

# INFLUÊNCIA DO AGENTE CONTROLADOR DE PROCESSO NA MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE TITÂNIO E FERRO

R.B. Falcão; E.G. Guilherme; R.M. Leal Neto  
[lealneto@ipen.br](mailto:lealneto@ipen.br)

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

## RESUMO

*No presente trabalho investigou-se a influência da adição de diferentes tipos e quantidades de agentes controladores de processo (ACPs) na moagem de alta energia de misturas de pós de titânio e ferro, tendo em vista a obtenção do composto intermetálico TiFe. Etanol, ácido esteárico e polietileno de baixa densidade foram utilizados como ACPs, em quantidades que variaram de 1 a 4% da massa da mistura dos pós de titânio e ferro. Os tempos de moagem variaram de 1 a 3 horas. As amostras moídas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Em nenhuma das condições estudadas observou-se a formação do composto TiFe, em razão da ocorrência de depósitos fortemente aderidos ao copo de moagem, fato este não relatado anteriormente na literatura consultada. Os melhores resultados, em termos de diminuição da aderência, foram obtidos utilizando-se o polietileno no controle do processo. A formação do composto só foi possível com um tratamento térmico (recozimento) de amostras moídas.*

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

## INTRODUÇÃO

Os elementos ferro e titânio formam dois compostos intermetálicos estáveis, TiFe e TiFe<sub>2</sub>. O TiFe<sub>2</sub> não absorve hidrogênio. Já o TiFe é um conhecido composto intermetálico armazenador de hidrogênio <sup>(1,2)</sup>. A moagem de alta energia tem sido utilizada na produção do pó de TiFe, pois observou-se que as partículas moídas do pó de TiFe apresentam grande área superficial e alta densidade de defeitos cristalinos, o que melhora as propriedades para a absorção e dessorção do hidrogênio <sup>(3,4,5)</sup>. Duas diferentes rotas de processo tem sido utilizadas para se obter

o TiFe por moagem de alta energia: a elaboração mecânica de ligas através dos pós de titânio e ferro <sup>(6,7,8)</sup> e moagem mecânica do pó de TiFe, já previamente fundido e homogeneizado <sup>(5)</sup>. A elaboração mecânica de ligas também tem sido utilizada na produção do composto TiFe através da adição do pó de um terceiro elemento ao pó do composto TiFe <sup>(4)</sup> ou aos pós de titânio e ferro <sup>(9)</sup>.

Este trabalho trata da elaboração mecânica da liga de TiFe. A elaboração mecânica de ligas é um processo em estado sólido que se dá através das sucessivas soldagens e fraturas das partículas dos pós, que ocorrem devido ao impacto energético das bolas no copo de moagem e entre si. Muitas variáveis podem influenciar no resultado final e devem ser levadas em consideração a fim de se obter resultados reprodutíveis. Algumas destas variáveis podem ser citadas aqui como o tipo de moinho, a razão entre as massas das bolas e do pó, o tamanho e o material das bolas e do copo de moagem, o tempo de moagem e a atmosfera de moagem. Partículas dúcteis do pó deformam-se plasticamente e exibem forte tendência a se soldarem umas nas outras e aderir na superfície do copo de moagem e das bolas. Então para o sucesso da elaboração mecânica de ligas é imprescindível controlar a soldagem e a aderência das partículas do pó. Este controle é normalmente feito adicionando substâncias, conhecidas como agentes controladores de processo (ACPs). Boas revisões sobre o uso de ACPs (tipo e quantidade) podem ser encontradas na literatura técnica <sup>(10,11)</sup>. Surpreendentemente como regra geral há uma falta de informações sobre os parâmetros de moagem e o uso de qualquer tipo de ACP nos artigos consultados, causando assim grandes dificuldades na reprodutibilidade dos resultados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação das amostras

As amostras foram preparadas com uma massa nominal de 10 g da mistura de pós de titânio e ferro (99,5% de pureza, -200 mesh) de origem nacional fornecidos respectivamente pela Brats e Höganäs, cuja porcentagem em massa foi calculada com base na proporção estequiométrica do composto TiFe (1:1). Na mistura dos referidos pós foi adicionada uma massa de polietileno de baixa densidade em pó (Braskem), ou de etanol P.A. (Merck) ou ainda de ácido esteárico (Vetec), que variou de 1% a até 4% da massa nominal da mistura dos pós de titânio e ferro. O

polietileno, o etanol e o ácido esteárico são conhecidos agentes controladores do processo de moagem (ACPs), que tem como função principal evitar que a moagem seja afetada pela soldagem das partículas dos pós. Também foram preparadas amostras sem a adição de qualquer tipo de ACP.

### Moagem das amostras

Após pesada, a amostra foi colocada em um recipiente de moagem, que consistia de um copo de aço endurecido bipartido com fundo de cantos arredondados. Neste também foram colocadas 72 bolas de aço Cr-V ( $\varnothing = 7$  mm), este número foi calculado adotando uma razão constante de (10:1) entre a massa das bolas e a massa nominal da mistura dos pós. O copo, ainda aberto, foi colocado dentro de uma caixa de luvas com argônio, onde passou por um processo de três purgas. Já fechado, este foi retirado da caixa de luvas e levado para o moinho Spex 8000 Mixer/Mill onde foram feitas as moagens.

Dois formas distintas de moagem foram utilizadas: continua (ininterrupta) ou pausada (com interrupções da moagem no decorrer do tempo). O tempo de moagem de cada amostra variou de 1 a 3 horas. As condições específicas de moagem utilizadas em cada amostra estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de moagem das misturas dos pós de Ti e de Fe.

Condição	ACP	Massa relativa do ACP (%)	Tempo de moagem (h)	Forma de moagem
0%1hC	-	0	1	Continua
0%2hC	-	0	2	Continua
E1%1hC	Etanol	1	1	Continua
E1%2hP	Etanol	1	2	Pausada
E2%1hC	Etanol	2	1	Continua
E2%2hC	Etanol	2	2	Continua
E2%2hP	Etanol	2	2	Pausada
E4%2hC	Etanol	4	2	Continua
E4%3hC	Etanol	4	3	Continua
AE1%2hP	Ácido esteárico	1	2	Pausada
AE2%2hP	Ácido esteárico	2	2	Pausada
AE4%3hC	Ácido esteárico	4	3	Continua
PE1%1hC	Polietileno	1	1	Continua
PE1%2hC	Polietileno	1	2	Continua
PE2%1hP	Polietileno	2	1	Pausada
PE2%2hC	Polietileno	2	2	Continua
PE2%2hP	Polietileno	2	2	Pausada
PE4%2hC	Polietileno	4	2	Continua
PE4%3hC	Polietileno	4	3	Continua

### Tratamento térmico (recozimento) das amostras

Antes do início do tratamento térmico as amostras moídas foram colocadas em um recipiente de material cerâmico que por sua vez foi colocado em um tubo cilíndrico de vidro. Este tubo foi ligado a um sistema de vácuo que mantinha pressão dentro do mesmo em aproximadamente  $10^{-5}$  mbar. Feito isto as amostras foram colocadas em um forno, onde passaram por dois estágios de tratamento: no primeiro estágio a amostra foi aquecida a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/m}$  até atingir a temperatura de aproximadamente  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceu por cerca de uma hora. No segundo estágio a amostra foi aquecida a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/m}$  até atingir a temperatura de aproximadamente  $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceu por mais uma hora. No decorrer do tratamento, devido à elevação da pressão dentro do tubo causada pelo desprendimento de gases da amostra, foi necessário em alguns momentos pausar o forno. A cada pausa, o forno só voltava a ser ligado quando a pressão de  $10^{-5}$  mbar era restabelecida.

## RESULTADOS E DISCUSÃO

### Aderência de pó no copo de moagem

Verificou-se nas moagens, dependendo da condição de processo, a formação de um depósito de material moído, fortemente aderido no conjunto de moagem (Figura 1). Eventos semelhantes não foram reportados na literatura consultada <sup>(5,7,8)</sup>.

Na Tabela 2 são apresentados os percentuais da massa das misturas que não ficaram aderidos no conjunto (M) em função da condição de moagem.



Figura 1 – Aspecto do copo utilizado após a moagem, contendo material aderido (condição de moagem indicada sob cada fotografia).

Tabela 2 – Valores do tipo e massa relativa do ACP, do tempo de moagem e da massa da amostra que não ficou aderida no conjunto de moagem (M).

Condição	ACP	Massa relativa do ACP (%)	Tempo de moagem (h)	M(%)
0%1hC	-	0	1	59
0%2hC	-	0	2	4
E1%1hC	Etanol	1	1	59
E1%2hP	Etanol	1	2	5
E2%1hC	Etanol	2	1	96
E2%2hC	Etanol	2	2	12
E2%2hP	Etanol	2	2	20
E4%2hC	Etanol	4	2	90
E4%3hC	Etanol	4	3	11
AE1%2hP	Ácido esteárico	1	2	5
AE2%2hP	Ácido esteárico	2	2	6
AE4%3hC	Ácido esteárico	4	3	10
PE1%1hC	Polietileno	1	1	92
PE1%2hC	Polietileno	1	2	7
PE2%1hP	Polietileno	2	1	91
PE2%2hC	Polietileno	2	2	24
PE2%2hP	Polietileno	2	2	34
PE4%2hC	Polietileno	4	2	96
PE4%3hC	Polietileno	4	3	65

Observa-se que, para uma massa fixa de ACP, a massa da amostra não aderida no conjunto de moagem diminui com o tempo de moagem. Observa também que, dobrando a massa de ACP, o tempo de moagem aumenta em até uma hora sem que ocorra uma aderência significativa das partículas dos pós no conjunto de moagem. Ainda na Tabela 2, para um tempo de moagem fixo, a massa da amostra não aderida no conjunto aumenta com o aumento da massa do ACP.

Quanto ao tipo de ACP utilizado nas moagens observa-se que o polietileno, quando comparado com os demais ACPs nas mesmas condições de moagem, obteve os melhores resultados com relação à diminuição da aderência de material no conjunto, exceto quando comparadas as condições PE2%1hC e E2%1hC, onde o etanol se mostrou mais eficiente.

Com relação às moagens feitas de forma contínua ou pausada, condições PE2%2hC e PE2%2hP ou ainda E2%2hC e E2%2hP, percebe-se uma ligeira melhora no controle da aderência das partículas nas moagens feitas de forma pausada.

### Difração de raios X das amostras moídas

Com os dados da difração de raios X das amostras moídas foram obtidos os espectros de difração apresentados na Figura 2a. Nesta figura foi feita uma distinção entre as amostras aderidas e não aderidas, acrescentando-se a letra R (de “resíduo”) à condição de moagem, quando a amostra foi proveniente de material aderido no conjunto de moagem. Comparando o espectro de difração da mistura simples de pós de titânio e de ferro com os demais espectros, nota-se o alargamento dos picos de difração das amostras moídas, resultante do encruamento. O alargamento foi tanto maior quanto maior foi o tempo de moagem, independentemente do tipo e quantidade de ACP utilizado, o que pode ser observado nos espectros de difração das condições E2%1hC, E4%2hC, E4%3hC, AE4%3hC e PE4%3hC. Este encruamento é característico da moagem de alta energia, pois durante o processo as sucessivas colisões das bolas com as partículas metálicas da amostra provocam uma severa deformação plástica destas, aumentando a densidade de defeitos cristalinos.

Ainda observa-se que os picos de difração dos espectros das amostras não aderidas estão mais alargados que os das amostras aderidas, moídas na mesma condição, o que pode ser constatado mediante comparação dos espectros das condições E4%3hC e E4%3hC–R, AE4%3hC e AE4%3hC–R e PE4%3hC e PE4%3hC–R quando se utilizou etanol, ácido esteárico e polietileno, respectivamente. Este aspecto resulta do fato de que o material, uma vez aderido, deixou de participar da moagem.

### Difração de raios X das amostras recozidas

Com os dados da difração de raios X das amostras recozidas foram obtidos os espectros de difração apresentados na Figura 2b. Nesta figura foi feita uma distinção entre as amostras moídas e as recozidas, acrescentando-se a letra A (de “annealed”) à condição de moagem. Nos espectros se observa que em todas as condições ocorreu a formação do composto TiFe. No entanto esta formação não foi homogênea, já que em todos os casos também se observou a formação do composto Fe<sub>2</sub>Ti. Quanto a quantidade formada do composto TiFe, observa-se que a condição PE4%3hC apresentou melhores resultados com relação as demais condições estudadas.

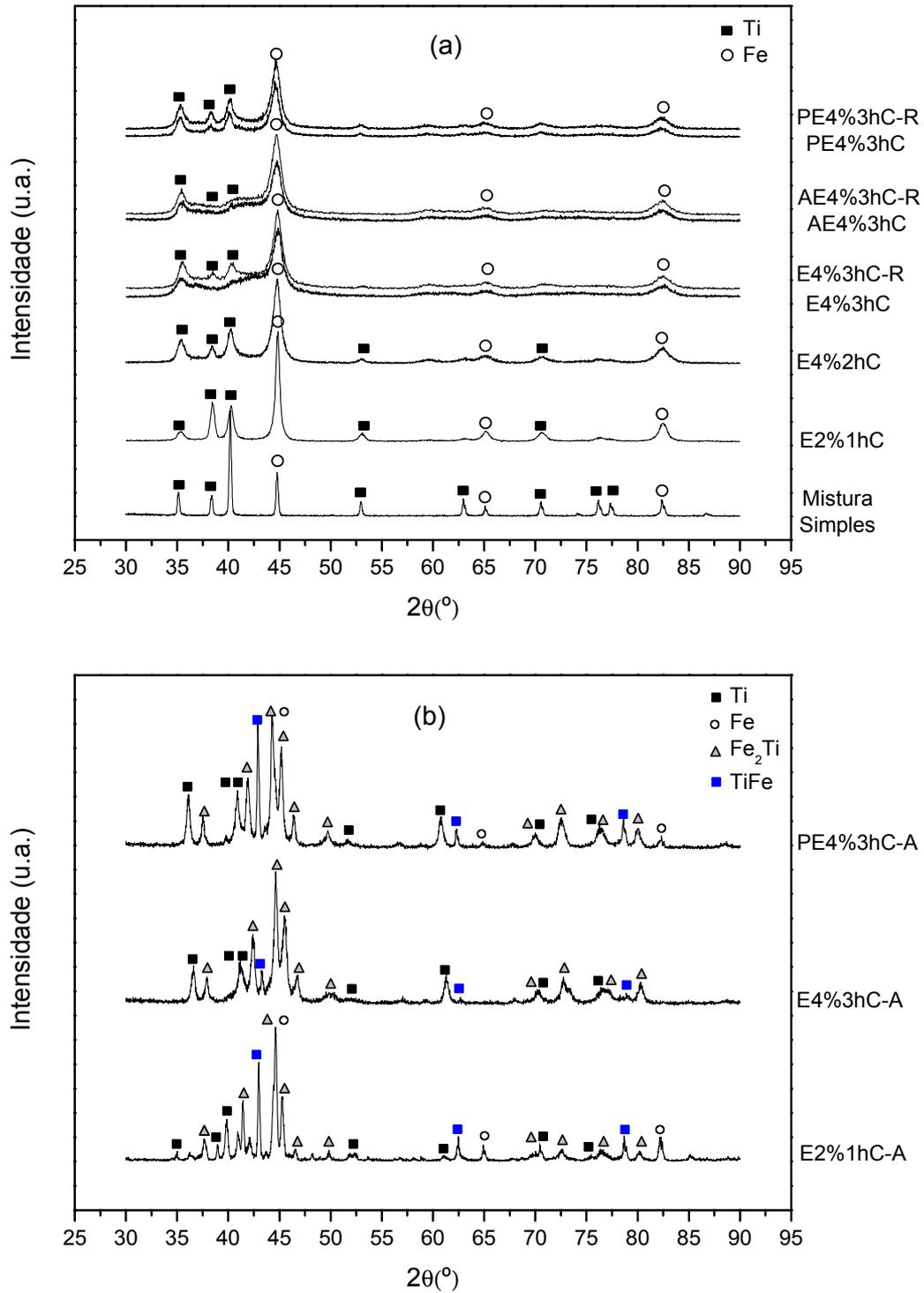


Figura 2 – Espectros de difração de raios X das amostras: (a) moídas; (b) recozidas. As condições de preparação estão indicadas na coluna à esquerda de cada conjunto de difratogramas.

### Microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas

Na Figura 3 são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retro-espalhados) de amostras moídas em diversas condições. Nestas micrografias se observa a ocorrência de partículas constituídas de lamelas alternadas (partículas lamelares) de titânio (mais escuras) e de ferro (mais claras), e partículas não lamelares ou com lamelas quase indistinguíveis (partículas homogêneas). Com relação ao tipo de ACP utilizado nas moagens, comparando a micrografia da condição PE1%2hC com as micrografias das condições E1%2hP e AE1%2hP, se observa um maior número de partículas homogêneas nas amostras moídas com o polietileno. Este fato também pode ser observado comparando as micrografias das condições PE4%2hC e E4%2hC. Isto é um indicativo de que o polietileno atuou de forma mais efetiva no controle da soldagem das partículas do que o etanol e o ácido esteárico. Ainda nas condições PE4%2hC e E4%2hC, onde se utilizou uma quantidade maior de ACP e um tempo menor de moagem, observaram-se partículas com lamelas muito mais grossas, em razão não apenas da maior quantidade de ACP, mas também por se tratar de um estágio de moagem menos avançado que o tratado anteriormente.

Com relação às moagens feitas de forma pausada ou continua observam-se na micrografia da condição PE2%2hP partículas de aspecto aparentemente mais homogêneo em relação às partículas da micrografia da condição PE2%2hC. Isto é um indicativo, como já observado anteriormente com relação à aderência, de que a moagem pausada atuou de forma ligeiramente mais efetiva no controle da soldagem das partículas.

Em nenhuma das condições de moagem se observou a formação do composto TiFe, mesmo nas condições onde se obteve a maior quantidade de partículas homogêneas (moagens de 3h), conforme indicam os dados de difração de raios X (Figura 2a). A partir dos espectros de difração nota-se que a homogeneidade de tais partículas é resultante, em boa medida, da formação uma solução sólida substitucional, uma vez que o pico de difração mais intenso do titânio apresentou após a moagem de 3 horas uma acentuada queda em relação ao pico mais intenso do ferro.

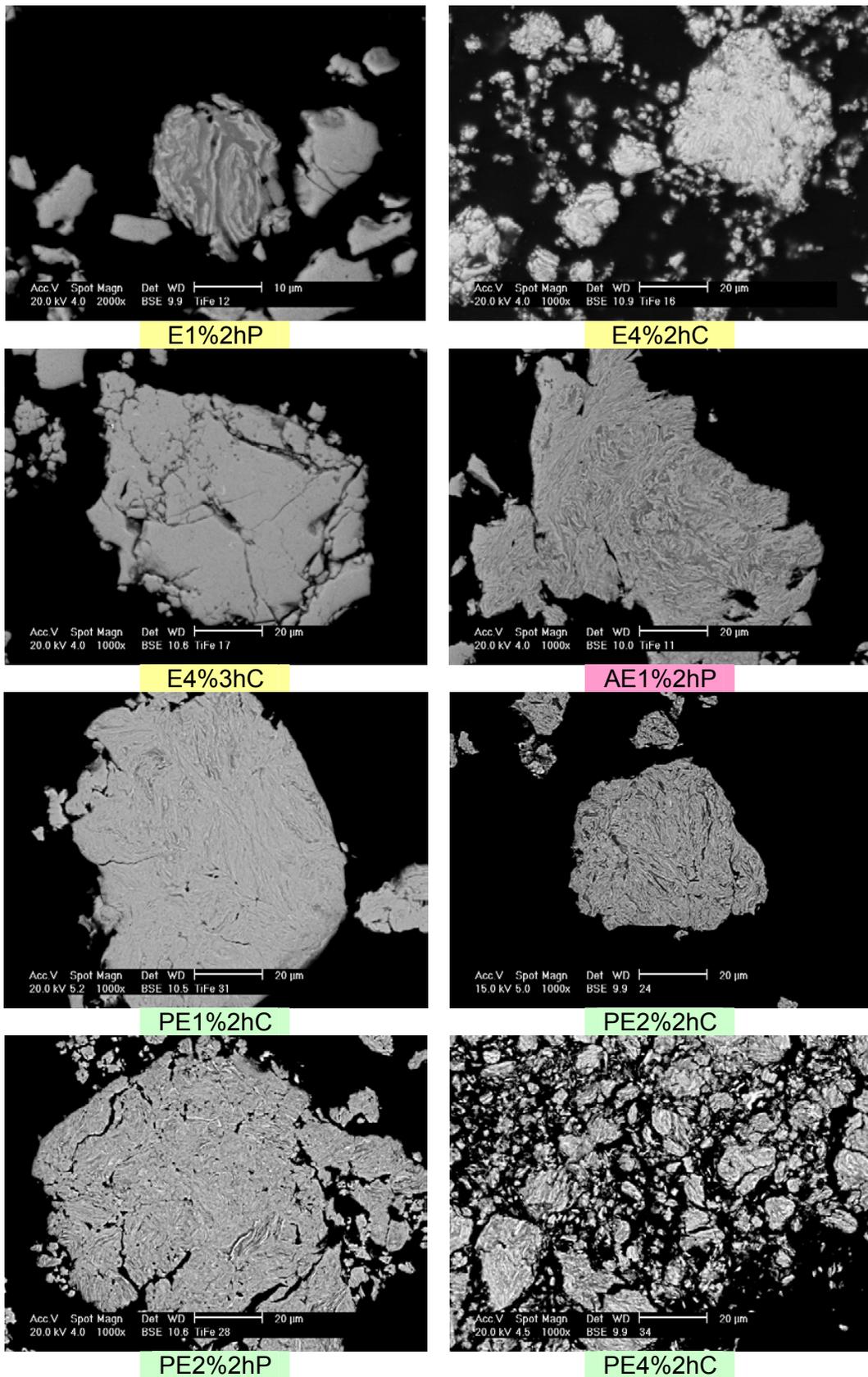


Figura 3 – Micrografias de varredura (elétrons retro-espalhados) de amostras moídas (condições de moagem indicadas sob cada micrografia).

### Microscopia eletrônica de varredura das amostras recozidas

Na Figura 4 são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura de amostras recozidas em diversas condições. Na micrografia da condição E2%1hC-A podem ser observadas partículas com três regiões de tonalidades distintas: Uma região mais clara (rica em ferro), uma região cinza (rica em titânio e ferro) e uma região mais escura (rica em Ti). Observando agora o espectro de difração da condição E2%1hC-A (Figura 2b) pode se associar a região mais clara da partícula ao composto  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , a região cinza ao composto  $\text{TiFe}$  e a região mais escura as partículas soltas de titânio e ferro. Já Nas micrografias da condição E4%3hC-A e PE4%3hC-A podem se observar partículas com duas regiões de tonalidades distintas: Uma região mais clara (rica em ferro) e uma região cinza (rica em titânio e ferro). Observando agora os espectros de difração destas condições (Figura 2b) pode se associar a região mais clara da partícula ao composto  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  e a região cinza ao composto  $\text{TiFe}$  ou mesmo a partículas em solução sólida de titânio e ferro.

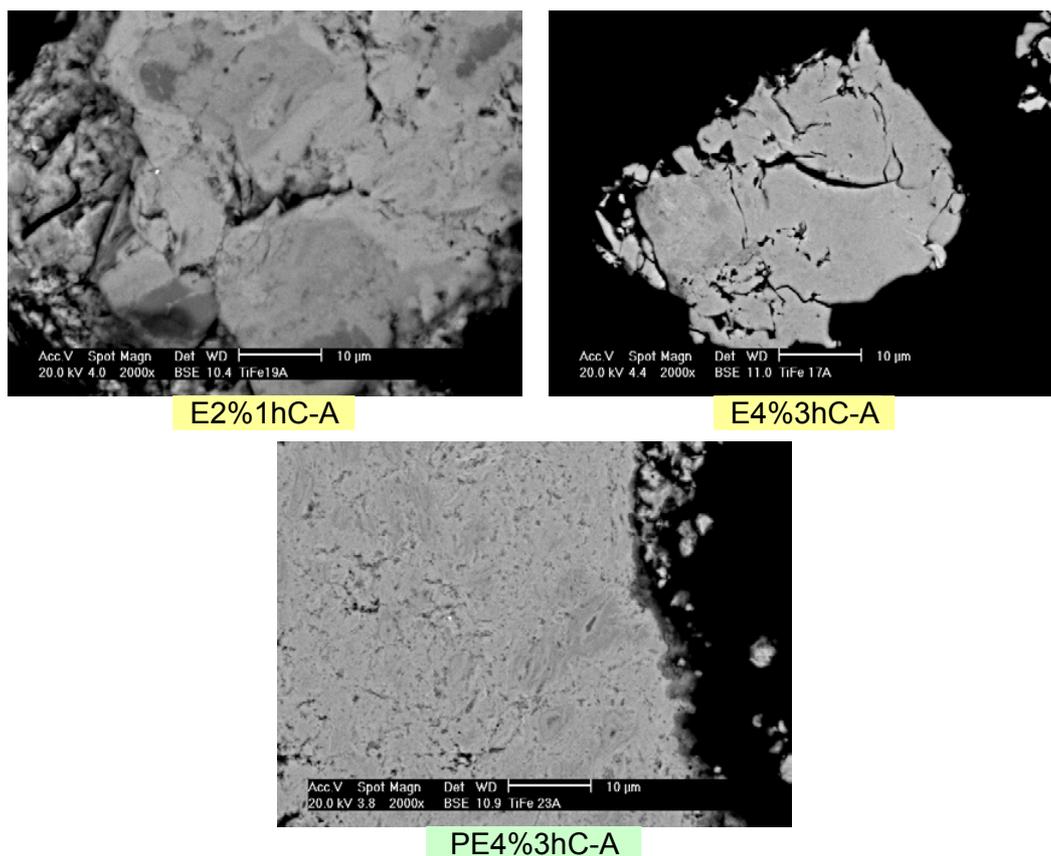


Figura 4 – Micrografias de varredura (elétrons retro-espalhados) de amostras recozidas (condições de moagem indicadas sob cada micrografia).

## CONCLUSÕES

Nas moagens constatou-se uma tendência grande de aderência dos pós de titânio e de ferro no conjunto de moagem, não reportada anteriormente na literatura consultada. Verificou-se que a parcela de amostra que não fica aderida no conjunto aumenta com a massa de ACP adicionada e diminui com o tempo de moagem. Sendo que o polietileno mostrou ser mais eficiente na diminuição da aderência em relação ao etanol e ao ácido esteárico. Verificou-se também que há um aumento de partículas homogêneas e do encruamento com o tempo de moagem, mas não com o tipo de ACP adicionado (pelo menos, entre os estudados), o que era esperado. Entretanto na porção das amostras aderidas estes efeitos foram menos acentuados, o que é mais uma consequência negativa da aderência (heterogeneidade da amostra). Com relação ao tipo de moagem, a condição pausada parece ser melhor para evitar a aderência, conforme indicado na comparação das moagens com 2% de polietileno e etanol durante 2 horas.

Não houve formação do composto TiFe em nenhuma condição estudada. Tal formação talvez pudesse ser obtida com um maior tempo de moagem, o que ficou impossibilitado devido aos problemas de aderência. A formação do composto TiFe só foi possível através do tratamento térmico das amostras, no entanto não se obteve uma amostra monofásica, havendo a formação do composto Fe<sub>2</sub>Ti além da presença dos elementos titânio e ferro.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo suporte financeiro (projeto 07/50018-2), a CNEN, pela concessão de bolsa PROBIC a R. B. Falcão, à Brats e à Höganäs Brasil, pelo fornecimento de pós de Ti e Fe, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

1. REILLY, J. J.; WISWALL JR., R. H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride. *Inorg. Chem.*, v. 13, n. 1, p. 218-222, 1974.
2. SARKAR, A.; BANERJEE, R. Net energy analysis of hydrogen storage options. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 30, p. 867-877, 2005.
3. AOYAGI, H.; AOKI, K.; MASUMOTO, T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg<sub>2</sub>Ni and LaNi<sub>5</sub>. *J. Alloys Comp.*, v. 231, n. 1-2, p. 804-809, 1995.

4. BOUOUDINA, M.; FRUCHART, D.; JACQUET, S.; PONTONNIER, L.; SOUBEYROUX, J. L. Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 24, n. 9, p. 885-890, 1999.
5. 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.
6. 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.
7. ECKERT, J.; SCHULTZ, L.; URBAN, K. Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solutions. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 127, p. 90-96, 1991.
8. DELOGU, F.; COCCO, G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe-Ti and Cu-Ti amorphous alloys by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, v. 352, p. 92-98, 2003.
9. CHOI, M. J.; HONG, H. S.; LEE, K. S. Electrochemical characteristics of the composite metal hydride of TiFe and TiMn<sub>2</sub> synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, v. 358, n. 1-2, p. 306-311, 2003.
10. LÜ, L.; LAI, M. O. *Mechanical Alloying*. First Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1998.
11. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progr. Mater. Sci.*, v. 46, p. 1-184, 2001.

## INFLUENCE OF PROCESS CONTROL AGENT ON HIGH – ENERGY BALL MILLING OF TITANIUM AND IRON POWDER MIXTURES

### ABSTRACT

*In this work the influence of the different types and quantities of the process control agents (PCAs) on high-energy ball milling of titanium and iron powder mixtures was investigated in order to produce TiFe intermetallic compound. Ethanol, stearic acid and low density polyethylene were used as PCAs in quantities varying from 1 to 4 wt. %. Milling was carried out from 1 to 3 hours. Milled samples were characterized by SEM and X-ray diffraction analysis. TiFe compound was not formed among the milled samples due to a strong adherence of material at the milling vial, which has not been previously reported. Better results were attained by adding polyethylene as a process control agent. TiFe was only formed after a heat treatment (annealing) of milled samples.*

Key-words: hydrogen storage, intermetallic compounds, high-energy ball milling