

OBTENÇÃO DO COMPOSTO TiFe A PARTIR DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS Ti+Fe E TiH₂+Fe

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

railson.falcao@usp.br

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

RESUMO

Neste trabalho foram utilizadas duas rotas de processo para se obter o composto TiFe por moagem de alta energia: elaboração mecânica a partir dos pós de Ti e Fe (rota 1) e moagem mecânica dos pós de TiH₂ e Fe (rota 2), ambas seguidas de recozimento. Dois moinhos de bolas foram utilizados, agitador (Spex®) e planetário (Fritsch®), por tempos que variaram de 1-25 h. Os pós moídos e recozidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. O composto TiFe foi obtido em ambas as rotas. Houve forte aderência dos pós no conjunto de moagem (copo e bolas) quando se utilizou a rota 1 em ambos os moinhos. O uso do TiH₂ (rota 2) mostrou-se mais eficiente, pois houve uma redução significativa na aderência dos pós no conjunto de moagem, principalmente no moinho planetário, embora o composto só fosse obtido, neste caso, após o recozimento.

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

INTRODUÇÃO

A moagem de alta energia é uma conhecida técnica de processamento de compostos intermetálicos ⁽¹⁾. No processamento do composto intermetálico TiFe, tal técnica pode ser empregada de diferentes modos: moagem mecânica do pó de TiFe, já previamente fundido e homogeneizado ⁽²⁾, moagem mecânica dos pós de Ti, ou de TiH₂, e Fe seguida de recozimento ⁽³⁾ e elaboração mecânica dos pós de Ti e Fe ⁽⁴⁾. Este trabalho trata exclusivamente da elaboração mecânica dos pós de Ti e Fe e da moagem mecânica dos pós de TiH₂ e Fe, ambas seguidas de recozimento. Durante o processo de moagem as

partículas dos pós de Ti e Fe podem apresentar forte tendência a se soldarem umas nas outras e aderir na superfície das bolas e do copo de moagem, prejudicando a formação do TiFe⁽⁵⁾. Logo para o sucesso da moagem é imprescindível controlar a soldagem e a aderência das partículas dos pós. Este controle é normalmente feito adicionando compostos orgânicos, conhecidas como agentes controladores de processo (ACPs)⁽⁶⁾, entretanto outros procedimentos, sem o uso de qualquer tipo de ACP, podem ser utilizados no controle da aderência: recobrir previamente as bolas e o copo de moagem com uma pequena quantidade da mistura dos pós de partida⁽⁷⁾, polir regularmente o copo de moagem⁽⁸⁾ e usar hidreto de Ti (TiH₂) ao invés de Ti metálico como pó de partida.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas com uma massa nominal de 10 g da mistura de pós de Ti, ou TiH₂, e Fe (99,5% de pureza, -200 mesh, da Brats e Höganäs respectivamente), cuja porcentagem em massa foi calculada com base na proporção estequiométrica do composto TiFe (1:1). As moagens foram realizadas em dois tipos de moinhos, agitador (Mixer-Mill 8000 Spex®) e planetário (Pulverisette 6 Fritsch®). No moinho agitador foram utilizados, um copo de aço endurecido (Aço 52100) bipartido com fundo de cantos arredondados (Fig. 1a), 72 bolas de aço (Aço cromo-vanádio, Ø = 7 mm) e uma razão constante entre a massa das bolas e a massa nominal da mistura dos pós (razão bola:pó de 10:1). Já no moinho planetário foram utilizados, um recipiente de formato cilíndrico, que consistia de um copo de aço endurecido (Aço 52100) com fundo de cantos arredondados (Fig. 1b), 358 ou 179 bolas de aço (Aço cromo-vanádio, Ø = 5 mm), dependendo da razão bola:pó adotada (50:1 ou 25:1 respectivamente). Para evitar uma possível oxidação dos pós, os procedimentos de carregamento e descarregamentos das amostras, foram realizados dentro de uma caixa de luvas com argônio purificado. Após as moagens, as parcelas de pó (aderida e solta), foram separadas para a caracterização (MEV e DRX) e cálculo do rendimento (% em peso da porção solta em relação à massa inicial). Diferentes procedimentos de moagem foram utilizados de acordo com a rota de processo adotada (rota 1 ou rota 2),

resultando em 8 experimentos. Na rota 1, foram utilizados 2 procedimentos para evitar ou diminuir a aderência:

Procedimento 1 – As superfícies das bolas e do copo de moagem foram recobertas, através da moagem de uma pequena quantidade da mistura dos pós de Ti e Fe (0,5 g) por 2 h. Após o recobrimento, foi adicionado o restante da massa da mistura dos pós (9,5 g) e realizada uma moagem por 5 h contínuas no moinho agitador.

Procedimento 2 – Semelhante ao procedimento 1, mas neste as moagens foram realizadas de forma pausada, com aberturas intermediárias do copo para acompanhar o comportamento da aderência (exposição a atmosfera não controlada). Foram realizados dois experimentos (experimentos 2A e 2B) com diferentes intervalos e tempos de moagem. No experimento 2A, as paradas ocorreram a cada 1 h e o tempo total de moagem foi de 5 h (5 x 1). No experimento 2B as paradas ocorreram a cada 5 h totalizando 25 h de moagem (5 x 5).

Para efeito de comparação a mistura dos pós como recebido foi moída por 5 h (experimento 0A e 0B), sem qualquer procedimento específico para evitar a aderência dos pós nas bolas e no copo de moagem. O experimento 0A foi realizado no moinho agitador e o experimento 0B foi realizado no moinho planetário (razão bola:pó de 25: 1). Na rota 2, foram realizadas moagens de hidreto de titânio (TiH_2) e Fe, com o intuito de reduzir a forte tendência de soldagem das partículas do pó de Ti. Os experimentos 3A e 3B foram realizados no moinho agitador, moídos por 5 e 10 h respectivamente, enquanto o experimento 3C foi realizado no moinho planetário, moído por 5 h. A moagem no moinho planetário foi realizada a 500 rpm e interrompida a cada 1 h por 30 min. para permitir o resfriamento do copo.

As amostras moídas foram mantidas sob vácuo dinâmico ($\sim 10^{-4}$ mbar) em um tubo de quartzo e colocadas em um forno, onde passaram por dois estágios de tratamento: no primeiro estágio o aquecimento ocorreu a uma taxa de 10 °C/min. até cerca de 480 °C. Após 1 h nessa temperatura, a amostra foi reaquecida a 10 °C/min. até cerca de 790 °C, onde permaneceu por 1 h.

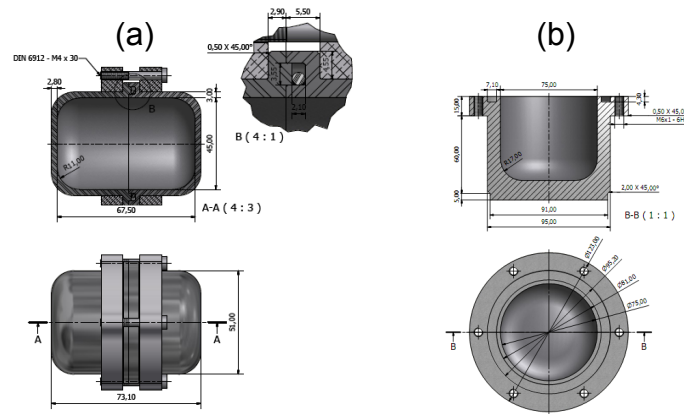


Figura 1 – Desenho esquemático dos copos utilizados nas moagens: (a) moinho agitador e (b) moinho planetário.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tab. 1 são apresentados os rendimentos (% em massa da massa inicial dos pós) e os detalhes de cada um dos experimentos realizados. Os resultados serão analisados em conjunto com as micrografias e os difratogramas mostrados nas Figs. 2-4.

Nos experimentos da rota 1, realizados sem nenhuma preocupação com a aderência (0A e 0B), foram observados baixos rendimentos. No moinho agitador, foi observada uma aderência localizada no copo, como já relatado anteriormente ⁽⁵⁾. No moinho planetário a aderência foi diferente, sendo homogeneamente distribuída no copo e nas bolas. No difratograma e na micrografia referentes ao experimento 0A (Figs. 2a e 4a), se observa a formação do TiFe, porém este ainda apresenta traços de Ti e Fe livres. Após o recozimento os picos de TiFe ficaram melhor definidos, entretanto com o surgimento de duas novas fases, Fe_3Ti_3O e Fe_2Ti (Figs. 3b e 4c). Já o difratograma referente ao experimento 0B (Fig. 2a) apresenta um estado anterior de moagem, apesar do rendimento do experimento 0B ser maior que o rendimento do experimento 0A. Este fato pode ser atribuído à menor energia de impacto das bolas no moinho planetário em comparação com o moinho agitador.

Nos experimentos da rota 1, observou-se que o recobrimento das bolas e do copo de moagem (procedimento 1) não foi eficiente no controle da aderência, como se constata na comparação com o rendimento do experimento 0A, ambos realizados no moinho agitador e com o mesmo tempo de moagem (5 h).

Tabela 1 – Rendimentos M (% em peso) e condições de moagem para cada um dos experimentos.

	Experimento	Condições de Moagem			M (%)	
		Passos	Exposição ao ar	Tempo (h)		
Rota 1	0A	1 x 5h	Não	5	Agitador	14.0
	0B	5 x 1h	Não	5	Planetário	24.2
	1	1 x 5h	Não	5	Agitador	12.6
	2A	5 x 1h	Sim	5	Agitador	101.3
	2B	5 x 5h	Sim	25	Agitador	65.0
Rota 2	3A	1 x 5h	Não	5	Agitador	35.0
	3B	1 x 10h	Não	10	Agitador	12.9
	3C	5 x 1h	Não	5	Planetário	93.3

Com a exposição ao ar (procedimento 2) houve um aumento do rendimento (experimento 2A). O rendimento maior que 100% deve-se ao desgaste das bolas. No experimento 2A, entretanto, não se observa claramente a formação do TiFe, e o pico principal do Fe ainda é bem evidente. A oxidação nesses experimentos deve ser levada em consideração ⁽⁹⁾ pelo fato dos picos principais de TiO serem visíveis no difratograma (Fig. 2b). No entanto, com a abertura do copo a cada 5 h e um tempo de moagem prolongado (experimento 2B), o rendimento não foi tão alto (65%) e o difratograma apresenta uma diminuição da intensidade dos picos, como resultado do aumento da deformação plástica. Apesar disso, o pico mais intenso do TiFe pode ser visto, além de alguns picos de TiO.

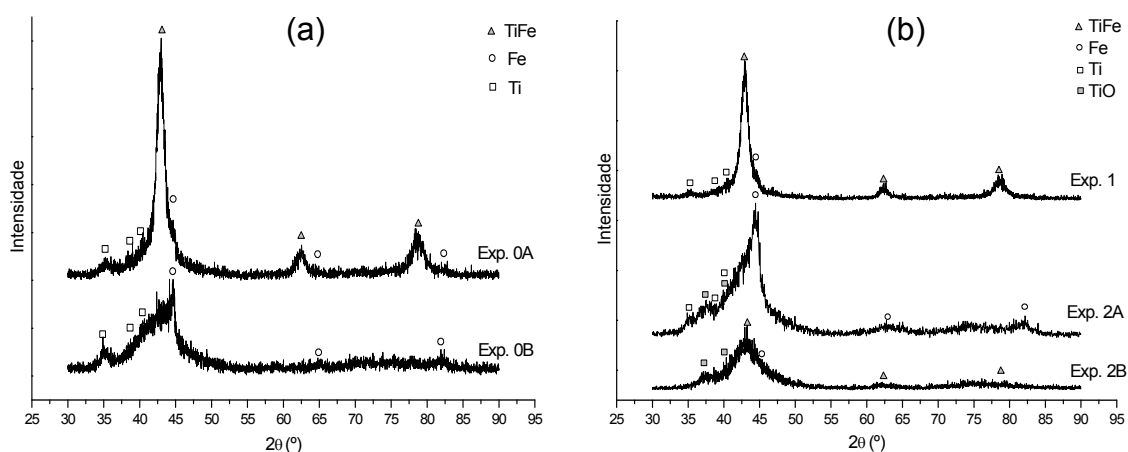


Figura 2 – Difratogramas: (a) referente aos experimentos 0A (moinho agitador) e 0B (moinho planetário) e (b) referente aos experimentos 1,2A e 2B.

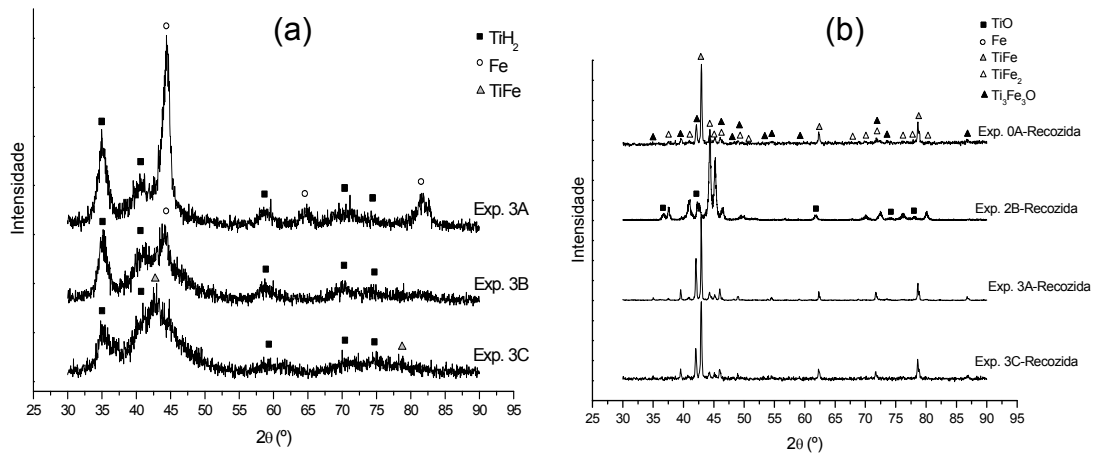


Figura 3 – Difractogramas: (a) referente aos experimentos 3A, 3B e 3C e (b) referente a amostras recozidas.

Os rendimentos elevados dos experimentos 2A e 2B podem ser atribuídos à presença de óxidos que, neste caso, teriam agido como um ótimo agente controlador de processo, apesar de serem indesejáveis nesta pesquisa, tendo em vista a aplicação do composto TiFe para o armazenamento sólido de hidrogênio.

Os melhores rendimentos foram obtidos com a rota 2 (moagens dos pós de TiH_2 e Fe). Obteve-se um rendimento de 35% após 5 h de moagem contínua no moinho agitador (experimento 3A), reduzido para 13,9% (experimento 3B) após 10 h. Os picos de difração do TiH_2 e Fe das amostras resultantes apresentaram um alargamento (Fig. 3a). O pico mais intenso do Fe, observado no experimento 3A, diminuiu após 10 h de moagem (experimento 3B). Nenhum dos picos de difração do TiFe foram detectados e a obtenção do composto só foi possível após o recozimento, entretanto com o surgimento de duas novas fases, Fe_3Ti_3O e Fe_2Ti (Figs. 3b e 4d). O rendimento aumentou quando o moinho planetário foi utilizado (93,3% - experimento 3C). O alargamento dos picos foi similar ao experimento 3B, porém pode-se observar um pico alto de TiFe entre 40° e 45° , bem como um pico alto de TiH_2 por volta de 35° . Isso indica que foi atingido estágio superior de moagem (Fig. 4c), compatível com a maior razão bola:pó utilizada (50:1). Uma maior formação do TiFe foi observada após o recozimento, mas também com o surgimento de novas fases (Fig. 3b).

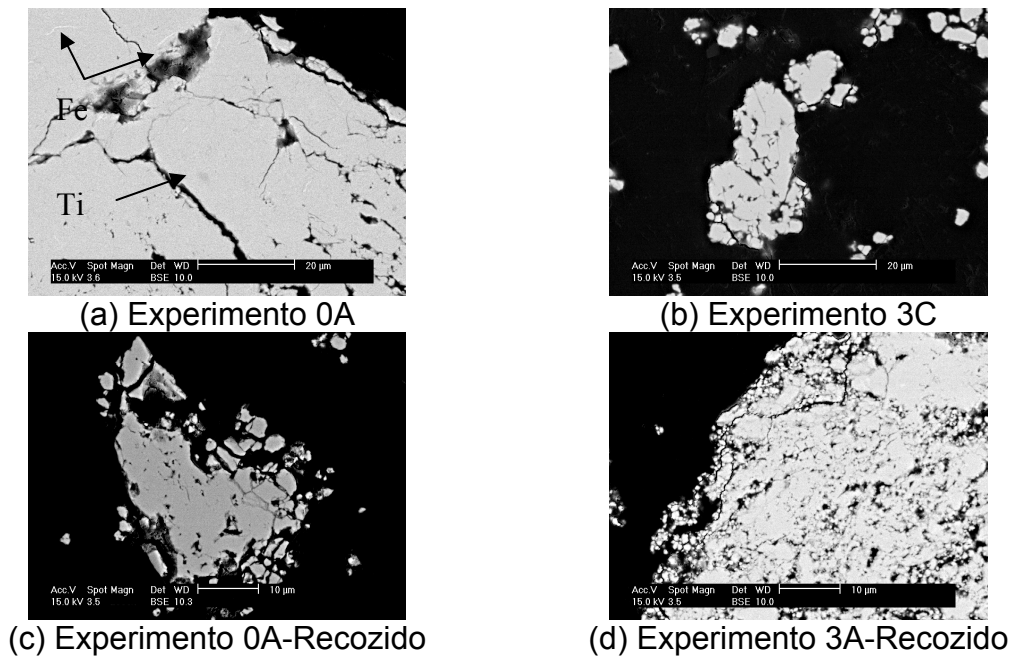


Figura 4 – Micrografias de varredura (elétrons retro-espalhados) de amostras moídas e recozidas.

CONCLUSÕES

Nos experimentos da rota 1 pode-se observar que há uma tendência de aderência localizada do pó nas extremidades do copo do moinho agitador, contrariamente ao observado no copo do moinho planetário, onde notou-se uma aderência homogeneamente distribuída. Atribui-se isso a um movimento específico do copo no moinho agitador (SPEX®), onde há fortes impactos frontais das bolas nos extremos do copo. A exposição da amostra ao ar entre as etapas de moagem (procedimento 2) pode ter sido a principal causa do maior rendimento apresentado. As moagens com TiH_2 como material de partida ao invés de Ti metálico (rota 2 de processo), realizadas no moinho planetário, mostraram-se muito promissoras (93% de rendimento).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo suporte financeiro (projeto 2007/50018-2), à CAPES, pela concessão de bolsa a R. B. Falcão, à Brats e à Höganäs Brasil, pelo fornecimento dos pós de Ti e Fe, respectivamente.

REFERÊNCIAS

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

2. CHIANG, C. H.; CHIN, Z. H.; PERNG, T. P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. *J. Alloys Comp.*, v. 307, p. 259-265, 2000.
3. ABE, M.; KUJI, T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *J. Alloys Comp.*, v. 4446-447, p. 200-203, 2007.
4. HOTTA, H.; ABE, M.; KUJI, T.; USHIDA, H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, v. 439, n. 1-2, p. 221-226, 2007.
5. LEAL NETO, R.M.; FALCÃO, R.B.; GUILHERME, E.G. High-energy milling of iron-titanium powder mixtures: a cold welding problem. In: 2008 WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, Washington DC, 2008. *Proceedings of the 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Princenton, NJ : Metal Powder Industries Federation, 2008. p. 9-242-9-250.
6. LÜ, L.; LAI, M. O. *Mechanical Alloying*. First Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1998.
7. LÓPEZ-BÁEZ, I.; ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.; BARREIRO-RODRÍGUEZ, G. Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía. *Rev. Mex. Fis.*, v. 52, n. 3, p. 278-284, 2006.
8. DOLGIN, B.P.; VANEK, M.A.; MCGORY, T.; HAM, D.J. Mechanical alloying of Ni, Co and Fe with Ti. Formation of an amorphous phase. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 86, p. 81-89, 1983.
9. ZALUSKI, L.; TESSIER, P.; RYAN, D. H.; DONER, C. B.; ZALUSKA A.; STRÖM-OLSEN, J.O.; TRUDEAU, M.L.; SCHULZ, R. Amorphous and nanocrystalline Fe–Ti prepared by ball milling. *J. Mater. Res.*, v. 8, n. 12, p. 3059-3068, 1993.

OBTENTION OF THE TiFe COMPOUND BY HIGH-ENERGY MILLING OF Ti+Fe AND TiH₂+Fe POWDER MIXTURES

ABSTRACT

In this work TiFe compound was obtained by two process routes involving high-energy ball milling: mechanical alloying from Ti and Fe powders (route 1) and mechanical milling from TiH₂ and Fe powders, both followed by an annealing heat treatment. Shaker and planetary ball mills were utilized for times varying from 1-25 hours. Milled and annealed powders were characterized by SEM and X-ray diffraction analyses. TiFe compound was formed in both routes. A strong powder adherence in the milling vial and balls occurred with route 1 in both mills. Powder adherence was significantly reduced by using TiH₂ (route 2) mainly in the planetary mill, in spite of TiFe formation has only occurred after the annealing treatment.

Key-words: TiFe, intermetallic compounds, high-energy ball milling.