primeiro é o raio ou distância média situada no eixo apical (eixo axial) e o segundo é com relação ao átomo de hidrogênio e os átomos sobre o plano basal. Os análises usando estas duas condições serão feitos com o único fim de poder explicar o porquê que a célula unitária do intermetálico em cada fase hidrogenada só pode ter certo número de átomos de hidrogênio dentro de sua estrutura, como foi mostrado nos difratogramas de raios-X dos hidretos ajustados pelo método Rietveld.

Para a liga $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ em bulk hidrogenado, o padrão de difração é consistente com a presença de duas fases: a fase α , que absorve pouco hidrogênio na estrutura e mantém a estrutura da liga e a fase β , que contém uma maior quantidade de hidrogênio na estrutura. Esta última fase tem uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $P222_1$. Além das fases α e β , foi necessário incluir a fase $TiNi_2$. Isto foi feito porque o difratograma desta amostra apresentava picos não ajustados pelas fases hidrogenadas e que coincidem com os picos de reflexão da liga $TiNi_2$. O parâmetro de rede da fase α é ligeiramente maior com relação ao parâmetro da liga. O volume da célula unitária é incrementado em 2,8%. A porcentagem em massa das fases obtida do refinamento foi de 72,8 % para a fase β , 11,7 % para a fase α e 15,5% para a fase $TiNi_2$. A Figura 3.7, apresenta o difratograma ajustado com estas fases (para os parâmetros cristalinos, ver Tabela 3.4).

Estrutura cristalina da fase α

A continuação, discutiremos os possíveis interstícios que os átomos de hidrogênio podem ocupar na fase α . Sabe-se que nesta fase (fase pobre em hidrogênio) os átomos de H podem ocupar os sítios 3d e 3c, então é necessário conhecer os seus detalhes estruturais.

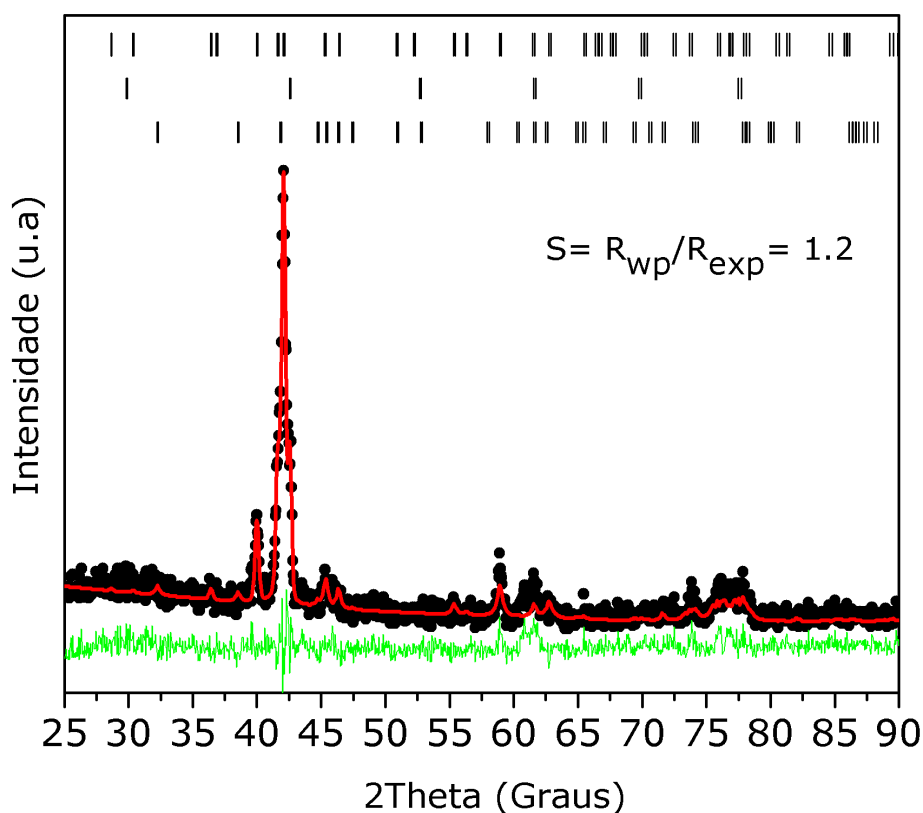


Figura 3.7: Difratograma da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ bulk hydrogenada refinado com três fases: fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{1,03}$ (fase β), fase $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,2}$ (fase α) e a fase de Laves C14 TiNi_2 . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o refinamento. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento.

O sítio 3d se encontra no centro do octaedro com as seguintes posições atômicas $x = 0$, $y = 0$ e $z = 1/2$. Este sítio é representado na Figura 3.8. As distâncias interatômicas entre os átomos que formam o octaedro, obtidas da análise dos dados de difração de raios X são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.

Distâncias entre átomos e os sítios (d)	Ti	Fe	Ni	3d
Ti	3,0253 Å	2,620 Å	2,620 Å	2,1392 Å
Fe	2,620 Å	-	3,0253 Å	1,5127 Å
Ni	2,620 Å	3,0253 Å	-	1,5127 Å

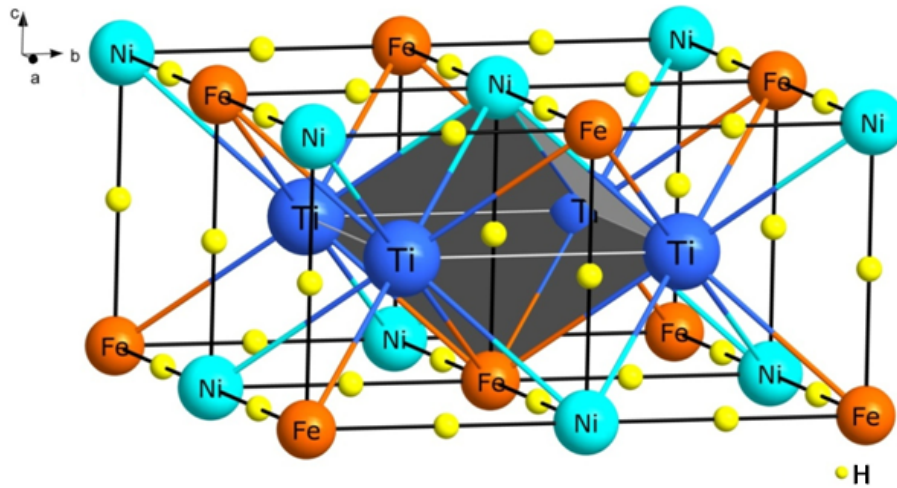


Figura 3.8: Hidrogênio no sítio 3d na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase α .

A distância mínima entre dois sítios 3d, que seria a distância mínima entre dois hidrogênios ocupando estes sítios, é de $d_{3d-3d} = 2,1392 \text{ \AA}$. Levando-se em conta que a regra da distância mínima entre H-H (regra de Switendick) é de $2,1 \text{ \AA}$ [69] é possível ter-se a ocupação simultânea destes sítios. No entanto, também é necessário considerar o tamanho deste sítio [71]. Usando os valores da Tabela 3.5 e considerando o modelo de esferas rígidas, obtemos que:

$$R^* = \frac{d_{\text{Ni-Fe}} - R_{\text{Ni}} - R_{\text{Fe}}}{2} = 0,2441 \text{ \AA}$$

$$R^{**} = d_{\text{Ti-3d}} - R_{\text{Ti}} = 0,8152 \text{ \AA}$$

Como podemos ver, o raio de uma esferinha rígida ao longo do eixo apical do octaedro é $\sim 4x$ menor que o raio ao longo do seu plano basal. O valor pequeno do raio ao longo do eixo apical sugere que a ocupação destes sítios é pouco provável.

Para o caso do sítio 3c, o átomo de hidrogênio se encontra no centro do octaedro com as seguintes posições atômicas $x = 0$, $y = 1/2$ e $z = 1/2$. Este sítio é mostrado na Figura 3.9. As distâncias interatômicas entre os átomos que formam o octaedro, obtidas da análise dos dados de difração de raios X, são apresentadas na Tabela 3.6.

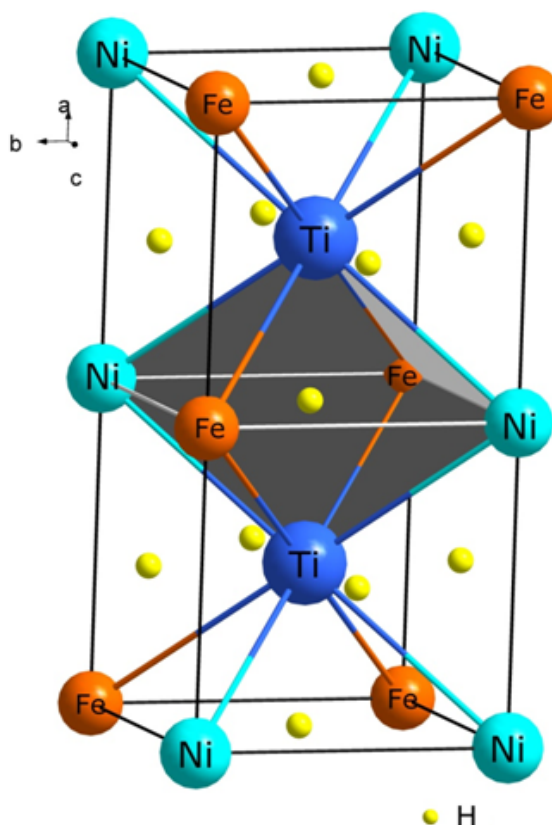


Figura 3.9: Sítio 3c que pode ocupar o H na estrutura cristalina do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ na fase α .

Tabela 3.6: Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.

Distâncias entre átomos e os sítios (d)	Ti	Fe	Ni	3c
Ti	3,0253 Å	2,620 Å	2,620 Å	2,1392 Å
Fe	2,620 Å	4,2784 Å	3,0253 Å	2,1392 Å
Ni	2,620 Å	3,0253 Å	4,2784 Å	2,1392 Å

A distância mínima entre dois sítios 3c, que seria a distância mínima entre dois hidrogênios ocupando estes sítios é de $d_{3c-3c} = 2,1392$ Å. Pela regra de Switendick da distância mínima entre H-H, é possível ter-se a ocupação simultânea destes sítios. Mas, também é necessário considerar se cumpre com o tamanho mínimo de 0,4 Å.

Para isto, considerando as distâncias listadas na Tabela 3.6 e os valores dos raios metálicos dos átomos, podemos estimar o tamanho deste sítio:

$$R^* = \frac{(d_{Ni-3c} - R_{Ni}) + (d_{Fe-3c} - R_{Fe})}{2} = 0,8706 \text{ Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-3c} - R_{Ti} = 0,1887\text{\AA}$$

Com isto podemos notar que o radio intersticial R^{**} não cumpre com a regra do tamanho mínimo (0,4 Å, [71]) pelo qual é pouco provável que os átomos de hidrogênio ocupem estes sítios.

Estrutura cristalina da fase β

Nesta fase, os átomos de hidrogênio podem ocupar os seguintes sítios intersticiais octaédricos 4e e 2d, dentro de uma estrutura ortorrômbica. Discutamos os detalhes cristalográficos destes sítios.

O sítio 4e está localizado em $x = 0,061$, $y = 0,537$ e $z = 0,025$ e não se encontra no centro do octaedro como é mostrado na Figura 3.10. Na Tabela 3.7 se listam as distâncias interatômicas dos átomos que compõem este sítio.

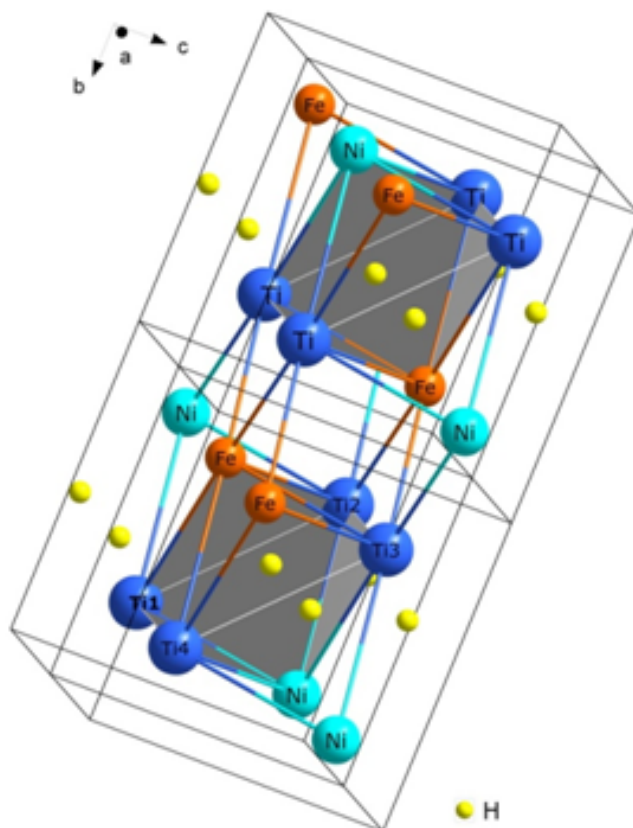


Figura 3.10: Sítio 4e na estrutura cristalina do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ na fase β .

Tabela 3.7: Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 3d.

Distâncias entre átomos os átomos de Ti (Å)	Distâncias entre o átomo de Ti e o sitio 4e (Å)
$d_{Ti1-Ti2} = 3,1529$	$d_{Ti1-4e} = 2,2026$
$d_{Ti1-Ti4} = 2,9744$	$d_{Ti2-4e} = 1,8999$
$d_{Ti1-Ti3} = 4,3345$	$d_{Ti3-4e} = 2,1654$
$d_{Ti2-Ti4} = 4,3345$	$d_{Ti4-4e} = 2,4353$
Distâncias entre átomos os átomos de Fe e Ni (Å)	Distâncias entre o átomo de Fe e o sitio 4e (Å)
$d_{Fe-Ni} = 3,4521$	$d_{Fe-4e} = 1,6859$
Distâncias entre átomos os átomos de Fe e Ti (Å)	Distâncias entre o átomo de Ti e Ni (Å)
$d_{Ti4-Fe} = d_{Ti1-Fe} = 2,8846$	$d_{Ti4-Ni} = d_{Ti1-Ni} = 2,6516$
$d_{Ti3-Fe} = d_{Ti2-Fe} = 2,6516$	$d_{Ti3-Ni} = d_{Ti2-Ni} = 2,8846$

A distância mínima entre dois sítios 4e, que podem ser ocupados por átomos de hidrogênio é de $d_{4e-4e} = 2,008$ Å. Novamente, levando em conta a regra da distancia mínima de Switendick a ocupação de dois sítios 4e vizinhos é pouco provável. Ou seja, teríamos somente 50% destes sítios ocupados por hidrogênio.

Considerando as distâncias da Tabela 3.7 e os valores dos raios metálicos dos átomos podemos estimar o tamanho do sitio octaédrico.

Considerando o modelo de esferas rígidas os raios os longo do eixo apical e no plano basal são:

$$R^* = \frac{(d_{Fe-4e} - R_{Fe}) + (d_{Ni-4e} - R_{Ni})}{2} = 0,4775\text{Å}$$

$$R^{**} = \frac{(d_{Ti1-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti3-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti2-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti4-4e} - R_{Ti})}{4} = 0,8518\text{Å}$$

Estes valores, principalmente o R^* , cumprem com a regra de tamanho mínimo necessário para a ocupação deste sítio.

Para o caso do sítio 2d o átomo de hidrogênio é mostrado na Figura 3.11. A localização deste sítio é dada pela seguinte posição atômica: $x = 0,5$, $y = 0,25$ e $z = 0,25$ a qual encontra-se no centro de um paralelogramo formado de 4 átomos de titânio.

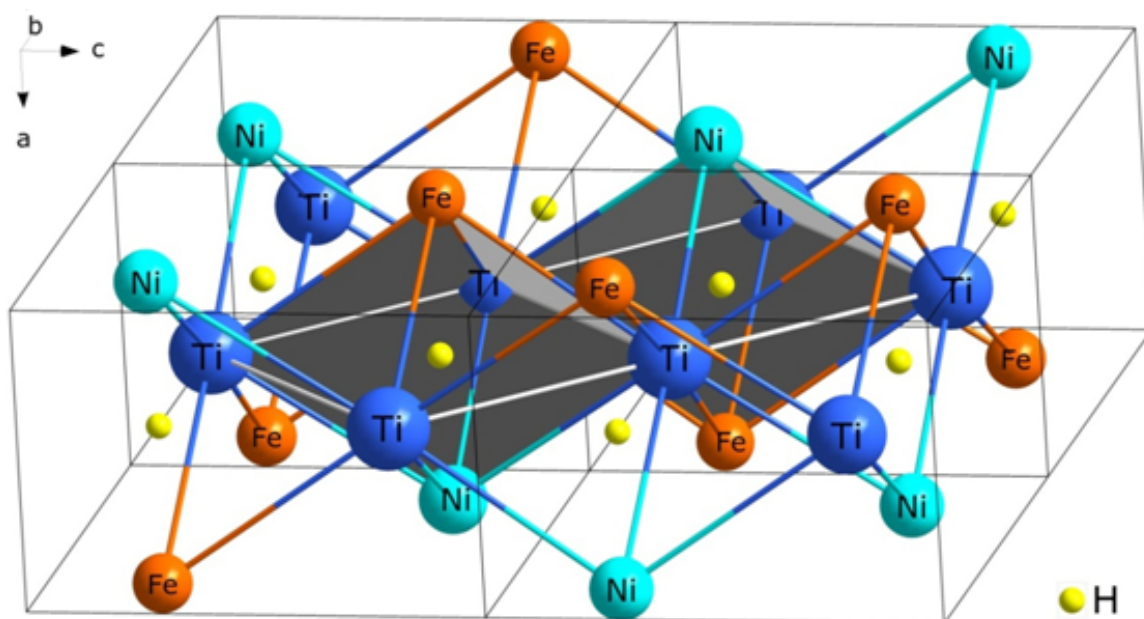


Figura 3.11: Sítio 2d na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase β .

Tabela 3.8: Distâncias interatômicas do octaedro que rodeia o sítio 2d.

Distâncias entre os átomos de Ti (Å)	Distâncias entre o átomo de Ti e o sítio 2d (Å)
$d_{\text{Ti-Ti}} = 3,1529$	$d_{\text{Ti-2d}} = 2,2718$ (semi diag.maior)
	$d_{\text{Ti-4e}} = 2,1862$ (diag.menor)
Distância entre os átomos de Fe e Ni (Å)	Distância entre o átomo de Fe e o sítio 2d (Å)
$d_{\text{Fe-Ni}} = 2,9744$	$d_{\text{Fe-2d}} = 1,5006$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ti (Å)	
$d_{\text{Fe-Ti}} = 2,6316, d_{\text{Fe-Ti}} = 2,8765, d_{\text{Fe-Ti}} = 2,5398$	
Distâncias entre os átomos de Ti e Ni e entre Ni e o sítio 2d (Å)	
$d_{\text{Ti-Ni}} = 2,6516, d_{\text{Ti-Ni}} = 2,8846, d_{\text{Ti-2d}} = 1,5006$	

A ocupação simultânea por átomos de hidrogênio de dois sítios 2d vizinhos é muito provável já que a distância mínima entre eles é $d_{2d-2d} = 3,1529 \text{ \AA}$, cumprindo a regra de Switendick. Ainda temos que levar em conta o tamanho do sítio que é crítico para que seja ocupado por um átomo de hidrogênio. Para achar os tamanhos destes sítios octaédricos, faremos uso da Tabela 3.8 e dos raios metálicos:

$$R^* = \frac{(d_{Fe-2d} - R_{Fe}) + (d_{Ni-2d} - R_{Ni})}{2} = 0,232\text{\AA}$$

$$R^{**} = \frac{(d_{Ti-2d(diag.maior)} - R_{Ti}) + (d_{Ti-2d(diag.menor)} - R_{Ti})}{2} = 0,905\text{\AA}$$

Dos cálculos feitos, nota-se que R^* não cumpre com a regra mínima do tamanho que se precisa para ter a probabilidade de poder ocupar este sítio, pelo qual, será pouco provável que o átomo de hidrogênio se situe neste interstício.

3.1.4 Caracterização estrutural do hidreto de $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído

A Figura 3.12 apresenta o difratograma após o refinamento da amostra $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ hidrogenada após a moagem.

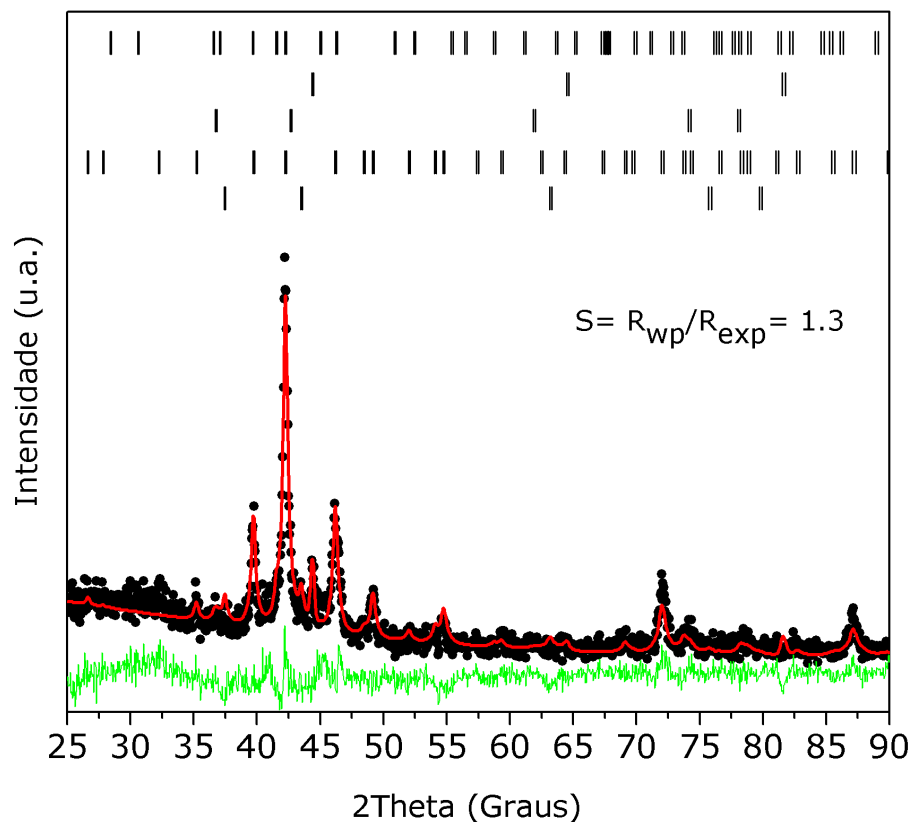


Figura 3.12: O refinamento do hidreto de $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ moído. Foram identificadas cinco fases: $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_{0,83}$ fase β , $Fe-\alpha$, $Ti-\beta$, Ti_3Fe_3O e NiO . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.

O padrão de difração mostra-se consistente com a fase β , de estrutura ortorrômbica e grupo espacial $P222_1$. Além desta fase, foram identificadas a fase Fe- α , fase Ti- β , fase $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ e a fase NiO. Estas fases foram identificadas no difratograma desta amostra porque este apresentava picos não ajustados pela fase hidreto cujas posições coincidiam com os picos do padrão de difração do Fe- α , Ti- β , $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ e NiO. A porcentagem em massa das fases presentes no refinamento foi de 11,88% para a fase hidreto (β); 2,90% para o Fe- α ; 2,64% para o Ti- β ; 73,09% para o $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ e 9,49% para o NiO. (Ver Tabela 3.4 onde se listam os parâmetros cristalinos)

A continuação se discutirá os detalhes cristalográficos da fase β formada.

Um dos sítios que o átomo de hidrogênio pode ocupar é o sítio 4e que é mostrado na Figura 3.10. Nesta fase, a distância mínima de separação entre dois sítios 4e é de $d_{4e-4e} = 1,9925 \text{ \AA}$. De acordo com a regra de Switendick podemos afirmar que a ocupação simultânea destes interstícios é pouco provável.

Tabela 3.9: Distâncias interatômicas no octaedro do sítio 4e.

Distâncias entre átomos os átomos de Ti (\AA)	Distâncias entre o átomo de Ti e o sitio 4e (\AA)
$d_{\text{Ti}1-\text{Ti}2} = 3,1504$	$d_{\text{Ti}1-4e} = 2,1892$
$d_{\text{Ti}1-\text{Ti}4} = 2,9265$	$d_{\text{Ti}2-4e} = 1,8845$
$d_{\text{Ti}1-\text{Ti}3} = 4,3$	$d_{\text{Ti}3-4e} = 2,1439$
$d_{\text{Ti}2-\text{Ti}4} = 4,3$	$d_{\text{Ti}4-4e} = 2,4161$
Distâncias entre átomos os átomos de Fe e Ni (\AA)	Distâncias entre o átomo de Fe e o sitio 4e (\AA)
$d_{\text{Fe}-\text{Ni}} = 3,4510$	$d_{\text{Fe}-4e} = 1,6840$
Distâncias entre átomos os átomos de Fe e Ti (\AA)	Distâncias entre o átomo de Ti e Ni (\AA)
$d_{\text{Ti}4-\text{Fe}} = d_{\text{Ti}1-\text{Fe}} = 2,8765$	$d_{\text{Ti}4-\text{Ni}} = d_{\text{Ti}1-\text{Ni}} = 2,6316$
$d_{\text{Ti}3-\text{Fe}} = d_{\text{Ti}2-\text{Fe}} = 2,6316$	$d_{\text{Ti}3-\text{Ni}} = d_{\text{Ti}2-\text{Ni}} = 2,8765$
Distância entre o átomo de Ni e o sitio 4e (\AA): $d_{\text{Ni}-4e} = 1.8064$	

Considerando as distâncias listadas na Tabela 3.9 e os valores dos raios cristalográficos dos átomos podemos estimar o tamanho do sitio octaédrico:

$$R^* = \frac{(d_{\text{Fe}-4e} - R_{\text{Fe}}) + (d_{\text{Ni}-4e} - R_{\text{Ni}})}{2} = 0,4766 \text{ \AA}$$

$$R^{**} = \frac{(d_{Ti-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti3-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti2-4e} - R_{Ti}) + (d_{Ti4-4e} - R_{Ti})}{4} = 0,8344\text{Å}$$

Apesar do tamanho ao longo de uma direção ser pequena, podemos afirmar que a ocupação destes sítios pelos átomos de hidrogênio é provável já que se cumpre a regra de mínimo tamanho.

Por outro lado, podemos estimar o tamanho para o sítio 2d mostrado na Figura 3.11. Determinou-se que a separação mínima entre estes sítios é de $d_{2d-2d} = 3,1504 \text{ Å}$, o que cumpre com a regra de Switendick e indica que a ocupação de ambos os sítios é possível.

Tabela 3.10: Distâncias interatômicas do octaedro 2d.

Distâncias entre os átomos de Ti (Å)	Distâncias entre o átomo de Ti e o sitio 2d (Å)
$d_{Ti-Ti} = 3,1504$	$d_{Ti-2d} = 2,2762$ (semi diag. maior)
	$d_{Ti-2d} = 2,1781$ (semi diag. menor)
Distância entre os átomos de Fe e Ni (Å)	Distância entre o átomo de Fe e o sitio 2d (Å)
$d_{Fe-Ni} = 2,9265$	$d_{Fe-2d} = 1,4769$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ti (Å)	
$d_{Fe-Ti} = 2,6316, d_{Fe-Ti} = 2,8765, d_{Fe-Ti} = 2,5398$	
Distâncias entre os átomos de Ti e Ni e entre Ni e o sitio 2d (Å)	
$d_{Ti-Ni} = 2,6316, d_{Ti-Ni} = 2,8765, d_{Ti-Ni} = 2,5398, d_{Ti-2d} = 1,4769$	

Baseados nos dados da Tabela 3.10, temos que:

$$R^* = \frac{(d_{Fe-2d} - R_{Fe}) + (d_{Ni-2d} - R_{Ni})}{2} = 0,2083\text{Å}$$

$$R^{**} = \frac{(d_{Ti-2d(diag.maior)} - R_{Ti}) + (d_{Ti-2d(diag.menor)} - R_{Ti})}{2} = 0,9032\text{Å}$$

O resultado obtido para R^* sugere que a ocupação deste sítio não é possível, já que o tamanho é menor que o tamanho mínimo requerido.

3.1.5 Caracterização estrutural do hidreto de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído com grafite

O difratograma de raios X do hidreto de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído com grafite é mostrado na Figura 3.13. O padrão de difração mostra-se coerente com as fase γ de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{\sim 2}$ de estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Cmmm$ além da fase α (fase pobre em hidrogênio) que mantém a estrutura tipo CsCl e com grupo espacial $Pm3m$ do intermetálico. O parâmetro de rede desta fase é ligeiramente maior com relação ao parâmetro da liga intermetálica.

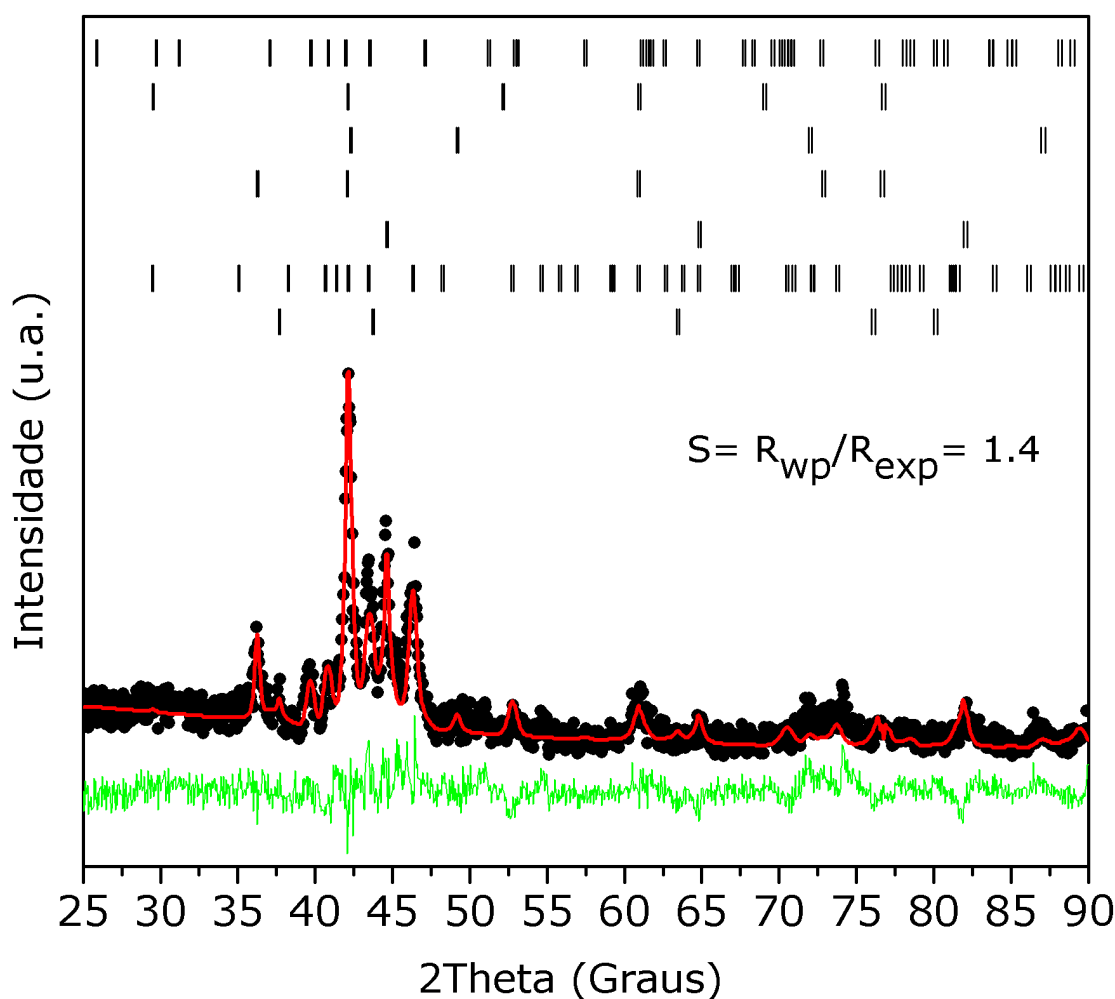


Figura 3.13: Difratograma de raios-x do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ com moagem e grafite. A curva foi refinada com sete fases: $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_2$ fase γ , $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,34}$ fase α , $\text{Ni-}\beta$, TiC , $\text{Fe-}\alpha$, Ni_3Ti e NiO . As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcadas de superior a inferior, respectivamente). Os pontos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.

O volume da célula unitária é incrementado em 5,4%. Além destas fases que absorveram hidrogênio, foram identificadas as seguintes fases: Ni- β , TiC, Fe- α , Ni₃Ti e a fase NiO. A identificação destas fases no difratograma foi possível porque os picos não ajustados pelas fases hidreto coincidem com as posições dos picos mais intensos do padrão de difração desses compostos. A porcentagem em massa das fases presentes no refinamento foi de 9,57% para a fase γ ; 13,33% para a fase α ; 6,79% para o Ni- β ; 8,94% para o TiC; 19,28% para o Fe- α ; 33,61% para o Ni₃Ti e 8,48% para o NiO (Ver Tabela 3.4 para os parâmetros cristalinos).

Tabela 3.11: Distâncias interatômicas do octaedro 3d.

Distâncias entre átomos e o sitio (d)	Ti	Fe	Ni	3d
Ti	3,0506 Å	2,6419 Å	2,6419 Å	2,1571 Å
Fe	2,6419 Å	-	3,0506 Å	1,5253 Å
Ni	2,6419 Å	3,0506 Å	- Å	1,5253 Å
$d_{Fe-Fe} = 4,3142 \text{ Å}$ $d_{Ni-Ni} = 4,3142 \text{ Å}$				

Fase α : Como os átomos de hidrogênio podem em princípio ocupar os sítios octaédricos 3d e 3c, discutiremos a possibilidade de ocupação destes sítios.

A distância mínima de separação entre sítios 3d é $d_{3d-3d} = 2,1571 \text{ Å}$ (mostrada na Figura 3.8). Este valor cumpre com a regra de Switendick e sugere a ocupação de ambos os sítios. Para calcular o tamanho do interstício usaremos os dados listados na Tabela 3.11.

Desses dados obtém-se que:

$$R^* = \frac{d_{Ni-Fe} - R_{Ni} - R_{Fe}}{2} = 0,2567 \text{ Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-3d} - R_{Ti} = 0,8331 \text{ Å}$$

O valor obtido para R^* sugere fortemente que a ocupação deste sítio é pouco provável, já que não cumpre com a regra do tamanho mínimo.

Com relação ao sítio 3c (mostrado na Figura 3.9) observa-se que dois sítios vizinhos cumprem a regra de Switendick por terem uma distância mínima entre eles de $d_{3c-3c} = 2,1571 \text{ Å}$.

Tabela 3.12: Distâncias interatômicas do octaedro do sítio 3c.

Distâncias entre átomos e o sítio (d)	Ti	Fe	Ni	3d
Ti	3,0506 Å	2,6419 Å	2,6419 Å	2,1571 Å
Fe	2,6419 Å	-	3,0506 Å	1,5253 Å
Ni	2,6419 Å	3,0506 Å	- Å	1,5253 Å

Considerando as distâncias listadas na Tabela 3.12 e os valores dos raios metálicos dos átomos podem estimar o tamanho do sítio octaédrico:

$$R^* = \frac{(d_{Ni-3c} - R_{Ni}) + (d_{Fe-3c} - R_{Fe})}{2} = 0,8885\text{Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-3d} - R_{Ti} = 0,2013\text{Å}$$

O valor do R^{**} sugere que este sítio apresenta uma probabilidade baixa de ser ocupado pelos átomos de hidrogênio, por não cumprir com a regra do tamanho mínimo requerido.

Fase γ : Nesta fase, os átomos de H podem ocupar quatro sítios 4e, dois sítios 2c e dois sítios 2a os quais tem uma simetria octaédrico.

No sítio 4e da fase γ , o átomo de hidrogênio se encontra no centro geométrico do octaedro, como mostrado na Figura 3.14. Segundo a regra de Switendick sabemos que a ocupação simultânea de sítios vizinhos 4e é possível, já que a separação mínima é $d_{4e-4e} = 2,888\text{Å}$.

Tabela 3.13: Distâncias interatômicas do octaedro 4e da fase γ

Distâncias entre os átomos de Ti (Å)	Distância entre o átomo de Ti e o sítio 4e (Å)
$d_{Ti-Ti} = 2,888, d_{Ti-Ti} = 3,0508$	$d_{Ti-4e} = 2,1005$
Distâncias entre os átomos de Fe (Å)	Distâncias entre os átomos de Fe e Ni com o sítio 4e (Å)
$d_{Ti-Ti} = 2,888$	2,6419 Å
$d_{Fe-Ni} = 3,5078$	$d_{Ni-4e} = d_{Fe-4e} = 1,7539(2x)$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ti e átomos de Ni e Ti (Å)	
$d_{Ni-Ti} = d_{Fe-Ti} = 2,7480, d_{Ni-Ti} = d_{Fe-Ti} = 2,7249$	

No que se refere ao tamanho do sítio, usando as distâncias listadas na Tabela 3.13 e os valores dos raios metálicos podemos estimar que:

$$R^* = \frac{d_{Fe-Ni} - R_{Fe} - R_{Ni}}{2} = 0,4853\text{Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-4e} - R_{Ti} = 0,7765\text{Å}$$

Então, estes valores satisfazem a regra de mínimo tamanho pelo que podemos afirmar que a ocupação destes sítios é provável.

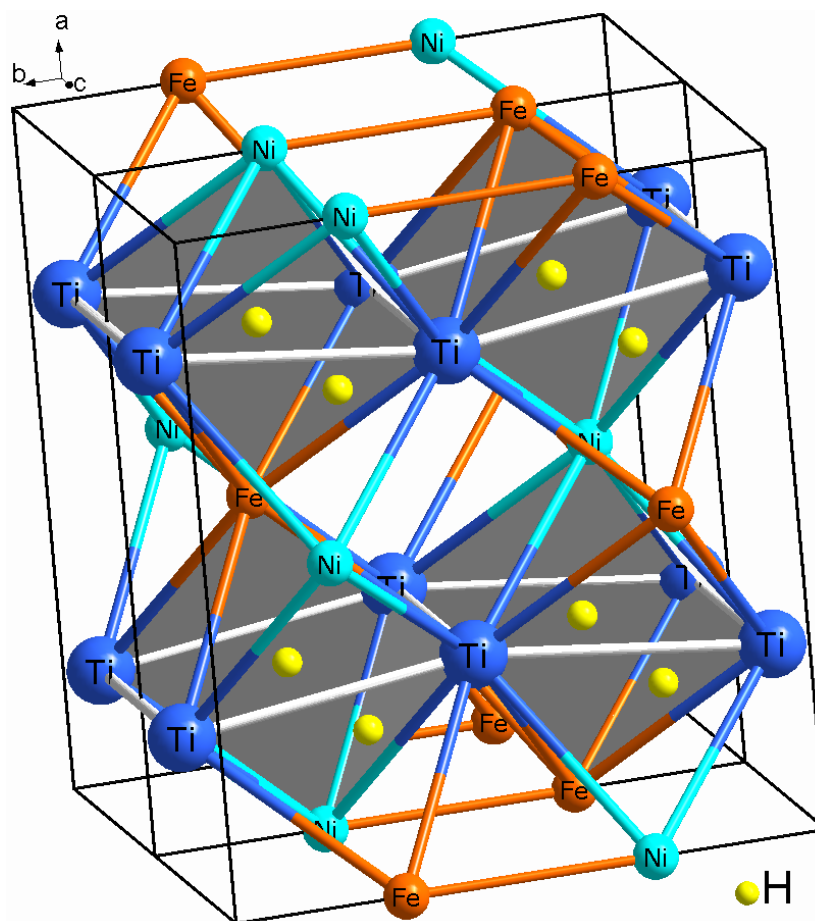


Figura 3.14: Hidrogênio no sítio 4e na estrutura cristalina do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ na fase γ .

No sítio 2c, o átomo de hidrogênio se encontraria no centro geométrico do octaedro, como é mostrado na Figura 3.15. Foi achado que a distância mínima de separação entre sítios 2c vizinhos é $d_{2c-2c} = 2,888 \text{Å}$, o que cumpre com a regra de Switendick. No que

se refere ao tamanho do sítio, usaremos os dados listados na Tabela 3.14 para calcular estes tamanhos.

Tabela 3.14: Distâncias interatômicas do octaedro do sítio 2c.

Distâncias entre os átomos de Ti (Å)	Distância entre o átomo de Ti e o sítio 2c (Å)
$d_{Ti-Ti} = 3,8489$	$d_{Ti-2c} = 1,9245(2x)$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ni (Å)	Distâncias entre os átomos de Fe e Ni com o sítio 2c (Å)
$d_{Fe-Ni} = 2,888, d_{Fe-Ni} = 2,5584$	$d_{Ni-2c} = d_{Fe-2c} = 1,9291$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ni com o Ti (Å)	
$d_{Ni-Ti} = d_{Fe-Ti} = 2,7249$	

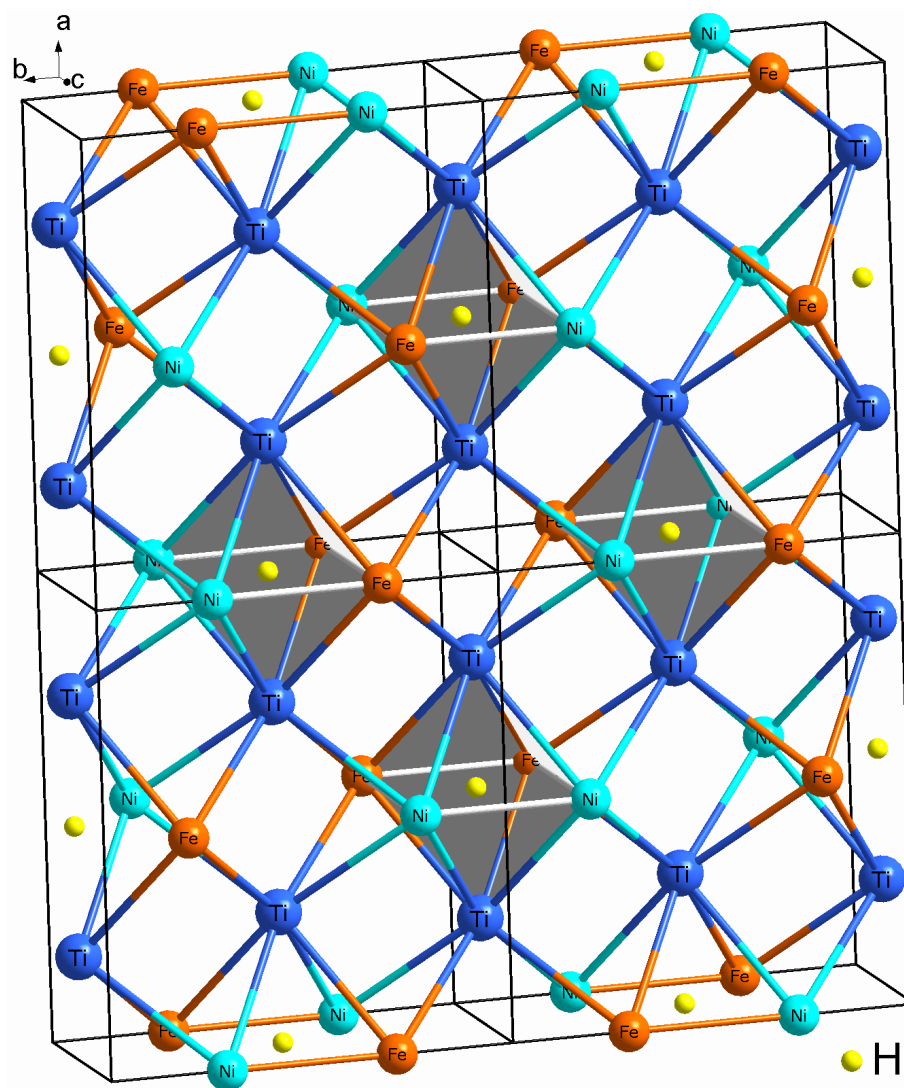


Figura 3.15: Sítio 2c na estrutura cristalina do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ na fase γ .

Os raios do interstício ao longo dos eixos são:

$$R^* = \frac{(d_{Fe-2c} - R_{Fe}) + (d_{Ni-2c} - R_{Ni})}{2} = 0,6605\text{Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-2c} - R_{Ti} = 0,6005\text{Å}$$

Dos resultados obtidos pode-se afirmar que estes sítios 2c cumprem com o estabelecido pela regra de tamanho mínimo, de onde podemos esperar que a probabilidade de átomos de H ocuparem estes sítios é grande.

No sítio 2a, o átomo de hidrogênio se encontraria no centro geométrico do octaedro como é mostrado na Figura 3.16. Para este sítio, a distância mínima é de $d_{2a-2a} = 2,888 \text{ Å}$, o que satisfaz o critério de Switendick. Usando os valores listados na Tabela 3.15, podemos estimar o tamanho do sitio:

$$R^* = \frac{(d_{Fe-2a} - R_{Fe}) + (d_{Ni-2a} - R_{Ni})}{2} = 0,4802\text{Å}$$

$$R^{**} = d_{Ti-2a} - R_{Ti} = 0,7957\text{Å}$$

Tabela 3.15: Distâncias interatômicas do octaedro do sítio 2a.

Distâncias entre os átomos de Ti (Å)	Distância entre o átomo de Ti e o sitio 2a (Å)
$d_{Ti-Ti} = 2,888, d_{Ti-Ti} = 3,1036$	$d_{Ti-2a} = 2,1197$
Distância entre o átomo de Fe e Ni (Å)	Distâncias entre os átomos de Fe e Ni com o sitio 2a (Å)
$d_{Fe-Ni} = 3,4975$	$d_{Ni-2a} = d_{Fe-2a} = 1,7488$
Distâncias entre os átomos de Fe e Ni com Ti (Å)	
$d_{Ni-Ti} = d_{Fe-Ti} = 2,7480$	

Como ambas as regras são satisfeitas, espera-se achar provavelmente átomos de hidrogênio nestes sítios intersticiais octaédricos.

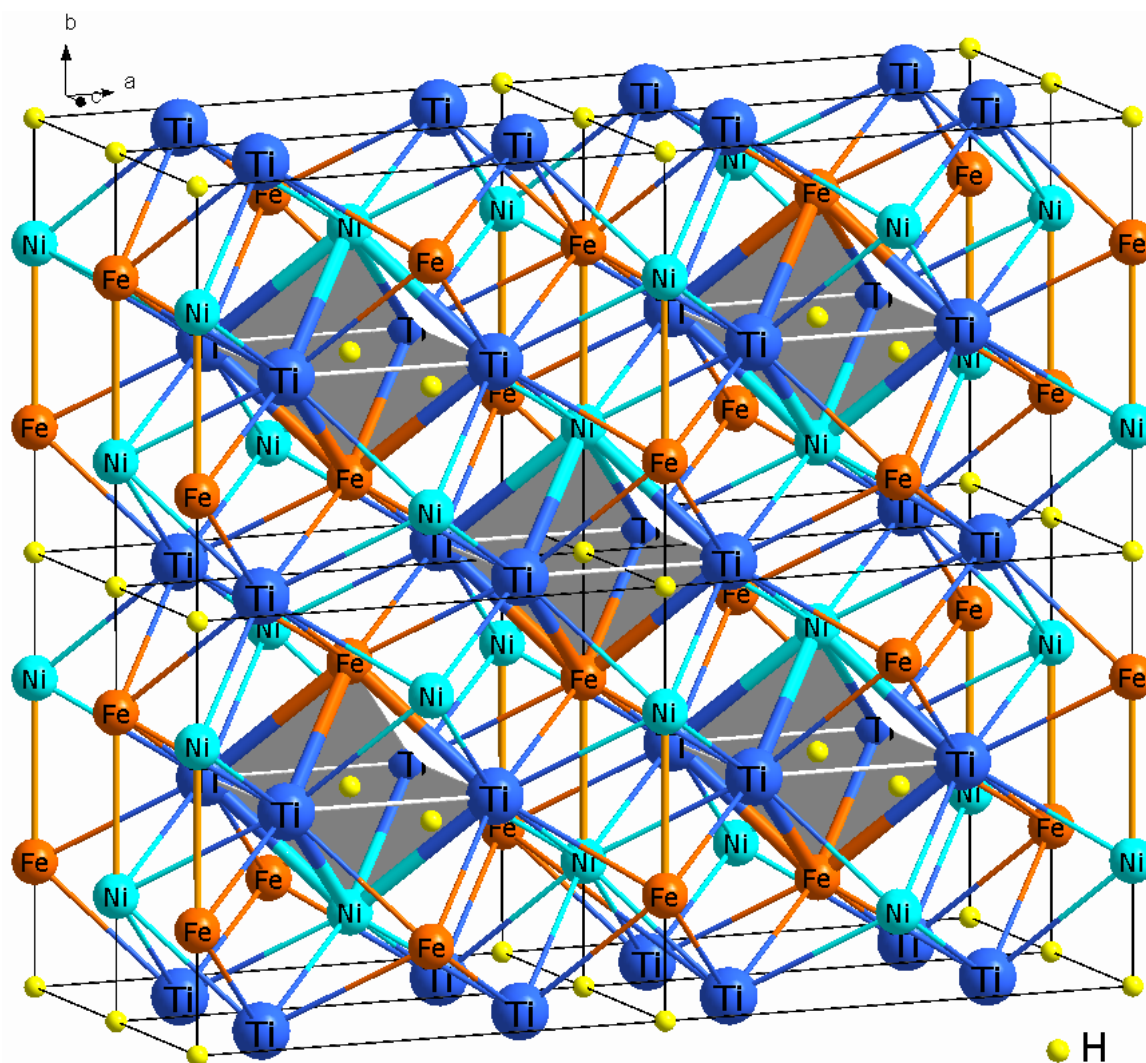


Figura 3.16: Sítio 2a na estrutura cristalina do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase γ .

3.1.6 Discussão

Apesar que a fase α que se formou nas amostras estudadas ($\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,2}$ na amostras sem moagem e $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{0,34}$ na amostra moída) apresenta uma distância mínima entre átomos de hidrogênio maior que $2,1 \text{ \AA}$, o tamanho dos sítios intersticiais 3d e 3c é menor do que o tamanho mínimo requerido de $0,4 \text{ \AA}$ [40]. Isto explicaria a limitada quantidade de H absorvidos nesta fase. Os poucos hidrogênios que entram nesta fase poderiam ocupar os sítios intersticiais em posições ligeiramente deslocadas. Esta ocupação desestabilizaria a fase cristalina provocando uma transição para a fase ortorrômbica quando se aumenta a concentração de H na estrutura. De qualquer forma, a entrada de H provoca a expansão da célula unitária causando o afastamento dos átomos metálicos e, por conseguinte, o aumento

do parâmetro de rede e a diminuição da densidade do material (ver Tabela 3.16). Esta expansão da célula unitária pode ser evidenciada através do deslocamento dos picos de difração do hidreto em relação à liga para ângulos menores como se mostra na Figura 3.17, o que confirma o incremento nas dimensões da célula unitária.

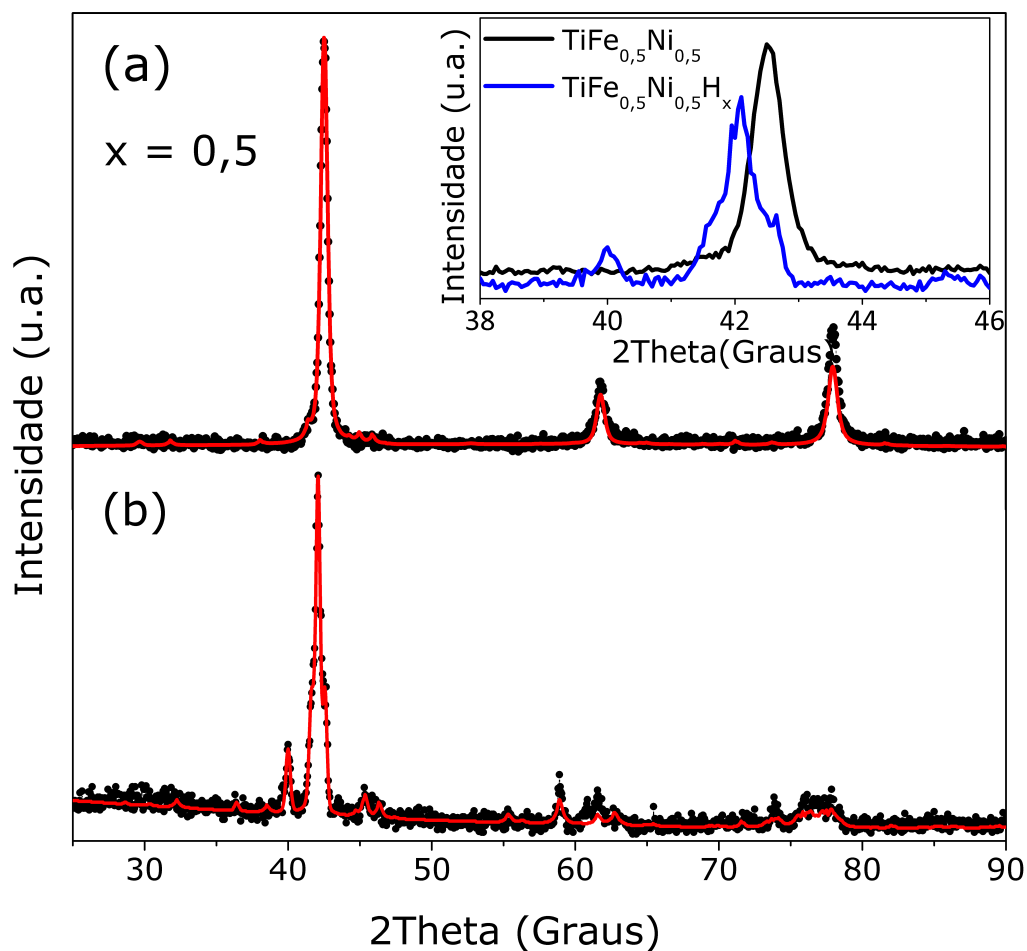


Figura 3.17: Difratomogramas ajustados (a) $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$ bulk e (b) seu hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_{0,2}$. Na figura inserida se mostra o deslocamento do pico principal após a hidrogenação.

Tabela 3.16: Comparação dos parâmetros experimentais obtidos por DRX da liga e seus hidretos na fase α

	$TiFe_{0,5}Ni_{0,5}$	$TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_{0,2}$	$TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_{0,34}$
Parâmetro de rede (Å)	2,9972	3,0253	3,0506
Incremento de volume em porcentagem (%)		2,8	5,4
Densidade (g/cm ³)	6,491	6,220	6,156

Na Figura 3.18, comparam-se os difratogramas antes e depois da hidrogenação da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída. Como se pode observar, o difratograma após a hidrogenação mostra picos muito mais estreitos o que indica que os grãos iniciais sofreram recristalização, provavelmente devido ao tratamento térmico de 800°C ao qual foi submetida a amostra para preparar a superfície dos grãos para absorver H. Além disso, fica evidente de que o tratamento térmico prepara a superfície dos grãos para a hidrogenação, mas esse tratamento térmico é prejudicial quando a amostra é nanoestruturada, já que após a hidrogenação observou-se a decomposição da liga inicial em fase extras, e somente restou uma pequena porcentagem de fase β ($\sim 12\%$). Esta porcentagem é pequena quando comparada à obtida para a amostra sem moagem ($\sim 73\%$ de fase β).

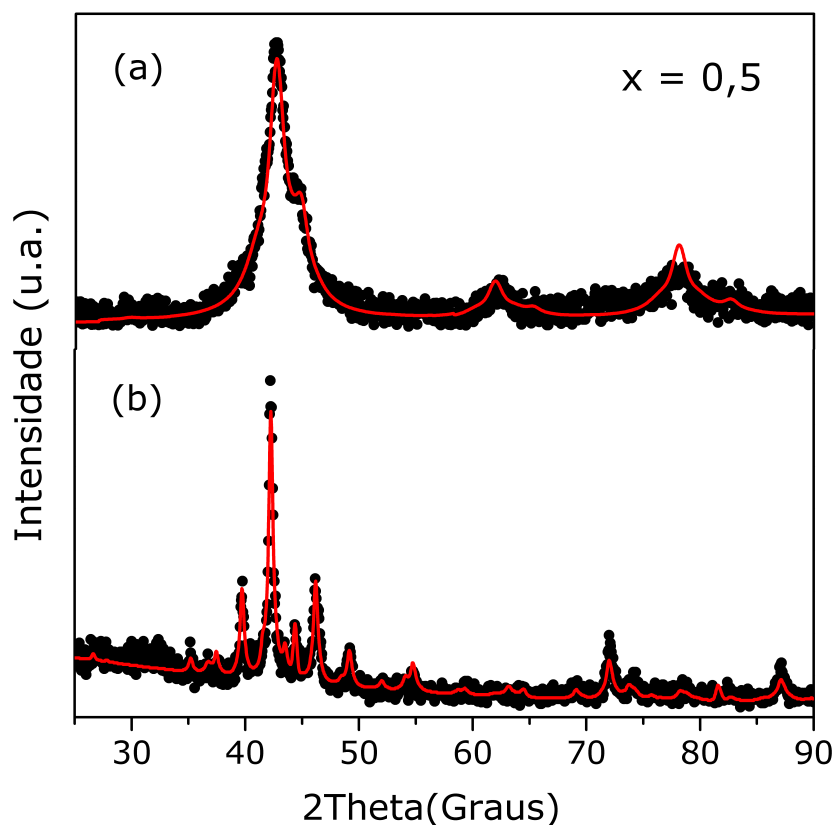


Figura 3.18: Difratogramas ajustados de (a) $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ nanoestruturado e (b) o seu hidreto correspondente.

Na fase β , os resultados dos cálculos de distâncias e tamanhos dos interstícios indicam que no sítio 4e ambos os critérios para a ocupação dos átomos de hidrogênio são satisfeitos, pelo que podemos afirmar que este sítio será ocupado. Na Figura 3.19, se mostra três células unitárias da fase β , que como se mencionou contém 4 sítios 4e (cor amarelo e cor

marrom). A distância entre os sítios que se encontram mais perto da célula unitária vizinha (distância entre uma bolinha amarela e marrom) é bem menor ($\sim 0,40 \text{ \AA}$ para o composto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_{1,03}$) do que a distância crítica ditada pelo critério de Switendick. Isto exclui a possibilidade de ambos os sítios serem ocupados ao mesmo tempo. Por outro lado, os dois sítios 4e localizados no centro da célula unitária também se encontram a uma distancia de $\sim 0,40 \text{ \AA}$. Isto limita o número de átomos de H que podem ocupar os sítios 4e de 4 para 1.

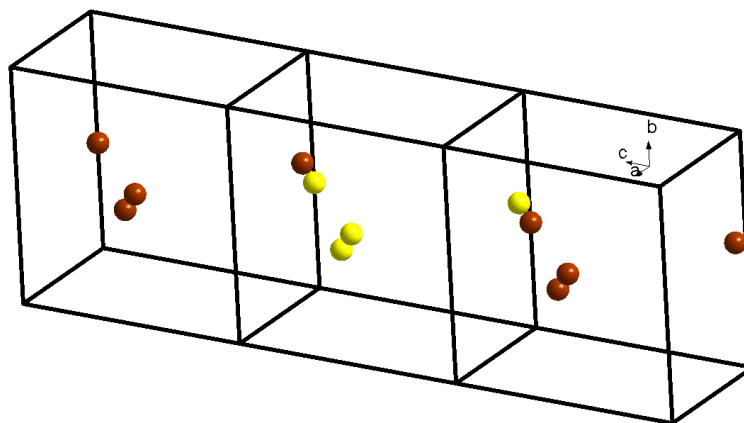


Figura 3.19: Células unitárias do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ na fase β . Em cada uma se mostra somente o sítio 4e (cor amarelo e marrom).

No caso do sítio 2d da fase β , o tamanho ao longo do eixo apical do octaedro é bem menor do que o tamanho crítico necessário para ser ocupado por um H. Isto sugere que estes sítios não seriam ocupados pelos H. Esta análise indica que de todos os interstícios que existem na fase β somente um sítio 4e seria ocupado, o que explicaria a composição estequiométrica desta fase ($n_H \sim 1$).

A Figura 3.20 mostra os difratogramas da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída com grafite e seu hidreto. Como se pode observar, novamente o efeito da moagem desaparece depois da hidrogenação; ou seja, acontece uma diminuição da largura dos picos de reflexão.

Como se indicou anteriormente, a amostra hidrogenada após a moagem com grafite apresenta uma maior concentração de hidrogênio tanto na fase α como na fase γ . Além disso, se observou uma pequena formação de fases oxidadas ($\sim 8\%$) em comparação à porcentagem observada na amostra moída sem grafite (de $\sim 83\%$), apesar de que ambas as amostras foram preparadas nas mesmas condições. Estes efeitos foram associados à presença de grafite na estrutura, o que facilitou a formação da fase γ e minimizou a formação

de óxidos após a hidrogenação. Foi reportado que o hidreto de grafite nanoestruturado podia armazenar uma grande quantidade de hidrogênio, devido a sua quimissorção [72], formando hidretos estáveis [73]. No caso das nossas amostras, o grafite parece ter cumprido um papel de catalisar a absorção de hidrogênio pelo intermetálico. Por outro lado, sabe-se que a substituição de átomos de Fe por Ni para formar o intermetálico $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{1-x}$ favorece a absorção de H [15], reduzindo a temperatura necessária para a sua ativação [74] e reduzindo a pressão do patamar (pressão do plateau).

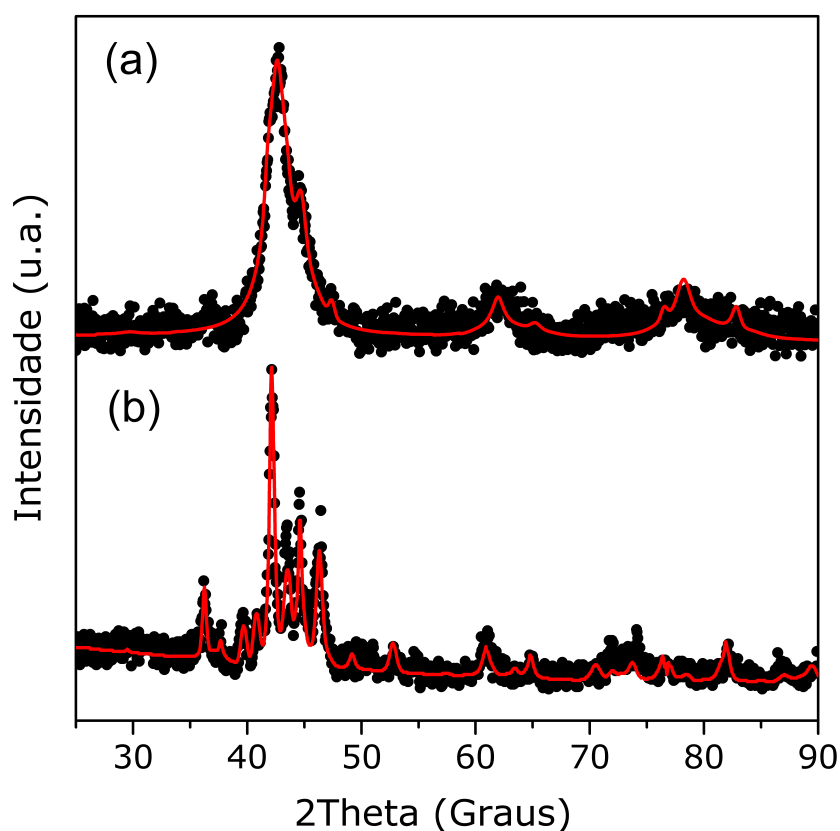


Figura 3.20: Difratogramas ajustados (a) $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída com grafite e (b) seu hidreto

Após a hidrogenação das amostras (bulk e moídas), se observaram fases hidrogenadas adicionais e fases não hidrogenadas. Na reação do hidrogênio com compostos intermetálicos [75] pode acontecer que um dos componentes intermetálicos absorva uma quantidade significativa de hidrogênio sem sofrer uma deformação substancial da estrutura cristalina original como, por exemplo, a fase α do intermetálico em estudo. Isto também poderia explicar a formação do NiH_x e TiH_x nas amostras $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moídas, uma vez que as amostras antes da hidrogenação mostraram Ni e Ti puros em pequena concentração. Um outro me-

canismo para explicar a formação de fases extras durante o processo de hidrogenação é a reação de hidrogenólise [76]. Esta reação é conhecida como uma hidrogenação destrutiva, a qual vem acompanhada da decomposição do intermetálico original e a formação de fases hidrogenadas e não hidrogenadas dos componentes metálicos iniciais do liga. Sabe-se que para evitar a hidrogenólise a pressão de trabalho na hidrogenação do intermetálico terá que estar acima de uma certa pressão limitante (P_{lim}), para uma temperatura dada. Brataniche seus colaboradores [77] estudaram o limite entre a região da hidrogenação e a hidrogenólise baseados na energia livre de Gibbs e na capacidade máxima de absorção de hidrogênio. Os resultados desse estudo são listados na Tabela 3.17 para o intermetálico TiFe. A 298 K, a pressão de trabalho terá que ser maior a 2 Bar (P_{lim}). No entanto, ao substituir átomos de Fe por Ni esta pressão irá diminuir para uma dada temperatura.

Tabela 3.17: Regiões que limitam a ocorrência de hidrogenólise

Reação	Temperatura (K)	
	298	393
$TiFe + 2H \longrightarrow TiH_2 + Fe$	$P_{lim} \approx 2Bar$	$P_{lim} \approx 45Bar$
$TiFe_{0,8}Ni_{0,2} + 2H \longrightarrow TiH_2 + 0,8Fe + 0,2Ni$	$P_{lim} < 2Bar$	$P_{lim} < 45Bar$
$TiFe_{0,5}Ni_{0,5} + 2H \longrightarrow TiH_2 + 0,5Fe + 0,5Ni$	$P_{lim} \ll 2Bar$	Poderá ser que $P_{lim} > 45Bar?$

(estes dados não são mostrados por Bratanich)

Como já foi dito na preparação do hidreto $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_x$, a amostra foi aquecida a 800°C por aproximadamente duas horas e é no processo de esfriamento que a amostra absorve hidrogênio, mantendo-se constante a pressão de 2 Bar, pois a única maneira de se evitar a hidrogenação destrutiva seria hidrogenando em temperaturas menores que 298 K, já que a probabilidade de que a pressão limitante na faixa de temperatura de 298 K a 393 K seja menor a 2Bar é pequena. Se este tivesse sido o caso, a hidrogenólise teria acontecido em nossas amostras moídas.

3.2 Propriedades Hiperfinas

3.2.1 Liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$

Os espectros da amostra em pó do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ em bulk foram obtidos a 300 K e 4,2 K e são mostrados na Figura 3.21.

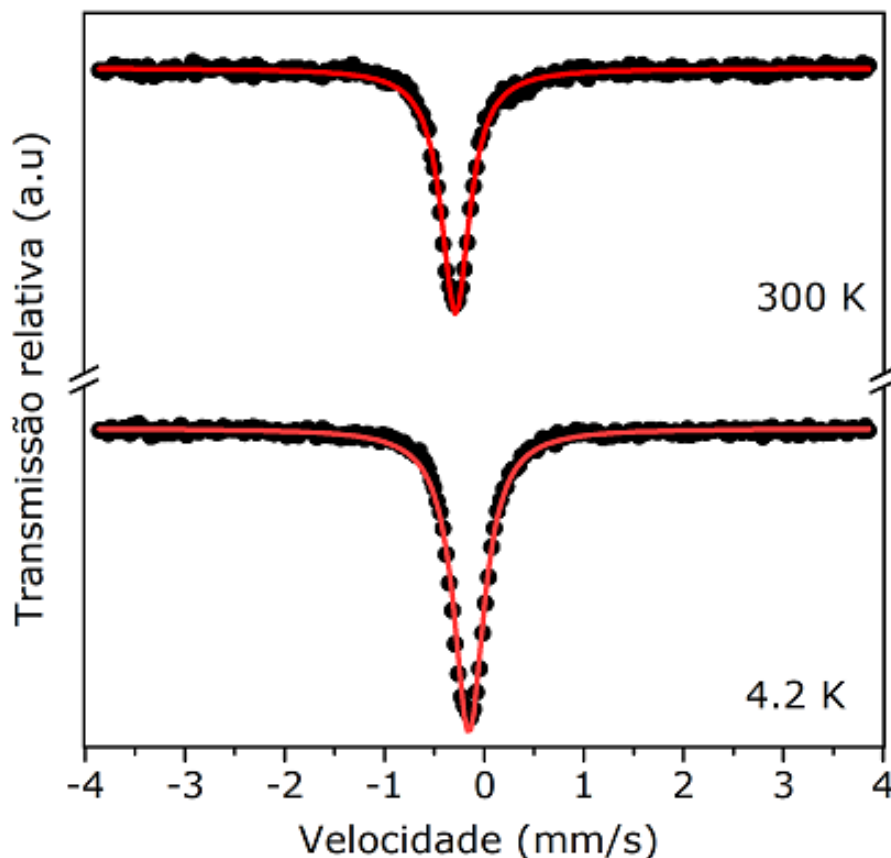


Figura 3.21: Espectros Mössbauer da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem (bulk) obtidos nas temperaturas indicadas. Os pontos são os dados experimentais e a linha contínua representa o ajuste.

De acordo com o reportado na literatura [34-36], o espectro Mössbauer da liga TiFe é bem modelado com um singleto. Como a simetria cristalina não muda ao substituir Ni por Fe, os espectros da amostra bulk foram ajustados somente com um singleto. O ajuste do espectro Mössbauer à temperatura ambiente proporciona um valor negativo do deslocamento isomérico (com respeito ao $\text{Fe-}\alpha$) e um desdobramento quadrupolar nulo (ver Tabela 3.18). O valor negativo do deslocamento isomérico (IS) indica um aumento da densidade eletrônica tipo-s no núcleo de Fe, na liga, o que pode ser explicado pelo fato de que o Fe é mais eletronegativo do que o Ti. A substituição estequiométrica da metade do Fe por Ni proporci-

ona uma média na célula unitária de quatro átomos de Ni e quatro átomos de Fe, distribuídos aleatoriamente nos sítios correspondentes. Considerando unicamente os primeiros vizinhos, as combinações possíveis de se ter desde um até oito átomos de Fe rodeando um átomo de Ti na célula unitária da liga $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ dividido pelo número de combinações totais proporciona a probabilidade $P(n)$, onde n é o número de átomos de Fe como primeiros vizinhos. Assumindo uma distribuição binomial o valor médio de átomos de Fe ($\langle n \rangle$) é $\langle n \rangle = 4$, pelo qual a configuração mais provável seria $\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$. Por outro lado, como já foi mostrado por DRX, o intermetálico mantém a mesma simetria cúbica da liga TiFe. Isto implica que a sua primeira vizinhança em torno do átomo de Fe não muda, mudando somente a sua segunda vizinhança como é mostrado na Figura 3.22. Segundo a teoria quântica de átomos proposta por Barder [78] e mostrado por Ciric e colaboradores [18], a quantidade de carga elétrica deslocada pelo átomo metálico Ni do átomo de Ti não seria da mesma ordem que a deslocada pelo átomo Fe, sendo a primeira maior por uma fração de poucas centésimas. Isto sugeriria que o aumento do gradiente de campo elétrico gerado pelos átomos de Ni sobre o núcleo de Fe seja pequeno, o que implica, numa interação elétrica quadrupolar muito fraca, um efeito de segunda ordem na análise dos espectros Mössbauer. Isto resulta num desdobramento quadrupolar essencialmente nulo.

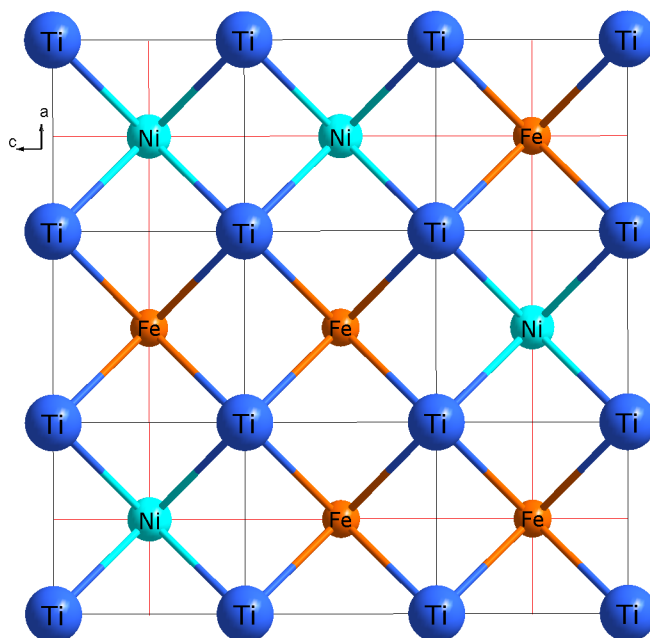


Figura 3.22: Vista frontal da supercélula formada por nove fórmulas unitárias onde se mostra a mudança da segunda vizinhança no intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$.

Como é observado na Tabela 3.18, o valor de IS aumenta de - 0,178 mm/s em $T = 300$ K a - 0,04 mm/s em $T = 4,2$ K. Esta dependência do deslocamento isomérico com a temperatura está de acordo com Taylor e Craig [79] que estabelecem que o deslocamento isomérico total é igual à soma do deslocamento isomérico propriamente dito (ou deslocamento químico) devido às interações eletrostáticas, que é independente da temperatura e o deslocamento devido a efeitos dinâmicos dos átomos Mössbauer (vibrações dos átomos na rede) conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem. Este último introduz a dependência com a temperatura do deslocamento isomérico total. Isso significa que se o deslocamento isomérico não for função da temperatura, a densidade eletrônica no núcleo de Fe também seria constante. A contribuição Doppler de segunda ordem para IS na região entre 4 K a 300 K foi medida por Gilbert e Violet [80] como sendo de - 0,121 mm/s para o Fe- α . Considerando o erro experimental, este valor é consistente com a diferença de IS obtido nos nossos dados experimentais entre 300 e 4 K.

Tabela 3.18: Valores dos parâmetros hiperfinos do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e o seu hidreto. IS representa o deslocamento isomérico (IS) com relação ao Fe- α , DQ é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e A representa a área espectral. O erro instrumental foi determinado em $\pm 0,03$ mm/s.

Amostra	Fase	Temperatura (K)	IS (mm/s)	DQ (mm/s)	Γ (mm/s)	A(%)
$\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	α	300	-0,18	0,0	0,34	100
	α	4,2	-0,04	0,0	0,37	100
$\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_x$	α	300	- 0,20	0,0	0,26	36,35
	β		- 0,005	0,21	0,34	63,64
	α	4,2	0,009	0,0	0,33	48,61
	β		0,06	0,37	0,27	51,39

3.2.2 Hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$

Os espectros Mössbauer do intermetálico hidrogenado (hidreto) apresentam diferenças com relação ao composto sem hidrogênio, o que levou a ajustá-los satisfatoriamente com um singlete e um dubleto quadrupolar (ver Figura 3.23). Estas componentes foram associa-

das à presença de duas fases, sendo estas as fases α e β , respectivamente. Na Figura 3.23, apresentam-se os espectros obtidos a $T = 300$ K e 4,2 K com os respectivos ajustes. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são apresentados na Tabela 3.18. A componente correspondente à fase α apresenta parâmetros similares aos obtidos nas medidas da amostra sem hidrogênio e, portanto, os valores dos parâmetros (IS) devem sofrer uma variação pequena, provavelmente dentro da faixa de erros. No entanto, os parâmetros hiperfinos correspondentes à fase β são bem diferentes em relação à liga sem hidrogênio. O deslocamento isomérico aumenta e o efeito das interações elétrico-quadrupolares fica evidente, o qual se manifesta através de um dubleto.

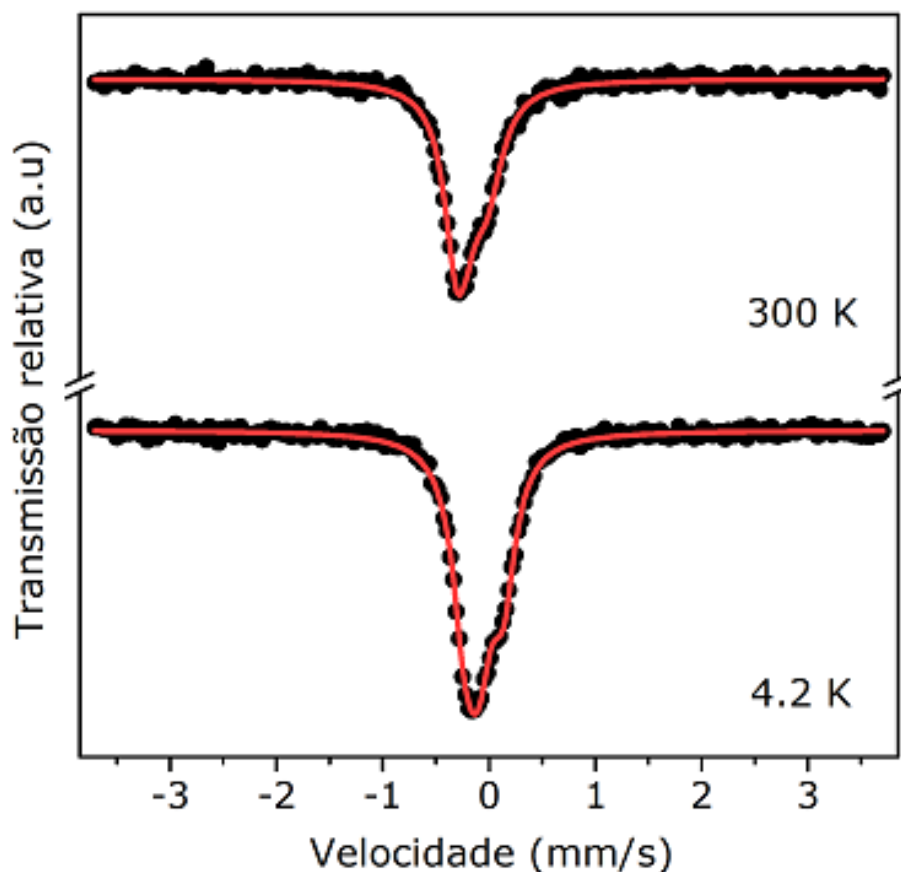


Figura 3.23: Espectros de Mössbauer do hidreto $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ em bulk ajustados com um singlete e um dubleto quadrupolar a diferentes temperaturas.

Neste caso, o IS obtido experimentalmente é influenciado por dois efeitos: o efeito de origem puramente eletrônico e o efeito devido à variação das dimensões da rede provocada pelo aumento do volume da célula unitária devido à entrada do hidrogênio. O deslocamento

isomérico total pode ser aproximadamente determinado pela soma das duas contribuições que atuam independentemente [81,82]:

$$IS_t = IS_{vol} + IS_{elec} \quad (3.4)$$

Nesta equação primeiro termo (denotado por ΔIS_{vol}) representa a variação do IS causado pela variação de volume da rede devido à absorção de hidrogênio e o segundo termo (denotado por ΔIS_{elec}) representa o efeito eletrônico introduzido pelo hidrogênio.

A variação do IS_t (ΔIS_t) com relação aos dois efeitos, tomando como referencia a liga sem hidrogênio, é dada por [17,37,82]:

$$\Delta IS_t = \left(\frac{\partial IS_t}{\partial \ln V} \right) \frac{\Delta V}{V} + \left(\frac{\partial IS_t}{\partial \ln X} \right) \Delta X$$

O valor associado à variação do volume é calculado obtendo $\frac{\Delta V}{V}$ a partir dos resultados de raios X. Valores de $\left(\frac{\partial IS}{\partial \ln V} \right) = 1,33$ mm/s ou 1,54 mm/s foram reportados por Williamson [83] e Pipkorn [84], respectivamente, em medidas de altas pressões no Fe- α . Assumindo que este valor é válido no intermetálico $TiFe_xNi_{(1-x)}$, podemos calcular a variação do IS das fase α e β do hidreto com relação ao IS obtido para a liga. Abe e colaboradores [17] reportaram a variação de IS para as fases α e β do $TiFe_{0,5}Ni_{0,5}H_x$. Segundo esses autores, o ΔIS_t para a fase α pode ser bem explicado ao considerar somente o termo ΔIS_{vol} . Porém, para a fase β , o termo ΔIS_{vol} não é suficiente para explicar corretamente o ΔIS_t obtido experimentalmente, sendo necessário incluir uma contribuição eletrônica, ΔIS_{elec} , que se opõe à variação de volume para esta fase. Segundo os valores obtidos no nosso trabalho, podemos afirmar que o valor do deslocamento isomérico da fase α não muda com relação à liga, considerando a faixa de erro instrumental ($\pm 0,03$ mm/s). Na fase β o ΔIS_t teve um incremento de 0,195 mm/s. Considerando que a variação de volume relativa $\Delta V/V \sim 0,1$ (estimado da variação do volume na fase β nas nossas amostras) e usando os valores de $\left(\frac{\partial IS}{\partial \ln V} \right)$, obtemos um $\Delta IS_{vol} \sim +0,133$ a $+0,154$ mm/s, o qual não explica o valor de $\Delta IS_t = +0,195$ mm/s e é necessário incluir uma contribuição eletrônica que se some à contribuição associada ao aumento de volume.

Por outro lado, o sinal positivo do ΔIS_t significa uma diminuição na densidade eletrô-

nica na posição do núcleo Mössbauer. Gupta [41] explicou essa diminuição baseado em cálculos de estrutura eletrônica no sistema TiFeH_n , e sugeriu a ocorrência de uma transferência de carga do tipo 4s do Fe para a vizinhança do hidrogênio para formar uma banda metal-hidrogênio de baixa energia. Foi Switendick quem primeiro sugeriu a existência desta banda em sistemas de hidretos metálicos binários usando cálculos numéricos [47]. A existência desta banda foi verificada experimentalmente por medidas de espectroscopia eletrônica de raios-x (XPS) nos hidretos ZrMn_2H_n por Schlapbach [85]. Com isto, o aumento do IS ao se aumentar a quantidade de hidrogênio concorda com o modelo proposto por Guta; ou seja, quanto maior for o conteúdo de hidrogênio, maior será a transferência de carga do Fe, diminuindo a sua densidade eletrônica. Como já foi mencionada, a substituição de Fe por Ni melhora a interação química entre os átomos metálicos e H. Tem sido demonstrado que no hidreto de TiFeH_x (fase β), a entalpia de formação é baixa. Devido à interação mais forte entre Ni e H, nos hidretos $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{H}_x$ espera-se um incremento na entalpia de formação.

No que se refere ao desdobramento quadrupolar elétrico observado nos espectros Mössbauer que o gradiente de campo elétrico (GCE) tem duas contribuições [37]

$$eq = eq_{elec}(1 - R) + eq_{rede}(1 - \gamma_\infty) \quad (3.5)$$

onde R e γ_∞ são fatores de blindagem e anti-blindagem, respectivamente. O primeiro termo vem da distribuição anisotrópica de carga não esférica no átomo Mössbauer e o segundo termo vem da distribuição de carga de simetria não cúbica da vizinhança que rodeia o átomo Mössbauer [49]. Como foi mencionado antes, os sítios octaédricos da estrutura cristalina da fase α violam a regra de Switendick, motivo pelo qual estes sítios tem pouca probabilidade de serem ocupados ao mesmo tempo. O aumento da população de H parece provocar um efeito de saturação e instabilidade desta fase a tal ponto que a presença de mais hidrogênios leva a uma transição de fase para a fase ortorrômbica, que corresponde à fase β . Os eixos principais (a,b,c) da fase β correspondem às direções [001], [110] e $[1\bar{1}0]$ da rede cúbica hospedeira [20,86]. Estas distorções quebram a simetria em torno do átomo de Fe e se manifestam através do surgimento de um dubleto no espectro Mössbauer cujo valor de desdobramento quadrupolar (da fase β) é mostrado na Tabela 3.18.

Gonser e colaboradores [87] indicaram que se os átomos de hidrogênio são armazena-

dos em um arranjo não cúbico na vizinhança imediata do átomo de Mössbauer, ou seja, mais perto do que os outros átomos hospedeiros, pode-se supor que o GCE é produzido diretamente pelos átomos de hidrogênio na fase β do TiFe-H. No entanto, Wagner [37] comenta que no hidreto de fase cúbica, os gradientes de campo elétrico surgem apenas a partir dos hidrogênios intersticiais distribuídos mais ou menos aleatoriamente, excluindo-se as distorções locais da rede. O fato é que não é bem determinado se a contribuição dos átomos de hidrogênio ao GCE é de natureza perturbativa da rede cristalina ou de natureza eletrônica associada às ligações metal-hidrogênio, que dependem da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi [88]. Este resultado está de acordo com o reportado por Wiesinger [89] que menciona que a influência de átomos de hidrogênio intersticiais no GCE é demasiado pequena para ser totalmente resolvido em um espectro Mössbauer. No máximo, se observaria um alargamento da linha ou uma forma de linha assimétrica.

Por isto, para fazermos uma estimativa do termo da rede em função da simetria local e desprezando o termo eletrônico da eq. 3.5, foi feito um cálculo usando o modelo de carga pontual e considerando a primeira vizinhança em torno ao átomo de Fe localizado no sítio 2c da fase β (ver Figura 3.24). Consideremos um valor de carga arbitraria q' para cada um dos átomos Ti que compõem esta vizinhança. Para esta estimativa, o valor do momento quadrupolar do núcleo de Fe é $Q = 0,2$ barn e $\gamma_\infty = -9$ como é reportado [49,90]. O sistema de eixos na Figura 3.25 foi escolhido de tal forma que o tensor GCE é diagonal; ou seja, o sistema de coordenadas do sítio do Fe já corresponde ao sistema de eixos principais do GCE.

Através de um cálculo algébrico (ver apêndice A) foi obtido o gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio 2c, rodeado pelas cargas q' , o qual é dado por:

$$eq = V_{ZZ} = \frac{-0,265}{4\pi\epsilon_0} \times 10^{30} q' (V/m^2)$$

E o parâmetro de assimetria é dado por: $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} = 0,4415$

Se assumirmos que a contribuição dos elétrons de valência é desprezível e que o DQ obtido experimentalmente está associado ao termo da rede, a carga efetiva dos primeiros vizinhos é de $q' \sim +2,6e$. Para manter o equilíbrio de carga (carga zero), esta carga positiva de 2,6e é compensada pela carga dos elétrons de condução que se encontram fora das esferas

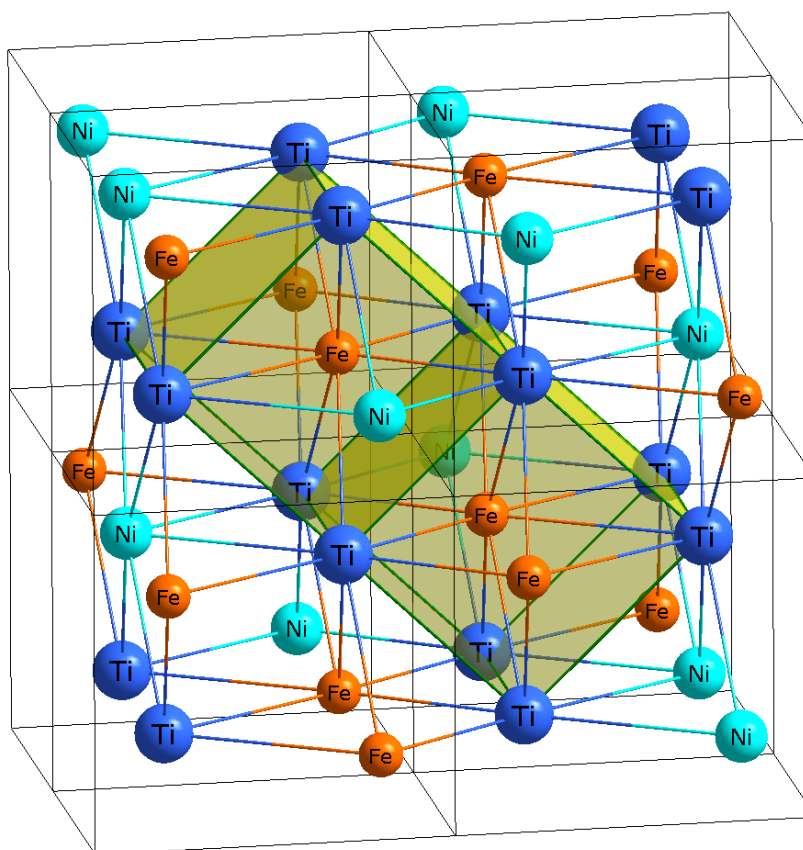


Figura 3.24: Mostra-se a primeira vizinhança do átomo de Fe no sítio 2c, na fase β .

rígidas ideais. Sabe-se que o estado de valência do Ti num composto iônico ideal é de +4, no entanto, um menor valor é esperado quando os átomos de Ti compõem um composto intermetálico. Isto está em concordância com as considerações usadas na análise de raio do titânio (R_{Ti}), discutido anteriormente.

Outra informação importante obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer obtém-se das áreas espectrais. Como se pode observar na Tabela 3.18, as áreas espectrais mudam ao variar a temperatura de $T = 300$ K a $T = 4,2$ K. Como a área espectral está diretamente relacionada com o fator f (fator Mössbauer), os resultados indicam que o fator f da fase β fica maior ao aumentar a temperatura em relação ao fator f da fase α . Considerando que na fase α o efeito do hidrogênio é desprezível devido a que poucos hidrogênios entram na estrutura, isto não deve modificar a dependência térmica da amplitude de movimento quadrático médio $\langle x^2 \rangle$ do átomo Mössbauer (Fe). Já na fase β , rica em hidrogênio, a situação é diferente. A entrada de hidrogênio nos sítios intersticiais da fase cristalina ortorrômbica parece afetar as amplitudes de vibração com relação à fase α , deixando-as mais

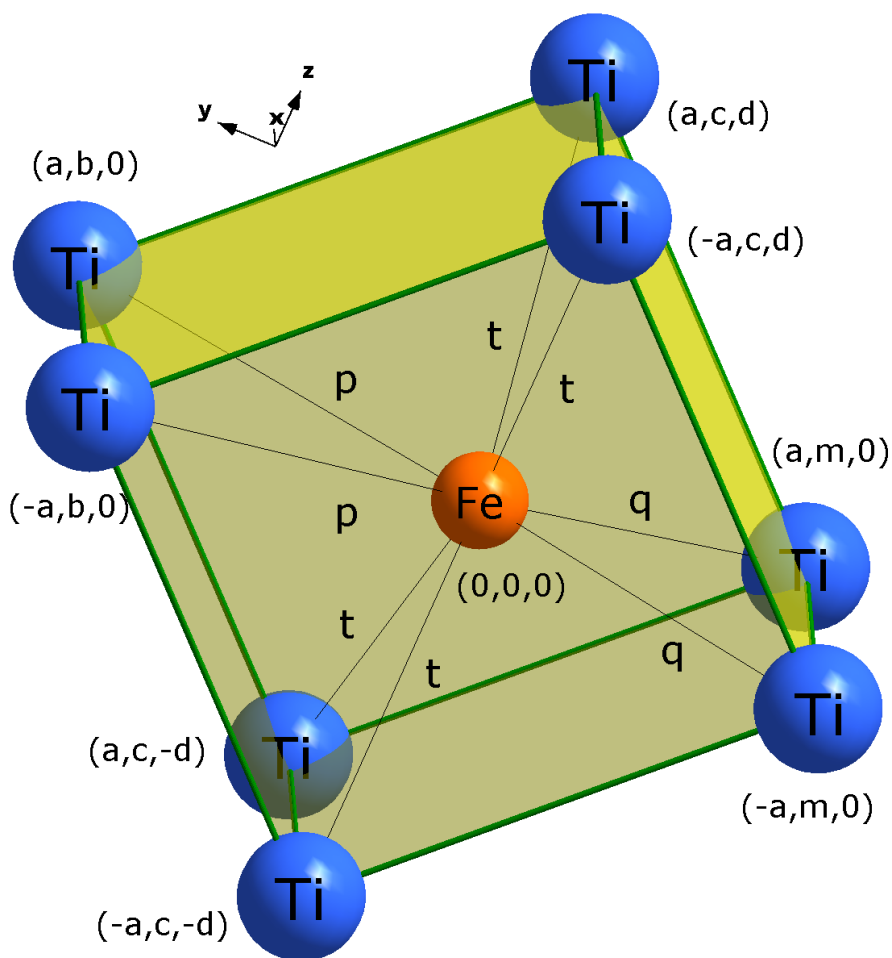


Figura 3.25: Posição dos primeiros vizinhos do sítio 2c. "a", "b", "c", "d", "m", "p", "q", "t" são as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos em torno do Fe (ver apêndice A para mais detalhes do cálculo).

duras à medida que a temperatura aumenta. Este resultado é inesperado, já que esperava-se o contrário; ou seja, o abrandamento das vibrações que se manifestam com um aumento de $\langle x^2 \rangle$ como consequência da expansão da rede cristalina, provocada pela entrada de átomos de hidrogênio na rede [37].

3.3 Caracterização morfológica

Nesta parte, apresenta-se o estudo morfológico feito via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos grãos do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem, moído e moído com grafite, assim como também os seus hidretos.

3.3.1 Liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e seu hidreto

A Figura 3.26 mostram as imagens de MEV das amostras de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ antes (Figs.3.26a) e após (Figs.3.26b) a hidrogenação. Na Fig. 3.26a, podem ser observadas, após a pulverização dos botões metálicos, micropartículas com tamanhos maiores que $10\ \mu\text{m}$, tendo uma morfologia tipo pequenos blocos de pedra com superfícies bastante rugosas. Após a hidrogenação, as partículas mantêm a mesma morfologia de formas irregulares, com a diferença de que as partículas apresentam claramente fraturas superficiais com microfissuras nas faces (ver Figs. 3.26b).

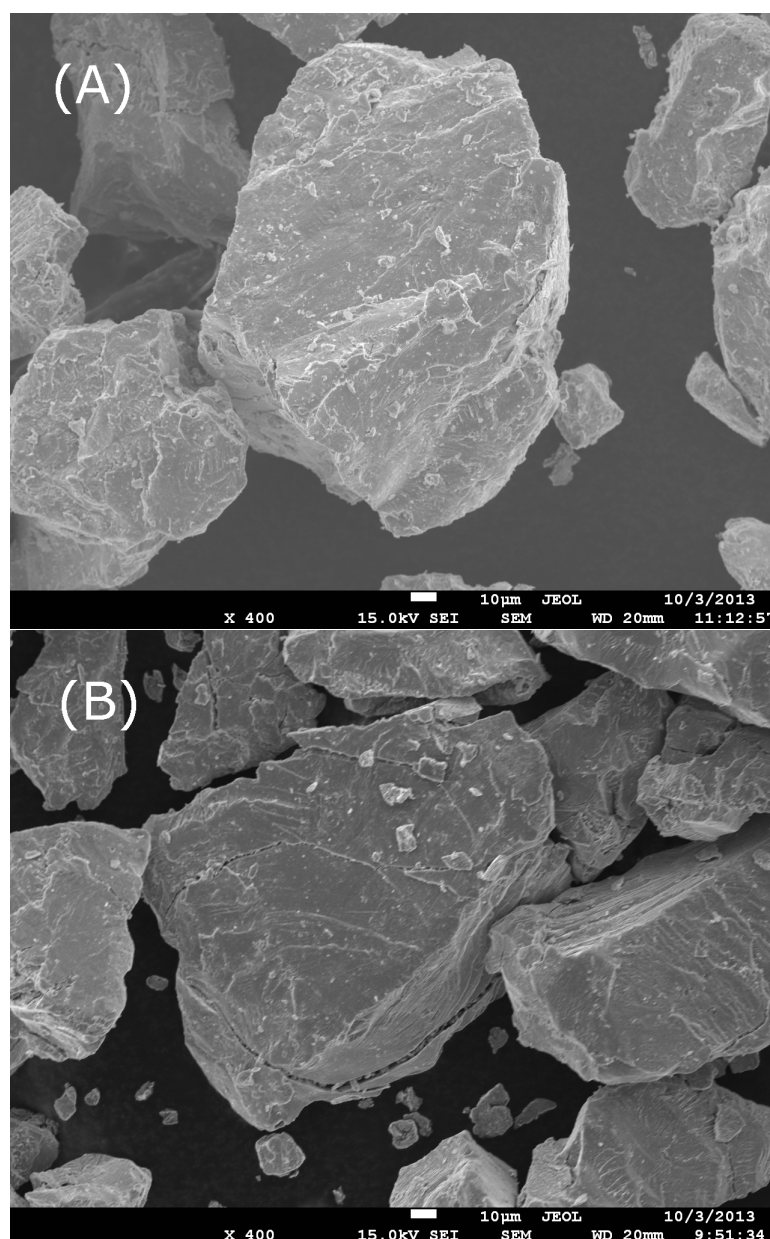


Figura 3.26: Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (a) e seu hidreto (b).

3.3.2 $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído e de seu hidreto

A Figura 3.27a mostram imagem microscópicas do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ que foi moído num moinho de bolas, em atmosfera de argônio. A Figura 3.27b mostram a imagem da amostra hidrogenada.

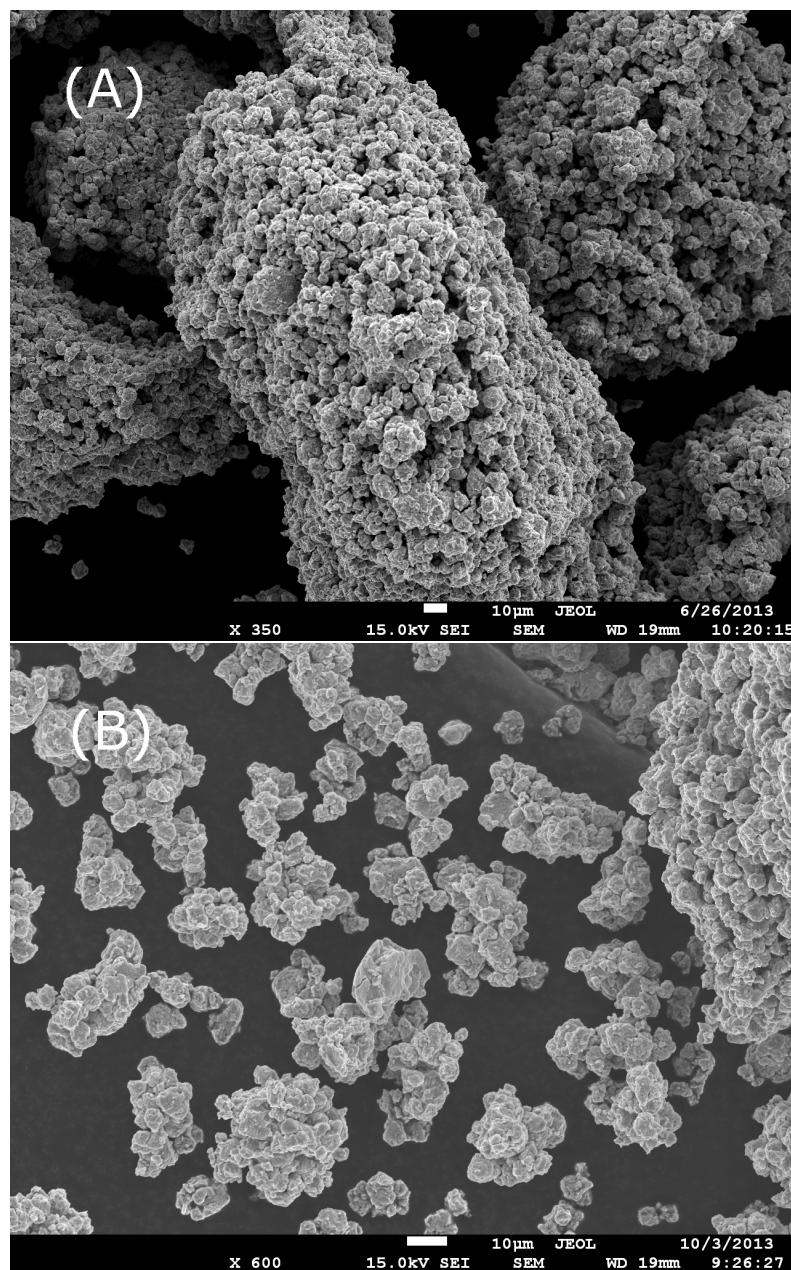


Figura 3.27: Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (a) e seu hidreto (b).

Na Fig.3.27a observa-se a natureza nanoestruturadas da amostra. Este resultado é consistente com os resultados de raios X que sugerem a ocorrência de partículas de tamanho nanométrico com formação de aglomerados esponjosos tipo couve-flor cujos tamanhos são

maiores a $100 \mu\text{m}$. Além disso, se observo a presença minoritária de partículas soltas de tamanho nanométrico. Cada um dos agregados, é formado por partículas em forma de lascas de tamanhos menores que $1 \mu\text{m}$ que se juntam, sobrepondo-se uns aos outros apresentando uma morfologia tipo pipoca.

Após a hidrogenação, observa-se um maior número de partículas soltas coexistindo com poucos agregados (ver Figura 3.27b). O efeito da hidrogenação fica evidente na Figura 3.27b, no qual se observa partículas formando agregados pequenos e as partículas parecem ter um tamanho maior que às partículas antes da hidrogenação. Isto é consistente com os resultados obtidos por difração de raios X, onde se determinou que, após a hidrogenação, as regiões de correlação estrutural ficam maiores.

3.3.3 $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moído com grafite e de seu hidreto

A Figura 3.28a mostram micrografias da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída e misturada com grafite nanoestruturado durante dez minutos no moinho de bolas em atmosfera de argônio. A Figura 3.28b mostram a imagem do hidreto. A imagem da amostra não hidrogenada (Fig.3.28a) revela partículas relativamente grandes e a ausência de agregados maiores. As partículas mostram formas irregulares cujos tamanhos variam de $10 \mu\text{m}$ até $20 \mu\text{m}$, aproximadamente e que parece indicar a formação de agregados compactos. Isto pode estar relacionado com a presença de mais de uma fase em cada agregado compacto. Após a hidrogenação, as imagens sugerem a presença de partículas de tamanho mais uniforme. Um outro efeito da hidrogenação é a formação de partículas com maior visualização superficial e com diferentes formas.

Discussão

Na amostra sem moagem parece que é mantida tanto a morfologia como o tamanho dos blocos de pedra após a hidrogenação. A diferença mais marcante é que no hidreto observou-se fissuras superficiais muito finas que foram produzidas pela quimissorção do hidrogênio que produz distorções na estrutura cristalina do intermetálico de tal forma que se origina um campo de deformações elásticas, considerado de longo alcance [37], provocando uma

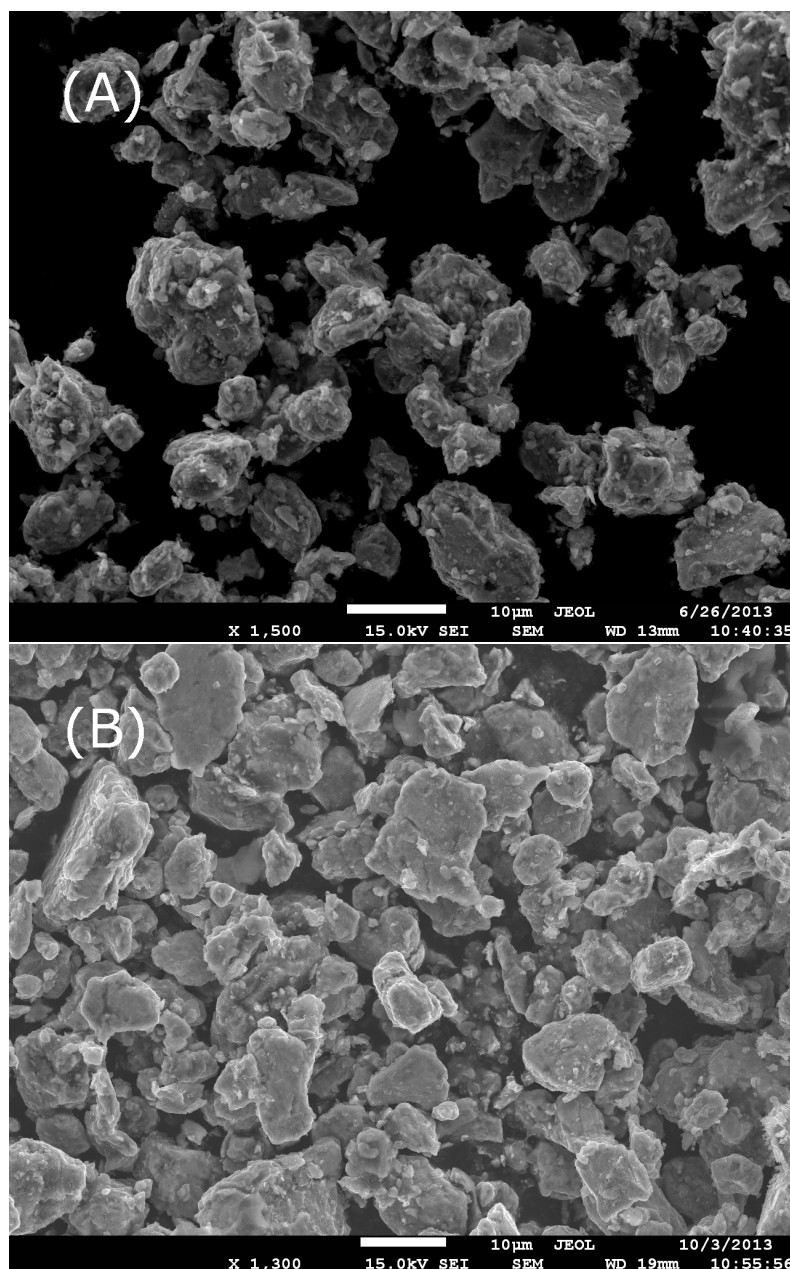


Figura 3.28: Imagens MEV do intermetálico $\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ moído (a) e seu hidreto(b).

expansão de volume que ultrapassa o limite de elasticidade do material gerando as fissuras que se mostram claramente nas Figs. 3.26b,c e e. Estes efeitos de fratura podem ser mais prováveis de acontecer na fase rica em hidrogênio (fase β) a qual é formada em $\sim 73\%$ da amostra, segundo os resultados obtidos por difração de raios-X.

O efeito que a moagem fez sobre a amostra se mostra nas imagens da Figura 3.27a, b e c. Os "blocos de pedra" tornaram-se aglomerações porosas tipo couveflor que por sua vez estão formadas por agregados de lasquinhas com forma de pipoca. A formação não-compacta

destas superfícies (ver Fig. 3.27a, b e c) sugere a fácil destrutibilidade dos aglomerados assim como também dos agregados ocasionada pelas tensões geradas sobre elas pela presença dos átomos de hidrogênio. Mas isto não foi observado claramente nas imagens, só temos uma destruição parcial e não se observou fendas (Fig. 3.27 de e). Isto pode ser explicado devido ao pouco hidrogênio absorvido pela amostra que é confirmado segundo os resultados de raios-X em 12% de fase β .

Nas imagens da amostra de $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída com grafite, não se pode afirmar com certeza a identificação do grafite presente na amostra, mas podemos notar claramente os efeitos originados pela sua presença na amostra. Fazendo a comparação entre as Figuras 3.27a e b e 3.28a observa-se que a morfologia tipo couve-flor desapareceu totalmente e que o grafite evitou que as partículas se aglomerarem. Outro efeito é mostrado nas Figuras 3.27c e 3.28b, onde o efeito do grafite foi compor a superfície das partículas tipo "pipoca", perdendo esta morfologia que é substituída por uma morfologia tipo pedras o que sugere um aumento no seu grau de compactação.

Capítulo 4

Conclusões

Foram sintetizadas com sucesso ligas intermetálicas da série $\text{TiFe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ com $x = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$. A análise das medidas de difração de raios X indicaram a formação da estrutura cúbica tipo CsCl (B2) e grupo espacial $Pm\bar{3}m$ para todas as amostras. Após a moagem por moinho de bolas da amostra com $x = 0,5$; se determinou a formação de nanoestruturas que mantiveram a fase cristalina B2 e o surgimento de fases secundárias em pequenas porcentagens. Esta mesma amostra foi moída adicionando-se grafite e se observou nanoestruturas de fase cristalina B2 com a formação de fases adicionais minoritárias relacionadas com a presença de C na amostra. O parâmetro de rede da fase B2 mostrou uma variação linear com a concentração de Fe(x), o qual cumpre a lei de Vegard.

Após a hidrogenação da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem, a análise de Rietveld do difratograma indica a presença de: $\sim 12\%$ da fase α (pobre em hidrogênio) e $\sim 73\%$ da fase β (rica em hidrogênio). Na amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída, se determinou a presença de $\sim 12\%$ da fase β , além de fases secundárias. Já na amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída adicionando grafite, se observou a formação de $\sim 14\%$ da fase α e $\sim 10\%$ da fase γ (a mais rica em hidrogênio), além de outras fases secundárias. A presença dessas fases secundárias adicionais foram relacionadas com decomposição do intermetálico inicial nanoestruturado devido à alta temperatura de tratamento inicial (800°C) necessária para preparar a superfície dos grãos antes da hidrogenação e/ou à possível ocorrência de hidrogenólise. Após a hidrogenação da amostra intermetálica moído adicionando grafite, além da formação das fases α e γ se determinou a formação de $\sim 8\%$ de fases oxidadas em comparação a $\sim 83\%$ de fases

oxidadas determinado para a amostra moída sem a adição de grafite. Este efeito foi associado com a presença de grafite na estrutura a que facilitou a formação da fase γ e minimizou a formação de óxidos após a hidrogenação. Por outro lado, nas amostras moídas com e sem grafite após a hidrogenação se determinou o estreitamento dos picos de difração o qual foi associado com a recristalização dos grãos iniciais devido ao tratamento térmico para preparar a superfície dos grãos antes da hidrogenação. Através da estimativa dos tamanhos dos possíveis sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio se determinou uma maior probabilidade de ocupação do sítio 4e na fase β e dos sítios 4e, 2a e 2c na fase γ ; sendo o último sítio mais simétrico após a hidrogenação.

As análise do espectro Mössbauer da liga $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem e obtida à temperatura ambiente revelou a presença de um singlete com um valor de deslocamento isomérico (IS) muito próximo à liga TiFe , o que sugere que a densidade eletrônica tipo "s" que visita o núcleo de Fe não muda. A diferença de $-0,12$ mm/s entre o valor à temperatura ambiente e a $4,2$ K é consistente somente com uma contribuição Doppler de segunda ordem. Após a hidrogenação da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ sem moagem, os espectros Mössbauer a temperatura ambiente e $4,2$ K foram modelados com um singlete e um dubleto quadrupolar, o que confirma a presença da fase α e β , respectivamente. Na fase α , não se observou mudança notória no IS com relação à liga sem hidrogênio; já na fase β , o IS teve um incremento. O incremento de $\Delta\text{IS}_t = +0,195$ mm/s foi associado a uma contribuição eletrônica, devido à diminuição da densidade eletrônica tipo "s" no núcleo Mössbauer que se localizam perto dos átomos de hidrogênio, somado a uma contribuição volumétrica, devido ao aumento de volume da célula unitária. Além disso, as distorções provocadas pela entrada do hidrogênio na rede induzem à mudança de fase de cúbica para ortorrômbica, na qual a simetria do sítio que ocupa o Fe é reduzida manifestando-se através de um desdobramento quadrupolar (DQ) na fase β . Usando o modelo de cargas pontuais, e assumindo que o DQ está relacionado unicamente com uma contribuição da rede para a gradiente de campo elétrico, se determinou uma carga efetiva para os átomos de Ti de $q' \sim +2,6e$. Este valor menor do que para o caso de compostos iônicos ($q' \sim +4$) já que no composto intermetálico os elétrons das camadas externas ao átomo são na sua maioria itinerantes.

Através do estudo morfológico feito por microscopia eletrônica de varredura de determi-

nou uma diferença marcada entre a liga sem moagem e a amostra hidrogenada. Na amostra hidrogenada foram observadas fissuras muito finas sobre as superfícies dos grãos. Estes efeitos de fratura podem ser mais prováveis de acontecer nas regiões onde se encontram a fase rica em hidrogênio devido à maior absorção de hidrogênio. Além disso, o efeito da moagem foi transformar microblocos tipo pedras em aglomerações porosas tipo couve-flor conformadas por agregações tipo lascas com morfologia tipo pipoca, o que sugere maior fragilidade em comparação à sem moagem. Após a hidrogenação da amostra moída, observa-se um maior número de partículas soltas coexistindo com poucos agregados. O efeito da hidrogenação foi formar agregados pequenos onde as partículas que compõem o agregado tem um tamanho maior às partículas da amostra antes da hidrogenação. Isto é consistente com os resultados obtidos por difração de raios X, onde se determinou que após a hidrogenação as regiões de correlação estrutural são maiores. Nas imagens da amostra $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ moída adicionando-se grafite, como se pôde notar claramente que a presença do grafite evitou que as partículas se aglomerem e mudou a superfície das partículas tipo "pipoca", observadas na amostra moída sem grafite, para uma morfologia tipo pedras, o que sugere um aumento no seu grau de compactação.

Referências Bibliográficas

- [1] Dantzer, P. and Meunier, F., *Material Science Forum*, 31 (1988) 1
- [2] A.R. Miedema, K. Buschow and H. Van-Mal, *J. Less-Common Met.*, 49 (1976) 463
- [3] D. P. Shoemaker and C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 68 (1979) 43
- [4] D. Fruchart, A. Rouault, C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 73 (1980) 363
- [5] P. B. Bouten and A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 71(1980) 147
- [6] D. G. Ivey and D. O. Northwood, *J. Materials for Energy Systems*, 4 (1983) 222
- [7] A. Drasner and Z. Blazina, *J. Less-Common Met.*, 163 (1990) 151
- [8] Schlapbach, L. and Züttel A., *Nature*, 414 (2001) 353
- [9] Kleperis, J., *J. Solid State Electrochem.*, 5 (2001) 229
- [10] J. Reilly, R.H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1678
- [11] G. D. Sandrock, J.J. Reilly, J.R. Johnson, in: Proceedings of the 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, (AIChE, 1976) p. 965
- [12] G. D. Sandrock, in: International Symposium on Hydrides for Energy Storage, (Geilo, Norway, 1977) p. 353
- [13] M. Amano, Y. Sasaki, T. Yoshioka, *J. Jpn. Inst. Met.*, 45 (1981) 957
- [14] B. K. Singh, A. K. Singh and O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 22 (1997) 805

- [15] Hiroshi Miyamura, Masayuki Takada, Kae Hirose, Shiomi Kikuchi, *J. Alloy Compd.*, 356 (2003) 755
- [16] P. Raj, A. Sathyamoorthy, P. Suryanarayana and R. M. Iyer, *J. Less-Common Met.*, 123 (1986) 145
- [17] Tetsuro Abe, Kasuhide Tanaka, Michio Shimotomai, Masao Doyama, *T. Jpn. I. Met.*, 28 (1987) 861
- [18] Katarina D. Ciric, Andraz Kocjan, Anton Gradisek, Vasil J. Koteskia, Ana M. Kalijadis, Valentin N. Ivanovski, Zoran V. Lausevic, Dragica Lj. Stojic, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37 (2012) 8408
- [19] Reilly J. J., Wiswall Jr R. H., *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 218
- [20] P. Thompson, M.A. Pick, F. Reidinger, L. M. Corliss, J. M. Hastings and J. J. Reilly, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8 (1978) 4
- [21] P. Fisher, W. Halg, L. Schlapbach, F. Stucki, A. F. Andersen, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 931
- [22] Thompson P., Reilly J. J., Reidinger F., Hastings J. M., Corliss L. M., *J. Phys. F: Metal Phys.*, 9 (1979) L61
- [23] Fischer P, Schefer J., Yvon K., Schlapbach L., Riesterer T., *J. Less-Common Met.*, 129 (1987) 39
- [24] F. Stucki and L. Schlapbach, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 143
- [25] R. Hempelmann and E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 425
- [26] R. Hempelmann, O. Ohiendorf and E. Wicke, in A. F. Andresen and A. J. Maeland (eds.), *Hydrides for Energy Storage*, (Pergamon, Oxford, 1978) p. 407
- [27] E. Jankowska, M. Jurczyk, *J. Alloy Compd.*, 346 (2002) L1
- [28] H. Zuchner, G. Kirch, *J. Less-Common Met.*, 99 (1984) 143

- [29] G. Lee, J. S. Kim, Y.M. Koo, S.E. Kulkova, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 27 (2002) 403
- [30] A. Kocjan, A. Gradisek, N. Daneu, T. Apih, P.J. McGuinness and S. Kobe, *J. Magn. Magn. Mat.*, 324 (2012) 2043
- [31] Z. Jagličić, M. Jagodic, B. Grushko, E.S. Zijlstra, Th. Weber, W. Steurer, J. Dolinsek, *Intermetallics* (2010) 623
- [32] K. Nikolowski, S. Scudino, M. Stoica, K.B. Surreddi, J. Das, J. Eckert, *J. Phys.: Conference Series* 144 (2009) 012090.
- [33] P.L. Potapov, S.E. Kulkova, A.V. Shelyakov, K. Okutsu, S. Miyazaki, D. Schryvers, *J. Phys. IV France*, 112 (2003) 727
- [34] L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett and R. E. Watson, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 6 (1976) 12
- [35] M. Ron, R. S. Oswald, M. Ohring, G. M. Rothberg, M. R. Polcari: *Bull. Am. Phys. Soc.*, 21 (1976) 273
- [36] A. Blaisius: Thesis, Universitfit des Saarlandes. Saarbrücken. Germany (1976) (unpublished)
- [37] F. E. Wagner, G. Wortmann, *Topics in Applied Physics*, 28 (1978) 131
- [38] F. Pröbst, F. E. Wagner and M. Karger, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 201
- [39] R. Wordel and F. E. Wagner, *J. Less-Common Met.*, 101 (1984) 427
- [40] B. K. Rao and P. Jena, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 10
- [41] M. Gupta, *Solid State Comm.*, 42 (1982) 501
- [42] Meldrum and Sears, *Science*, 322 (2008) 1802
- [43] Anderson and Lekkerkerker, *Nature*, 416 (2002) 811
- [44] Vekilov, *J. Crystal Growth*, 275 (2005) 65
- [45] J. M. D. Coey, *J. Magn. Mat.*, 159 (1996) 80

- [46] G. Sandrock, Department of the Navy Office of Naval Research, (24 July 1997, USA)
- [47] Switendick, "Hydrogen in Metals", Vol. 1, eds. G. Alefeld and J. Völkl (Springer-Verlag, Berlin 1978)
- [48] D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov, *J. Less-Common Met.*, 53 (1977) 43
- [49] J.A.H. Coaquira, "Introdução à Espectroscopia Mossbauer", (notas de aula) (2013)
- [50] G. H. M. Dias, M. K. Morinaki, *Polyhedron*, 11 (1992) 1629
- [51] Dickson D. P. E., Berry F. J., *Mössbauer Spectroscopy* (Cambridge University Press, 1986)
- [52] Supplemental Literature Review: Section III
- [53] S. Qian and D. O. Northwood, *J. Less-Common Met.*, 147 (1989) 149
- [54] J. Mestnik, A. W. Carbonari, W. Pendl, J. I. Moura and R. N. Saxena, *J. Alloy Compd.*, 224 (1995) 60
- [55] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, (Imperial College Press, 2004)
- [56] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, (Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956).
- [57] R. Young, A. Sakthiel, T. Moss and C. Paiva-Santos, "Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", (Atlanta, 1995)
- [58] R. Hill and C. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987) 467
- [59] V. Psycharis, M. Anagnostou, C. Christides and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 6122
- [60] O. Canet, M. Latroche, F. Borrée-Vigneron and A. Percheron-Guégan, *J. Alloy Compd.*, 210 (1994) 129
- [61] O. Moze, L. Pareti, M. Solzi and W. David, *Solid State Comm.*, 66 (1988) 465

- [62] F. Norman and K. Lonsdale, International Table for X-ray Crystallography, vol.1, (Kynochpress., Birmingham, 1969) p.330.
- [63] Moegamat Wafeeq Davids and Mykhaylo Lototsky, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 18155
- [64] Crystal Structure and Atomic Size, Theory of Alloy Phases, (ASM.Cleveland, 1955) p. 124
- [65] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87 ed., CRC Press, 2006-2007, p. 1320
- [66] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, 43 (1991) 6
- [67] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87 ed., CRC Press, 2006-2007, p. 767
- [68] S. M. Lee, T. P. Perng, *J. Alloy Compd.*, 291 (1999) 254
- [69] A. C. Switendick, *Z. Neue Folge, Phys. Chem.*, 117 (1979) 89
- [70] Vajeeston, P., *Physical Review B* 70 (2004) 014107(1)
- [71] D. G. Westlake, H. Shaked, P. R. Mason, B. R. McCart, M. H. Mueller, T. Matsumoto and M. Amano, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 17
- [72] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, L. Schlapbach, H. Fujii, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3093
- [73] N. Ogita, K. Yamamoto, C. Hayashi, T. Matsushima, S. Orimo, T. Ichikawa, H. Fujii and M. Udagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73 (2004) 553
- [74] J. J. Reilly and J. R. Johnson, Proc. 1st World Hydrogen Energy Conf., Vol. 2, (University of Miami, Coral Gables, FL, 1976) paper 8B-6.
- [75] V.A. Yartys', V.V. Burnasheva, and K.N. Semenenko, *Russ. Chem. Rev.*, 52 (1983) 529
- [76] K. N. Semenenko and V. V. Burnasheva, *Vestnik Moskovskogo Univ., Ser.2, Khimiya*, 18 (1977) 618

- [77] T. I. Bratanich, T. V. Permyakova, and V. V. Skorokhod, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 43 (2004) 11
- [78] Bader R. F. W., "Atoms in molecules - a quantum theory"(Oxford University Press; 1990)
- [79] R. Dean Taylor, Paul P. Craig, *Phys. Rev.*, 175 (1968) 782
- [80] K. Gilbert, C.E. Violet, *Phys. Lett.*, 28 (1968) 285
- [81] A. Miedema, F. van der Woude, *Physica*, 100B (1980) 145
- [82] G. Wiesinger, *J. Magn. Magn. Mat.*, 25 (1981) 152
- [83] D. L. Williamson, "Mössbauer Isomer Shift", eds. G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam 1978)
- [84] D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. de Pasquali, H. G. Drickamer and H. Frauenfelder, *Phys. Rev.*, 135 (1964) 6A
- [85] L. Schlapbach, *Phys. Lett.*, 91 (1982) 303
- [86] P. Fisher, W. Halg, L. Schlapbach, F. Stucki and A. F. Andersen, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 931
- [87] U. Gonser, M. Ackermann, H. J. Bauer, N. Blaes, S. M. Fries, R. Gaa, H. G. Wagner, *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*,(1986) 25
- [88] R. E. Watson and A. C. Gossard, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A375
- [89] GerfriedWiesinger, Günter Hilscher, *Topics in Applied Physics*, 63 (1988) 285
- [90] V. I. Goldanskii and E. F. Makarov, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", eds. V. I. Goldanski and R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968)

Apêndice A

Para determinar o valor do DQ, precisamos determinar o valor do gradiente de campo elétrico ($eq = V_{ZZ}$) gerado por cargas vizinhas a um átomo de Fe. Para isso temos que determinar o tensor do gradiente de campo elétrico (\overline{V}_{GCE}) com componentes:

$$V_{ij} = V_{ZZ} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q' \sum_{ion'k'} \left(\frac{(3X_i X_j - R_k^2 \delta_{ij})}{R_k^5} \right)$$

Precisamos saber os átomos que compõem a primeira vizinhança do átomo de Fe (ver Figura A.1) assim com também suas posições (Tabela A.1)

Tabela 1: Listam-se os valores das distâncias interatômicas.

Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos ao redor do átomo de Fe (Å)	
a = 1,4872	m = - 2,0719
b = 2,4717	p = 2,8846
c = 0,1999	q = 2,5504
d = 2,1862	t = 2,6516

Vamos esquecer só por um momento o termo fora da somatório, ao final será adicionado, então:

$$V_{11} = \frac{3a^2 - p^2}{p^5} + \frac{3(-a)^2 - p^2}{p^5} + \frac{3a^2 - t^2}{t^5} + \frac{3a^2 - t^2}{t^5} + \frac{3(-a)^2 - t^2}{t^5} + \frac{3a^2 - q^2}{q^5} + \frac{3(-a)^2 - q^2}{q^5} + \frac{a(-a)^2 - t^2}{t^5}$$

$$V_{11} = 6a^2 \left(\frac{1}{p^5} + \frac{2}{t^5} + \frac{1}{q^5} \right) - 2 \left(\frac{1}{p^3} + \frac{2}{t^3} + \frac{1}{q^3} \right)$$

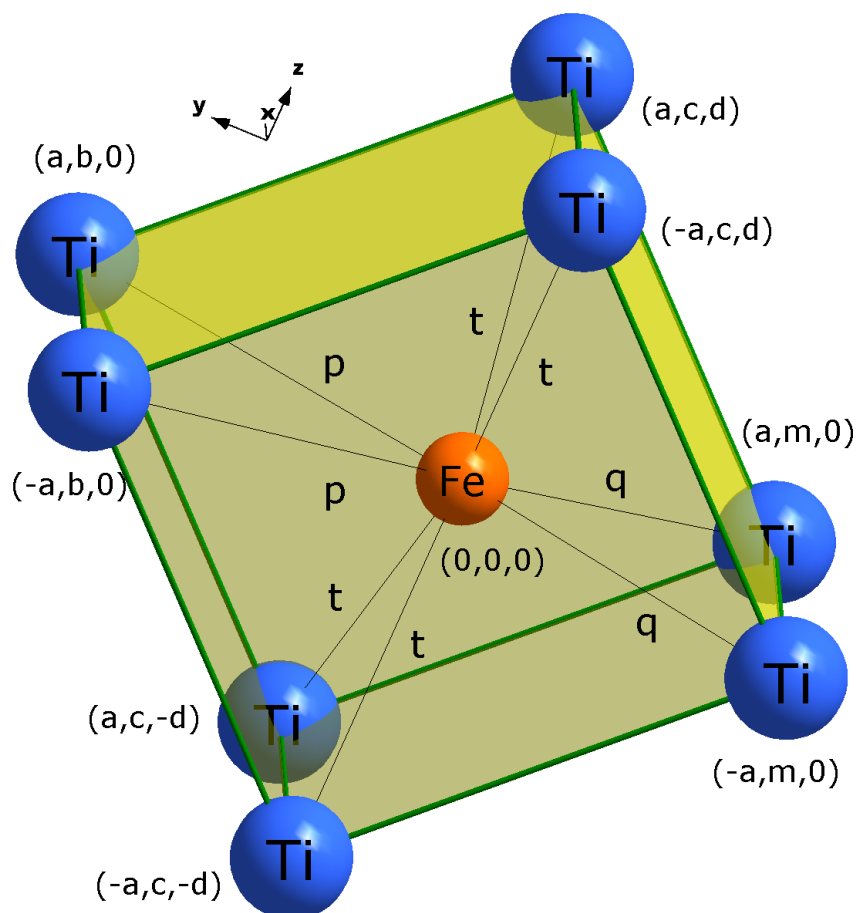


Figura 1: Posição dos primeiros vizinhos do sitio 2c. "a", "b", "c", "d", "m", "p", "q", "t" são distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos em torno do Fe.

$$V_{12} = \frac{3ab}{p^5} - \frac{3ab}{p^5} + \frac{3ac}{t^5} + \frac{3ac}{t^5} - \frac{3ac}{t^5} + \frac{3am}{q^5} - \frac{3am}{q^5} - \frac{3ac}{t^5}$$

$$\boxed{V_{12} = V_{21} = 0}$$

$$V_{13} = 0 + 0 - \frac{3ad}{t^5} + \frac{3ad}{t^5} - \frac{3ad}{t^5} + 0 + 0 + \frac{3ad}{t^5}$$

$$\boxed{V_{13} = V_{31} = 0}$$

$$V_{22} = \frac{3b^2 - p^2}{p^5} + \frac{3b^2 - p^2}{p^5} + \frac{3c^2 - t^2}{t^5} + \frac{3c^2 - t^2}{t^5} + \frac{3c^2 - t^2}{t^5} + \frac{3m^2 - q^2}{q^5} + \frac{3m^2 - q^2}{q^5} + \frac{3c^2 - t^2}{t^5}$$

$$V_{22} = 6 \left(\frac{b^2}{p^5} + \frac{2c^2}{t^5} + \frac{m^2}{q^5} \right) - 2 \left(\frac{1}{p^3} + \frac{2}{t^3} + \frac{1}{q^3} \right)$$

$$V_{23} = 0 + 0 - \frac{3cd}{t^5} + \frac{3cd}{t^5} + \frac{3cd}{t^5} + 0 + 0 - \frac{3cd}{t^5}$$

$$V_{23} = V_{32} = 0$$

$$V_{33} = -\frac{p^2}{p^5} - \frac{p^2}{p^5} + \frac{3(-d)^2 - t^2}{t^5} + \frac{3d^2 - t^2}{t^5} + \frac{3d^2 - t^2}{t^5} - \frac{q^2}{q^5} - \frac{q^2}{q^5} + \frac{3(-d)^2 - t^2}{t^5}$$

$$V_{33} = 12 \frac{d^2}{t^5} - 2 \left(\frac{1}{p^3} + \frac{2}{t^3} + \frac{1}{q^3} \right)$$

Somente os elementos da diagonal são diferentes de zero pelo qual, a matriz do tensor GCE já esta diagonalizada. Substituindo os valores das distâncias em V_{11} , V_{22} e V_{33} teremos:

$$V_{11} = -0,0265; V_{22} = 0,0074; V_{33} = 0,0191$$

Pelo que:

$$|V_{11}| > |V_{33}| > |V_{22}|$$

Então:

$$V_{ZZ} = V_{11}; V_{XX} = V_{22}; V_{YY} = V_{33}$$

Com isto já podemos formar o \bar{V}_{GCE} e colocando de novo o termo deixado de lado no começo:

$$\bar{V}_{GCE} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q' \begin{pmatrix} 0,0074 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0191 & 0 \\ 0 & 0 & -0,0265 \end{pmatrix}$$

Para ter todo em unidades do S.I., lembramos que $1\text{Å} = 10^{-10}m$, pelo qual:

$$eq_{rede} = V_{ZZ} = \frac{0,0265}{4\pi\epsilon_0} \times 10^{30} q'$$

Agora o eq será calculado como:

$$eq = (1 - \gamma_\infty) eq_{rede}$$

$$eq = (1 - (-9)) eq_{rede} = 10 eq_{rede}$$

Então:

$$eq = \frac{-0.265}{4\pi\epsilon_0} \times 10^{30} q'$$

e o parâmetro de simetria (η) e:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$$\eta = 0,4415$$

Finalmente o DQ será achado com a seguinte formula:

$$DQ = \frac{c}{E_0} \times \frac{(eq)eQ}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

Substituindo os dados com as unidades em SI, temos que:

$$DQ = \frac{3 \times 10^8 \times (-0,256) \times 10^3 \times (-1,6 \times 10^{-19}) \times 0,2 \times 10^{-28} q'}{2 \times 14,4 \times 10^3 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 4\pi \times 8,8542 \times 10^{-12}} \sqrt{1 + \frac{(0,4415)^2}{3}}$$

$$DQ = \frac{0,159 \times 10^{10} q'}{3,2044 \times 10^{-6}} (1,032)$$

$$DQ = 5,1205 \times 10^{14} q'$$

Dos dados experimentais: $DQ = 0,21 \text{ mm/s} = 0,21 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, igualando temos que:

$$0,21 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 5,1205 \times 10^{14} q' \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$q' = 0,041 \times 10^{-17} C$$

$$q' = \frac{0,041e}{1,6 \times 10^{-2}} = 2,5625e$$

$$q' \sim 2,6e$$