

# ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA DE MOINHOS DE ALTA ENERGIA NA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO<sup>1</sup>

Valéria Motoyama<sup>2</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>3</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>4</sup>

## Resumo

Determinou-se comparativamente a capacidade de ativação mecânica de dois tipos de moinhos freqüentemente utilizado em laboratórios, um do tipo vibratório (Spex) e outro do tipo por atrito (Attritor) na redução do óxido de cromo. Algumas variáveis de processo foram trabalhadas: poder de moagem, tempo de moagem e agente controlador de processo. O sistema óxido de cromo e alumínio, como reportado na literatura, apresentou, após as moagens, reação por ativação mecânica em temperaturas inferiores às que normalmente ocorrem sem moagem, com diminuição da temperatura de reação com o aumento do poder de moagem. Os moinhos apresentaram comportamentos similares na capacidade de ativação mecânica. Nota-se a existência de faixas de poderes e tempo de moagem nas quais a ativação é maximizada, de acordo com energias de reação liberadas pelo sistema. A adição de 2% em peso de agente controlador de processo em moagens realizadas com o Spex influenciou os produtos finais obtidos devido à ação de amortecimento de impacto dos corpos moedores, resultando em menos ativação e formação de intermetálicos.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia; Ativação mecânica; Óxido de cromo; Redução.

<sup>1</sup> 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais – 25 a 28 de Julho de 2005 - Belo Horizonte/MG

<sup>2</sup> Mestranda Valéria Motoyama. Universidade Estadual de Ponta Grossa

<sup>3</sup> Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

<sup>4</sup> Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais..

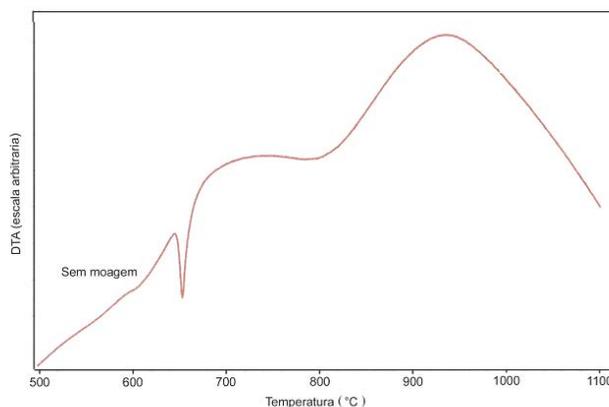
## INTRODUÇÃO

A moagem de alta energia (MAE) é uma poderosa técnica para sintetizar materiais de valor tecnológico como soluções sólidas supersaturadas <sup>[1]</sup>, ligas de elementos imiscíveis ou com pontos de fusão muito diferentes <sup>[2]</sup>, fases amorfas <sup>[3]</sup>, compósitos nanométricos <sup>[1,3,4]</sup>, intermetálicos <sup>[5]</sup>, entre outros.

As microestruturas e/ou fases dos produtos finais obtidos pela moagem de alta energia são dependentes de parâmetros do processo <sup>[6]</sup>, tais como tipo de moinho, tempo de moagem, poder de moagem, distribuição de tamanho de partículas dos reagentes, agentes controladores de processo, temperatura de moagem <sup>[7]</sup>. Estes fatores determinam a quantidade de energia que pode ser transferida durante a moagem.

O processamento por moagem de alta energia permite modificar as condições de ocorrência de reações químicas, alterando a reatividade dos pós através de ativação mecânica com conseqüente aumento da taxa da reação ou diminuição da temperatura da reação devido ao aumento da quantidade de defeitos na estrutura cristalina e da área interfacial <sup>[8]</sup>.

Para algumas reduções de óxidos utilizando MAE, as reações ocorrem de forma com ignição e auto-propagante e são acompanhadas de grande liberação de energia de maneira brusca <sup>[9]</sup>, que pode ser verificada pela rápida elevação da temperatura do recipiente de moagem. Outras reduções ocorrem de forma gradual durante o processo de moagem exibindo um aumento gradual da temperatura <sup>[3,10]</sup>, como verificada na redução do óxido de cromo por alumínio metálico <sup>[10,11]</sup>. Para estes casos, produtos de moagem ativados mecanicamente por MAE podem apresentar diminuição da temperatura de ocorrência, bem como alteração do mecanismo destas reações. A redução do óxido de cromo do sistema na condição sem ativação mecânica ocorre com o alumínio no estado fundido conforme pode ser observado pela análise térmica diferencial apresentada na Figura 1. Observa-se nesta figura que a aproximadamente 650°C um pico endotérmico correspondente à fusão do alumínio, seguida por um pico exotérmico em torno de 800°C devido à ocorrência da redução do óxido de cromo. Este sistema, quando ativado mecanicamente, exibe temperaturas de redução em torno de 550°C <sup>[10,11,12]</sup>.

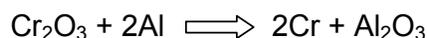


**Figura 1.** Análise Térmica Diferencial da mistura de óxido de cromo e alumínio metálico sem moagem. <sup>[11]</sup>

O objetivo deste trabalho é estudar a ativação mecânica proporcionada por diferentes tipos de moinhos, a influência de poderes de moagem e adição de agente controlador de processo na redução do óxido de cromo por alumínio metálico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As misturas dos pós de óxido de cromo e alumínio metálico foram utilizadas em proporções estequiométricas dos reagentes de acordo com a reação de redução:



Adicionou-se 10% de alumínio em excesso às misturas para compensar a oxidação superficial das partículas de alumínio. Os tamanhos de partículas iniciais dos reagentes são de 5  $\mu\text{m}$  e 33  $\mu\text{m}$  para o óxido de cromo e alumínio, respectivamente.

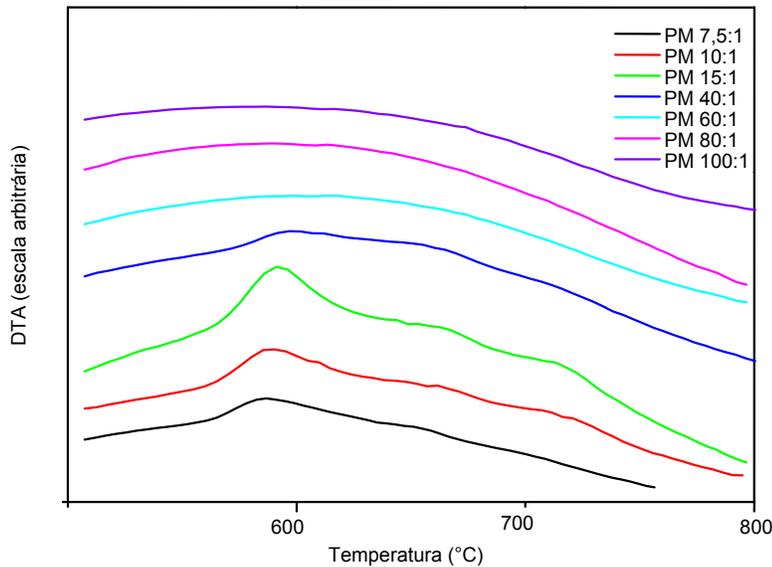
As moagens foram realizadas em dois tipos de moinhos, em um moinho do tipo vibratório, marca SPEX CertPrep, modelo 8000 Mixer/Mill; e em um moinho do tipo Attritor, marca UNION PROCESS, modelo 01HD com a finalidade de determinar comparativamente os poderes energéticos destes. Os recipientes de moagem e os corpos moedores empregados são de aço cromo. Variaram-se os poderes de moagem, que é a relação entre massa dos corpos moedores e massa de mistura de pó, de 1:1, 1,5:1, 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 e 10:1 para as moagens realizadas no SPEX durante 2 horas. Para as moagens no Attritor por 2 horas utilizou-se poderes de moagem de 7,5:1, 10:1, 15:1, 40:1, 60:1, 80:1 e 100:1. Para o moinho SPEX, adotou-se poder de moagem de 5:1 e realizaram-se moagens com tempos de 0,5h, 1h, 2h, 4h, 8h e 16h. Com esta mesma relação de massas no SPEX, efetuaram-se moagens com adição de 2% de ácido esteárico em peso e tempos de 1h, 2h, 4h, 8h, 12h e 15h. Todas as moagens foram realizadas em atmosfera de argônio.

Os produtos de moagem foram caracterizados por análise térmica diferencial, através de um equipamento de análises térmicas marca NETZSCH, modelo STA 409.

Para a mistura contendo agente controlador de processo moída por 4h, efetuou-se tratamento térmico a 750°C e para a moída por 12h, tratamento a 875°C, em atmosfera de argônio, após serem conformadas na forma de pastilhas de aproximadamente 8mm de diâmetro. Após os tratamentos, as amostras foram analisadas por difração de raios-x, através de um difratômetro marca SHIMADZU, modelo XDR 6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

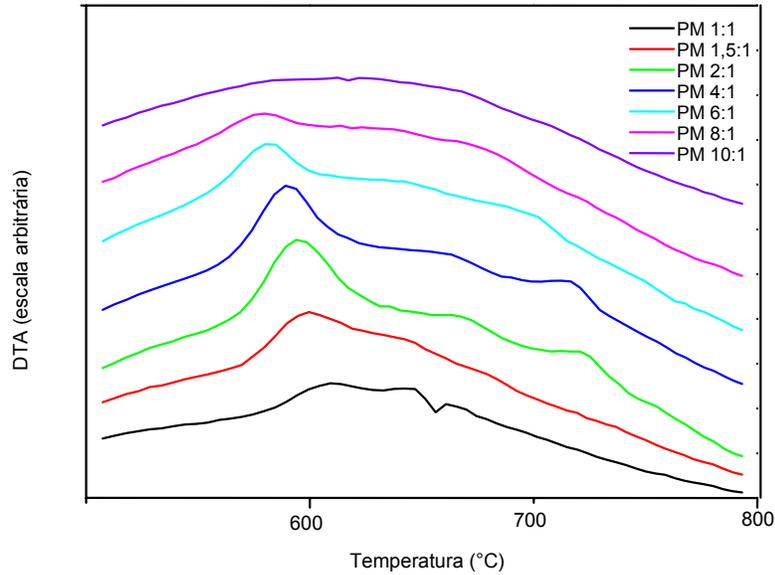
A Figura 2 apresenta as análises térmicas diferenciais (DTA) dos pós processados no moinho Attritor por 2 horas. Observa-se a existência de picos exotérmicos na faixa de temperaturas entre 550°C – 600°C para os poderes de moagem entre 7,5:1 até 40:1, correspondentes à redução do óxido de cromo em estado sólido. A reação ocorre em temperaturas menores do que para o sistema sem moagem devido a ativação mecânica proporcionada pela MAE <sup>[10,11,12]</sup>.



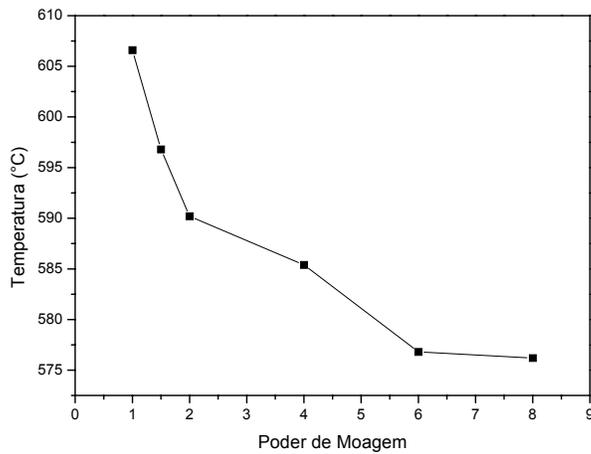
**Figura 2.** Análises térmicas diferenciais dos pós processados no moinho Attritor com diferentes poderes de moagem por 2 horas.

Para poderes de moagem superiores não se observa a existência de picos bem definidos devido à redução do óxido de cromo durante a moagem <sup>[11,12]</sup>, não apresentando, com isso, energia liberada nesta faixa de temperatura.

A Figura 3 apresenta as análises térmicas diferenciais dos pós processados no moinho Spex por duas horas. Analogamente à Figura 2, observa-se que a redução do óxido de cromo ocorre em temperaturas inferiores à de fusão do alumínio, com diminuição progressiva da temperatura de reação com o aumento do poder de moagem. A Figura 4 ilustra esse comportamento e pode-se notar a tendência à estabilização da temperatura de reação em torno de 575–580°C. Na Figura 3 observa-se que para o poder de moagem 1:1 há um pico endotérmico em torno de 650°C, correspondente à fusão de alumínio metálico residual <sup>[10,11,12]</sup> não consumido na redução do óxido de cromo. Para o poder de moagem 10:1 a curva não apresenta pico exotérmico. Similarmente à Figura 2, a redução do óxido de cromo ocorre durante a moagem, não sendo observada liberação de energia.

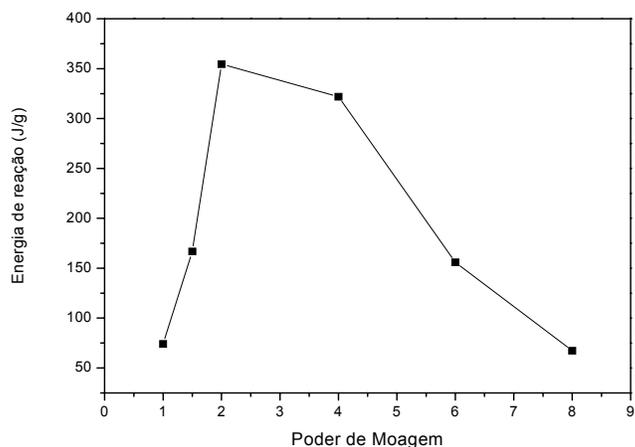


**Figura 3.** Análises térmicas diferenciais dos pós processados no moinho Spex com diferentes poderes de moagem por 2 horas.



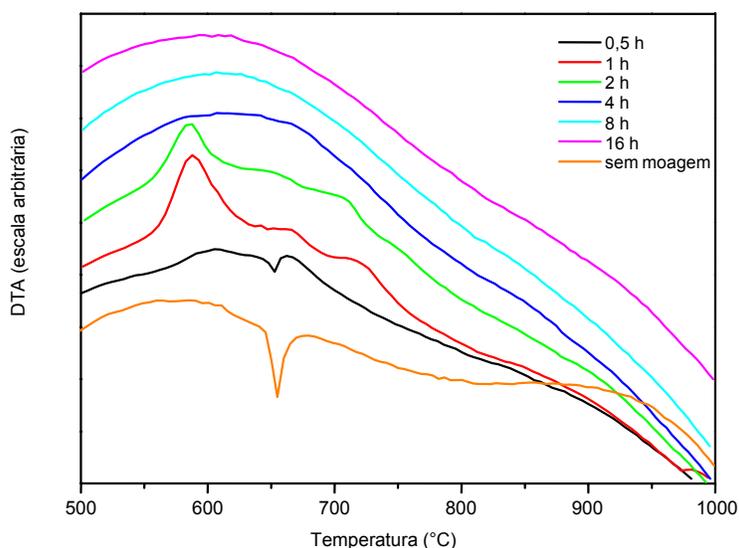
**Figura 4.** Diminuição da temperatura de redução do óxido de cromo por ativação mecânica com o aumento do poder de moagem.

Para o sistema em estudo ambos os moinhos apresentam um comportamento similar em relação à capacidade de ativação mecânica proporcionada pela moagem, sendo notável a existência de uma faixa de poderes de moagem em que a ativação é máxima. As medidas das áreas dos picos exotérmicos das análises térmicas correspondem aos valores de energia liberada nas reações ativadas mecanicamente. Observa-se na Figura 5 a evolução da energia liberada pela redução do óxido de cromo em função do poder de moagem para o moinho Spex com 2 horas de moagem. Comportamento similar pode ser observado para os picos exotérmicos na Figura 2 correspondentes aos produtos de moagem obtidos no moinho Attritor.



**Figura 5.** Energia de reação versus poder de moagem para 2h de processo no moinho Spex.

A Figura 6 apresenta as análises térmicas diferenciais dos pós obtidos pelo moinho Spex com poder de moagem de 5:1, utilizando diferentes tempos de moagem. Comparando-se as curvas das amostras moídas com a amostra sem moagem observa-se que para tempos de até 4 horas de moagem a ativação mecânica diminui a temperatura de ocorrência da redução do óxido de cromo, liberando energia a temperaturas menores do que a temperatura de fusão do alumínio. Este fato mostra a mudança de mecanismo de reação que passa a ocorrer no estado sólido. A curva para 0,5h de moagem apresentou um pico endotérmico de fusão de alumínio residual. Para tempos de 1 e 2 horas de moagem na faixa de temperaturas entre 650-750°C as curvas apresentam pequenos picos exotérmicos correspondentes à formação de intermetálicos de Al-Cr.

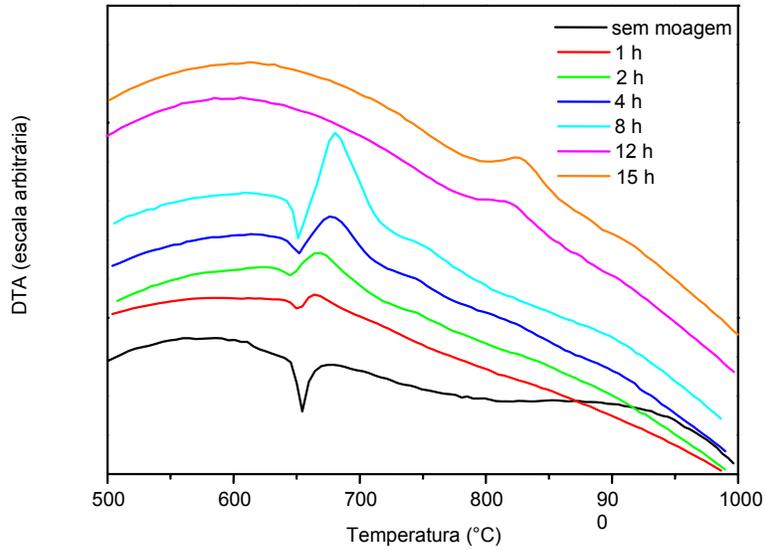


**Figura 6.** Análises térmicas diferenciais dos pós processados no moinho Spex com poder de moagem 5:1 em diferentes tempos de moagem.

As curvas para tempos maiores que 4h não apresentaram picos de ocorrência da reação de redução do óxido de cromo porque, como relatado na literatura <sup>[11]</sup>, com o aumento do tempo de moagem o óxido de cromo se reduz gradualmente durante a moagem, como apresentado na Figura 7 <sup>[11]</sup> pelos difratogramas de raios-x de amostras moídas. Nesta figura, nota-se a redução da intensidade dos picos referentes ao óxidos de cromo e a presença de picos referentes ao cromo metálico.

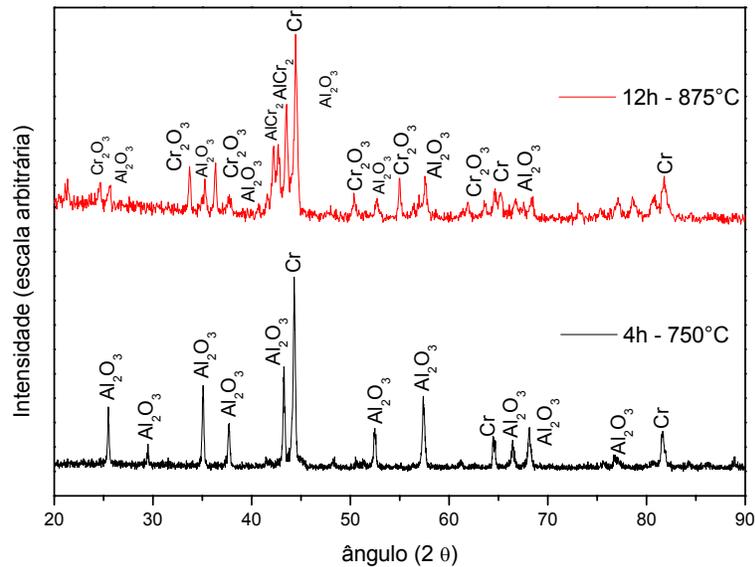
**Figura 7.** Difratogramas das amostras moídas com poder de moagem 5:1 <sup>[11]</sup>.

A Figura 8 ilustra as análises térmicas diferenciais para as misturas de óxido de cromo e alumínio metálico com poder de moagem 5:1 com a adição de 2% de ácido esteárico. Nota-se um comportamento distinto em relação ao sistema sem adição de agente controlador de processo, ilustrado na Figura 6. Observa-se para moagens até 8h o aparecimento de picos endotérmicos em torno de 650°C, com deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas maiores. Análise por difratometria de raios-x, ilustrada na Figura 9, em amostra do pó moído por 4h submetida a tratamento térmico a 750°C indica a presença de cromo metálico e óxido de alumínio, resultantes da reação de redução correspondente ao pico exotérmico. A adição de agente controlador de processo retardou a reação de redução do óxido de cromo possivelmente devido a diminuição da ativação mecânica pela ação lubrificante e amortecedora de impacto dos corpos moedores com o pó, como verificado para outros sistemas <sup>[13,14]</sup>. Uma outra diferença verificada em relação às moagens sem o agente controlador de processo, é a presença de picos endotérmicos correspondentes à fusão de alumínio metálico que atua posteriormente na reação de redução por via líquida.



**Figura 8.** Análises térmicas diferenciais dos pós processados no moinho Spex com poder de moagem 5:1 em diferentes tempos de moagem com adição de 2% em peso de ácido esteárico.

Para as moagens de 12h e 15h, as curvas de análise térmica indicam pequenos picos exotérmicos entre 800° - 900°C, sem grande liberação de energia. Como ilustrada na Figura 9, a análise de difratometria de raios-x da amostra de pó moído por 12h submetida a tratamento térmico a 875°C comprova que estes picos são devido à formação de intermetálicos do tipo  $AlCr_2$  a partir do cromo metálico reduzido durante a moagem e do alumínio residual no produto de moagem.



**Figura 9.** Difratometria de raios-x para amostras moídas por 4h e 12h com adição de 2% em peso de ácido esteárico submetidas a tratamentos térmicos.

## CONCLUSÕES

Foram verificadas reações de redução de óxido de cromo através de ativação mecânica por moagem de alta energia. Para ambos os tipos de moinho, Spex e Attritor, nota-se a existência de faixas de poderes e tempo de moagem nas quais a energia liberada pela reação é máxima, ou seja, onde a ativação mecânica é maior. A adição de agente controlador de processo diminui a ativação mecânica por efeito de lubrificação e/ou amortecimento de impacto dos corpos moedores e altera o mecanismo de redução para tempos de processamento inferiores à 8 horas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HUANG, B. L.; PEREZ, R. J.; LAVERNIA, E. J.; LUTON, M. J. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying. **Nanostructured Materials**. v. 7. p.67-79. 1996.
- 2 BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**. v. 1. p. 2943-2951. 1970.
- 3 WU, J. M. Nano-sized amorphous alumina particles obtained by ball milling ZnO and Al powder mixture. **Materials Letters**. v. 48. p. 324-330. 2001.
- 4 CHAKK, Y.; BERGER, S.; WEISS, B. Z.; BROOK-LEVINSON, E. Solid state amorphization by mechanical alloying-an atomistic model. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 42. n. 11. p. 3679-3685. 1994.
- 5 MATTEAZZI, P.; BASSET, D.; MIANI, F.; LE CAËR, G. Mechano-synthesis of nanophase materials. **Nanostructured Materials**. v. 2. p. 217-229. 1993.
- 6 SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- 7 KOCH, C. C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. **Nanostructured Materials**. v. 9. p. 13-22. 1997.
- 8 TOKUMITSU, K. Reduction of metals oxides by mechanical alloying method. **Solid State Ionics**. v. 101-103. p. 25-31. 1997.
- 9 TAKACS, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling. **Progress in Materials Science**. v. 47. p. 355-414. 2002.
- 10 OSSO, D.; TILLEMENT, O; MOCELLIN, A.; LE CAER, G.; BABUSHKIN, O.; LINDBÄCK, T. Mechanical-Thermal synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr composite powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 15. p. 1207-1212. 1995.
- 11 CINTHO, O. M. **Obtenção de cromo e de carbeto de cromo utilizando moagem de alta energia**. Tese de doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2003.
- 12 FAVILLA, E. A. P. **Redução de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Al e síntese de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> e Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> por moagem de alta energia seguida de tratamento térmico**. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2004.
- 13 LEE, W.; KWUN, S. I. The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 240. p. 193-199. 1996.
- 14 SHAW, L.; ZAWRAH, M.; VILLEGAS, J.; LUO, H.; MIRACLE, D. Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**. v. 34A. p. 159-170. 2003.

# COMPARATIVE STUDY OF MECHANICAL ACTIVATION OF HIGH ENERGY MILLS IN THE CHROMIUM OXIDE REDUCTION<sup>1</sup>

Valéria Motoyama<sup>2</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>3</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>4</sup>

## Abstract

The mechanical activation of two types of high energy mills was studied in the chromium oxide reduction by aluminum. In this work, a vibratory type mill (SPEX) and an attrition type mill were used with hardened chromium steel utensils. All the milling was carried out in argon atmosphere to protect the powder mixtures. The milling parameters (milling time, powder-to-ball ratio and process control agent) influence were investigated using differential thermal analysis and x-ray diffraction. The maximum value of mechanical activation of the milling products was determinate for both mills type according the milling times and powder-to-ball ratio variation. The process control agent presence during the milling has a great influence on the process and change the reaction mechanism for short times of milling.

**Key-words:** Mechanical alloying; Mechanical activation; Chromium oxide; Reduction.

<sup>1</sup> 60<sup>th</sup> ABM Annual Congress – July 25 - 28<sup>th</sup>, 2005 - Belo Horizonte/MG

<sup>2</sup> Valéria Motoyama.- Universidade Estadual de Ponta Grossa – Master course of Engineering and Science of Materials

<sup>3</sup> Dr. José Deodoro Trani Capochi - Escola Politécnica da USP – Department of Metallurgical and Materials Engineering.

<sup>4</sup>Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho.- Universidade Estadual de Ponta Grossa – Department of Materials Engineering