

ESTUDO DA REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DE ÓXIDOS METÁLICOS UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA¹

Maurício de Castro²
José Deodoro Trani Capocchi³
Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁴

Resumo

No presente trabalho foi estudada a redução aluminotérmica de óxidos de titânio, vanádio, molibdênio, nióbio, silício, ferro, tungstênio e cobalto por meio da moagem de alta energia. Para esta investigação foi utilizado um moinho do tipo SPEX com poder de moagem de 7:1 e mistura de óxido e alumínio em relação estequiométrica com um excesso de 10% do redutor. Todas as moagens foram realizadas com monitoramento da temperatura de processo por meio de um *datalogger* para detecção e registro da ocorrência de reação com ignição e auto propagante. Foram detectados picos de temperatura de reação para 6 misturas sendo que os tempos e temperaturas de ignição sendo puderam ser correlacionados com sua respectiva entalpia. Para 2 óxidos não foram detectados picos mesmo para tempos de moagem de 10 horas. Os resultados indicam uma tendência para a ocorrência de picos para menores tempos de moagem com o aumento da entalpia de reação.

Palavras-chave: Redução; Moagem de alta energia; Aluminotermia.

STUDY OF ALUMINOTHERMIC OXIDES REDUCTION USING HIGH ENERGY BALL MILLING

Abstract

In this work the aluminothermy reductions of titanium, vanadium, molybdenum, niobium, silicon, iron, tungsten and cobalt oxides were carried out using high energy ball milling. The SPEX type high energy ball mill was used to processing with a 1:7 powder-to-ball ratio of oxides and aluminum mixtures with a 10% excess o reductor agent in order to counterbalance the superficial oxide layer of aluminum particles. All the milling was carried out with continuous temperature register by a datalogger system in order to detect self propagating reactions and its ignition. The temperature peaks were detected for 6 oxides system e it was connected with enthalpy of reactions respectively. For 2 oxides temperature peaks were not detected even for 10 hours of processing. The results indicate a connections of reaction enthalpy value with a time to initiate the ignition.

Key words: .Reduction; High energy ball milling; Aluminothermy.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro de Materiais. Mestrando. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

³ Doutor em Engenharia. Professor Titular Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

⁴ Doutor em Engenharia. Professo Adjunto Universidade. Estadual de Ponta Grossa.

1 INTRODUÇÃO

Sendo estudada com maior ênfase a partir da década de 1960, a moagem de alta energia se coloca entre estas novas técnicas de desenvolvimento e processamento de materiais, e vem ganhando maior destaque desde então, em virtude da grande gama de possibilidades de obtenção de novos tipos de materiais com propriedades modificadas, de acordo com a necessidade a que se empregam.

Um exemplo importante destes materiais com propriedades diferenciadas são os materiais com tamanho de grão nanométrico. No processamento via moagem de alta energia, obtém nos pós nanométricos várias características peculiares nas suas propriedades, em geral devido à redução de suas dimensões, e também pelo aumento de energia interna do material, fato resultante do aumento no número de defeitos na sua estrutura (1, 2).

A moagem de alta energia (*Mechanical Alloying*) tem como objetivo fornecer maiores possibilidades de processamento para materiais até então de difícil obtenção. O controle das propriedades desejáveis e a fácil reprodução do processo desejado tornam então a moagem de alta energia o processo de obtenção de materiais em situações fora das condições de equilíbrio termodinâmico mais utilizado (1). Parâmetros obtidos do processo, como a evolução da temperatura durante a moagem, possui grande importância, e sua análise auxilia na compreensão do desenvolvimento das reações durante a moagem. No caso específico da moagem de alta energia envolvendo a ocorrência dessas reações, um dos pontos mais importantes que se pode verificar (de acordo com o sistema metal-óxido, ou com variáveis do processo, como tempo de moagem, propriedades mecânicas inerentes dos materiais reagentes entre outras) é, sem dúvida, a presença de pico de temperatura e tempo de ignição do mesmo para a ocorrência das reações (3-7).

Levando em conta todos os parâmetros estudados no presente trabalho, tornou-se interessante que as moagens fossem realizadas em um moinho do tipo SPEX (CertPrep 8000), que além de facilitar a reprodutibilidade das moagens, é o tipo de moinho que, proporcionalmente, apresenta o maior fornecimento de energia ao sistema sob estudo (1).

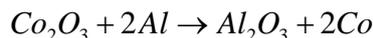
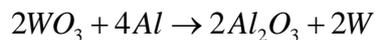
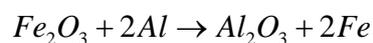
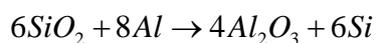
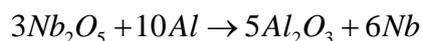
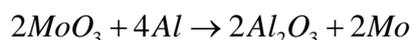
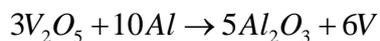
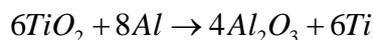
No presente trabalho foram investigadas a evolução da temperatura do processamento de óxidos metálicos e alumínio por moagem de alta energia e associação da sua intensidade e período de incubação com a entalpia de reação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Numa primeira etapa, foram realizadas oito moagens de óxidos com alumínio puro em pó (como agente redutor), com o objetivo da redução de seus respectivos óxidos. Os óxidos investigados no presente trabalho foram: titânio, vanádio, molibdênio, nióbio, silício, ferro, tungstênio e cobalto. Todas as moagens foram realizadas em moinho SPEX CertPrep modelo 8000, com poder de moagem de 7:1 e tempo de moagem padronizado para todas as moagens de três horas. Para todas as moagens foram utilizadas 6 bolas de moagem (2 de Ø 1/2" e 4 de Ø 1/4"). Em todos os casos estudados as moagens foram realizadas usando corpos moedores de aço SAE 52100 que totalizaram uma massa 21 gramas. As proporções de reagentes foram determinadas pela relação estequiométrica com adição de um excesso de 10% em massa de alumínio metálico a fim de compensar os efeitos de

perda do teor de agente redutor ocasionada pela oxidação superficial das partículas de pó redutor.

Abaixo são apresentadas as equações estequiométricas das reações estudadas:



As temperaturas de moagem foram acompanhadas com um termopar do tipo K acoplado ao fundo do jarro de moagem. Assim todas as temperaturas foram monitoradas com um *datalogger* marca MINIPA, modelo ET-2615. Os tempos totais de cada moagem foram padronizados para todas as 8 moagens iniciais em 3 horas. Estas condições foram utilizadas para verificar quais reações apresentam ignição bem como o tempo de ignição e a intensidade dos picos de temperatura correspondentes.

A seguir foram feitas análises das amostras em microscopia eletrônica de varredura com EDS (energy dispersive spectrometry) das amostras de material pré e pós-moagem para evidenciar as modificações morfológicas e de composição apresentadas pelos produtos em comparação com as amostras da mistura antes da moagem, e também verificar a ocorrência ou não de redução do óxido, mesmo sem a ocorrência de tempo de ignição e pico de temperatura.

Na segunda e terceira etapas do trabalho, os reagentes foram novamente submetidos à moagem, porém em tempos diferentes. Na segunda etapa, para as reações que apresentaram picos de temperatura característicos, foram realizadas moagens até que sua ignição fosse constatada, para a realização da análise do material retirado neste momento, para a análise do produto de moagem logo após o momento da ignição.

Numa terceira etapa, aqueles que não apresentaram pico de ignição foram submetidos à moagens com tempos extremamente maiores, mais especificamente o tempo de moagem foi padronizado em 10 horas para as amostras nessa situação com a finalidade de verificar a formação dos produtos das reação com o tempo estendido, e caracterizar os produtos de moagem para estas condições.

Para as análises dos produtos de moagem foram realizadas observações por microscopia eletrônica de varredura das amostras submetidas à moagem pelos tempos de ignição por tempos de 10 horas, a fim de averiguar as possíveis

modificações microestruturais em progresso no tempo de ignição em seu pico de temperatura e possíveis reações ocorrendo de forma progressiva em moagens de 10 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas moagens por períodos de 3 horas foi constatado que dos oito óxidos estudados, seis apresentaram comportamento de reações auto-sustentadas e auto-propagantes, isto é, pico de temperatura e tempo de ignição característico enquanto que apenas dois não reagiram da forma convencional como reações auto-sustentadas e auto-propagantes, sendo estes os óxidos de silício e de titânio. No caso das moagens realizadas apenas com tempo de três horas, obteve-se os tempos de ignição para as subseqüentes temperaturas de pico como indicado na tabela 1. São apresentados nesta tabela também os valores de entalpia das reações (8) investigadas e os resultados de temperatura e presença de pico de ignição das moagens realizadas. Segundo Takacs (9) um elevado valor de entalpia de reação é necessário para a ocorrência de reação com ignição entretanto não é condição única para esta ocorrência.

TABELA 1 – Tempos de ignição e picos de temperaturas atingidos pelas moagens de óxidos nos casos de moagens com tempo de três horas.

Óxidos Processados de	Tempo de ignição	Pico de temperatura registrado (°C)	-ΔH (reação exotérmica) kJ/mol
Nióbio	1 hora 13 minutos e 27 segundos	59	2680
Molibdênio	16 minutos e 33 segundos	64	1861
Ferro	14 minutos e 32 segundos	57	852,3
Cobalto	10 minutos e 26 segundos	55	Dados para cálculo indisponíveis
Tungstênio	5 minutos e 32 segundos	41	1666
Vanádio	3 minutos e 16 segundos	51	3727,9
Silício	Sem pico de ignição	Sem pico de ignição	1237,4
Titânio	Sem pico de ignição	Sem pico de ignição	1038,8

De acordo com os gráficos de tempo em função da temperatura, notou-se a ocorrência de pico de temperatura nas reações de óxido de tungstênio, cobalto, ferro, molibdênio, vanádio e níobio. Este fato indica que para estas moagens obteve-se a ocorrência de reações auto-propagantes devido ao pico de temperatura e tempo de ignição (9,10). Estas moagens iniciais foram repetidas nas mesmas condições, a fim de verificar a reprodutibilidades dos resultados e minimizar erros na interpretação dos resultados. Em geral, a margem de erro entre os valores de temperatura medidos entre os picos de temperatura atingidos e tempos de ignição

necessários para os mesmos foi de 3,2% para os picos de temperatura e de 0,91% para os tempos de ignição necessários. A seguir são apresentadas as curvas de tempo *versus* temperatura das moagens realizadas (figura 1), lembrando que todas as oito moagens iniciais foram feitas duas vezes para se analisar a aparência do gráfico, buscando possíveis variações em picos de temperatura, tempos de ignição e perfil da curva.

Conforme se observa nestes gráficos, apenas os óxidos de silício e de titânio não apresentaram picos na evolução de temperatura ao longo da moagem. A figura 2 apresenta a evolução da temperatura de moagem para estes óxidos processados por tempos de 10 horas onde se verifica também a não presença de picos de temperatura.

Observa-se nas micrografias apresentadas pela figura 3 que para os óxidos que apresentam ignição, os produtos de moagem obtidos neste ponto se apresentam de forma mais grosseira em função da energia liberada durante a ignição e propagação enquanto que o produto de moagem da mistura sem reação se apresenta de forma mais refinada.

A figura 4 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retro-espalhados de alguns produtos de moagem processados por 3 horas. Verifica-se que para os óxidos nos quais se detectou picos de temperatura (Mo, W e Nb), a presença de partículas de metal reduzido (claras) devido ao contraste por número atômico em relação às regiões mais escuras referente ao óxido de alumínio resultante do produto de reação (11). Esta informação foi confirmada com análises de microanálises obtidas por EDS realizadas respectivamente nestas regiões.

Convém destacar, entretanto, que a não presença de picos de temperatura durante a moagem não indica a não ocorrência da redução do óxido envolvido. Dados obtidos anteriormente (12) mostram que para alguns casos a redução ocorre de forma gradativa e contínua durante longos processos de moagem.

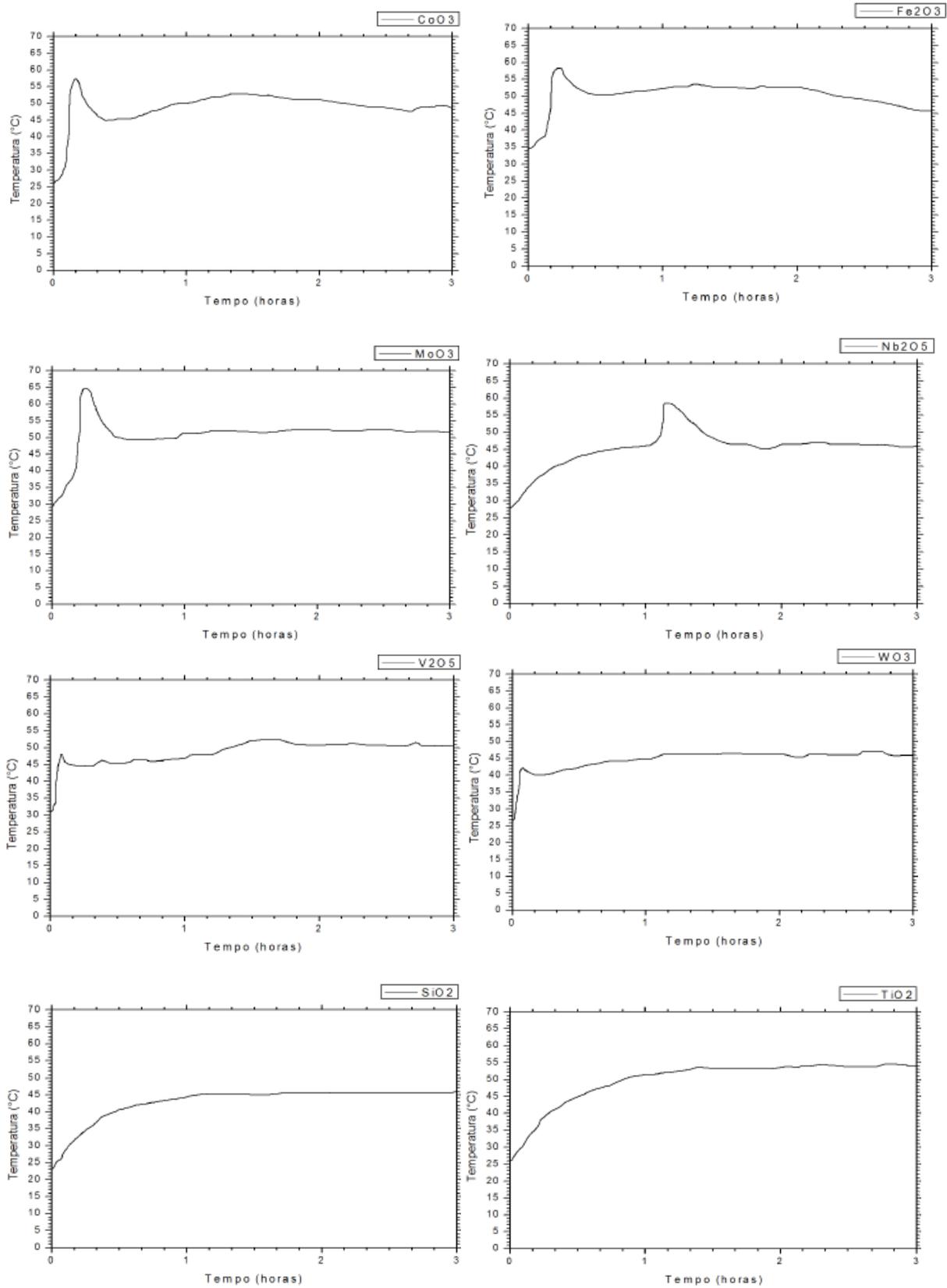


Figura 1 – Evolução da temperatura durante as moagens de 3 hs para os diferentes óxidos investigados. O óxido correspondente está indicado na parte superior de cada gráfico.

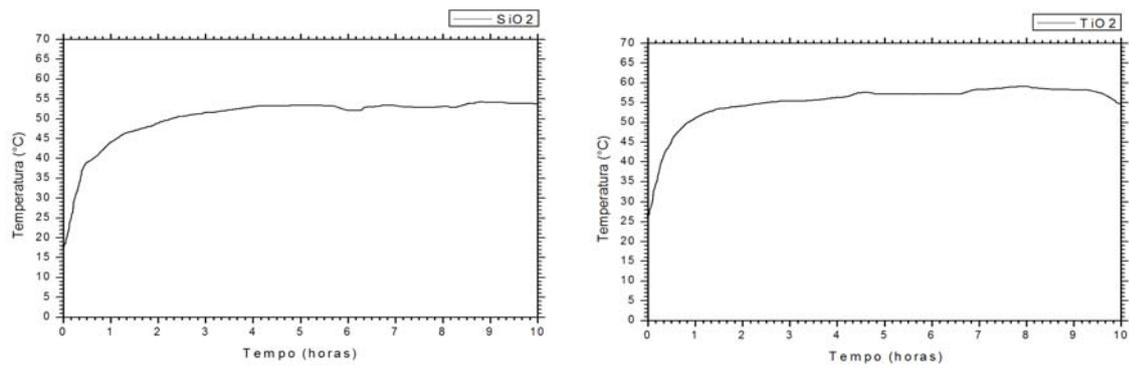


Figura 2 – Evolução da temperatura durante as moagens de 10 hs para os diferentes óxidos de silício e de titânio. O óxido correspondente está indicado na parte superior de cada gráfico.

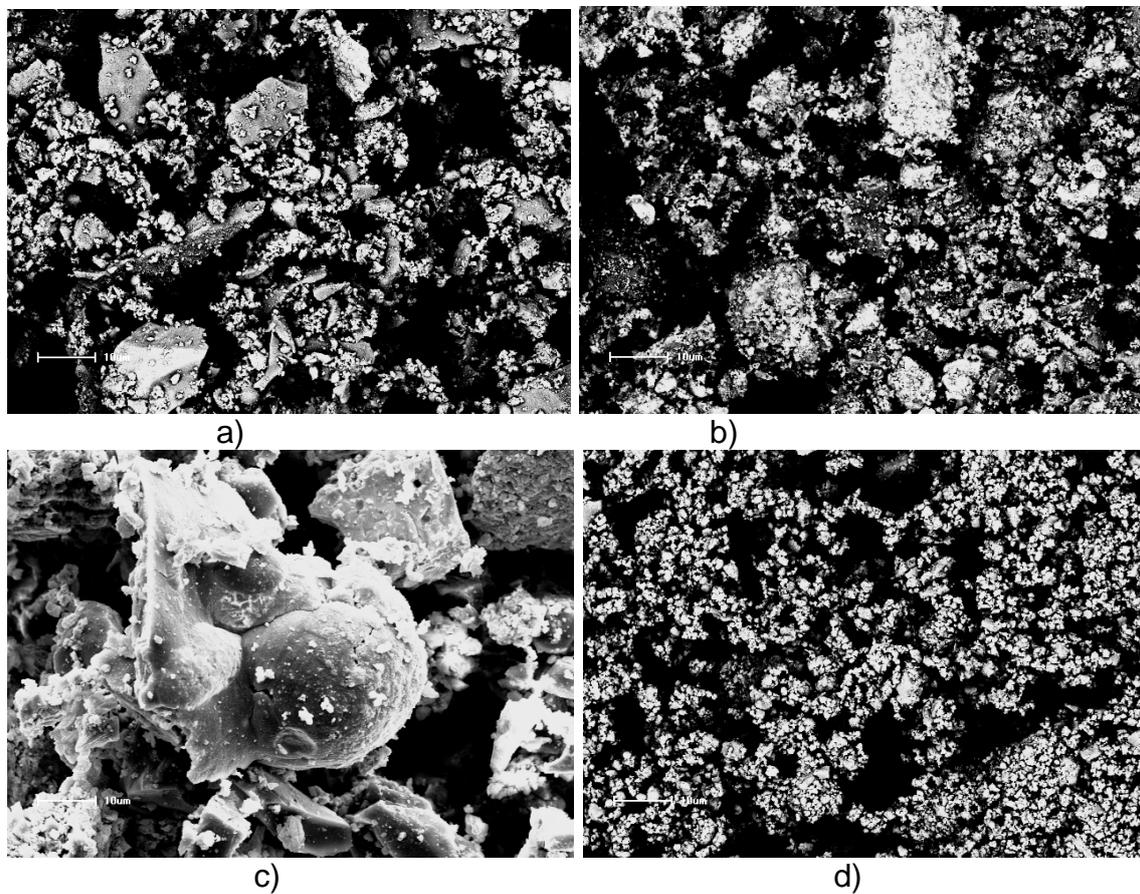


Figura 3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura em elétrons secundários de algumas amostras submetidas a moagem em seu tempo de ignição (tig) ou por dez horas, sendo: a) Óxido de Molibdênio(tig); b) Óxido de Tungstênio(tig); c) Óxido de Nióbio(tig); d) Óxido de Titânio(10 horas).

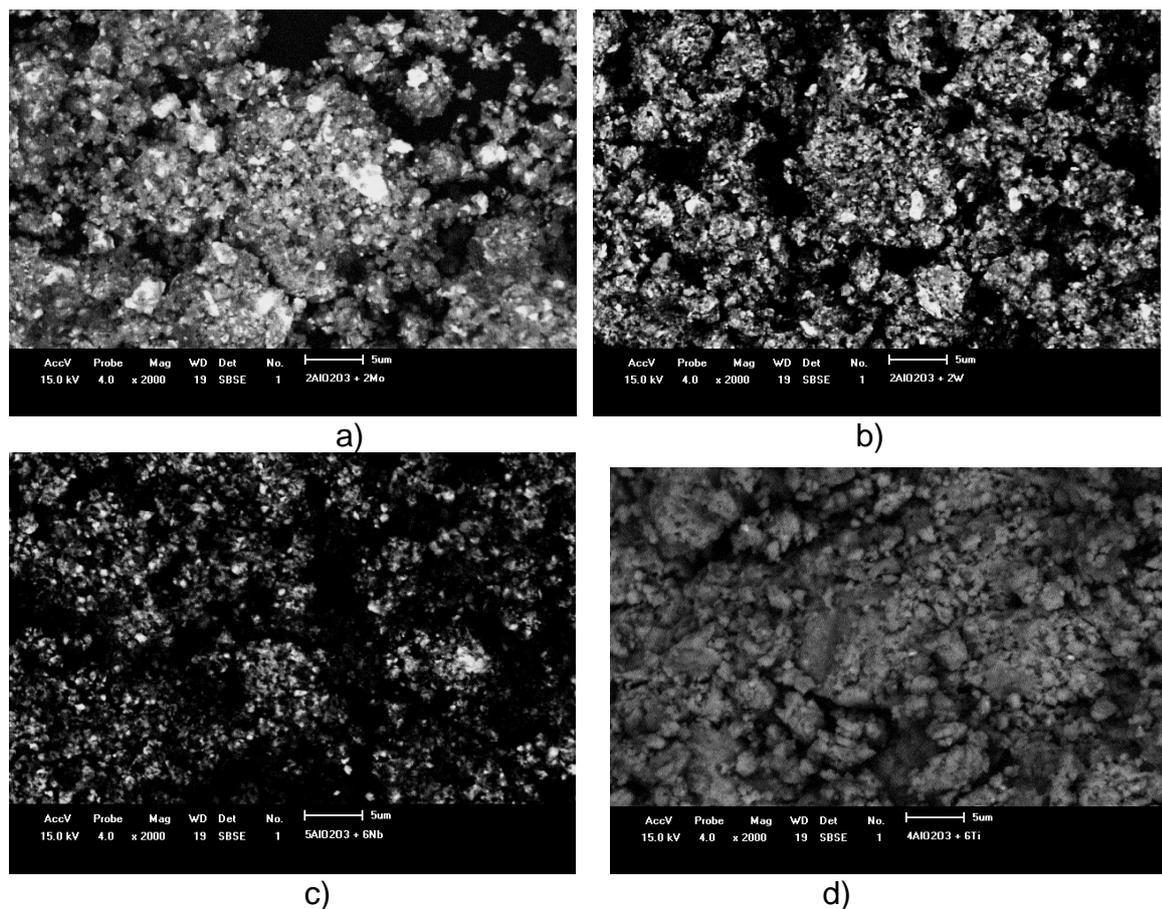


Figura 4 – Imagens obtidas por elétrons retro-espalhados em MEV de algumas amostras submetidas a moagem por 3 horas, sendo: a) Óxido de Molibdênio; b) Óxido de Tungstênio; c) Óxido de Nióbio; d) Óxido de Titânio.

4 CONCLUSÕES

Verificou-se a redução de óxidos de vanádio, tungstênio, ferro, cobalto, nióbio e molibdênio por alumínio metálico durante a moagem de alta energia em tempos inferiores a 80 minutos em reações com ignição e auto-propagante.

Os óxidos de titânio e silício não apresentaram indicações de ocorrência de reações auto-propagantes.

Os resultados aparentam indicar uma correlação entre o valor da entalpia da reação com o tempo de ignição da redução auto-propagante.

Agradecimentos

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio por meio do Projeto PROCAD 123/07, ao Programa de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Ponta Grossa e à Fundação Araucária por meio do projeto PPP/2006.

REFERÊNCIAS

- 1 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, nº46, p.1-184, 2001.

- 2 BOLDYREV, V.V. Mechanical activation and its application in technology. *Mechanical Science Forum*, Vols. 269-272, p.227-234, 1998.
- 3 BOLDYREV, V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, n° 75, p.177-189, 2006.
- 4 MINGLIANG, M.; XINKUAN, L.; SHENGQI, X.; DONGLANG, C.; JING'EN, Z. Effect of material characteristics on the ignition of the combustion reactions induced by ball milling. *Journal of Materials Processing Technology*, n°116, p.124-127, 2001.
- 5 MORSE, K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallics materials. *Materials Science and Engineering*, n°299, p.1-15, 2001.
- 6 MORSE, K.; SHINDE, S.; OLEVSKY, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of rotator mixed and mechanically alloyed Ni-Al powder compacts. *Journal of Materials Science*, n°41, p.5699-5703, 2006.
- 7 MUNIR, Z.A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions - The synthesis of high temperature materials. *Materials Science and Engineering*, n°89, p.277-365, 1989.
- 8 KUBASCHEWSKI, O.M. *Materials Thermochemistry* 6^o Ed. Oxford. Inglaterra; Pergamon Press LTD, 1993.
- 9 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALÁZ, P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. *Solid State Ionics*, n°141, p.641-647, 2001.
- 10 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica Pergamon Press*, Vol. 23, p.835-838, 1989.
- 11 TOKUMITSU, K. Reduction of metal oxides by mechanical alloying method. *Solid State Ionics*, n°101, p.25-31, 1997.
- 12 TAKACS, L. Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by reaction Milling. *NanoStructured Materials*, v. 2, p.241-249, 1993.