EFEITO DA ADIÇÃO DOS ELEMENTOS NI, ZN OU CO NO COMPÓSITO ALTIO2 OBTIDO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO.

C. O. De Carvalho, R. E. Coelho, L. C. Conrado, C. S. Nascimento, C. A. Teixeira, E. S. Mendonça.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA. cristiane.olv.carvalho@hotmail.com

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho a elaboração e caracterização de nanocompósitos utilizando-se sucatas de alumínio com adição de TiO₂, Ni, Zn ou Co. As sucatas de alumínio foram cortadas e submetidas à moagem de alta energia por 2 horas a 1200rpm. O pó obtido foi adicionado ao TiO₂, Ni, Zn ou Co na composição nominal 97AI-2TiO₂-1X, (X = Ni, Zn ou Co) (%peso) e novamente, à mistura foi submetida a moagem por 1 hora a 1000rpm. Os pós da moagem foram compactados a quente dentro em matriz fechada e depois de retirados; os compactados foram sinterizados a 950°C em um forno tubular com atmosfera de N₂ passante. As amostras obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Difratometria de Raios-X (DRX). Os resultados das imagens obtidas no MEV apresentaram uma microestrutura bastante refinada e uma matriz alumínio sem porosidade.

Palavras-chave: Moagem de alta Energia, Metalurgia do Pó, Reciclagem.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de sucata de alumínio economiza mais de 90% da energia necessária para separar o alumínio a partir da bauxita. Empresas de alumínio têm dedicado muitos recursos em projetos de reciclagem. Além da economia de energia, destaca-se também a conservação dos recursos naturais e a redução do uso de aterros sanitários e envolvimento de inúmeras instituições e pessoas na cadeia produtiva. A reciclagem de um quilo de alumínio pode economizar até 8 kg de bauxita, quatro quilos de produtos químicos e 14 quilowatts-hora de eletricidade. Devido à sua leveza e resistência, o alumínio pode ser reciclada várias vezes: não só latas, mas folha de

alumínio, chapas e torta de moldes, esquadrias, móveis de jardim e componentes automotivos são fundidos e usados para fazer os mesmos produtos novamente ^(1,2).

Durante as últimas duas décadas, a descoberta do enorme potencial técnico e econômico dos materiais nanoestruturados e nanopartículas utilizando o alumínio como base, levou a comunidade científica a investir no seu desenvolvimento. Os compósitos e nanocompósitos de matriz alumínio têm atraído diferentes indústrias devido às suas boas propriedades mecânicas. Estes compósitos são amplamente utilizados em setores automotivo e aeroespacial devido ao seu baixo peso, elevado módulo de elasticidade e boa resistência ao desgaste. As propriedades mecânicas desses materiais são fortemente dependentes do volume e tamanho das partículas de reforço. O que limita o desenvolvimento desses materiais nanoestruturados, com propriedades e composição química desejada, para aplicação em larga escala é a capacidade de produção ainda limitada ⁽³⁻⁹⁾.

Sendo assim, considerando a importância destes materiais e suas aplicações foram delineados os objetivos deste estudo, os quais consistem na obtenção de nanocompósitos por moagem de alta energia, utilizando latas de alumínio recicláveis com uma mistura de pós de TiO₂, Ni, Zn ou Co, seguido pela consolidação dos pós por compactação a quente e sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para o desenvolvimento do trabalho consistiu em recicláveis de alumínio, óxido de titânio (TiO₂) em pó da fabricante Cristal Global-Millenium, níquel (Ni) em pó, zinco (Zn) granulado de 20 *mesh* e cobalto (Co) em pó com 99,9% de pureza, os três últimos, fabricante Vetec Química Fina Ltda. A liga foi elaborada nas seguintes proporções: 97Al-2TiO₂-1X, (X = Ni, Zn ou Co) (%peso). Para a obtenção do pó de alumínio foram utilizadas latas picotadas com dimensões entre 5 e 10mm, posteriormente levadas ao moinho horizontal do tipo Atritor para uma moagem de 2 h a 1200 rpm. Após a obtenção do pó de alumínio, o mesmo foi misturado com pó de TiO₂, Zn, Ni e Co, previamente pesados numa balança de precisão. Um agente controlador (cera de polietileno) foi adicionado à mistura com 1% em peso do total. Em seguida, os pós foram processados, também no moinho atritor a 1000rpm por 1 hora. O uso destes

parâmetros foi baseado em experimentos anteriores, os quais possibilitaram a homogeneização e moagem adequada da mistura. Depois desta última moagem, os pós foram passados por peneiras de até 200 mesh. Estes foram compactados numa prensa manual com uma carga de 150kN, logo em seguida, a matriz com o pó compactado foi levada a uma mufla a 500°C, onde permaneceu por 20 minutos e então, depois de retirada, recebeu novamente uma carga de 150kN. Logo após, todas as amostras foram submetidas à sinterização num forno tubular com atmosfera passante por nitrogênio, com vazão de 2 a 4 litros/minuto. O tratamento térmico de sinterização foi realizado a 950°C por duas horas, com rampa de 15°C/min.

Para a análise microestrutural, as amostras foram lixadas, com lixas de granulometria de 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200. Durante este processo houve fluxo constante de água para resfriar a amostra. O polimento foi feito numa politriz automática, com 250rpm em um disco giratório com feltro sobre o qual foi aplicado abrasivo de alumina com granulação de 1µm. Logo depois foram levadas à lavadora ultrassônica para posterior ataque químico à superfície, utilizando 2% de ácido fluorídrico diluído em água destilada, com imersão durante 10 a 15 segundos ⁽³⁾. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por difração de raios-X. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN, modelo LMU VEGA 3 e um difratômetro de raios-X marca Shimatzu, modelo XRD 7000, radiação CuK $_{\alpha}$ com ângulo de varredura de 10 a 90° e passo de 0,02° a uma velocidade 2°/min com uma voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de EDS, embora semi-quantitativo, serviram como demonstrativos para confrontar com a composição nominal das amostras. As composições de cada material podem ser observadas na Tabela I; e suas respectivas imagens, em área selecionada, estão apresentadas na Figura 1. Esses resultados correspondem às amostras AI-2TiO₂-1Ni, AI-2TiO₂-1Zn, AI-2TiO₂-1Co, obtidas por compactação a quente seguidas de sinterização. Verifica-se que a porcentagem

apresentada possui alguns elementos como manganês, magnésio e ferro, provindos da composição do "corpo" das latas que foram utilizadas.

Elemento	Composição (%Peso)		
	Al-2TiO ₂ -1Ni	Al-2TiO ₂ -1Zn	AI-2TiO ₂ -1Co
AI	93,90	93,53	93,72
Mg	0,94	1,42	0,99
Ti	1,87	2,11	2,39
Mn	1,38	0,98	0,95
Fe	0,73	0,96	0,86
Ni	1,18	-	-
Zn	-	1,00	-
Со	-		1,09
Total	100	100	100

Tabela I. Composição das amostras obtidas por EDS.





As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários das amostras compactadas a quente e sinterizadas, podem ser vistas na Figura 2 e 3.



Figura 2. Imagens obtidas no MEV por elétrons secundários, (aumento 5.000X), (ataque HF 2%): (a) liga Al-2TiO₂-1Ni; (b) Al-2TiO₂-1Zn; (c) Al-2TiO₂-1Co.



Figura 3. Imagens obtidas no MEV por elétrons secundários (aumento 30.000X), (ataque HF 2%); e.g.: liga Al-2TiO₂-1Ni.

Como pode ser observada, nas Figuras 2 e 3 a microestrutura resultante é composta por precipitados que vão desde uma estrutura com dimensões da ordem de

2µm (Fig. 2), para uma estrutura mais refinada abaixo de 200nm (Fig. 3). O que se verifica é que parte da estrutura do material atingiu um refinamento nanométrico, pode ter sido devido às reações que iniciaram na moagem e completam durante o processo de sinterização. Tudo indica que reações dos elementos como Ni, Zn ou Co, podem ter influenciado na formação dessa nanoestrutura e principalmente, a interação do alumínio com o TiO₂, cujo tamanho de partículas foi por volta de 2µm. Por outro lado, é interessante salientar que após a moagem as partículas de pós foram passadas por peneiras de até 200 mesh, não foram tão finos como no material após sinterização.

Após uma análise, ainda mais detalhada destas imagens, algumas observações importantes podem ser feitas. A amostra da liga Al-2TiO₂-1Ni foi a que apresentou maior quantidade de precipitados de ordem nanométrica, podendo ser classificado com material compósito nanométrico, com distribuição homogênea na matriz metálica do alumínio. Sendo responsável por esses precipitados a moagem de alta energia, a qual normalmente interfere na formação de compostos nanométricos, mas sempre considerando que as reações ocorridas após a sinterização em fase líquida foram mais importantes para obter o resultado conforme o esperado.

Como tido anteriormente, o material foi caracterizado por uma quantidade de precipitados de maiores dimensões, aproximadamente 2µm е precipitados nanométricos com maior percentual, apresentando-se como matriz. A ocorrência de fase líquida pode ser explicada pelo diagrama de fase do sistema peritético binário ⁽⁵⁾. As reações entre a matriz AI e os elementos de adição, Ni, Zn e Co na concentração utilizada de 1% em peso, à temperatura de transformação em fase líquida, ocorreu acima do ponto de fusão do alumínio (660°C). O Ni como sendo elemento estabilizador influenciou na formação de maior quantidade de precipitados nanométricos, enquanto que os elementos Zn e Co não contribuíram para essa formação. Sendo assim, pode-se afirmar que os elementos Zn e Co, para a finalidade de obter nanocompósitos com matriz alumínio não são indicados à utilização dessa natureza.

Experimentos anteriores realizados pelos autores desse trabalho, quando compararam imagens de mesma magnitude obtidas no MEV, das amostras AI-2TiO₂-1Ni, AI-2TiO₂-1Zn, AI-2TiO₂-1Co compactada a temperatura ambiente, com a imagem das mesmas compactada a 500°C, ambas sinterizadas a 950°C, verificaram-se algumas diferenças. Embora mantenham precipitados em escala nanométrica, percebese que as amostras das ligas compactadas a 500°C e sinterizadas, apresentaram uma microestrutura mais homogênea. O processo de compactação com aplicação de calor possibilitou a união das partículas dos materiais de forma mais eficiente, resultando em um material sem porosidade. Essa modificação no processo, usando compactação a quente, preencheu os possíveis espaços vazios, minimizando a porosidade no material e favorecendo a formação de maior quantidade de precipitados. Mesmo as amostras que tinha como elemento de adição o zinco e o cobalto, que não são recomendados para serem adicionados neste tipo de nanocompósito, apresentaram uma microestrutura mais uniforme. Além dessas análises anteriores, deve-se levar em consideração a porosidade observada visualmente de forma macroscópica, das amostras, quando compactada a temperatura ambiente, apresentaram um nível de porosidade bastante detectável.

Os difratogramas de raios-X do TiO₂, do alumínio (corpo da lata) após moagem e das amostras depois da sinterização, estão apresentados na Figura 4. Observou-se que além da fase primária AI, ocorreu à formação da fase AI₂O₃. Os picos de difração foram caracterizados conforme os *PDF's Card's* n. 00-004-0787-AI, 00-071-4513-TiO₂ e 00-010-0173-AI₂O₃ do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Estes resultados foram satisfatórios e compatíveis com as características apresentadas nas amostras obtidas. A pequena quantidade da fase apresentada pelos picos de difração de raios-X de AI₂O₃ ocorreu na matriz alumínio. Tudo indica que essa fase está relacionada com o tempo de exposição durante a sinterização e também pode ter sido devido a dissolução do TiO₂ durante a sinterização. A sinterização, mesmo com uso de N₂ passante pelo forno tubular, não promoveu uma atmosfera completamente protetora. Devido à pequena quantidade dos elementos níquel, cobalto ou zinco, (1%) em cada uma das amostras, a observação na fase elementar, não foi perceptível na difração de raios-X, o que indica ter entrado em solução como previsto no diagrama de fase.



Figura 4. Difratograma de Raios- X das amostras sinterizadas: (a) TiO₂ (rutilo); (b) Al- Lata (c) 97Al-2TiO₂-1Co; (d) 97Al-2TiO₂-1Zn; (e) 97Al-2TiO₂-1Ni.

A formação do Al₂O₃ ocorreu principalmente nas ligas contendo Zn e Co. Por outro lado, na liga contendo Ni, os picos de difração do Al₂O₃, apresentados no difratograma foram de intensidades praticamente desprezíveis. Isso ocorre devido a provável estabilização do oxigênio pelo Ni não permitindo as reações com o Al. Dessa forma, o que pode também ter influenciado nesse resultado foi à falta de estabilização dos elementos adicionados (Zn e Co) perante o TiO₂.

Para uma observação mais detalhada, na Figura 5 apresenta-se um corte parcial dos difratogramas de raios-X das amostras do TiO₂, do alumínio (corpo da lata) após moagem, Al-2TiO₂-1Ni, Al-2TiO₂-1Zn e Al-2TiO₂-1Co, referente aos dois picos de maiores intensidades. Percebe-se que os picos de difração das amostras Al-2TiO₂-1Ni, Al-2TiO₂-1Zn e Al-2TiO₂-1Zn e Al-2TiO₂-1Zn e Al-2TiO₂-1Ni, Al-2TiO₂-1Zn e Al-2TiO₂-1Zn e a direita quando comparados com os picos do alumínio (corpo da lata) após moagem. Esse fato ocorreu devido à influência causada pelos elementos de adição.



Figura 4. Corte parcial do difratograma de Raios- X das amostras sinterizadas: (a) TiO₂ (rutilo); (b) Al-Lata (c) 97Al-2TiO₂-1Co; (d) 97Al-2TiO₂-1Zn; (e) 97Al-2TiO₂-1Ni.

CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados nesse trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões:

As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura contribuíram para observação dos precipitados nanoestruturado. O processo de compactação com aplicação de calor possibilitou a união das partículas de forma mais eficiente, resultando em um material sem porosidade. O refino microestrutural inicia-se com o processo de moagem, juntamente com a adição do ACP (Agente Controlador de Processo), e complementa com o processo de sinterização. As reações entre a matriz Al e os elementos de adição, Ni, Zn ou Co, ocorreram em fase líquida, na temperatura acima do ponto de fusão do alumínio. A adição o Ni produziu uma quantidade elevada de precipitados nanométricos na matriz, enquanto que com o Zn e o Co, a microestrutura nanométrica não ocorreu igualmente, levando ao coalescimento, mantendo uma estrutura única de matriz alumínio e com precipitados em torno de 2µm. Portanto, esses dois elementos não são recomendadas para formação de nanocompósitos em matriz metálica alumínio. As amostras com adição de Ni obtiveram

uma maior dispersão dos constituintes, desta forma a mesma apresentou-se como melhor resultado.

Nos difratogramas de raios-X do TiO₂, do alumínio (corpo da lata) após moagem e das amostras depois da sinterização foram importantes para observação das fases AI e da fase Al₂O₃. A formação do Al₂O₃ ocorreu principalmente nas ligas contendo Zn e Co. Por outro lado, na liga contendo Ni, os picos de difração do Al₂O₃, apresentados no difratograma foram de intensidades praticamente desprezíveis. Esse resultado demonstrou que o Ni foi um forte estabilizador dos precipitados nanométricos.

Em suma, o presente trabalho foi uma contribuição das pesquisas no que concerne os nanocompósitos de matriz metálica, podendo ser mais explorado em trabalhos futuros, como por exemplo: o estudo das propriedades e das aplicações desse material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFBA, Campus Salvador, pelo suporte técnico e o apoio financeiro para participação do Congresso e a FAPESB pelo amparo financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMINIO, ABAL. Disponível em: <u>http://www.abal.org.br</u> Acessado em: 15/06/2015.

⁽²⁾PORTAL AMBIENTAL. Disponível em: <u>http://www.ambientebrasil.com.br</u> Acessado em: 15/06/2016.

⁽³⁾ANTONELLI, R.J. Influência da adição de TiO₂ na formação de precipitados em ligas de alumínio. 2012. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Mecânica). Universidade do Estado de Santa Catarina. Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville. 2012.

⁽⁴⁾ASM HANDBOOK, v.7. Powder metal technologies and applications. ASM International The Materials Information Company, 2002.

⁽⁵⁾ASM HANDBOOK, v.3. Phase Diagram. ASM International The Materials Information Company. p.288, 211, 335, 1992.

⁽⁶⁾ASHURI, H.; HASSANI, A. Characterization of severely deformed new composites fabricated by powder metallurgy including a stage of mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds. p. 444-454, 2014.

⁽⁷⁾ESPINOSA, Q.S.J. Compósitos de matriz de alumínio reforçados com alumineto de níquel: Fabricação e Caracterização mecânica e estrutural. Dissertação (Mestrado em Engenharia de materiais e processos avançados) – Centro de Ciência Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville. 2012.

⁽⁸⁾SILVA, S.F. Influência da adição de nanopartículas de TiO₂ na obtenção de compósitos a base de liga AA2014 fabricada via metalurgia do pó. 2012. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville. 2012.

⁽⁹⁾SIVASANKARAN,S. An investigation on flowability and compressibility of AA 6061_{100-X-} X WT% TiO₂ micro and nanocomposite powder prepared by blending and mechanical alloying. *Powder technology.* p.70-82, 2010.

TITLE

THE EFFECT OF THE ADDITION OF THE ELEMENTS Ni, Zn AND Co IN A COMPOSITE AITIO2 OBTAINED BY HIGH-ENERGY MILLING AND SINTERING PROCESS

ABSTRACT

The present work use aluminum scrap with addition of TiO2, Ni, Zn or Co to preparation and characterization of nanocomposites. The aluminum were cut and subjected to high energy milling for 2 hours at 1200rpm. The obtained powder was added to TiO₂, Ni, Zn or Co in a nominal composition 97AI-2TiO₂-1X (X = Ni, Zn or Co) (weight %) and again, the mixture was subjected to milling for 1 hour at 1000rpm. Grinding powders were hot pressed in the closed die and then removed; the compressed were sintered at 950°C in a tubular furnace N₂ passing atmosphere. The samples obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). The results of SEM images showed a very refined microstructure and an aluminum matrix without porosity.

Keywords: High Energy Grinding, Powder Metallurgy, Recycling.