

EVALDO TONIOLO KUBASKI

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE MOAGEM E DOS MOINHOS DE ALTA ENERGIA
SOBRE A SÍNTESE DO COMPOSTO INTERMETÁLICO NiAl

São Paulo

2010

EVALDO TONIOLO KUBASKI

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE MOAGEM E DOS MOINHOS DE ALTA ENERGIA
SOBRE A SÍNTESE DO COMPOSTO INTERMETÁLICO NiAl

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Professor Titular
José Deodoro Trani Capocchi

São Paulo
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Kubaski, Evaldo Toniolo

Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl. /E.T. Kubaski—São Paulo, 2010.

219 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1. Moagem de alta energia 2. Alumínio 3. Níquel
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

Dedico esta tese à minha esposa Paula
e ao meu sobrinho André Luís.

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutorado é resultado de um trabalho de parceria entre orientador e orientado. No meu caso, posso me considerar um felizado, pois tive o privilégio de conduzir minha pesquisa de doutorado sob a excepcional orientação do Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Ser aluno de doutorado sob a orientação do Prof. Capocchi não é simplesmente desenvolver a pesquisa e escrever uma tese e sim um aprendizado constante. Sob a sua orientação tive a oportunidade de desenvolver muitas competências que irão ser úteis tanto na minha vida profissional quanto pessoal. Além disso, o Prof. Capocchi foi um grande companheiro ao me ajudar a enfrentar diversas dificuldades que surgiram ao longo do trabalho; muitas vezes, estas dificuldades nem eram diretamente relacionadas ao doutorado. Agradeço ao Prof. Capocchi, com sinceridade, todo o apoio recebido durante a realização de meu doutorado.

O projeto de pesquisa de meu doutorado é continuidade do tema de minha dissertação de mestrado, que foi desenvolvida sob a excelente orientação do Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho. Agradeço ao Prof. Osvaldo a amizade, companheirismo e, em especial, a confiança depositada ao me apresentar e me indicar para iniciar o meu doutorado sob a orientação do Prof. Capocchi.

Agradeço à equipe do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), aqui representada pelo seu coordenador, Prof. Dr. Henrique Kahn, a atenção dispensada durante a caracterização dos meus materiais. Em especial, agradeço à Juliana Lívi Antoniassi a dedicação durante a coleta dos difratogramas de raios X.

Agradeço os serviços prestados pelo pessoal da Secretaria do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

À Dr^a Ana Helena de Almeida Bressiani e ao Dr. José Carlos Bressiani o fornecimento do óxido de ítrio utilizado como padrão de difração de raios X.

As misturas de pós processadas foram misturadas em um equipamento gentilmente emprestado pelo Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão. Agradeço também ao Prof. Mourão a utilização de parte das instalações de seu laboratório.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Carlos Kaminski o empréstimo de um tacômetro digital, fundamental para as medições da rotação do jarro do moinho planetário.

Ao técnico José Rubens Bezerra de Carvalho pelo valioso auxílio nas

usinagens e outros ajustes mecânicos que foram necessários durante a execução desta pesquisa.

Para a redação de uma tese são necessárias inúmeras referências bibliográficas e, durante a busca de tais referências, a participação da Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian e do Gilberto Martins, ambos da Biblioteca do PMT, foi de grande importância.

Agradeço ao meu grande amigo Selauco Vorubi Júnior a ajuda durante a etapa do trabalho desenvolvida nas dependências da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Agradeço ao Dr. Milton Domingos Michel o auxílio durante a execução dos ensaios de flexão.

Agradeço também ao Kahl Dick Zilnyk o levantamento de curvas de compressibilidade de materiais obtidos ao longo deste trabalho.

Agradeço a bolsa de doutorado concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através do auxílio à pesquisa regular, processo nº 07/50954-0, outorgado ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi.

Escrever agradecimentos não é uma tarefa fácil, ainda mais quando o objetivo é agradecer aos pais. A participação de meus pais, Agostinho Kubaski e Ivone Toniolo Kubaski, foi decisiva e fundamental nesta fase da minha vida, como em muitas outras. Como me faltam palavras melhores, a eles só tenho a dizer: Muito obrigado!

Após o término de meu mestrado, fiquei com sérias dúvidas se eu deveria mudar para São Paulo e iniciar o doutorado. Nesta fase, o papel de minhas irmãs Ana Cláudia Toniolo Kubaski e Ândrea Toniolo Kubaski foi decisivo para me ajudar a tomar esta decisão. Além disso, serei eternamente grato pelo suporte financeiro e todo o apoio recebido durante a minha permanência em São Paulo.

Durante a minha permanência em São Paulo, principalmente no início, a ajuda e incentivo de meus sogros, Balthazar Elbl Neto e Rosangela do Carmo Elbl, também não podem ser esquecidos.

RESUMO

Realizou-se um estudo dos efeitos das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl. A influência do poder de moagem, tamanho de partícula inicial de Ni, agente controlador de processo e dimensões dos corpos moedores durante a síntese do composto NiAl no moinho Spex foi quantificada utilizando-se um planejamento fatorial. Verificou-se uma significativa influência do poder de moagem no tempo de ignição da reação exotérmica de formação do composto NiAl, além da influência da interação entre o poder de moagem, agente controlador de processo e dimensões dos corpos moedores no tamanho médio de partículas dos produtos das moagens. O rendimento no moinho Attritor demonstrou-se dependente do poder de moagem e também da quantidade de agente controlador do processo durante a moagem de misturas de pós de Ni e Al. A síntese por combustão de pós mecanicamente ativadas no moinho Attritor levou à formação de NiAl₃, Ni₂Al₃ e NiAl ou somente NiAl, dependendo da temperatura de síntese. Conduziu-se a tentativa de determinação experimental, através da técnica de calorimetria diferencial de varredura, das entalpias de formação dos compostos intermetálicos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al; os valores encontrados para Ni₂Al₃ e Ni₃Al foram, respectivamente, 167 kJ/mol e 93 kJ/mol. A formação de NiAl no moinho planetário, ao contrário do verificado nos moinhos Spex e Attritor, ocorreu de maneira gradual e o tempo necessário para a formação do composto foi dependente da quantidade de agente controlador de processo. Para os moinhos planetário e Attritor estimaram-se as respectivas energias de moagens transferidas ao longo do processo e o composto NiAl obtido nestes moinhos foi parcialmente ordenado. O método de Rietveld foi utilizado para a determinação da quantidade de NiAl formado após a moagem nos moinhos planetário e Attritor e também para a estimativa dos tamanhos de cristalitos e da deformação da rede. Amostras particuladas obtidas nos moinhos planetário e Attritor foram consolidadas, sinterizadas a 1300°C e caracterizadas por ensaios de flexão e microdureza Vickers; as amostras apresentaram um comportamento frágil em flexão e microdureza Vickers inferior em comparação ao valor encontrado na literatura.

Palavras-chave: moagem de alta energia; NiAl; síntese.

ABSTRACT

A study on the effect of milling variables and high-energy mills on the NiAl intermetallic compound synthesis was performed. The effect of ball-to-powder ratio, Ni particle initial size, the use of process control agent and milling media size on NiAl synthesis in a Spex mill was evaluated using a factorial design. It was shown that ball-to-powder ratio plays an important role in the ignition time of the mechanically induced reaction of NiAl intermetallic formation; moreover, an interaction of ball-to-powder ratio, process control agent and milling media size was found to affect the particle size of milling products. During milling of Ni and Al powder, the yield of an Attritor mill was found dependent on ball-to-powder ratio and the process control agent quantity. After combustion synthesis of powders, which were previously mechanically activated in the Attritor mill, monophasic NiAl or a mixture of NiAl₃, Ni₂Al₃ and NiAl were obtained depending on synthesis temperature; however, swelling of samples was verified in both situations. The enthalpy of formation of Ni₂Al₃ and Ni₃Al was measured using differential scanning calorimetry and the experimental values were, respectively, 167 kJ/mol and 93 kJ/mol. NiAl compound formation occurred through an exothermic reaction in Spex and Attritor mills, on the other hand, this intermetallic was gradually formed during milling in the planetary mill, and, in this milling device, the time for compound formation was dependent on process control agent quantity. Furthermore, the energy transferred to the powder during milling in planetary and Attritor mills was estimated, and the NiAl synthesized in these devices was partially disordered. Also, the Rietveld method was employed to determine the amount of NiAl synthesized in planetary and Attritor mills, and, also, estimate crystallite size and lattice strain of milling products. Finally, milling products of planetary and Attritor mills were consolidated and sintered at 1300°C so that Vickers microhardness and flexion tests could be performed; these tests indicated a fragile behavior, and hardness lower than the value found on literature.

Keywords: high-energy milling; NiAl; synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática dos eventos sofridos pelas partículas dos pós durante a formação de liga em materiais dúcteis [66].32
Figura 2.2	Mecanismos de fragmentação e coalescência que ocorrem durante a moagem de alta energia. Modelo proposto por Gilman e Benjamin [61, 63], adaptado por Maurice e Courtney [65].35
Figura 2.3	(a) Fração amorfa em função da dose de moagem específica para os sistemas Ni-(Ti, Zr, Hf) e Cu-(Ti, Zr, Hf) durante o processo de amorfização, mostrando que todos os sistemas possuem uma taxa de transformação similar [87, 88]. (b) Fração amorfa em função da dose de moagem específica durante a moagem de NiTi ₂ [89, 91].....41
Figura 2.4	Representação esquemática da variação da temperatura de ignição (T _{ig}) com o tempo de moagem de amostras com e sem combustão . Adaptado de [2].47
Figura 2.5	Temperatura de ignição em função do tempo de moagem para diversos sistemas. CuO+Fe [32]; Mn ₈₀ Si ₂₀ [19]; Nb ₂₅ Al ₇₅ [122]; Nb ₂₅ Al ₇₅ (Plan.), moagem em moinho planetário [20]; Nb ₂₅ Al ₇₅ (Spex), moagem em moinho Spex [20]; Ni ₅₀ Al ₅₀ [136]; Ti ₅₀ C ₅₀ [42]; Ti ₇₀ C ₃₀ [42]......49
Figura 2.6	Diagrama de fases binário Ni-Al adaptado de Okamoto [153]. A linha tracejada indica os limites dos campos bifásicos de acordo com Nash <i>et al</i> [151].52
Figura 2.7	Estrutura cristalina B2 (modelo do CsCl) do intermetálico NiAl. Adaptado de [167]......54
Figura 2.8	(a) Diagrama de fases paramétrico do NiAl preparado em meio de moagem confeccionado em carbetto de tungstênio após 20 h de moagem; (b) Mapa de moagem para a formação de NiAl a partir da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ em meio de carbetto de tungstênio; (c) idem à (b) para meio de moagem em aço inoxidável. Os números nos pontos de dados referem-se ao parâmetro de ordem de longo alcance [198]......59
Figura 3.1	Moinho Spex 8000 Mixer/Mill destacando o sistema de leitura e armazenamento de dados. (A) Data Logger; (B) Termopar tipo K fixado no fundo do jarro de moagem [37]......64
Figura 3.2	Jarro e tampa utilizados com o moinho Spex.....65
Figura 3.3	Representação esquemática do sistema de monitoramento da temperatura no moinho Spex, destacando o posicionamento do termopar.....66
Figura 3.4	Moinho Attritor, marca Union Process, modelo 01HD, destacando o sistema de monitoramento da temperatura do jarro.....67

Figura 3.5	(a) Jarro e haste utilizados na moagens com o moinho Attritor. (b) Camisa d'água e tampa especial para moagens com atmosfera controlada.	68
Figura 3.6	Representação esquemática do jarro do moinho Attritor e sua haste, destacando a folga entre a haste e o fundo do jarro.	69
Figura 3.7	Representação esquemática do sistema de monitoramento da temperatura de entrada e saída de água no moinho Attritor.	69
Figura 3.8	Moinho planetário, marca Fritsch, modelo pulverisette 6 (<i>mono Mill</i>).....	71
Figura 3.9	Jarro de moagem e tampa utilizados no moinho planetário.	71
Figura 3.10	Representação esquemática da montagem do jarro e da tampa para a realização de atmosfera controlada.	72
Figura 3.11	Rotação do jarro em função da rotação do prato do moinho planetário. Os símbolos representam as medições experimentais realizadas; a linha tracejada representa a reta ajustada para estes pontos experimentais. A linha cheia indica a reta obtida com a Equação 3.1.	73
Figura 3.12	(a) e (b), respectivamente, mostram uma representação esquemática e uma fotografia do Sistema de Medição GTM.....	74
Figura 3.13	Ciclo térmico realizado com o níquel (elemento padrão), no sensor DTA.	76
Figura 3.14	Ciclo térmico realizado com o níquel (elemento padrão), no sensor DSC.....	79
Figura 3.15	Sistema de tratamento térmico com atmosfera dinâmica construído. Componentes: A = dispositivo de atmosfera dinâmica, B = forno e C = controlador de temperatura [37].	80
Figura 3.16	Dispositivo para tratamento térmico em atmosfera dinâmica utilizado. Componentes: A = amostras, B = cavacos de titânio metálico, C = tubo de quartzo, D = válvula de controle da entrada de argônio, E = conexão de entrada de argônio, F = válvula de alívio, G = válvula de controle do vácuo e H = conexão para a bomba de vácuo [37].	80
Figura 3.17	Croqui do dispositivo para sinterização projetado.	81
Figura 3.18	Croquis das peças em latão usinadas para a confecção do dispositivo para sinterização (dimensões em mm).....	82
Figura 3.19	Croqui da blindagem térmica de grafita (dimensões em mm).	83
Figura 3.20	Fotografias do dispositivo confeccionado. (a) Detalhes das conexões do sistema em latão; (b) Conjunto montado.	83
Figura 3.21	Sistema de sinterização montado no DEMA/UEPG. (a) Vista geral. (b) Vista aproximada das conexões das peças em latão.	84
Figura 3.22	Distribuições granulométricas dos pós de Ni como recebidos. (a) Ni Lote 1; (b) Ni Lote 2; (c) Ni Lote 3; (d) Ni Lote 4.	87

Figura 3.23	Distribuições granulométricas dos pós de Al como recebidos. (a) Al Lote 1; (b) Al Lote 2.....	88
Figura 3.24	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (utilizando elétrons secundários) de pós de Al e Ni utilizados. (a) Al Lote 1; (b) Al lote 2; (c) Ni Lote 3; (d) Ni Lote 4.....	89
Figura 3.25	Distribuição de tamanho de partículas acumulada abaixo para o ácido esteárico.....	91
Figura 3.26	Micrografia eletrônica de varredura (elétrons secundários) do ácido esteárico utilizado nos experimentos.....	91
Figura 3.27	Resultado da análise térmica obtido no programa Netzsch Proteus.....	93
Figura 3.28	Ciclo térmico utilizado para as sinterizações.....	97
Figura 3.29	Distribuições granulométricas dos reagentes utilizados nos experimentos para a determinação da influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas. (a) Al; (b) Ni fino; (c) Ni grosso.	98
Figura 3.30	(a) Representação esquemática da determinação do tempo de ignição da reação exotérmica. (b) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ [209]. (c) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos [209].	100
Figura 3.31	Difratograma de raios X da amostra de Y ₂ O ₃ após tratamento térmico, analisado pelo método de Rietveld (qualidade do ajuste: 3,19).....	103
Figura 3.32	FWHM em função do ângulo 2θ para as reflexões da amostra óxido de ítrio.....	103
Figura 4.1	Curvas de DSC das composições estudadas. (a) Ni ₂₀ Al ₈₀ ; (b) Ni ₂₅ Al ₇₅ ; (c) Ni ₄₀ Al ₆₀ ; (d) Ni ₅₀ Al ₅₀ ; (e) Ni ₆₀ Al ₄₀ , curva até 1480°C; (f) Ni ₆₀ Al ₄₀ , interrompido logo após o pico; (g) Ni ₇₅ Al ₂₅	106
Figura 4.2	Difratogramas de raios X das amostras aquecidas até o término do pico exotérmico. (a) Ni ₂₀ Al ₈₀ ; (b) Ni ₂₅ Al ₇₅ ; (c) Ni ₄₀ Al ₆₀ ; (d) Ni ₅₀ Al ₅₀	108
Figura 4.3	Difratograma de raio X da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ após o aquecimento até 1480°C.....	112
Figura 4.4	Difratograma de raios X da composição Ni ₇₅ Al ₂₅ com o aquecimento interrompido logo após a ocorrência do pico exotérmico na curva de DSC.	115
Figura 4.5	Difratogramas de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processadas por 15h e 24h em moinho Attritor, mostrando a formação do composto NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl).....	116

Figura 4.6	Monitoramento da temperatura da entrada e saída de água da camisa do jarro do moinho Attritor. (a) Resultado do monitoramento de temperatura para ordem padrão 3 (Tabela 3.16), onde não ocorreu reação exotérmica no interior do jarro durante a moagem. (b) Monitoramento de temperatura durante a moagem da composição Ni50Al50, mostrando a ocorrência de uma reação exotérmica durante a moagem (condições da moagem: PM 40:1, 1,5% massa ACP, argônio).....	118
Figura 4.7	Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação para o rendimento no moinho Attritor.	120
Figura 4.8	Gráfico de interação entre o poder de moagem e o agente controlador de processo (interação P x ACP).	121
Figura 4.9	Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o rendimento do Attritor.....	122
Figura 4.10	Análises termogravimétricas dos pós obtidos com o planejamento fatorial para o rendimento do moinho Attritor.	124
Figura 4.11	Difratogramas de raios X da amostra OP 7, mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al); 44-1188 (NiAl), 14-0648 (Ni ₂ Al ₃)......	125
Figura 4.12	Difratogramas de raios X da amostra OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP) após o processo de combustão simultânea. (a) 620°C; (b) 1200°C. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 02-0416 (NiAl ₃), 14-0648 (Ni ₂ Al ₃) e 88-0107 (Al ₂ O ₃).	126
Figura 4.13	Difratogramas de raios X da amostra OP 4 (40:1; 120 min; 0,75% ACP), mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al); 44-1188 (NiAl).	127
Figura 4.14	Micrografias eletrônicas de varredura, utilizando elétrons secundários, das amostras OP 7 e OP 8 processadas no moinho Attritor. (a), (c), (e) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b), (d), (f) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).	128
Figura 4.15	Distribuições granulométricas das amostras processada no moinho Attritor. (a) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).....	129
Figura 4.16	Micrografias eletrônicas de varredura, utilizando elétrons retroespalhados, das amostras OP 7 e OP 8 processadas no moinho Attritor. (a), (c) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b), (d) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).	129
Figura 4.17	Análises químicas por dispersão de energia dos pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na Figura 4.16.....	130

Figura 4.18	Difratogramas de raios X da amostra OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP), mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 02-0416 NiAl ₃ , 14-0648 (Ni ₂ Al ₃)	131
Figura 4.19	Corpos de prova das amostras OP 1 (20:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 2 (40:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 3 (20:1, 120 min, 0,75% ACP), OP 4 (40:1, 120 min, 0,75% ACP) e OP 5 (20:1, 80 min, 1,5% ACP) após sinterização a 1300°C.....	133
Figura 4.20	Corpos de prova na forma de barras para ensaio de flexão.	133
Figura 4.21	Difratogramas de raios X das pastilhas de OP 6 (40:1, 80 min, 1,5% ACP), OP 7 (20:1, 120 min, 1,5% ACP), OP 8 (40:1, 120 min, 1,5% ACP), Attritor 15h (40:1, 1,5% ACP), Attritor 24h (40:1, 1,5% ACP) e Planetário 24h (10:1, 1,0% ACP) após sinterização.	134
Figura 4.22	Curva Força <i>versus</i> Deslocamento para Attritor 24h.	137
Figura 4.23	Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação, utilizando o tempo de ignição da reação exotérmica como resposta (nível de significância: 0,1).	140
Figura 4.24	Difratogramas de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processadas por diversos tempos em moinho Spex, mostrando a formação do composto NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), PDF 85-1327 (Al) e PDF 44-1188 (NiAl) [209].	140
Figura 4.25	Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o tempo de ignição da reação exotérmica.	141
Figura 4.26	Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação, utilizando o tamanho médio de partículas dos produtos das moagens como resposta.	143
Figura 4.27	Matriz de interação entre o poder de moagem, agente controlador de processo e o conjunto de esferas (interação P x ACP x CJ).....	144
Figura 4.28	Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Neste caso a resposta do experimento foi o tamanho médio de partículas após o processo de moagem.....	145
Figura 4.29	Análise térmica diferencial de amostras processadas no moinho Spex. OP 1: Ni fino, 7:1, sem ACP, CJ padrão; OP 2: Ni grosso, 7:1, sem ACP, CJ padrão; OP 4: Ni grosso, 10:1, sem ACP, CJ padrão; OP 5: Ni fino, 7:1, com ACP, CJ padrão; OP 7: Ni fino, 10:1, com ACP, CJ padrão; OP 8: Ni grosso, 10:1, com ACP, CJ padrão; OP 10: Ni grosso, 7:1, sem ACP, CJ2; OP 12: Ni grosso, 10:1, sem ACP, CJ padrão; OP 13: Ni fino, 7:1, com ACP, CJ 2; OP 14: Ni grosso, 10:1, com ACP, CJ 2.....	149
Figura 4.30	Micrografias eletrônicas de varredura utilizando elétrons secundários, das amostras processadas no moinhos Spex. (a) OP 1; (b) OP 2; (c) OP 3; (d) OP 4; (e) OP 5; (f) OP 6; (g) OP 7; (h) OP 8; (i) OP 9; (j) OP 10; (k) OP 11; (l) OP 12; (m) OP 13; (n) OP 14; (o) OP 15; (p) OP 16.	150

Figura 4.31	Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retroespalhados) e suas respectivas análises químicas por dispersão de energia. (a) OP 2; (b) OP 6; (c), (d) e (e), respectivamente, análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 indicados nas micrografias.	152
Figura 4.32	Difratograma de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processada por 24 h em moinho planetário (P 6,7:1; 2% ACP), mostrando a presença do composto NiAl. Picos identificados de acordo com a ficha PDF 44-1188 (NiAl).	153
Figura 4.33	Difratograma de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processada por 18 h em moinho planetário (PM 10:1; 2% ACP), mostrando a presença do composto NiAl. Picos identificados de acordo com a ficha PDF 44-1188 (NiAl).	155
Figura 4.34	Distribuição granulométrica da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processada por 18h em moinho planetário (PM 10:1; 2% ACP).	155
Figura 4.35	Difratogramas de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processada por diversos tempos em moinho planetário (P 10:1; 1%ACP). (a) Diversos tempos; (b) Difratograma ampliado da amostra processada por 18 h. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl).	156
Figura 4.36	Difratogramas de raios X da mistura Ni ₅₀ Al ₅₀ processada por diversos tempos em moinho planetário (P 10:1; 0,75% ACP). Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl).	157
Figura 4.37	Monitoramento <i>in situ</i> da temperatura e pressão durante a moagem de alta energia da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ . (a) P 10:1, 1% ACP; (b) P 10:1, 0,75% ACP.	159
Figura 4.38	Curvas de DSC da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ processadas em moinho planetário por diversos tempos (P 10:1; 1% ACP).	161
Figura 4.39	Difratogramas de raios X das amostras processadas em moinho planetário (P 10:1; 1% ACP) após o aquecimento no DSC.	162
Figura 4.40	Detalhe da curva de DSC da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ processadas em moinho planetário por 12 h (P 10:1; 1% ACP).	163
Figura 4.41	Curvas de DTA da composição Ni ₅₀ Al ₅₀ processadas em moinho planetário por diversos tempos (P 10:1; 0,75% ACP).	164
Figura 4.42	Energia de moagem fornecida pelo moinho planetário em função do tempo de moagem para diversos valores de rotação do prato do moinho.	167

Figura 4.43	Mapa de energia para o moinho planetário Fritsch P5 em escala log-log, adaptado de Burgio <i>et al</i> [85]. Destacam-se os pontos P1 a P5 referentes às energias calculadas para o moinho utilizado no presente trabalho. ▲ formação de uma fase amorfa; ▼ formação do intermetálico Fe ₂ Zr ou de uma fase intermetálica amorfa; ○ alargamento de pico; □ reaparecimento de reflexões de raios X alargadas; símbolos conjugados indicam uma mistura das suas respectivas situações. Regiões A, B e C indicam, respectivamente, regiões onde somente alargamento de picos, formação de fase amorfa e formação de fase amorfa são predominantes. Regiões AB e AC indicam regiões de coexistência de duas situações. ΔE^{\otimes}_b indica, segundo os autores [85], o nível acima ou abaixo do qual intermetálicos ou fases amorfas verdadeiras não formadas.....	168
Figura 4.44	(a-e) Difratogramas de raios X da mistura Ni50Al50 processadas por diversos tempos em moinho Attritor. (f) Monitoramento da temperatura da entrada e saída de água da camisa do jarro do moinho Attritor.....	169
Figura 4.45	(a) Tamanhos médios de partículas em função do tempo de moagem para os moinhos planetário e Attritor. (b) Tamanhos médios de partículas em função da energia de moagem para o moinho planetário. Para o moinho planetário estão mostradas as situações com 0,75% e 1% de ACP,.....	171
Figura 4.46	(a) Contaminação por ferro nos material processado nos moinhos planetário e Attritor. (b) Contaminação por flúor no moinho Attritor; a curva para a contaminação por ferro está repetida para efeito comparativo.....	173
Figura 4.47	Análise quantitativa das fases presentes utilizando o método de Rietveld para o moinho planetário.....	175
Figura 4.48	Análise quantitativa das fases presentes utilizando o método de Rietveld para o moinho Attritor.....	176
Figura 4.49	Quantidade de NiAl formado em função do tempo de moagem nos moinhos planetário e Attritor.	177
Figura 4.50	(a) Tamanho de cristalito e deformação da rede em função da energia de moagem no moinho planetário. (b) Tamanho de cristalito e deformação da rede em função do tempo de moagem no moinho Attritor.	181
Figura 4.51	Tamanho de cristalito e deformação da rede do NiAl em função do tempo de moagem nos moinhos planetário e Attritor.	182
Figura 4.52	Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons secundários) das amostras processadas nos moinhos planetário (0,75% e 1% de ACP) e Attritor em diversos tempos de moagem.	185
Figura 4.53	Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons secundários) das amostras processadas nos moinhos planetário Attritor por 8 h. (a) Planetário 0,75% ACP; (b) Planetário 1% ACP; (c) Attritor.	186

Figura 4.54	Detalhes da morfologia do material obtido após o processamento nos moinhos planetário e Attritor. (a) Planetário 0,75% ACP, 18 h; (b) Planetário 0,75% ACP, 24 h; (c) Planetário 1% ACP, 18 h; (d) Planetário 1% ACP, 24 h; (e) Attritor, 18 h; (f) Attritor, 24 h.	187
Figura B.1	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 4 h de moagem. $R_{wp} = 13,7$. Qualidade do ajuste: 5,14.	212
Figura B.2	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 8 h de moagem. $R_{wp} = 12,5$. Qualidade do ajuste: 2,43.	212
Figura B.3	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 12 h de moagem. $R_{wp} = 14,3$. Qualidade do ajuste: 2,15.	213
Figura B.4	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 18 h de moagem. $R_{wp} = 12,1$. Qualidade do ajuste: 2,30.	213
Figura B.5	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 24 h de moagem. $R_{wp} = 12,3$. Qualidade do ajuste: 2,73.	214
Figura B.6	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 4 h de moagem. $R_{wp} = 16,2$. Qualidade do ajuste: 4,13.	214
Figura B.7	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 8 h de moagem. $R_{wp} = 13,2$. Qualidade do ajuste: 2,26.	215
Figura B.8	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 12 h de moagem. $R_{wp} = 13,4$. Qualidade do ajuste: 2,74.	215
Figura B.9	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 18 h de moagem. $R_{wp} = 12,7$. Qualidade do ajuste: 2,32.	216
Figura B.10	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 24 h de moagem. $R_{wp} = 13,3$. Qualidade do ajuste: 2,27.	216
Figura B.11	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 4 h de moagem. $R_{wp} = 12,3$. Qualidade do ajuste: 7,06.	217
Figura B.12	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 8 h de moagem. $R_{wp} = 11,6$. Qualidade do ajuste: 4,30.	217
Figura B.13	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 12 h de moagem. $R_{wp} = 14,2$. Qualidade do ajuste: 4,79.	218
Figura B.14	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 18 h de moagem. $R_{wp} = 10,9$. Qualidade do ajuste: 1,79.	218
Figura B.15	Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 24 h de moagem. $R_{wp} = 15,8$. Qualidade do ajuste: 3,82.	219

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação entre os tempos de moagem previstos pelos modelos e aqueles obtidos experimentalmente para ligas Cu-Nb.	37
Tabela 2.2	Aumento de temperatura durante a moagem em diversos moinhos e parâmetros de moagem. Diâmetro das esferas (d_b), massa total de esferas ($n_b m_b$), rotação do prato do moinho (Ω), rotação do jarro (ω), temperatura máxima atingida ($T_{m\acute{a}x}$)	49
Tabela 2.3	Valores de $\Delta H_{298K}/C_{p,298K}$ e temperatura adiabática (T_{ad}) para diversos sistemas. As reações sublinhadas indicam os sistemas onde a combustão foi verificada experimentalmente.	51
Tabela 2.4	Estrutura cristalina, densidade e temperatura de transformação dos compostos intermetálicos do sistema Ni-Al.	53
Tabela 2.5	Propriedades físicas e mecânicas do composto intermetálico NiAl estequiométrico em temperatura ambiente.	53
Tabela 2.6	Condições de obtenção do composto intermetálico NiAl utilizando moagem de alta energia. Os valores de tempo sublinhados referem-se à formação do composto através de uma reação exotérmica.....	61
Tabela 3.1	Características do moinho Spex e suas principais variáveis de processo.....	65
Tabela 3.2	Características do moinho Attritor e suas principais variáveis de processo.....	70
Tabela 3.3	Características do moinho Planetário e suas principais variáveis de processo.....	72
Tabela 3.4	Temperaturas e entalpias de fusão nominais dos padrões utilizados na calibração do equipamento de análises térmicas [219].	75
Tabela 3.5	Condições empregadas nas corridas de calibração do equipamento de análise térmica com o sensor DTA.	75
Tabela 3.6	Valores experimentais para a temperatura de fusão e área do pico de fusão obtidos durante as corridas de calibração do sensor DTA.....	77
Tabela 3.7	Conferência da calibração realizada para o sensor DTA.	77
Tabela 3.8	Condições empregadas nas corridas de calibração do equipamento de análise térmica com o sensor DSC.....	78
Tabela 3.9	Conferência da calibração realizada para o sensor DSC.....	78
Tabela 3.10	Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos lotes de Ni utilizados (porcentagem em massa).....	86
Tabela 3.11	Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos lotes de Al utilizados (porcentagem em massa).....	86

Tabela 3.12	Tamanho médio de partículas dos pós de Ni e Al como recebidos. A tabela também indica o equipamento onde a determinação de tamanho de partículas foi realizada.....	86
Tabela 3.13	Distribuição granulométrica por peneiramento do ácido esteárico.....	90
Tabela 3.14	Composição das misturas processadas para a determinação da entalpia de formação.....	93
Tabela 3.15	Níveis utilizados nos experimentos com o Attritor e seus respectivos códigos.....	94
Tabela 3.16	Ordem padrão, ordem de cada experimento realizado e níveis de cada variável utilizados nas corridas.....	95
Tabela 3.17	Condições de moagem das pastilhas sinterizadas.	96
Tabela 3.18	Tamanhos médios de partículas dos reagentes utilizados nos experimentos para a determinação da influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas.....	99
Tabela 3.19	Níveis utilizados nos experimentos com o Spex e seus respectivos códigos.....	99
Tabela 3.20	Planejamento fatorial realizado com o moinho Spex.	100
Tabela 3.21	Condições de moagem utilizadas nos moinhos Attritor e Planetário.....	101
Tabela 4.1	Resumo dos resultados obtidos com as curvas de DSC.....	107
Tabela 4.2	Análise de variância (Anova) para a área do pico exotérmico para a temperatura de ignição.....	107
Tabela 4.3	Entalpia de formação (em kJ/mol) dos compostos intermetálicos Ni ₂ Al ₃ e Ni ₃ Al e a diferença entre os valores teóricos e experimentais.....	116
Tabela 4.4	Rendimento obtido em cada corrida.....	119
Tabela 4.5	Efeitos principais e de interação utilizando o rendimento do experimento como resposta.	119
Tabela 4.6	Inchamento das amostras submetidas ao processo CS.	132
Tabela 4.7	Densidades das pastilhas sinterizadas.	136
Tabela 4.8	Análise de variância (Anova) para a densidade sinterizada.....	136
Tabela 4.9	Microdureza Vickers das pastilhas sinterizadas, incluindo a diferença entre o valor medido e valor de microdureza Vickers para o NiAl encontrado na literatura.....	136
Tabela 4.10	Análise de variância (Anova) para a microdureza Vickers.	136
Tabela 4.11	Tensão de ruptura obtida com o ensaio de flexão.	137
Tabela 4.12	Resultado do planejamento fatorial realizado com o moinho Spex utilizando o tempo de ignição como resposta.	139
Tabela 4.13	Efeitos principais e de interação utilizando o tempo de início da reação exotérmica como resposta.	139

Tabela 4.14	Resultado do planejamento fatorial realizado no moinho Spex. A resposta mostrada neste caso é o tamanho médio de partícula após o processo de moagem.....	142
Tabela 4.15	Efeitos principais e de interação utilizando o tamanho médio de partículas após a moagem como resposta.....	143
Tabela 4.16	Energia fornecida pelo moinho planetário em diversas rotações do prato (Ω). Cálculos obtidos utilizando-se as Equações 2.1 a 2.11. $R_p = 0,05$ m; $R_v = 0,05$ m; $r_b = 0,005$ m; $m_b = 4,015 \times 10^{-3}$ kg; $m_p = 50$ g; $\varphi_b = 0,936$	166
Tabela 4.17	Energias calculadas para o moinho Attritor. Para comparação, as energias calculadas para o moinho planetário operando a 300 rpm também estão mostradas.....	170
Tabela 4.18	Parâmetro de ordem a longo alcance (S) do composto NiAl obtido. Para o moinho planetário o valor entre parêntesis ao lado do tempo de moagem indica a respectiva energia em Wh/g.....	178

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	$E_b = \frac{1}{2} m_b v_b^2$	37
Equação 2.2	$E_s = \frac{1}{2} m_b v_s^2$	38
Equação 2.3	$\Delta E_b = E_b - E_s$	38
Equação 2.4	$v_b = \left[(R_p \Omega)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 \left(1 + 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$	38
Equação 2.5	$v_s = \left[(R_p \Omega)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 + 2 \Omega \omega R_p (R_v - r_b) \right]^{\frac{1}{2}}$	38
Equação 2.6	$\Delta E^*_b = \varphi_b \Delta E_b$	38
Equação 2.7	$\varphi_b = 1 - n_v^\delta$	38
Equação 2.8	$n_v = \frac{n_b}{n_{b,v}}$	38
Equação 2.9	$1 - \left(\frac{n_{b,s}}{n_{b,v}} \right)^\delta = 0,95$	39
Equação 2.10	$E_t = \frac{\Delta E^*_b n_b f_b t}{m_p}$	39
Equação 2.11	$f_b = K \frac{(\Omega - \omega)}{2\pi}$	39
Equação 2.12	$D = It = f_b E_{imp} t$	39
Equação 2.13	$E_{imp} = \frac{1}{2} m_b v_{imp}^2$	39
Equação 2.14	$D_m = \frac{f_b E_{imp} t}{m_p} = \frac{1}{2} P f_b t v_{imp}^2$	39
Equação 2.15	$P = \frac{n_b m_b}{m_p}$	39
Equação 2.16	$E_t = \frac{1}{2} \varphi_b P f_b t (v_b^2 - v_s^2)$	40
Equação 2.17	$\alpha = 1 - (1 + k_D D_m) e^{-k_D D_m}$	40

Equação 2.18	$L = L_f - (L_0 - L_f)e^{-k_L D_m}$	41
Equação 2.19	$D_{exp} = Pt$	42
Equação 3.1	$\Omega d_{p,p} = \omega d_{p,v}$	73
Equação 3.2	$\eta = \frac{m_F}{m_l} \cdot 100\%$	94
Equação 3.3	$S = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}}{\sqrt{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ficha}}}$	102
Equação 4.1	$\Delta H_{Ni_2Al_3,exp} = A_{exo} \cdot M_{Ni_2Al_3}$	113
Equação 4.3	$\hat{y} = 57,91 + \left(\frac{4,57}{2}\right)x_1 + \left(-\frac{18,7}{2}\right)x_2 + \left(\frac{5,73}{2}\right)x_3$	141
Equação 4.4	$\hat{y} = 16,085 + \left(\frac{3,817}{2}\right)x_2 + \left(\frac{-5,842}{2}\right)x_3 + \left(\frac{2,718}{2}\right)x_2 x_3 x_4$	145
Equação 4.2	$\hat{y} = 90,2 + \left(-\frac{10,75}{2}\right)x_1 + \left(\frac{-13,00}{2}\right)x_3 + \left(\frac{-9,95}{2}\right)x_1 x_3$	121
Equação 4.5	$\Delta E_b^+ n_b = n_{b,1} E_{b,1} + n_{b,2} E_{b,2}$	165
Equação 4.6	$E_t = \frac{(n_{b,1} E_{b,1} + n_{b,2} E_{b,2}) f_b t}{m_p}$	165
Equação A.1	$L = \left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{\lambda}{(W_i - W_{padr\tilde{a}o})^{1/2}}$	211
Equação A.2	$\varepsilon = \frac{[(U_i - U_{padr\tilde{a}o}) - (W_i - W_{padr\tilde{a}o})]^{1/2}}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi}\right) 4(2 \ln 2)^{1/2}}$	211

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	agente controlador de processo
Anova	análise da variância
CS	combustão simultânea
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DTA	análise térmica diferencial
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FWMH	largura do pico à meia altura
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
IRF	função de resolução do instrumental
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LMAE	Laboratório de Moagem de Alta Energia
MA	elaboração mecânica de ligas (<i>mechanical alloying</i>)
MM	moagem mecânica
OP	ordem padrão
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PMI	Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
TG	Análise termogravimétrica
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

LISTA DE SÍMBOLOS

ACP	agente controlador de processo
$A_{\text{exo, Ni}_2\text{Al}_3}$	área do pico exotérmico do composto Ni_2Al_3 (J/g)
$C_{p, 298\text{K}}$	calor específico a 298 K (J/mol.K)
CJ	conjunto de esferas
d_b	diâmetro das esferas de moagem (mm)
$d_{p,p}$	diâmetro da polia do eixo do prato do moinho planetário (mm)
$d_{p,v}$	diâmetro da polia do eixo do jarro do moinho planetário (mm)
D	dose de moagem (J)
D_{exp}	dose de moagem experimental (min)
D_m	dose de moagem específica (J/kg)
diaNi	diâmetro médio inicial do Ni utilizado (μm)
E_b	energia cinética da esfera (J)
$E_{b,1}$	energia cinética da esfera de diâmetro 4,76 mm (J)
$E_{b,2}$	energia cinética da esfera de diâmetro 6,35 mm (J)
E_{imp}	energia de impacto da esfera (J)
E_s	energia cinética residual da esfera (J)
E_t	energia total transferida pelo moinho (Wh/g)
f_b	freqüência dos impactos (Hz)
F	razão entre variâncias
G_A	energia livre da fase amorfa
G_C	energia livre da fase cristalina
G_D	aumento de energia livre devido à introdução de defeitos
$(I_{100}/I_{110})_{\text{obs}}$	razão entre as reflexões I_{100} e I_{110} observadas na amostra
$(I_{100}/I_{110})_{\text{ficha}}$	razão entre as reflexões I_{100} e I_{110} da ficha PDF 44-1188.
k_D	constante cinética (g/kJ)
k_L	constante cinética (g/kJ)
K	constante
L	tamanho de cristalito (nm)
L_f	tamanho de cristalito final (nm)
L_0	tamanho de cristalito inicial (nm)
m_F	massa final de pó (g)

m_I	massa inicial de pó (g)
m_p	massa de pó processada (g, kg)
m_b	massa da esfera de moagem (g, kg)
$M_{Ni_2Al_3}$	massa molecular do composto Ni_2Al_3 (g/mol)
M_{Ni_3Al}	massa molecular do composto Ni_3Al (g/mol)
n_b	número de esferas de moagem
$n_{b,1}$	número de esferas de diâmetro 4,76 mm
$n_{b,1}$	número de esferas de diâmetro 6,35 mm
$n_{b,s}$	número de esferas necessário para cobrir, em um arranjo cúbico simples, um terço da superfície interna do recipiente de moagem
$n_{b,v}$	número de esferas que o recipiente pode acomodar em um arranjo cúbico simples
n_v	fração de empacotamento do recipiente de moagem em um arranjo de esferas cúbico simples
P	poder de moagem
R_p	raio do prato do moinho planetário (m)
R_v	raio do recipiente de moagem (m)
R_w	índice ponderado da amostra (método de Rietveld)
r_b	raio da esfera de moagem (m)
t	tempo de moagem (s, min, h)
t_{ig}	tempo de ignição (min, h)
T_{ad}	temperatura adiabática (°C, K)
T_c	temperatura de combustão (°C, K)
T_{ig}	temperatura de ignição (°C, K)
$T_{pó}$	temperatura do pó em processamento (°C, K)
T_0	temperatura inicial (°C, K)
$T_{máx}$	temperatura máxima atingida no interior do jarro de moagem (°C)
$U_i-U_{padrão}$	informações sobre o alargamento de pico devido à deformação da rede
v_b	velocidade da esfera (m/s)
v_{imp}	velocidade de impacto da esfera (m/s)
v_s	velocidade da esfera após curta sucessão de impactos (m/s)
$W_i-W_{padrão}$	fornece informações sobre a diferença de alargamento de pico entre amostra e padrão devido ao tamanho de cristalito

α	fração amorfa
λ	comprimento de onda da radiação utilizada durante a difratometria de raios X (nm)
δ	expoente que depende do diâmetro das esferas de moagem
ΔE_b	energia total liberada pela esfera (J)
ΔE^*_b	energia total liberada pela esfera considerando-se o fator de enchimento φ_b (J)
ΔH_{298K}	entalpia da reação a 298 K (kJ/mol)
$\Delta H_{Ni_2Al_3,exp}$	entalpia de formação experimental do Ni_2Al_3 (kJ/mol)
$\Delta H_{Ni_3Al,teor}$	entalpia de formação teórica do Ni_2Al_3 (kJ/mol)
$\Delta H_{Ni_3Al,exp}$	entalpia de formação experimental do Ni_3Al (kJ/mol)
$\Delta H_{Ni_3Al,teor}$	entalpia de formação teórica do Ni_3Al (kJ/mol)
φ_b	fator de enchimento
η	rendimento no moinho Attritor (%)
ρ_v	densidade à verde (g/cm^3)
ρ_s	densidade após sinterização ou após processo de combustão simultânea (g/cm^3)
ρ_T	densidade teórica (g/cm^3)
P	nível de significância do valor de F
Ω	rotação do prato do moinho planetário (rpm)
ω	rotação do jarro do moinho planetário (rpm)
Ω	velocidade angular do prato do moinho planetário (rad/s)
ω	velocidade angular do jarro do moinho planetário (rad/s)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE EQUAÇÕES	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	21
LISTA DE SÍMBOLOS	22
SUMÁRIO	25
1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1 PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E A MOAGEM DE ALTA ENERGIA .29	
2.1.1 Mecanismos e modelagem do processo de moagem de alta energia ...	31
2.1.2 Amorfização de sólidos por moagem de alta energia	42
2.1.3 Reações exotérmicas induzidas por moagem de alta energia e síntese com ativação mecânica.....	45
2.2 O SISTEMA Ni-Al E O COMPOSTO INTERMETÁLICO NiAl	51
2.2.1 Obtenção do composto NiAl utilizando moagem de alta energia.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 ESTRATÉGIA DE INVESTIGAÇÃO	63
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	64
3.2.1 Moinhos de alta energia	64
3.2.1.1 Moinho agitador (Spex).....	64
3.2.1.2 Moinho Attritor.....	66
3.2.1.3 Moinho Planetário	70
3.2.2 Análises termogravimétricas.....	74
3.2.3 Tratamentos térmicos e sinterizações	79
3.2.4 Difrações de raios X	84
3.2.5 Microscopia Eletrônica.....	84

3.2.6	Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X	85
3.2.7	Análise Granulométrica	85
3.2.8	Microdureza	85
3.2.9	Ensaio de flexão e compactação de amostras.....	85
3.2.10	Homogeneização das misturas de pós.....	85
3.3	REAGENTES UTILIZADOS	86
3.3.1	Gases utilizados	90
3.4	METODOLOGIA	91
3.4.1	Tentativa de determinação das entalpias de formação dos compostos NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ , NiAl e Ni ₃ Al.....	92
3.4.2	Processo de combustão simultânea (CS) de materiais ativados mecanicamente no moinho Attritor.....	93
3.4.3	Sinterizações, ensaio de flexão e microdureza Vickers.....	95
3.4.4	Influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas.....	97
3.4.5	Moagens moinhos Planetário e Attritor.....	100
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
4.1	TENTATIVA DE DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al.....	104
4.2	PROCESSO DE COMBUSTÃO SIMULTÂNEA (CS) DE MATERIAIS ATIVADOS MECANICAMENTE NO MOINHO ATTRITOR	116
4.3	SINTERIZAÇÕES, ENSAIO DE FLEXÃO E MICRODUREZA VICKERS.....	132
4.4	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO TEMPO DE IGNIÇÃO DO NiAl E NO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS.....	137
4.5	MOAGENS MOINHOS PLANETÁRIO E ATTRITOR	153
5	CONCLUSÕES.....	188
	REFERÊNCIAS.....	191
	APÊNDICE A – Equações para determinação do tamanho de cristalito e da deformação da rede.....	211
	APÊNDICE B – Refinamentos pelo método de Rietveld	212

1 INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos do sistema Ni-Al, especialmente NiAl e Ni₃Al, receberam, nas últimas décadas, grande atenção da comunidade científica internacional por serem candidatos para aplicações estruturais em temperaturas elevadas. No caso do NiAl, seus principais atrativos são a sua elevada temperatura de fusão (1638°C na composição estequiométrica) e relativa baixa densidade (5860 kg/m³) em comparação a superligas à base de Ni. Por outro lado, este composto apresenta baixas ductilidade e tenacidade à fratura na temperatura ambiente, características que levaram a diversos estudos conduzidos por diferentes grupos de pesquisa em várias partes do mundo com o objetivo de resolver esta grave deficiência. Neste contexto, a moagem de alta energia surgiu como uma rota alternativa para a obtenção de compostos intermetálicos a partir do processamento de misturas de pós elementares, ou ainda, para a modificação estrutural de compostos produzidos por outras técnicas de fabricação. A moagem de alta energia demonstrou-se ser uma técnica de processamento capaz de induzir o desordenamento da rede e promover a redução no tamanho de grão do intermetálico, possibilitando, inclusive, a obtenção de materiais com tamanho de grão nanométrico.

A formação do composto NiAl durante a moagem de alta energia pode ocorrer através de uma reação exotérmica induzida mecanicamente ou gradualmente ao longo do processo de moagem. Ainda, este intermetálico pode ser obtido através da síntese por combustão, onde a ignição da reação exotérmica de formação do composto é realizada pela ação de uma fonte de calor externa e, finalmente, pela combinação da moagem de alta energia com a síntese por combustão. Nestes casos, para um melhor entendimento dos fenômenos relacionados com a formação do NiAl, faz-se necessário o conhecimento do comportamento térmico de misturas de pós elementares com e sem a prévia ativação mecânica pelo processo de moagem de alta energia.

Embora a síntese e caracterização do composto NiAl obtido através da moagem de alta energia tenha sido largamente estudada, principalmente na década de 1990, a comparação entre o NiAl obtido em diferentes dispositivos de moagem de alta energia, em um mesmo trabalho, não foi encontrada. Além disso, há uma

escassez de explicações de como os parâmetros de moagem afetam o processo de moagem de alta energia durante a obtenção deste composto intermetálico.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é o estudo das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl. No estudo empregaram-se três moinhos de alta energia distintos: Spex, Attritor e Planetário.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E A MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Um processo mecanoquímico utiliza energia mecânica para a promoção de reações químicas; a energia mecânica pode ser fornecida ao sistema através de moagem, fricção, atrito, entre outras formas [1-4]. Historicamente, a primeira reação mecanoquímica documentada é a obtenção de mercúrio a partir de cinabre (sulfeto de mercúrio, HgS), relatada no Livro de Teofrasto, escrito no final do século IV A. C. [1]. Por outro lado, embora existam relatos da aplicação de energia mecânica para a indução de reações químicas desde muitos séculos atrás, as primeiras investigações sistemáticas sobre o tema datam do século XIX e são atribuídas ao cientista americano Matthew Carey Lea (1823-1897), através de seus trabalhos sobre a decomposição de haletos de prata [5, 6].

A ativação mecânica em um moinho é a operação mais comum em mecanoquímica. Isto se deve, principalmente, a dois fatores: a relativa simplicidade dos experimentos de moagem e o interesse destes processos em aplicações tecnológicas [6]. Genericamente, os processos de ativação mecânica envolvendo moinhos podem ser denominados de moagem de alta energia (ou moagem com alta energia, segundo a nomenclatura adotada por Rocha [7] e Gonçalves [8]). Panelli *et al* [9] estabeleceram que a mecanosíntese é realizada em moinhos de alta energia, onde os pós elementares ou pré-ligados são submetidos a uma série de eventos, sendo prensados, soldados e fraturados repetidas vezes até que a microestrutura entre em equilíbrio. Rocha [7] sugeriu uma explicação básica do processo de moagem de alta energia; o autor propôs que esse tipo de processo é realizado em moinhos cuja característica principal está na energia cinética e no tipo de movimento das esferas utilizadas na moagem. Nos moinhos convencionais, a energia cinética das esferas é proporcional à massa e à altura de queda à qual as mesmas são submetidas, enquanto que nos moinhos de alta energia é aplicada uma aceleração às esferas superior à da gravidade, aumentando consideravelmente a energia envolvida no processo.

De acordo com Boldyrev [6, 10] existem dois casos distintos de ativação mecânica. No primeiro caso, a duração do tratamento mecânico envolvendo a

formação de um campo de tensão e sua relaxação é maior que o tempo de reação química (estes processos são comumente referidos como mecanoquímicos). No segundo caso, a duração do tratamento mecânico envolvendo a formação de um campo de tensão é mais curta que o tempo de reação ou estes processos ocorrem separadamente, sendo este caso associado com ativação mecânica [6, 10]. Em outras palavras, quando a mecanosíntese é promovida em moinhos de alta energia, no primeiro caso, Boldyrev [6, 10] se refere ao processo denominado por outros autores como moagem reativa [3, 4, 11], isto é, as reações químicas são iniciadas e concluídas com os pós estando submetidos à ação da energia mecânica. O segundo caso descrito por Boldyrev [6, 10] é a moagem de alta energia por tempos relativamente curtos e tratamentos térmicos posteriores para que a reação seja completada, processo largamente encontrado na literatura [7, 8, 12-20].

O processo de moagem de alta energia para a síntese ou modificação de materiais no estado sólido passou a ter grande destaque após a publicação do trabalho de Benjamin [21] sobre elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying* - MA), onde a técnica foi utilizada para a produção de superligas à base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos. No entanto, o conhecimento e utilização do processo já haviam sido registrados anteriormente, existindo um relato de 1930, quando a elaboração mecânica de ligas foi utilizada para a fabricação de um material compósito com matriz rica em cobalto reforçada com partículas de carbeto de tungstênio [22].

Após a fase de utilização da moagem de alta energia com o objetivo de produzir ligas metálicas, a década de 1980 pode ser considerada também um marco na difusão do processo. No início desta década, pesquisadores liderados por A. Y. Yermakov demonstraram a possibilidade de amorfização de compostos intermetálicos dos sistemas Y-Co [23] e Gd-Co [24] utilizando moagem de alta energia em um moinho planetário. Em 1983, Koch *et al* [25] relataram a obtenção da liga amorfa Ni₆₀Nb₄₀¹ utilizando um moinho de alta energia agitador, a partir de misturas elementares de Ni e Nb. Posteriormente, o processo de moagem de alta energia se mostrou uma técnica de processamento capaz de sintetizar uma grande variedade de fases metálicas em equilíbrio ou fora deste, partindo de misturas de pós elementares ou pré-ligados [11]. Ainda, inúmeras outras pesquisas

¹ Ao longo do texto, as composições estão apresentadas em porcentagens atômicas, exceto quando especificado o contrário.

demonstraram que moagem de alta energia pode ser empregada para outras finalidades, como por exemplo: síntese e modificação de compostos intermetálicos [12, 26-31], redução de óxidos [32-40], obtenção de carbetos [37, 41, 42], ampliação do limite de solubilidade em diversos sistemas metálicos [43-47], obtenção e modificação de materiais cerâmicos para aplicações especiais [48-51], promoção de modificações estruturais em materiais poliméricos [52-57] e obtenção de quase-cristais [58, 59]. Os quase-cristais são fases metálicas que possuem estruturas cujas figuras de difração apresentam simetrias que não podem ser justificadas por nenhum dos 14 reticulados de Bravais; pode-se supor que os átomos estão deslocados em relação a uma estrutura cristalina convencional em uma condição espacial intermediária entre um sólido amorfo e um cristal [60].

2.1.1 Mecanismos e modelagem do processo de moagem de alta energia

O mecanismo fundamental na elaboração mecânica de ligas através de moagem de alta energia pode ser resumido pela definição feita por Gilman e Benjamin [61]. De acordo com estes autores para produzir pós metálicos com microestruturas controladas é necessário a soldagem repetida, fratura e re-soldagem da mistura de partículas de pós em uma carga de corpos moedores altamente energética. Considera-se, então, que formação de liga ocorreu quando as taxas de soldagem e fratura estão em balanço e o tamanho médio de partículas permanece relativamente grosseiro. Este mecanismo proposto por Gilman e Benjamin [61] foi desenvolvido com base em seus estudos anteriores em sistemas formados por componentes dúcteis e por componentes dúcteis e frágeis [21, 62, 63]. Atualmente, este mecanismo é ainda amplamente aceito para explicar diversos aspectos relacionados com o processo [11, 64] e para tentar prever os fenômenos que ocorrem durante a moagem de alta energia [65].

Para a moagem de alta energia de componentes dúcteis Benjamin e Volin [62] propuseram que o processo de formação de liga se inicia pelo achatamento das partículas e pela formação de uma fina camada soldada nos corpos moedores. Na seqüência do processo, estas partículas achatadas soldam-se entre si formando uma estrutura lamelar dos materiais constituintes; este processo é acompanhado de um substancial aumento no tamanho de partículas. Para tempos de moagem superiores, devido aos sucessivos eventos de deformação e soldagem, as partículas

encruam e se fragmentam com uma morfologia equiaxial. A próxima etapa consiste em eventos de soldagem aleatória, promovida pela soldagem das partículas equiaxiais sem orientação preferencial, sendo nesta etapa que ocorre o início da formação da liga metálica devida à diminuição das distâncias de difusão, ao aumento da densidade de defeitos da rede e à elevação de temperatura que pode ocorrer durante a moagem [11]. Após este estágio, o tamanho de partículas e a dureza tendem a estabilizar e com a continuidade da moagem há formação de liga em nível atômico. Nesta fase ocorre um razoável balanço entre os eventos de soldagem e fratura. A Figura 2.1 mostra a representação esquemática desta seqüência de eventos responsáveis pela formação de liga em materiais dúcteis.

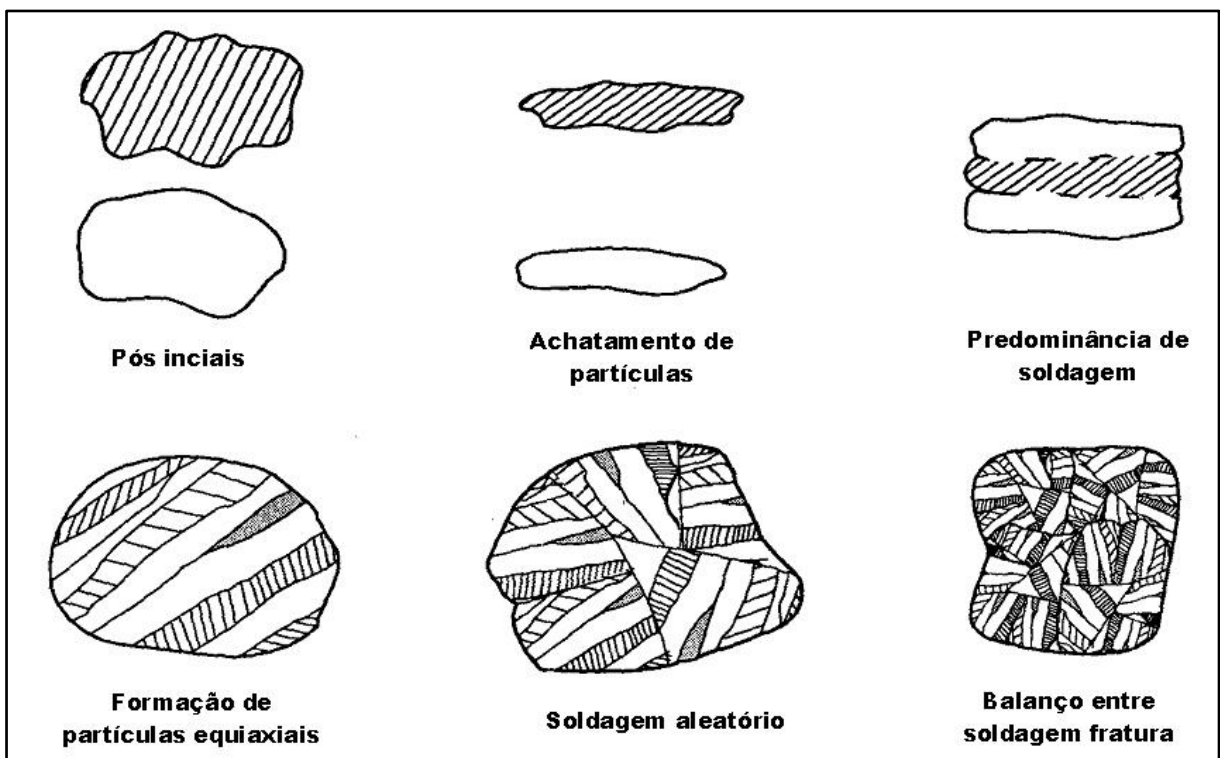


Figura 2.1 Representação esquemática dos eventos sofridos pelas partículas dos pós durante a formação de liga em materiais dúcteis [66].

O mecanismo de formação de liga durante a moagem de alta energia de sistemas de materiais dúcteis e frágeis envolve, além do achatamento das partículas dúcteis, a fragmentação das partículas frágeis (um óxido, por exemplo) durante os eventos de colisão. Com o prosseguimento da moagem, as partículas frágeis cominuídas tendem a ser aprisionadas pelas partículas dúcteis, porém essas não estão adequadamente dispersas. Semelhante ao descrito para sistemas dúctil-dúctil, as partículas dúcteis se deformam, encruam e promovem a formação de lamelas, que posteriormente serão refinadas e, finalmente, as partículas frágeis, se

insolúveis, são uniformemente dispersas na matriz dúctil [61, 63].

Durante a moagem de alta energia de um sistema formado somente por componentes frágeis ocorre também a formação de ligas. Este fato, em uma primeira análise não seria esperado, pois não existe a presença de uma fase dúctil e isto não permitiria a ocorrência dos eventos de soldagem que são necessários para a formação de ligas. De fato, as lamelas típicas da deformação dos materiais dúcteis não são verificadas durante a moagem de sistemas frágeis. Por outro lado, a formação de ligas foi observada nos sistemas Si-Ge [67, 68] e Mn-Bi [67], ambos formados por componentes frágeis. Nestes sistemas, encontrou-se uma microestrutura granular em preferência à lamelar; além disto, observou-se que o componente mais frágil é fragmentado e incorporado à matriz do elemento de menor dureza [11]. Embora os mecanismos de formação de ligas em materiais frágeis não estejam completamente esclarecidos, sugere-se que a transferência de massa nestes sistemas pode ocorrer devido à deformação plástica induzida por aumentos locais de temperatura durante a moagem, pela microdeformação em volumes livres de defeitos, pela deformação superficial, pela ação de tensões hidrostáticas ou pelo mecanismo de desgaste por fricção [67].

A modelagem do processo de moagem de alta energia é complexo e multidisciplinar, envolvendo conceitos de diversas áreas, como mecânica, comportamento mecânico, fluxo de calor, termodinâmica e cinética [69]. O principal objetivo da modelagem da moagem de alta energia não é obter respostas “exatas” a respeito do processo, mas sim identificar os importantes parâmetros de processo, definir a dependência do produto gerado com as variáveis do processo, prever tendências gerais e, talvez, prever resultados dentro de certa ordem de magnitude [69, 70]. Os benefícios de modelos satisfatórios não estão nas suas capacidades de prever resultados, mas sim no seu auxílio de identificar processos críticos e variáveis do material e reduzir a quantidade de experimentos necessários para a automatização do processo [71].

Possivelmente, o trabalho de Maurice e Courtney [65] é a primeira tentativa de definir a geometria básica, mecânica e física do processo de moagem de alta energia. Embora o processo de moagem de alta energia seja extremamente complexo, as transformações que ocorrem nos materiais em processamento são devidas, principalmente, aos eventos de colisão que ocorrem no interior do recipiente de moagem. Para qualquer tipo de moinho utilizado, o processo de

moagem é caracterizado por colisões entre o ferramental e o pó, resultando em fragmentação e coalescência do pó. Existem várias possíveis geometrias para tais colisões. Por exemplo, o pó pode ser aprisionado entre duas esferas que estão colidindo, ou pó pode ser capturado entre a esfera e a parede do recipiente de moagem [65]. Em considerações geométricas, é visível que o maior número de eventos de colisão em um moinho Attritor é do tipo esfera-pó-esfera e este tipo de impacto foi a base para descrições qualitativas dos processos de moagem de alta energia realizada por Benjamin e colaboradores [61-63]. Neste modelo de colisão, mostrado na Figura 2.2, as partículas do pó aprisionadas entre as esferas sofrem os efeitos de deformação plástica, o encruamento, fratura e soldagem descritos anteriormente. Ainda de acordo com esta figura, um ângulo normal de impacto favorece a fratura dinâmica (alta taxa de deformação) e a soldagem direta enquanto que ângulos de impacto diferentes favorecem a fratura por forjamento e por cisalhamento e a soldagem indireta.

No trabalho de Maurice e Courtney [65], a geometria dos eventos de colisão que levam à fragmentação e coalescência da partícula foi modelada assumindo-se impactos hertzianos entre o meio de moagem que aprisiona certa quantidade de material entre as superfícies de impacto; esta consideração pôde ser feita devido ao fato de que muitas colisões reais são próximas de serem perfeitamente elásticas, isto é, quando não há dissipação de energia, sendo, então, aproximadas pela teoria de impacto de Hertz [72]. Esta teoria não leva em conta a dissipação de energia durante o impacto, assumindo que a compressão durante o contato é produzida gradualmente e que a energia absorvida para a deformação elástica dos corpos durante a colisão é liberada quando ocorre a recuperação dos corpos [72]. Essa geometria assumida pelos autores [65] define, essencialmente, o volume de material afetado pela colisão e, a partir desta informação e de características específicas do moinho e do material processado, pode-se aproximar tempos de impacto, deformação e taxas de deformação do pó, aumento de temperatura do pó, tempos de resfriamento do pó e tempos de moagem. O trabalho destes autores definiu a geometria e a mecânica básica da interação do pó com a esfera para vários dispositivos comuns utilizados para a moagem de alta energia. Esta informação permite identificar pertinentes parâmetros do processo (velocidades de impacto; volume de material sujeito ao impacto, tempo entre impactos, etc) em termos das características das máquinas e parâmetros de operação do processo [65]. Os

valores calculados para as velocidades médias de impacto das esferas foram 0,53 m/s e 3,9 m/s para os moinhos Attritor e Spex, respectivamente.

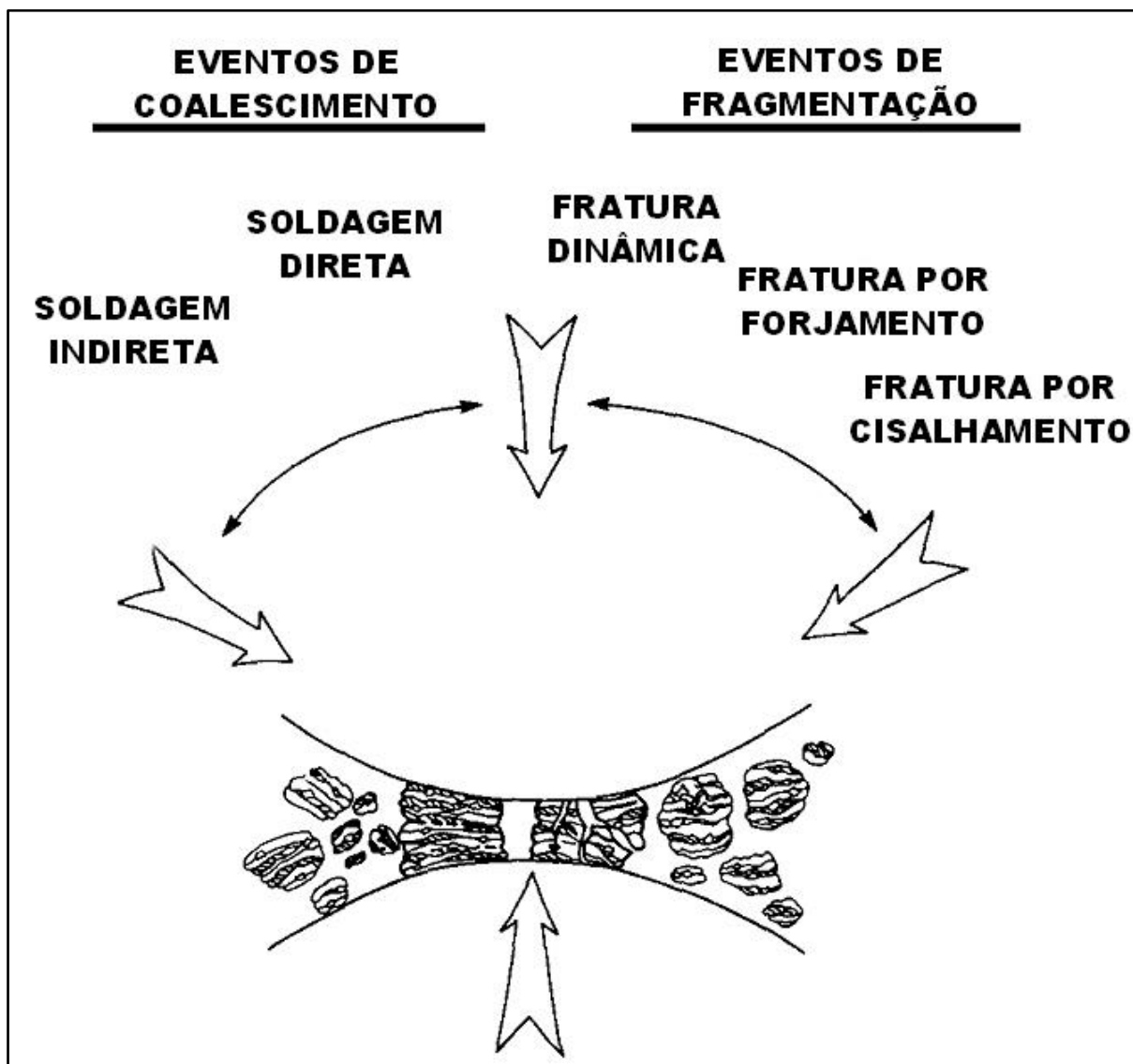


Figura 2.2 Mecanismos de fragmentação e coalescência que ocorrem durante a moagem de alta energia. Modelo proposto por Gilman e Benjamin [61, 63], adaptado por Maurice e Courtney [65].

Em trabalhos posteriores, Maurice e Courtney [69, 70] dividiram a modelagem da moagem de alta energia em duas categorias: modelagem local e modelagem global. De acordo com esta classificação, a modelagem local descreve os vários efeitos (térmicos e mecânicos) e eventos (deformação, fratura e soldagem) que são percebidos quando partículas de pó são aprisionadas entre superfícies em colisão ou deslizamento. A modelagem local é genérica no sentido de que os parâmetros (velocidade de impacto relativa, ângulo de impacto entre corpos moedores em colisão, poder de moagem, etc) que afetam os eventos são comuns para todos os

dispositivos, embora os valores de alguns parâmetros (por exemplo, relativa velocidade de impacto) são específicos para um particular tipo de moinho e suas condições de operação [69]. Como exemplos de modelagem local podem ser citados os trabalhos das referências [65, 67, 73-75].

Por outro lado, a modelagem global é específica para o dispositivo de moagem [69]. Este tipo de modelagem considera fatores como a distribuição de ângulos de impacto e as heterogeneidades da distribuição do pó no interior do moinho, fatores que claramente são diferentes de um tipo de dispositivo para outro [69]. Exemplos de modelagem global são encontrados nas referências [67, 76-79]. Porém, uma modelagem adequada da moagem de alta energia depende do sucesso da interação entre os aspectos locais e globais e este é o objetivo do trabalho de Maurice e Courtney [80]. Neste trabalho, combinando as modelagens local [65, 74, 75] e global [76, 78] de moagem de alta energia e utilizando um programa de computador [75], os autores utilizaram os modelos desenvolvidos para prever o tempo de moagem necessário para a formação de liga entre dois materiais, A e B, que, segundo os autores, apresentam características semelhantes àsquelas de Cu e Nb, respectivamente. A modelagem foi desenvolvida para os moinhos Attritor e Spex. Além disso, uma comparação, mostrada na Tabela 2.1, entre os valores previstos pelos modelos foi feita com resultados experimentais obtidos para ligas Cu-Nb. Conforme verificado na tabela, o tempo de moagem previsto para o moinho Spex está em razoável concordância com o valor experimental. No entanto, a formação de liga no moinho Attritor ocorreu para um tempo de moagem aproximadamente sete vezes inferior ao previsto pelos modelos. Conseqüentemente, os modelos existentes devem ser utilizados com cautela para a previsão do processo de moagem de alta energia, principalmente quando moinhos menos enérgicos (como é o caso do Attritor) são empregados. Embora os autores não forneçam uma explicação detalhada para este fato, deve-se considerar que o modelo utilizado para a previsão dos tempos de moagem foi obtido considerando-se, principalmente, impactos entre os corpos moedores e, no caso do moinho Attritor, a ocorrência de outros eventos (deslizamento entre corpos moedores, por exemplo) também podem se tornar relevante e interferir no processo de formação de liga.

Tabela 2.1 Comparação entre os tempos de moagem previstos pelos modelos e aqueles obtidos experimentalmente para ligas Cu-Nb.

Moinho	Tempo de moagem previsto (min)	Tempo de moagem experimental (min)
Spex	15 [80, 81]	20 [82]
Attritor	11000 [80, 81]	1500 [66]

Em outros trabalhos com o objetivo de realizar a modelagem do processo de moagem de alta energia, Abdellaoui e Gaffet [79, 83] propuseram o conceito de poder de choque (do inglês *shock power*), que é o produto da energia dos impactos promovidos pelas esferas pela frequência destes impactos. Os autores, através de um tratamento matemático, calcularam o poder de choque para diversos modelos de moinhos planetários, concluindo que esta variável é a principal grandeza física que controla a transformação de fase no sistema em estudo. Ainda, utilizando os resultados obtidos com os cálculos e os resultados experimentais da moagem do intermetálico $Ni_{10}Zr_7$ descritos por Gaffet e Yousfi [84], os autores concluíram que para baixos valores do poder de choque ocorre a formação de uma mistura de fase amorfa e cristalina, para valores intermediários de poder de choque somente a fase amorfa foi observada e, finalmente, nova formação de uma misturas das fases amorfa e cristalina quando valores de poder de choque mais elevados são utilizados. Os autores sugeriram que a para valores baixos de poder de choque o aumento de energia livre da fase cristalina devida à energia armazenada pela fase cristalina durante a moagem não é suficiente para promover a formação de somente uma fase amorfa. Por outro lado, para valores intermediários de poderes de choque, o aumento de energia da fase cristalina é suficiente para promover a sua desestabilização e, conseqüentemente, a obtenção de uma fase amorfa. Ainda de acordo com Abdellaoui e Gaffet [79, 83], a formação de uma mistura de fases amorfa e cristalina quando níveis mais elevados de poder de choque são empregados é conseqüência da recristalização parcial da fase amorfa promovida por aquecimentos localizados durante o processo de moagem.

Burgio *et al* [85], estabeleceram, para um moinho planetário, um equacionamento para calcular a energia total de moagem transferida (E_t). Assim, assume-se que quando a esfera é lançada sua energia cinética (E_b), em joules, é dada por:

$$E_b = \frac{1}{2} m_b v_b^2 \quad 2.1$$

onde, m_b (kg) e v_b (m/s) são a massa e a velocidade da esfera, respectivamente.

Após uma curta sucessão de impactos, onde ocorre a liberação de frações cada vez menores de energia cinética, a energia residual da esfera (E_s) torna-se:

$$E_s = \frac{1}{2} m_b v_s^2 \quad 2.2$$

e a energia total liberada (ΔE_b) pela esfera, em joules, durante a série de eventos de colisão é dada por:

$$\Delta E_b = E_b - E_s \quad 2.3$$

Nas Equações 2.1 e 2.2 v_b e v_s , ambas em m/s, são dadas, respectivamente, pelas Equações 2.4 e 2.5, onde: R_p , R_v e r_b são, respectivamente, os raios do prato do moinho, do recipiente e das esferas, dados em metros; Ω e ω são a velocidade angular do prato e recipiente, em rad/s, respectivamente.

$$v_b = \left[(R_p \Omega)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 \left(1 + 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.4$$

$$v_s = \left[(R_p \Omega)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 + 2\Omega\omega R_p (R_v - r_b) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.5$$

Na prática, o moinho opera com um número de esferas finito, n_b , de modo que a Equação 2.3 deve ser modificada por um fator empírico que considera o nível de enchimento do recipiente de moagem. Este fator de enchimento, φ_b , foi também desenvolvido por Burgio *et al* [85] e modificado por Murty *et al* [86]. Assim, considerando o fator de enchimento, a Equação 2.3 torna-se:

$$\Delta E_b^* = \varphi_b \Delta E_b \quad 2.6$$

onde ΔE_b^* representa a energia liberada por uma esfera em um sistema contendo n_b esferas e uma dada quantidade de pó.

O valor de φ_b é dado através da equação:

$$\varphi_b = 1 - n_v^\delta \quad 2.7$$

na Equação 2.7 n_v é a fração de empacotamento do recipiente de moagem em arranjo de esferas cúbico simples e δ é um expoente dependente do diâmetro das esferas; n_v pode ser calculado através da Equação 2.8 e δ pela Equação 2.9 [85]. Nestas equações, n_b é o número de esferas utilizadas no experimento, $n_{b,v}$ é o número de esferas que o recipiente pode acomodar em um arranjo cúbico simples e $n_{b,s}$ é o número de esferas necessário para cobrir, em um arranjo cúbico simples, um terço da superfície interna do recipiente de moagem [86].

$$n_v = \frac{n_b}{n_{b,v}} \quad 2.8$$

$$1 - \left(\frac{n_{b,s}}{n_{b,v}} \right)^\delta = 0,95 \quad 2.9$$

Finalmente, a energia total de moagem transferida do moinho para o sistema em processamento, dada em Wh/g, pode ser expressa pela Equação 2.10 [85], onde f_b é a frequência dos impactos (dada pela Equação 2.11, em Hz [85]), t é o tempo de moagem e m_p é a massa de pó utilizada durante a moagem, em g. Na Equação 2.11 K é uma constante cujo valor pode ser assumido como 1 e Ω e ω devem estar em rad/s.

$$E_t = \frac{\Delta E^* n_b f_b t}{m_p} \quad 2.10$$

$$f_b = K \frac{(\Omega - \omega)}{2\pi} \quad 2.11$$

Uma nova abordagem baseada no conceito de dose de energia ou dose de moagem, D , foi desenvolvida para o moinho Spex com o objetivo de promover um maior entendimento do processo de moagem de alta energia [87-89]. A dose de moagem, em joules, e a dose de moagem específica, D_m , (J/kg) são dadas pelas equações a seguir:

$$D = I t = f_b E_{imp} t \quad 2.12$$

onde: I é a intensidade de moagem (W), E_{imp} é a energia de impacto (J), f_b é a frequência de impacto (Hz) e t é o tempo de moagem (s). A energia de impacto é dada por:

$$E_{imp} = \frac{1}{2} m_b v_{imp}^2 \quad 2.13$$

onde: m_b é a massa das esferas (kg), v_{imp} é velocidade de impacto da esfera (m/s) e finalmente, a dose de moagem específica é dada por:

$$D_m = \frac{f_b E_{imp} t}{m_p} = \frac{1}{2} P f_b t v_{imp}^2 \quad 2.14$$

Onde m_p (kg) é a massa de pó processado e P é o poder de moagem, dado pela Equação 2.15 e na Equação 2.14 n_b é igual a 1.

$$P = \frac{n_b m_b}{m_p} \quad 2.15$$

A dose de moagem específica [87-89] e a energia total de moagem [85], embora tenham sido desenvolvidas para tipos diferentes de moinhos, levando em conta suas particularidades para a determinação da velocidade de impacto das esferas e da energia dissipada pelas esferas, são grandezas que apresentam

significados físicos muito semelhantes, expressando a energia disponível por unidade de massa do pó em processamento. Além disso, a energia total (E_t) pode ser reescrita da forma mostrada na Equação 2.16. Outra diferença é o fato de D_m ter sido calculada utilizando-se apenas uma esfera no interior do recipiente de moagem, ao contrário de E_t , cujo equacionamento levou em conta a presença de um maior número de esferas e, por isso, é função também do fator de empacotamento do recipiente moagem e também do número de esferas utilizado.

$$E_t = \frac{1}{2} \phi_b P f_b t (v_b^2 - v_s^2) \quad 2.16$$

A dose de moagem específica define o trabalho mecânico realizado no sistema de moagem por unidade de massa dos pós reagentes. A utilização do conceito de dose de moagem permitiu aos autores [87-89] a proposta de uma equação geral para explicar a cinética da moagem de alta energia, considerando a fração amorfa do sistema obtida durante o processo:

$$\alpha = 1 - (1 + k_D D_m) e^{-k_D D_m} \quad 2.17$$

onde α é a fração amorfa, e k_D é uma constante de cinética. Esta constante permite uma conexão formal entre o comportamento macroscópico de uma reação de formação de liga durante a moagem de alta energia e o parâmetros de moagem característicos, dada em g/kJ quando D_m estiver em kJ/g.

A Figura 2.3(a) mostra a fração amorfa em função da dose de moagem específica para diversos sistemas à base de Ni e Cu; para a determinação das frações amorfas os autores adequaram para produtos de moagem de alta energia a metodologia inicialmente desenvolvida por Ruland [90] para caracterizar estruturas parcialmente amorfas de materiais poliméricos. Os sistemas mostrados nessa figura possuem propriedades, como coeficiente de interdifusão e calor de mistura, diferentes entre si e, apesar deste fato, apresentam cinéticas de transformação similares durante a moagem. Embasados nestas considerações, os autores sugeriram que o processo de amorfização durante a moagem de alta energia desses sistemas foi dominado pela resposta dos eventos de fratura e deformação à energia fornecida durante a moagem e não pelas forças motrizes termodinâmicas. Ainda, comparando-se a Figura 2.3(a) e Figura 2.3(b) pode-se notar que uma curva sigmóide representa o processo de amorfização partindo-se de misturas de pós elementares, Figura 2.3(a); diferentemente, ao partir-se de pós ligados, como o intermetálico NiTi₂ na Figura 2.3(b), o processo de amorfização ocorre segundo uma

curva de formato assintótico [89, 91].

Utilizando o modelo proposto para a determinação da dose de moagem, os autores [87, 88] também sugeriram uma equação para explicar a cinética da redução de tamanho de cristalito (L) durante a moagem de alta energia. A Equação 2.18 mostra a equação de cinética proposta, onde L_0 e L_f são, respectivamente, os tamanhos de cristalitos iniciais e finais (em nm), k_L é a constante cinética do processo de refinamento estrutural (g/kJ), e D_m é a dose de moagem específica (kJ/g).

$$L = L_f - (L_0 - L_f)e^{-k_L D_m} \quad 2.18$$

A obtenção dos valores da dose de moagem específica depende do conhecimento da velocidade de impacto e da frequência destes impactos durante a moagem de alta energia em um dado dispositivo de moagem. A determinação destas variáveis envolve a combinação de procedimentos experimentais e simulações numéricas da dinâmica do processo, que apresentam certo grau de complexidade. Além disso, os pesquisadores [87, 88] conduziram os experimentos e simulações utilizando somente uma esfera da moagem em um moinho Spex 8000M modificado e também em um protótipo de moinho vibratório. Desta forma, os resultados obtidos podem variar significativamente quando outros meios e outras condições de moagem forem empregados.

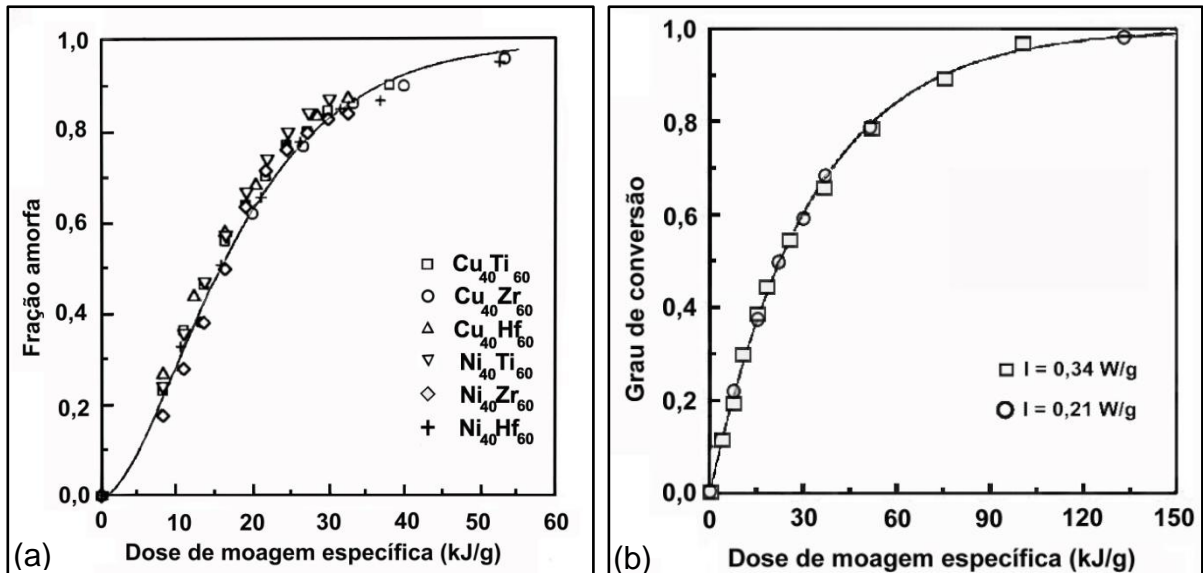


Figura 2.3 (a) Fração amorfa em função da dose de moagem específica para os sistemas Ni-(Ti, Zr, Hf) e Cu-(Ti, Zr, Hf) durante o processo de amorfização, mostrando que todos os sistemas possuem uma taxa de transformação similar [87, 88]. (b) Fração amorfa em função da dose de moagem específica durante a moagem de $NiTi_2$ [89, 91].

Outro grupo de pesquisa conduziu trabalhos [92-94], também utilizando

modelagens numéricas associadas a uma abordagem experimental e propôs o conceito de dose de moagem experimental, que é o produto entre o poder de moagem (P) e o tempo de moagem utilizado (t), Equação 2.19; a dose de moagem experimental é dada em unidades de tempo. Segundo esses autores, esta grandeza é análoga à dose de moagem definida pelos modelos numéricos e também poderia ser uma alternativa útil para caracterizar o processo moagem de alta energia. Além disso, a dose de moagem experimental foi definida e estudada para os moinhos Spex [92, 93] e planetário [94].

$$D_{\text{exp}} = Pt \quad 2.19$$

2.1.2 Amorfização de sólidos por moagem de alta energia

Durante a moagem de alta energia pode ocorrer a amorfização do material. Especificamente, quando se trata de amorfização de compostos intermetálicos, a distinção entre os conceitos de elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying* - MA) e moagem mecânica (*mechanical milling* - MM) torna-se relevante, pois os mecanismos de amorfização em cada caso são diferentes. A moagem mecânica se refere à moagem de um metal puro ou composto que se encontra no estado de equilíbrio termodinâmico no início da moagem [3, 4]. Por outro lado, a elaboração mecânica de ligas se refere especialmente à formação de ligas a partir de percussores elementares durante o processamento por moagem de alta energia [2, 95]. Embora os mecanismos de amorfização de materiais metálicos não estejam totalmente elucidados, diversos modelos para a explicação e previsão do fenômeno foram propostos. Além disso, diversos trabalhos de pesquisa e revisões a respeito do tema são encontrados na literatura [96-103]; nestes trabalhos, a formação de fase amorfa é confirmada utilizando-se das técnicas de difratometria de raios X e/ou microscopia eletrônica de transmissão.

Fases amorfas são encontradas em muitos sistemas de ligas depois da MA em composições onde a fase de equilíbrio é um composto intermetálico. Na realidade, a formação da estrutura amorfa está em uma competição cinética com o intermetálico [104]. O mecanismo de amorfização largamente aceito para elaboração mecânica de ligas é análogo à reação de amorfização no estado sólido proposto por Schwarz e Johnson [105], para a formação de uma camada amorfa entre filmes de dois metais puros cristalinos que possuem um grande e negativo calor de mistura no

estado amorfo, isto é, um grande e negativo calor de mistura da fase amorfa age como força motriz que favorece sua síntese em relação à mistura dos pós cristalinos [106]. Junto com este critério termodinâmico, um obstáculo cinético, como uma grande assimetria entre as difusividades dos componentes, evita-se que o composto de equilíbrio se forme antes. Ainda, uma grande força motriz pode existir para a amorfização a qual irá ocorrer se a formação do intermetálico puder ser evitada por razões cinéticas [104].

Streletskii e Courtney [107], ao estudarem a formação de ligas no sistema Ni-Cr, Ni-Fe, Ni-W, Ni-Nb e Ni-Ta em um moinho agitador (Spex), relataram a formação de fases amorfas somente nos sistemas Ni-Nb e Ni-Ta. Todos os sistemas binários do estudo possuem calores de misturas negativos, porém, estes dois últimos possuem os maiores valores desta propriedade termodinâmica. Além disso, os autores associaram o processo de amorfização ao material aderido ao meio de moagem (denominado de “*caked powders*”). Ainda segundo Streletskii e Courtney [107], a formação de liga e subsequente amorfização nos sistemas Ni-Nb e Ni-Ta ocorreu preferencialmente nas superfícies externas do material que recobre os corpos moedores e assim que a fase amorfa é formada esta solta-se do revestimento devido a sua alta dureza e pouca ductilidade. Entre os sistemas em estudo, Ni-Nb e Ni-Ta foram aqueles que apresentaram maior quantidade de material aderido ao meio de moagem e também foram os únicos a apresentarem diferenças observáveis e significativas entre os pós aderidos aos corpos moedores e aqueles não aderidos.

Mais recentemente, Sharma *et al* [108] propuseram um critério para prever a amorfização de ligas metálicas por MA através da análise de seus diagramas de fases. Estes autores, estudando a liga $Fe_{42}Zr_{10}X_{28}B_{20}$ (onde X é igual a Al, Co, Ge, Mn, Ni e Sn), concluíram que, se o sistema analisado contém uma solução sólida em uma extensa faixa, então, a amorfização não será possível. Por outro lado, quando um grande número de intermetálicos está presente, a amorfização é facilitada. Esta afirmação é fundamentada no fato de que durante o processo há uma competição entre a fase cristalina e a fase amorfa, semelhante à situação de amorfização de intermetálicos através de moagem mecânica. A fase cristalina passa a ficar desestabilizada pelo aumento de sua energia devida a uma maior concentração de defeitos cristalinos e a fase amorfa torna-se estável. Porém, uma vez que ocorre a formação de uma solução sólida, torna-se difícil armazenar

suficiente energia no interior do sistema de modo a deixá-la superior àquela da fase amorfa [108].

Os mecanismos de amorfização durante o processo de elaboração mecânica de ligas ainda não estão completamente esclarecidos, porém, alguns pontos em comum entre os diversos estudos independentes encontrados na literatura podem ser destacados: os estudos sugerem que um calor de mistura consideravelmente inferior a zero é condição necessária, porém não suficiente, para que o processo de amorfização ocorra; a formação de uma solução sólida estável, portanto, deve ser de alguma forma evitada durante o processo para que a fase amorfa se forme.

A maioria das explicações para a amorfização de intermetálicos através de moagem mecânica se originaram das sugestões de Swanson *et al* [109] para amorfização induzida por radiação, onde a amorfização pode ocorrer quando $G_C + G_D > G_A$. Onde G_C é a energia livre da fase cristalina, G_D é o aumento da energia livre devido aos defeitos (introduzidos pela radiação) e G_A é a energia livre da fase amorfa. Esta idéia foi primeiro aplicada para amorfização através de MM por Koch e Kim [110] para os compostos Nb_3Sn e Nb_3Ge preparados por MA e subsequentemente amorfizados por MM. Do ponto de vista termodinâmico, é necessário descobrir quais defeitos podem fazer com que $G_C + G_D > G_A$. Os defeitos comuns introduzidos por deformação mecânica, as discordâncias, não parecem fornecer energia suficiente [104] e, em geral, os valores medidos para a energia armazenada durante severo trabalho a frio raramente excede 1 a 2 kJ/mol [111]. As diferenças de energia livre entre os estados cristalino e amorfo geralmente são superiores a 5 kJ/mol [104]. No caso de compostos intermetálicos ordenados, a energia de desordenamento pode ser significativa e desordem anti-sítio (do inglês *anti-site disorder*) e/ou contornos de antifase podem armazenar energias suficientes para promover amorfização [104]. O grupo de Bakker [112] concluiu que a energia armazenada em composto intermetálico processado por moagem de alta energia é principalmente devida à desordem química anti-sítio. Esta energia armazenada pode ou não resultar em amorfização, dependendo das energias livres relativas da solução sólida desordenada metaestável e do estado amorfo [104]. Estas conclusões são apropriadas para muitos sistemas, no entanto, existem casos onde os defeitos responsáveis pela amorfização são contornos de grão nanocristalinos [106], como, por exemplo, a amorfização do Nb_3Sn . No entanto, os defeitos introduzidos pela ativação mecânica dos pós podem sofrer variações em função do

meio de moagem empregado e também do sistema em estudo. Além disso, alguns trabalhos sugerem que o principal defeito introduzido durante o processo de moagem de alta energia Ni, Al, Mo e Fe_{1,5}Mo são discordâncias [113, 114]; nestes trabalhos, os defeitos microestruturais foram interpretados utilizando-se uma nova abordagem de análise de difratogramas de raios X e alguns aspectos foram confirmados por microscopia eletrônica de transmissão. Esta abordagem, denominada pelos autores de *Whole-powder-pattern modelling* [114] é baseada na análise simultânea da linha de fundo e de todas as reflexões de um difratograma de um pó sem a utilização de uma função analítica pré-determinada. Nesta técnica, os perfis dos picos são modelados considerando as várias contribuições do instrumental e também todas as fontes de alargamento de picos relacionadas com a amostra, como por exemplo, discordâncias e contornos de antifase [115].

2.1.3 Reações exotérmicas induzidas por moagem de alta energia e síntese com ativação mecânica

A moagem de alta energia pode promover a ocorrência de reações exotérmicas no interior do recipiente de moagem (para este processo pode-se adotar a denominação síntese por combustão induzida mecanicamente [32, 116-118]). Esta técnica é largamente utilizada para diversas finalidades e como exemplo pode-se citar a redução de óxidos metálicos [32, 38, 116] e a obtenção de pós compósitos [119-121]. Outra possibilidade é a combinação da moagem de alta energia com a síntese por combustão [11]; neste processo, a mistura de pós é ativada mecanicamente pela sua moagem em tempos relativamente curtos e, então, compactada para que a síntese por combustão seja iniciada em um forno ou outro tipo de câmara; como exemplo de utilização desta técnica pode-se citar a síntese do composto intermetálico NbAl₃ [7, 12-14, 20, 122, 123]. O termo combustão simultânea também pode ser empregado quando a síntese por combustão é feita aquecendo-se todo o corpo de prova até a temperatura de ignição [124].

A moagem de alta energia de várias misturas de pós pode promover a ocorrência de reações exotérmicas (combustão) após certo tempo de moagem, denominado de tempo de ignição (t_{ig}) [2]. Esta reação, devido ao seu caráter exotérmico, promove uma elevação brusca da temperatura externa do recipiente de moagem, que pode ser registrada pela utilização de termopares e sistemas de

aquisição de dados, prática encontrada em diversos relatos na literatura [32, 33, 73, 95, 116, 118, 125-127]. De um modo geral, os moinhos mais empregados para o estudo de síntese por combustão ativada mecanicamente são o moinho agitador (Spex) e os diversos modelos de moinho planetário e os primeiros relatos sobre o tema foram, principalmente, em sistemas envolvendo um óxido metálico e a sua redução por um metal mais reativo.

Diversas características da síntese por combustão independem se a sua iniciação ocorreu pela ação de energia mecânica ou pelo aquecimento da amostra [2]. Por outro lado, diferenças nos produtos obtidos por combustão com e sem ativação mecânica foram relatadas durante o estudo destas reações no sistema Ni-Al. Quando a síntese por combustão convencional foi promovida, as partículas do pó processado aglomeraram-se e perderam a sua individualidade, fato não verificado quando o mesmo material foi ativado mecanicamente antes da realização do processo de síntese por combustão [128], no entanto, os autores não apresentaram uma explicação para estas diferenças morfológicas nos materiais obtidos com e sem ativação mecânica.

Sobre a síntese por combustão sem ativação mecânica, existem diversos relatos e artigos de revisão a respeito [124, 129-131]. Durante a síntese por combustão, existem quatro importantes temperaturas que podem afetar o processo da reação e as propriedades dos produtos finais: (1) temperatura inicial (T_0), que é a temperatura média da amostra antes da reação ser iniciada; (2) temperatura de ignição (T_{ig}), que representa o ponto no qual a reação é dinamicamente ativada; (3) temperatura de combustão adiabática (T_{ad}), que é temperatura máxima de combustão atingida em condições adiabáticas; (4) temperatura de combustão real (T_c), que é a máxima temperatura atingida normalmente em condições não adiabáticas [124]. A temperatura de ignição é dependente das características químicas, propriedades termodinâmicas e estado físico dos reagentes, além da fonte de calor utilizada para iniciar a reação exotérmica [124].

Schaffer e McCormick [32], ao estudarem a redução de óxidos metálicos por metais mais reativos, propuseram um modelo para explicar a ocorrência das reações exotérmicas durante a moagem de alta energia. Os autores caracterizaram o material pela sua temperatura de ignição (T_{ig}) e consideraram o fato de que os materiais particulados, quando submetidos ao processo de moagem de alta energia, são continuamente soldados, fraturados e encruados; com isso, ocorre um grande

aumento na densidade de defeitos dos materiais, promovendo uma diminuição de T_{ig} à medida que a moagem é continuada. Além disso, parte da energia cinética disponível quando duas esferas de moagem colidem entre si ou com as paredes do jarro de moagem é liberada na forma de calor e é utilizada para promover o aquecimento do material aprisionado entre as superfícies em colisão; isto promove um aumento da temperatura do pó ($T_{pó}$) durante o processo de moagem. Assume-se que a reação exotérmica ocorre quando T_{ig} diminui até atingir a temperatura do pó, conforme representado esquematicamente na Figura 2.4. Nesta figura, também está mostrada uma situação onde T_{ig} não é reduzida até a temperatura do pó, não ocorrendo, portanto, a ignição da reação exotérmica (situação sem combustão).

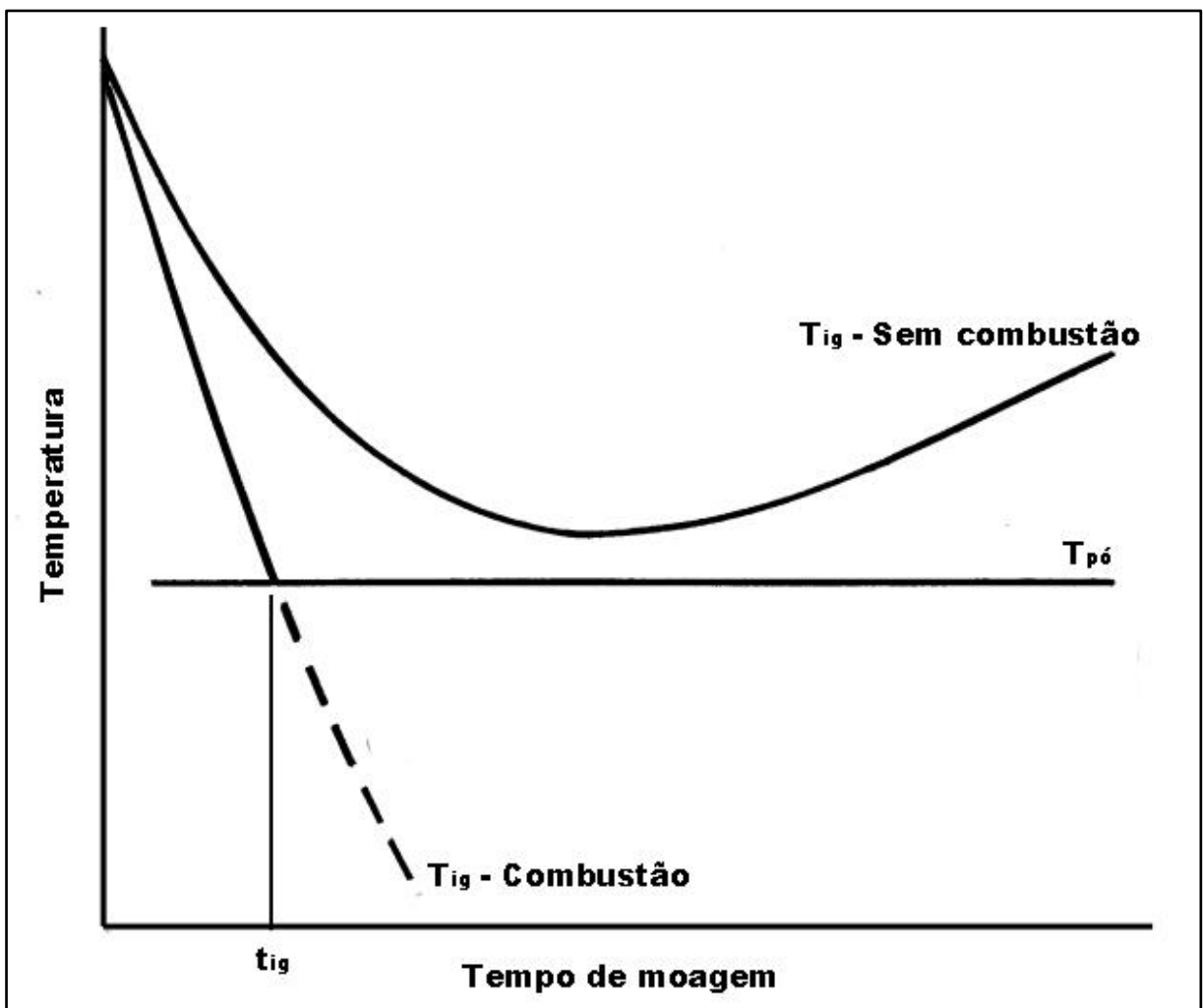


Figura 2.4 Representação esquemática da variação da temperatura de ignição (T_{ig}) com o tempo de moagem de amostras com e sem combustão. Adaptado de [2].

O modelo de Schaffer e McCormick [32] consegue explicar porque há a necessidade de um tempo de incubação para que a ignição possa ocorrer. Este tempo está associado com o citado decaimento de T_{ig} com o prolongamento da

moagem devido às mudanças que ocorrem no material processado. Além disso, a diminuição da T_{ig} foi verificada após a moagem de alta de alta energia em diversos outros sistemas, alguns dos quais estão mostrados na Figura 2.5. O aumento da temperatura do pó durante a moagem, que é outro aspecto assumido pelo modelo, também foi estudada por diversos autores, porém, ainda existem divergências em relação aos valores atingidos.

A medição do aumento local de temperatura no interior do jarro é difícil devida à natureza dinâmica do processo de moagem. Porém, estas temperaturas podem ser estimadas através dos diversos modelos propostos para explicar o processo de moagem ou através da observação de mudanças microestruturais e/ou de fase que ocorreram durante a moagem e, dependendo do método utilizado para a estimativa, valores de aumento de temperatura bastante discrepantes podem ser obtidos. No final da década de 1980, Davis *et al* [67], utilizando o modelo proposto por eles, calcularam aumentos de temperatura no moinho Spex da ordem de 350 K. Os mesmos autores, analisando a decomposição da martensita em uma liga Fe-1,2%C (massa), estimaram que as temperaturas atingidas durante a moagem eram da ordem de 538 a 550 K. Por outro lado, aumentos de temperatura de somente 38 K foram calculados durante a moagem de Ni₃₂Ti₆₈ e Ni₄₅Nb₅₅ [132] e aumentos de 100 a 200 K foram estimados durante a moagem do intermetálico Nb₃Sn [106].

Em trabalhos mais recentes, Kwon *et al* [133] e Takacs e McHenry [134] mediram as temperaturas atingidas pelas esferas durante a moagem sem pós, através de estudos calorimétricos e um resumo dos resultados obtidos está mostrado na Tabela 2.2. A tabela mostra que, de um modo geral, os valores de temperatura atingidos durante a moagem em moinho agitador (Spex) são consideravelmente inferiores aos valores obtidos para os moinhos planetários. Para este último, dependendo do modelo e das condições de moagem empregadas as temperaturas atingidas podem ultrapassar os 600°C. Ainda, de acordo com Takacs e McHenry [134], a intensidade de moagem entre um moinho planetário Fritsch P5 é semelhante à do moinho AGO-2 operando com Ω e ω iguais a 890 e 1820 rpm, respectivamente. Observando-se novamente a Tabela 2.2 e comparando-se os dois modelos de moinhos planetários pode-se verificar uma diferença significativa entre os valores de temperatura máxima obtidos nos dois diferentes grupos de pesquisa. Os valores de temperatura da Tabela 2.2 foram obtidos sem a adição de pós no interior do recipiente de moagem e foi demonstrado que a adição de alguns gramas

de SiO_2 aumentou significativamente a temperatura máxima atingida pelo moinho Spex [134], demonstrando novamente a complexidade do processo e confirmando que a presença de pós no interior do jarro reduz a dissipação de energia [135].

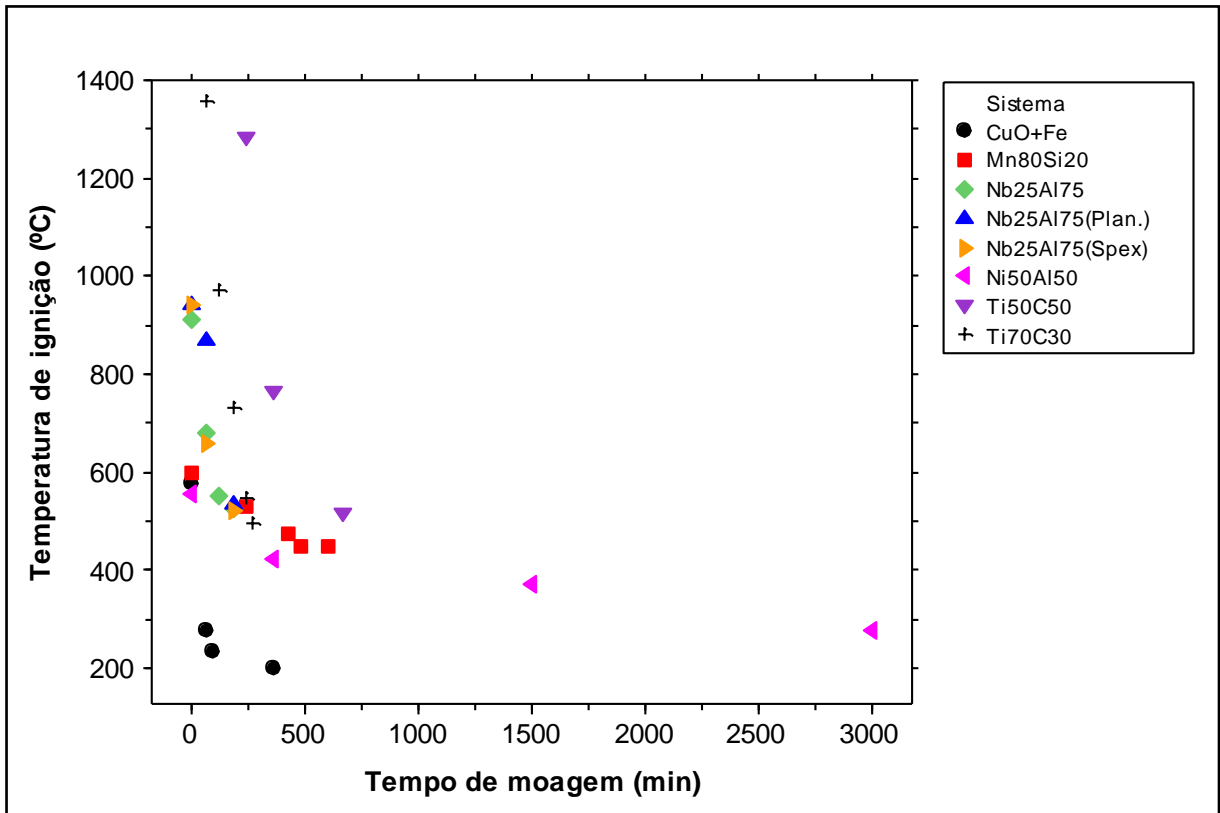


Figura 2.5 Temperatura de ignição em função do tempo de moagem para diversos sistemas. CuO+Fe [32]; Mn80Si20 [19]; Nb25Al75 [122]; Nb25Al75 (Plan.), moagem em moinho planetário [20]; Nb25Al75 (Spex), moagem em moinho Spex [20]; Ni50Al50 [136]; Ti50C50 [42]; Ti70C30 [42].

Tabela 2.2 Aumento de temperatura durante a moagem em diversos moinhos e parâmetros de moagem. Diâmetro das esferas (d_b), massa total de esferas ($n_b m_b$), rotação do prato do moinho (Ω), rotação do jarro (ω), temperatura máxima atingida ($T_{m\acute{a}x}$)

Moinho	d_b (mm)	$n_b m_b$ (g)	Ω (rpm)	ω (rpm)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Referência
Planetário AGO-2	3	200	890	1820	189	[133]
Planetário AGO-2	3	200	1090	2220	240	[133]
Planetário AGO-2	9	200	890	1820	430	[133]
Planetário AGO-2	9	200	1090	2220	613	[133]
Planetário Fritsch P5	12,7	800	200	*	~105	[134]
Planetário Fritsch P5	12,7	800	280	*	~225	[134]
Spex 8000	12,7	16	**	**	52	[134]
Spex 8000	12,7	57	**	**	74	[134]

* não informado pelos autores.

** este tipo de moinho não permite variar a rotação durante sua operação.

Algumas características sobre os defeitos introduzidos durante a moagem de alta energia e que levam à ativação mecânica do material podem ser estudados

experimentalmente. Por exemplo, informações quantitativas sobre a diminuição do tamanho de cristalito e aumento da deformação da rede durante a moagem podem ser obtidas através da análise de difratogramas de raios X, sendo encontrados vários relatos sobre os temas na literatura [73, 113, 114, 137-139]. Em geral, de acordo com Boldyrev [140], a ativação mecânica promove os seguintes efeitos nos materiais em processamento: aumento da área superficial; acúmulo e redistribuição de defeitos cristalinos (por exemplo, vacâncias, discordâncias, contornos de grão [141]) aumento no número de contatos; renovação destes contatos; alterações nas condições nos contatos para os processos em fase sólida; difusão e mistura mecânica; formação de núcleos de novas fases. Estes efeitos promovem o aumento da reatividade dos sólidos processados por moagem de alta energia e possibilitam a ocorrência de combustão durante o processo, além disso, permitem a obtenção de materiais com propriedades e características únicas, não obtidas por outras técnicas de fabricação. Embora existam muitos estudos sobre o tema, não existe um mecanismo unânime sobre os processos que ocorrem durante a ativação e os principais meios de acúmulo de energia ainda permanecem desconhecidos [128], porém, acredita-se que o acúmulo de vários defeitos no sólido reagente é mais efetivo no aumento da reatividade do sistema, quando comparado ao aumento área superficial específica [6].

Deidda *et al* [142] realizaram a caracterização *in situ* da síntese por combustão nos sistemas Ti-Si, Ti-C, Ta-C em moinho Spex, utilizando um recipiente de moagem transparente e confeccionado em quartzo e sistemas de aquisição de imagens capazes de armazenar imagens durante a movimentação do jarro do moinho Spex. Em paralelo, Manai *et al* [143] promoveram a comparação entre uma simulação numérica e estes resultados experimentais. A observação das imagens gravadas durante a ocorrência da combustão levou os autores a concluir que a ignição da reação só ocorre quando o pó da mistura em processamento alcança certo grau de deformação estrutural durante o processo de moagem. Além disso, a metodologia permitiu a utilização de termômetros de infravermelho e, conseqüentemente, foi possível a medição direta da temperatura de combustão atingida pelos sistemas estudados. De um modo geral, a temperatura de combustão medida pelos termômetros de infravermelho foi menor que a temperatura adiabática teórica para o referido sistema.

A ocorrência de síntese por combustão em um dado sistema pode ser

verificada observando-se a sua temperatura adiabática; sistemas com temperaturas adiabáticas superiores a 1800 K estão sujeitos a originarem reações exotérmicas a [131]. No caso das reações induzidas mecanicamente, o caráter exotérmico da reação pode ser caracterizado pela razão entre o valor da variação de entalpia da reação (ΔH_{298K}) e o calor específico do produto da reação, à temperatura ambiente ($C_{p,298K}$), sendo que valores $\Delta H_{298K}/C_{p,298K}$ maiores que 2000K são requeridos para a propagação de uma reação ativada mecanicamente [127]. A Tabela 2.3 mostra valores de $\Delta H_{298K}/C_{p,298K}$ e temperatura adiabática para diversos sistemas, destacando aqueles onde a ocorrência da combustão prevista de acordo com os critérios descritos e verificada experimentalmente. Embora a reação $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$ possua $\Delta H_{298K}/C_{p,298K}$ extremamente elevado, a formação de Al_2S_3 ocorre de maneira gradual, sem combustão, indicando que os critérios de predição apresentados são necessários, porém não são únicos no que se refere à cinética das reações exotérmicas [2].

Tabela 2.3 Valores de $\Delta H_{298K}/C_{p,298K}$ e temperatura adiabática (T_{ad}) para diversos sistemas. As reações sublinhadas indicam os sistemas onde a combustão foi verificada experimentalmente.

Reação	$\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ (K)	T_{ad} (K)
$Ni + 3Al \rightarrow NiAl_3$	1588 *	1127 [144]
$2Ni + 3Al \rightarrow Ni_2Al_3$	486 *	1406 [144]
<u>$Ni + Al \rightarrow NiAl$</u>	<u>2577 *</u>	<u>1911 [144]</u>
<u>$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$</u>	<u>5151 [2]</u>	<u>7810 [118]</u>
$CuO + Ni \rightarrow Cu + NiO$	1130 [2]	1288 [118]
$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$	6400 [2]	---

* Calculado a partir dos dados da referência [144].

2.2 O SISTEMA Ni-AI E O COMPOSTO INTERMETÁLICO NiAl

O diagrama de fases binário Ni-Al, Figura 2.6, mostra a possibilidade de formação de cinco compostos intermetálicos: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_5Al_3 e Ni_3Al . Inicialmente, o diagrama de fases binário Ni-Al não incluía a região da fase Ni_5Al_3 [145], mas presença da fase Ni_5Al_3 foi sugerida por Litvinov e Arkhangel'skaya [146] e confirmada posteriormente em diversos estudos [147-150]. O diagrama publicado por Nash *et al* [151] incluiu o campo referente esta fase e Okamoto [152, 153]

realizou a atualização desta versão do diagrama, modificando os limites dos campos bifásicos NiAl+Ni₃Al e Ni₃Al+(Ni). Na Figura 2.6, para comparação, estão mostrados os campos de fase de acordo com Nash *et al* [151] e Okamoto [152, 153]. A obtenção de Ni₅Al₃ envolve o ordenamento da martensita, que é obtida quando o material é aquecido a temperaturas suficientemente altas para que seja alcançado o campo monofásico de NiAl (Figura 2.6); o material é então temperado e após tratamentos térmicos prolongados as fases presentes no material são transformadas em Ni₅Al₃ ortorrômbico [146-150]. Ootoshi *et al* [154] também observaram a formação do composto Ni₅Al₃ utilizando pares de difusão Ni₃Al/NiAl. A Tabela 2.4 mostra a estrutura cristalina, a densidade e a temperatura de transformação de cada um dos cinco aluminetos do sistema Ni-Al.

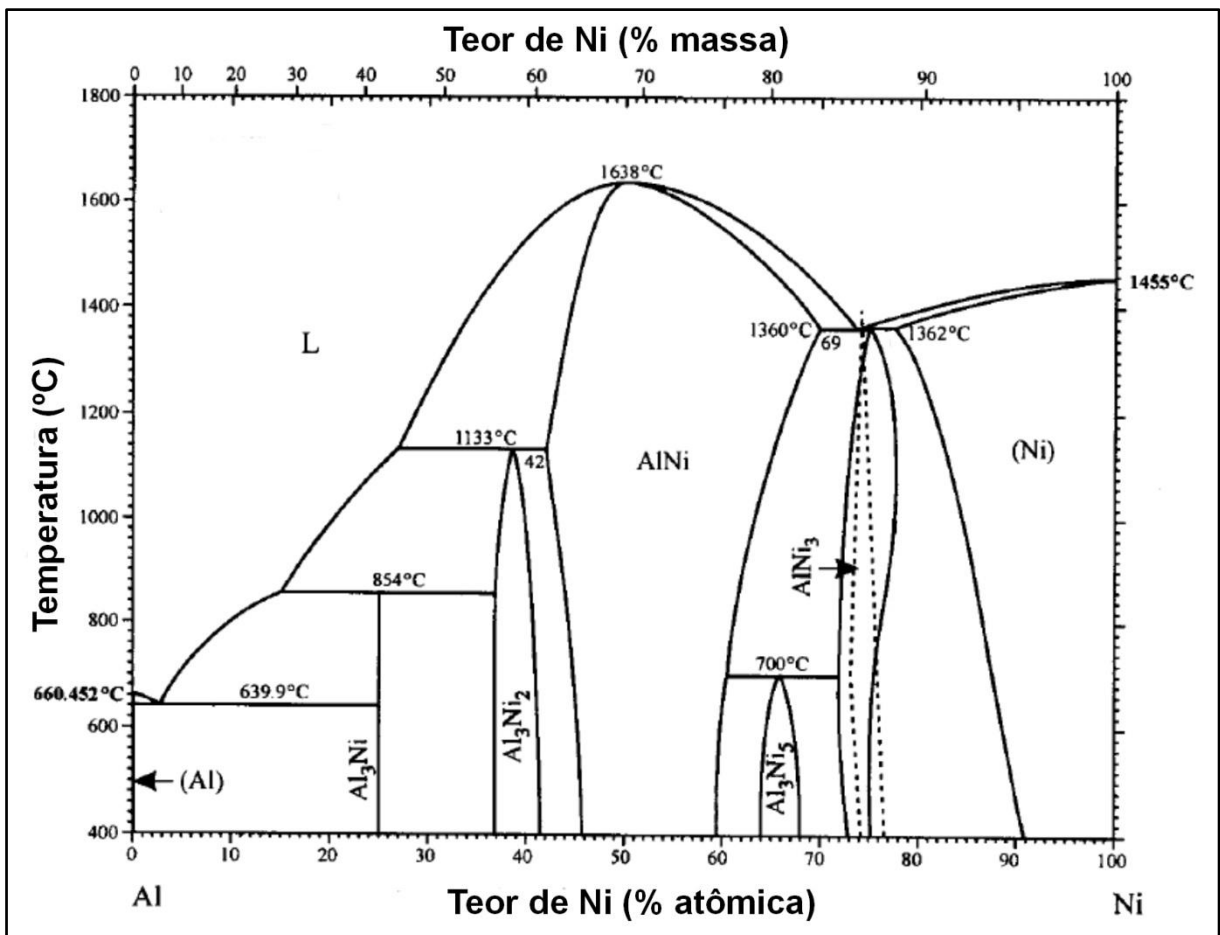


Figura 2.6 Diagrama de fases binário Ni-Al adaptado de Okamoto [153]. A linha tracejada indica os limites dos campos bifásicos de acordo com Nash *et al* [151].

Tabela 2.4 Estrutura cristalina, densidade e temperatura de transformação dos compostos intermetálicos do sistema Ni-Al.

Composto intermetálico	Estrutura cristalina	Densidade (kg/m ³)	Temperatura de transformação (°C)
NiAl ₃	D0 ₁₁ [151] (modelo: Fe ₃ C)	3980 [155]	854 (peritética) [151, 153]
Ni ₂ Al ₃	D5 ₁₉ [151] (modelo: Ni ₂ Al ₃)	4770 [155]	1133 (peritética) [151, 153]
NiAl	B2 [156] (modelo: CsCl)	5860 [156]	1638 (fusão) [153]
Ni ₅ Al ₃	Modelo: Pt ₅ Ga ₃ [148, 157]	6630 [155]	700 (peritetoide) [151, 153]
Ni ₃ Al	L1 ₂ [156] (modelo: Cu ₃ Au)	7500 [156]	1390 (fusão) [156]

O composto intermetálico ordenado NiAl recebeu grande atenção da comunidade científica, principalmente na década de 1990, por ser um possível candidato para aplicações estruturais em altas temperaturas. Nesta época, Noebe *et al* [158] e Miracle [159] revisaram as propriedades físicas e mecânicas deste composto. Observando-se a Figura 2.6 e a Tabela 2.4 nota-se que este composto possui uma densidade relativamente baixa (aproximadamente 70% da densidade de superligas à base de Ni atuais [160]), apresentando uma região de fase simples de aproximadamente 46 a 59% de Ni e fundindo congruentemente na sua relação estequiométrica a 1638°C. O NiAl possui estrutura do tipo B2 (modelo do CsCl), mostrada na Figura 2.7, que pode ser descrita como duas células cúbicas primitivas que se interpenetram onde os átomos de Al e Ni ocupam cada uma destas redes [158, 159]. A estrutura típica de discordâncias de compostos ordenados como o NiAl consiste de duas discordâncias parciais separadas por uma região denominada de contorno de antifase [161] e o principal sistema de deslizamento atuante no NiAl policristalino é <100>{011} [156, 158]. A Tabela 2.5 mostra algumas propriedades físicas e mecânicas para este composto, determinadas a partir de amostras obtidas por técnicas de fundição.

Tabela 2.5 Propriedades físicas e mecânicas do composto intermetálico NiAl estequiométrico em temperatura ambiente.

Propriedade	Valor na literatura
Módulo de Young (GPa)	177 a 190 [161]; 294 [156]
Limite de escoamento em tração (MPa)	175 a 300 [161]
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,7 a 6 [158]; 4 a 6 [159]
Coeficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /°C)	14 a 16 [161]
Resistividade elétrica (μΩcm)	8 a 10 [162, 163]
Susceptibilidade magnética (sistema cgs-uem)	0,3 ± 0,1 x 10 ⁻⁶ [159]

O composto NiAl apresenta baixa ductilidade em temperatura ambiente, o que contribuiu para dificultar a sua aplicação em larga escala industrial como material estrutural e, além disso, este intermetálico possui uma baixa tenacidade à fratura que reduz excessivamente o tamanho de trincas aceitável, apresentando também uma alta sensibilidade de suas propriedades com a composição química, isto é, um pequeno desvio da estequiometria do composto pode ocasionar uma mudança significativa em uma dada propriedade [164]. Por exemplo, o limite de escoamento em temperatura ambiente pode variar desde valores próximos a 250 MPa para a composição Ni_{49,7}Al_{50,3} até valores próximos de 500 MPa para a composição Ni_{50,6}Al_{49,4} [165] e variações da mesma magnitude já haviam sido relatadas por Pascoe e Newey [166] no final da década de 1960.

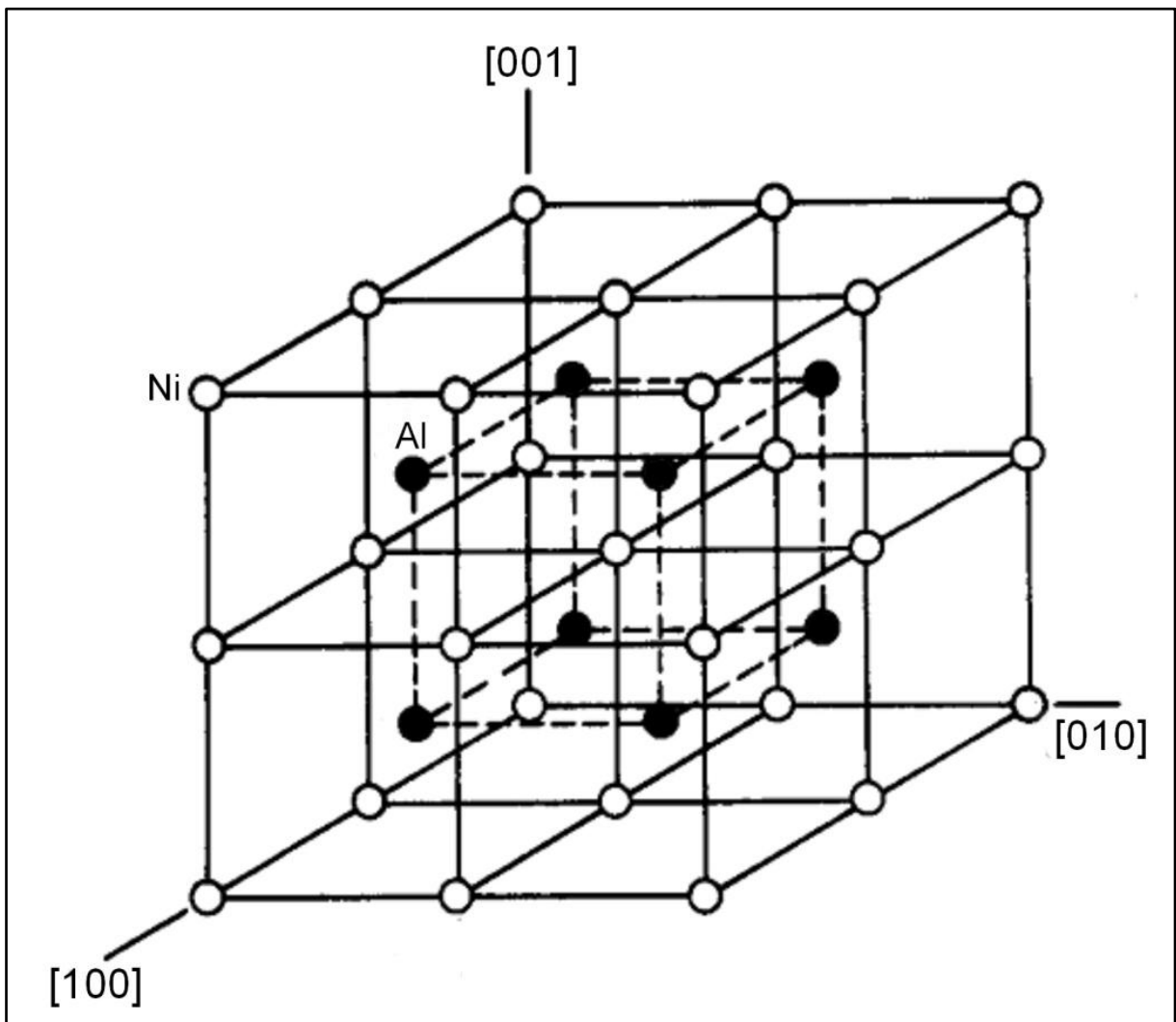


Figura 2.7 Estrutura cristalina B2 (modelo do CsCl) do intermetálico NiAl. Adaptado de [167].

Embora o composto NiAl, de modo geral, apresente um comportamento frágil à temperatura ambiente, verificou-se um aumento em sua ductilidade a

aproximadamente 400°C e que o composto pode se tornar dúctil acima de 600°C [165]. Em temperatura ambiente Hahn e Vedula [165] relataram ductilidades em tração ao redor de 2,5%, enquanto que para testes de tração realizados a 400°C e 600°C foram obtidos valores de ductilidades aproximadamente iguais a 31% e 47%, respectivamente. A falta de sistemas de deslizamento suficientes é aceita como a principal causa para explicar a baixa ductilidade deste composto em temperatura ambiente. Além disso, observações da fratura de contornos de grão, em amostras submetidas à compressão, confirmam que a limitada ductilidade do composto NiAl, próximo a sua estequiometria, resulta da incompatibilidade na mudança de forma de grãos vizinhos devido a um insuficiente número de sistemas de deslizamento independentes atuantes [158] para satisfazer o critério de von Mises [168]. De acordo com o critério de von Mises [168] são necessários pelo menos cinco sistemas de deslizamento independentes para que a deformação de um grão seja acomodada por seus vizinhos.

Segundo Schulson e Barker [169] uma maneira para aumentar a ductilidade em policristais de NiAl é o refino de grão abaixo de um valor crítico. Esta melhora na ductilidade em tração foi explicada pelo fato de que a tensão requerida para nuclear microtrincas foi suficiente para causar uma propagação de trincas instável nos materiais de grãos mais grossos, mas não nos materiais de grãos refinados. Neste caso, propagação de trincas instável ocorreu somente depois que a tensão foi aumentada para exceder o valor crítico por encruamento e deformação plástica e, como resultado, a ductilidade em tração aumentou com a diminuição do tamanho de grão abaixo de um valor crítico.

2.2.1 Obtenção do composto NiAl utilizando moagem de alta energia

De acordo com Bohn *et al* [170] os compostos intermetálicos nanocristalinos podem ter suas propriedades mecânicas aprimoradas quando comparados com intermetálicos de granulometria convencional. Os argumentos destes pesquisadores cobrem várias possíveis vantagens para intermetálicos nanocristalinos, incluindo ductilidade e resistência aumentadas. Dentro deste contexto, a moagem de alta energia pode ser considerada com uma rota alternativa para a síntese ou modificação de compostos intermetálicos com o objetivo de aprimorar propriedades mecânicas (aumento de ductilidade, por exemplo), pois, além de promover a

redução do tamanho de grão, permitindo a obtenção de materiais nanoestruturados, é capaz de originar os seguintes efeitos no material (inclusive simultaneamente): desordenamento da rede, neste caso, a deformação do material pode passar a ocorrer através do deslizamento de discordâncias simples e não mais pelo deslizamento de pares de discordâncias parciais; modificação da estrutura do cristal para uma mais simétrica, por exemplo, cúbica [11].

Possivelmente, o primeiro relato da síntese de aluminetos de níquel por moagem de alta energia foi realizado por Ivanov *et al* [171] em 1988. As composições processadas por estes autores consistiram de Ni_xAl_{100-x} ($32 < x < 90$) e as moagem foram conduzidas em um moinho de bolas de laboratório, utilizando esferas e recipiente de moagem confeccionados em aço endurecido, com um poder de moagem igual a 10:1. Dependendo da composição processada, os autores obtiveram as seguintes fases: NiAl, Ni_2Al_3 e solução sólida de Al em Ni, cujo campo de existência foi estendido até teores de Al iguais a 27%. Estas soluções sólidas obtidas durante a moagem de alta energia foram consideradas metaestáveis, pois se decomuseram em Ni_3Al e NiAl após aquecimento a 400°C. Além disso, os autores relataram a possível formação de NiAl amorfo na faixa de 65 a 73% de Ni; porém, com as técnicas de caracterização empregadas, não foi confirmado se a fase amorfa obtida se tratava de material verdadeiramente amorfo ou simplesmente de um material com uma estrutura altamente deformada pela ação da moagem de alta energia.

A obtenção do composto NiAl através da moagem de alta energia em moinho Attritor foi relatada no trabalho de Nash *et al* [172], utilizando uma mistura elementar de pós com composição 49,5%Ni-49,5%Al-1%W; sugere-se que este é o primeiro relato da síntese deste alumineto neste tipo de moinho. Posteriormente, a pesquisa liderada por Nash prosseguiu com o objetivo de obter pós do composto NiAl e também de promover a consolidação e caracterização do material produzido por moagem de alta energia [160, 173-186], incluindo a produção pós compósitos de NiAl reforçados por AlN e/ou Al_2O_3 [187-191]. Os trabalhos deste grupo de pesquisa foram conduzidos em um moinho Attritor de três hastes, utilizando misturas de pós elementares como material de partida e os poderes de moagem variaram desde 15:1 a 40:1 e em alguns casos, moagem criogênica foi utilizada no início do processo e os tempos de moagem utilizados chegaram a 70 h. As rotas empregadas para a consolidação dos pós foram: compactação em matriz a frio e compactação

isostática a frio, ambas seguidas de sinterização; extrusão ou laminação à quente, sendo que, segundo os autores, a rota que apresentou melhores resultados foi a extrusão à quente a 1127°C e, com a utilização desta técnica de consolidação, foi possível obter limites de escoamento em compressão acima de 1000 MPa e ductilidade em compressão superiores à 13%, que é um valor de ductilidade relativamente elevado, principalmente quando comparado com o NiAl fundido que apresenta ductilidades da ordem de 2%. A melhora da ductilidade do material processado por moagem de alta energia foi atribuída à ativação do sistema de deslizamento $\langle 110 \rangle \{011\}$ [174-176, 181] em adição ao sistema $\langle 100 \rangle \{011\}$, que é descrito como sendo o principal sistema atuante no intermetálico NiAl [156, 158]. A utilização do moinho Attritor também foi encontrada no trabalho de Huang *et al* [192, 193], onde foi obtido o composto NiAl a partir da moagem de alta energia em temperaturas criogênicas de misturas de pós com a composição 50%Ni-50%Al (% atômica). Além disso, a utilização de um moinho por atrito horizontal é relatada por Ochiai *et al* [194].

Posteriormente, o grupo de pesquisa liderado por Murty conduziu um extenso estudo sobre a obtenção de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al utilizando moinhos planetários [43, 195-201]. Estudos deste grupo de pesquisa consistiram em processar misturas elementares de pós de Ni e Al nas proporções $\text{Ni}_x\text{Al}_{100-x}$ ($x = 10, 18, 21, 25, 40, 50, 65, 68, 70, 75$ e 90) em um moinho planetário Pulverisette P5; detalhes sobre a metodologia empregada podem ser obtidos nas referências [43, 195, 201]. A formação de NiAl como uma única fase foi verificada para as composições Ni40Al60 e Ni50Al50. A extensão do campo de fase correspondente à fase NiAl também foi verificada pelos autores; no material processado por moagem de alta energia a fase NiAl foi verificada na faixa de 25 a 65% de Ni, enquanto que a faixa de equilíbrio é de 46 a 59% de Ni [43]. Outro aspecto resultante dos trabalhos deste grupo de pesquisa é a demonstração de que a contaminação dos pós de NiAl com Fe e Cr provenientes do meio de moagem pode promover a desordem do composto intermetálico, contribuindo, assim, para favorecer o aumento de sua ductilidade; os autores relataram que níveis de contaminação de Fe e Cr da ordem de 20% podem levar à completa desordem do composto intermetálico [197]. Mais recentemente, Joardar *et al* [198] estabeleceram os critérios de moagem, na forma de diagramas de fases paramétricos e mapas de energia para a obtenção de NiAl no mesmo tipo de moinho utilizado por este grupo de pesquisa na década de 1990; a

Figura 2.8 mostra exemplos destes diagramas e mapas de moagem. No diagrama de fases paramétrico da Figura 2.8(a) observa-se que para ocorrer a formação de NiAl maiores poderes de moagem são necessários quando a rotação do moinho diminui, além disso, o parâmetro de ordem a longo alcance diminui com o aumento da rotação do moinho, para um dado poder de moagem. A Figura 2.8 também mostra dois mapas de moagem onde os parâmetros considerados são a energia de choque da bola por impacto e energia cinética total das bolas. A janela de energia para a formação de NiAl, quando o meio de moagem em carbeto de tungstênio foi utilizado, está mostrada na Figura 2.8(b) e destaca-se que uma energia cinética total mínima de aproximadamente 200 kJ/kg deve ser aplicada para promover a formação do alumineto, além disso, a figura também mostra que a reação é finalizada quando uma energia total de ~700 kJ/kg é fornecida. Comparativamente, a Figura 2.8(c) mostra este mesmo mapa de moagem quando ferramental de aço inoxidável foi utilizado e a principal diferença relevante é que a reação de formação do composto é terminada com um fornecimento de energia igual à ~550 kJ/kg. Para explicar a necessidade de um menor fornecimento de energia para a finalização da reação quando aço inoxidável foi utilizado como meio de moagem, os autores sugeriram que neste caso ocorre a contaminação do material processado com Fe proveniente do ferramental e isto promove uma aceleração da cinética de formação do composto intermetálico [198].

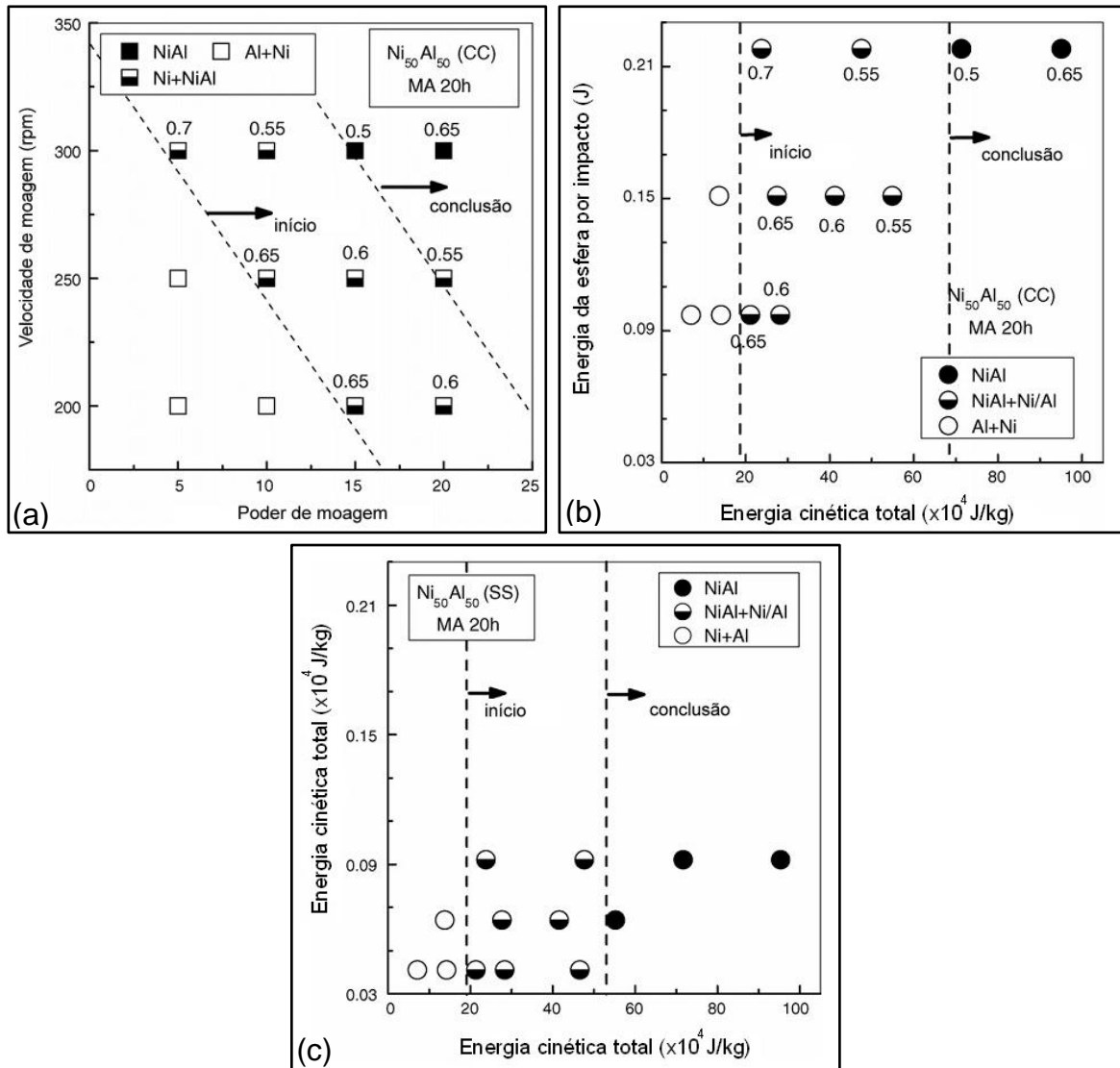


Figura 2.8 (a) Diagrama de fases paramétrico do NiAl preparado em meio de moagem confeccionado em carbeto de tungstênio após 20 h de moagem; (b) Mapa de moagem para a formação de NiAl a partir da mistura Ni50Al50 em meio de carbeto de tungstênio; (c) idem à (b) para meio de moagem em aço inoxidável. Os números nos pontos de dados referem-se ao parâmetro de ordem de longo alcance [198].

Durante a moagem de alta energia a literatura mostra a possibilidade da formação gradual do composto NiAl ou a sua formação através de uma repentina reação exotérmica (síntese por combustão), dependendo das condições de moagem empregadas. De fato, o tempo de obtenção de NiAl e a ocorrência ou não de combustão durante o processamento de pós de Ni e Al é fortemente influenciada por variáveis do processo de moagem (Tabela 2.6), incluindo: tipo de moinho; poder de moagem, que na realidade está diretamente relacionado com a energia fornecida pelo meio de moagem; a presença ou não de um agente controlador de processo; o tipo de agente controlador de processo; material do meio de moagem. Por exemplo, Atzmon [202] documentou a obtenção gradual deste composto quando misturas de

Ni e Al foram processadas continuamente em moinho Spex por tempos superiores a 2 h; por outro lado, o mesmo autor relatou que após a moagem ter sido interrompida após 100-120 min, o jarro resfriado sob ventilação forçada de ar e a moagem novamente reiniciada, a ocorrência de uma reação exotérmica foi verificada alguns segundos após o início da nova etapa de moagem e o produto final desta reação foi o composto NiAl. No trabalho de Kubaski *et al* [203], o tempo médio de ignição passou de 67,6 min para 48,6 min quando o poder de moagem foi alterado de 7:1 para 10:1 no moinho Spex. Utilizando também um moinho Spex, Cardellini *et al* [204, 205] identificaram a ocorrência da reação exotérmica de formação de NiAl após aproximadamente 3 h de moagem, ou seja, um tempo de ignição bastante superior ao encontrado em [203]. Hwang [180], utilizando um moinho Attritor, descreve o início de formação de NiAl após 34 h de moagem, porém, não faz menção alguma à ocorrência de reações exotérmicas durante o processo de moagem. Utilizando um moinho planetário, existem relatos da formação de NiAl através de uma reação exotérmica após 8 h de moagem e também de maneira gradual quando cromo foi adicionado à mistura de pós níquel e alumínio [43, 195, 196, 200]. De maneira semelhante, Moshksar e Mirzaee [206], utilizando um moinho vibratório, obtiveram alumineto NiAl de maneira gradual durante a moagem contínua e verificaram a ocorrência de uma repentina reação exotérmica quando a moagem foi interrompida após 4 a 8 h e o recipiente de moagem aberto. Maric *et al* [207] também relataram a formação de NiAl através de uma reação gradual durante a moagem da mistura Ni₅₀Al₅₀ em um moinho de bolas horizontal convencional; neste caso os autores consideraram que a reação de formação do composto ocorre pela explosão em grãos individuais e não pela reação explosiva simultânea de todas as partículas do pó presentes no interior do recipiente de moagem.

Tabela 2.6 Condições de obtenção do composto intermetálico NiAl utilizando moagem de alta energia. Os valores de tempo sublinhados referem-se à formação do composto através de uma reação exotérmica.

Composição	Moinho	Poder de moagem	ACP	Tempo (min)	Produto	Referência
Ni50Al50	Spex 8000	6:1	Não informado	<u>120</u> ^(*)	NiAl	[202]
Ni50Al50	Spex 8000	7:1	Sem uso	<u>62</u>	NiAl + Al	[208, 209]
Ni50Al50	Spex 8000	5:1	Não informado	<u>180</u> ^(*)	NiAl + Al + Ni	[204, 205]
Ni50Al50	Spex 8000	3,3:1	Não informado	300	NiAl	[210]
Ni50Al50	Attritor	20:1	Ácido esteárico	<u>~300</u>	NiAl	[208]
Ni50Al50	Attritor	40:1	Ácido esteárico	<u>~180</u>	NiAl	[208]
Ni50Al50	Attritor ^(**)	20:1	Sem uso ^(***)	3600	NiAl	[180]
Ni50Al50	Planetário P5	10:1	Tolueno	480	NiAl + Al	[43]
Ni50Al50	Vibratório	12:1	Não informado	<u>95</u>	NiAl	[211]
Ni50Al50	Vibratório	13:1	Não informado	300	NiAl	[212]
Ni50Al50	de bolas	100:1	Não informado	6000	NiAl	[213]
Ni50Al50	de bolas	50:1	Não informado	2000	NiAl + Al ₂ O ₃	[207]
Ni50Al50	Vibratório	20:1	Etanol	1440	NiAl	[206]
Ni50Al50	Vibratório	20:1	Etanol	<u>480</u>	NiAl + Al ₂ O ₃	[206]
Ni40Al60	Spex 8000	7:1	Sem uso	<u>114</u>	NiAl + Al + Ni	[209, 214]
Ni40Al60	Vibratório	13:1	Não informado	300	NiAl	[212]
Ni62,5Al37,5	Spex 8000	7:1	Sem uso	<u>71</u>	NiAl + Al + Ni	[209, 215]
Ni62,5Al37,5	Vibratório	13:1	Não informado	300	Ni ₅ Al ₃ + NiAl	[212]
Ni43Al43Ti7C7	Vibratório	12:1	Não informado	<u>105</u>	NiAl + TiC + Ni + Al	[211]

(*) Moagem interrompida.

(**) Modelo com 3 hastes; equipamento modificado pelos autores.

(***) Moagem criogênica nas duas primeiras horas de moagem.

Como estabelecido na literatura, a Tabela 2.6 mostra que, para um mesmo tipo de moinho, à medida que o poder de moagem é aumentado há uma redução significativa no tempo de ignição da reação de formação do composto NiAl ou uma redução no tempo necessário para a formação gradual deste composto. Por outro lado, quando outras variáveis de processo são analisadas, não foi possível estabelecer, com base nos resultados apresentados, uma relação direta com o

tempo de formação do composto NiAl. Resumidamente, a formação do composto NiAl pode ocorrer através de uma repentina reação exotérmica global, detectada indiretamente através da medição da temperatura dos recipientes de moagem, ou através de reações exotérmicas localizadas no interior dos recipientes de moagem, promovendo o que muitos autores denominaram de formação gradual do composto intermetálico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESTRATÉGIA DE INVESTIGAÇÃO

A parte experimental deste trabalho foi estruturada de acordo com os seguintes experimentos e técnicas de caracterização: a) tentativa de determinação experimental da entalpia de formação dos compostos intermetálicos NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl e Ni_3Al utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura, sendo que este experimento foi realizado para permitir um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o aquecimento de pós mecanicamente ativados; b) realizar o processo de combustão simultânea de materiais processados no moinho Attritor; c) sinterização e caracterização mecânica (microdureza e ensaio de flexão) de amostras processadas nos moinhos planetário e Attritor. d) determinar a influência do poder de moagem, tamanho de partícula inicial de Ni, presença do agente controlador de processo e das dimensões dos corpos moedores (esferas) no tempo de ignição da reação de formação do composto NiAl e também no tamanho médio de partículas após a moagem de alta energia em moinho Spex; e) verificar como o poder de moagem, o tempo de moagem e o agente controlador de processo afetam o rendimento (razão entre a massa de pó inicial e a massa de pó final) do moinho Attritor; f) cálculo da energia de moagem transferida aos pós pelos dispositivos de moagem (moinhos planetário e Attritor); g) obter o composto intermetálico por moagem de alta energia nos moinhos planetário e Attritor, quantificando a quantidade de NiAl formado utilizando o método de Rietveld e também realizando as estimativas do tamanho de cristalito e da deformação da rede; h) caracterização dos produtos das moagens utilizando-se das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X, determinação do tamanho de partícula por espalhamento de raios laser de baixo ângulo e análises termogravimétricas.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.2.1 Moinhos de alta energia

3.2.1.1 Moinho agitador (Spex)

Utilizou-se um moinho agitador marca Spex CertiPrep, modelo 8000 Mixer/Mill (Figura 3.1), que está instalado no Laboratório de Moagem de Alta Energia (LMAE), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EPUSP). Este moinho possui jarros de moagem com 57,15 mm (2 1/4") de diâmetro e 76,2 mm (3") de comprimento, com capacidade máxima de carga igual a 25 mL. Os jarros utilizados foram confeccionados em aço temperado e possuem um sistema de tampa com anel de vedação que permitem a realização de moagens a seco em atmosfera controlada e também moagem a úmido; a Figura 3.2 mostra uma fotografia do jarro e de sua tampa.

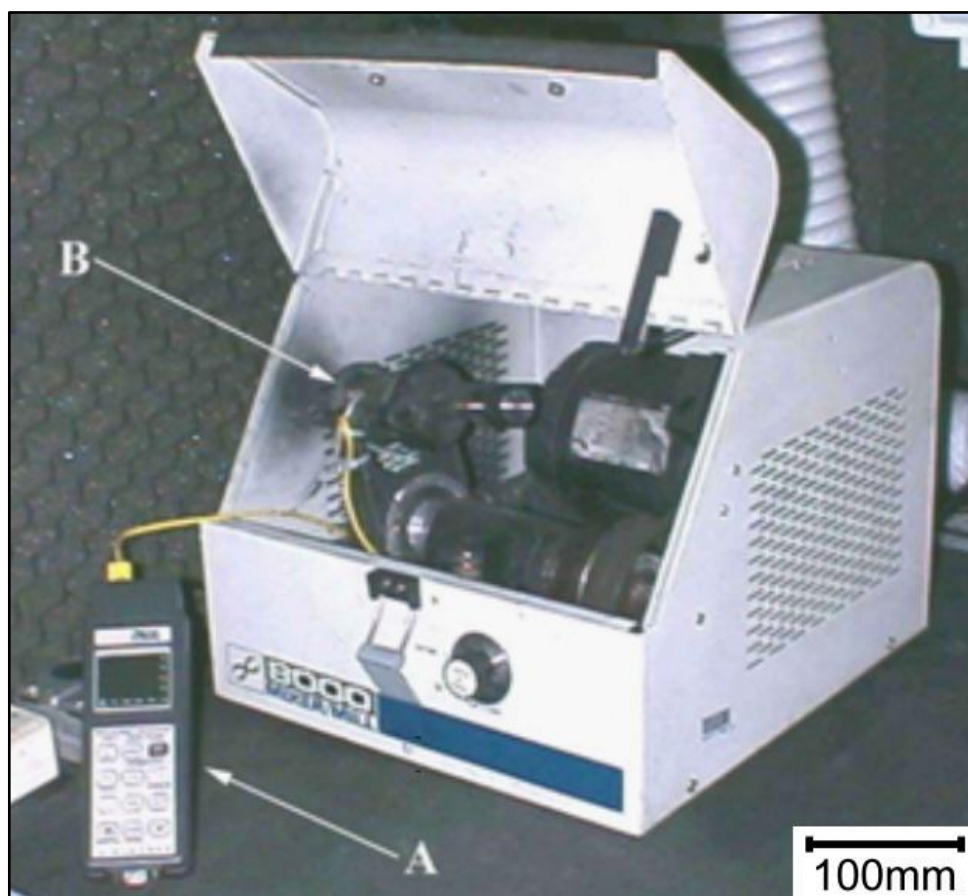


Figura 3.1 Moinho Spex 8000 Mixer/Mill destacando o sistema de leitura e armazenamento de dados. (A) Data Logger; (B) Termopar tipo K fixado no fundo do jarro de moagem [37].



Figura 3.2 Jarro e tampa utilizados com o moinho Spex.

Durante as moagens utilizaram-se esferas confeccionadas em aço SAE 52100; dois conjuntos distintos de esferas (CJ) foram empregados: o primeiro conjunto consistiu de duas esferas de 12,7 mm de diâmetro e quatro esferas de 6,35 mm de diâmetro, sendo este o jogo original fornecido pelo fabricante do equipamento e será denominado de conjunto padrão ao longo do trabalho; o segundo conjunto (identificado como Conjunto 2) consistiu de duas esferas de 6,35 mm de diâmetro e dez esferas de 4,76 mm de diâmetro. Ambos os conjuntos fornecem uma massa de aproximadamente 21 g e os trabalhos foram realizados utilizando-se poderes de moagem de 7:1 e 10:1. Todas as moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, a qual foi introduzida no jarro de moagem manipulando-o em uma *glove box*. Quando utilizado agente controlador de processo (ACP), empregou-se ácido esteárico. A Tabela 3.1 mostra um resumo das principais características e variáveis do moinho Spex utilizado neste trabalho.

Tabela 3.1 Características do moinho Spex e suas principais variáveis de processo.

Marca	Spex CertiPrep
Modelo	8000 Mixer/Mill
Capacidade útil do jarro	25 mL
Material do jarro	Aço temperado
Material das esferas	Aço SAE 52100
Diâmetro das esferas	Conjunto padrão: 2 esferas de $d_b = 12,7$ mm e 4 esferas de $d_b = 6,35$ mm Conjunto 2: 2 esferas de $d_b = 12,7$ mm e 10 esferas de $d_b = 4,76$ mm
Massa de esferas por corrida	21 g
Poder de moagem (P)	7:1 e 10:1
Massa das amostras	3 g e 2,1 g
Agente controlador de processo (ACP)	Ácido esteárico
Atmosfera	Argônio

Com a utilização de um sistema de leitura e armazenamento de dados do tipo

Data Logger marca Delta Ohm, modelo DO 9416, foi possível avaliar a evolução da temperatura do jarro de moagem durante o processamento dos pós. Para isto, fixou-se um termopar tipo K junto à superfície externa do fundo do jarro de moagem. A fixação do termopar no fundo do jarro de moagem foi demonstrada como sendo a mais eficiente para a coleta de dados durante a moagem em um moinho do tipo Spex [2]. Este sistema de aquisição de dados está mostrado na Figura 3.1 e a Figura 3.3 mostra uma representação esquemática do posicionamento do termopar durante as moagens.

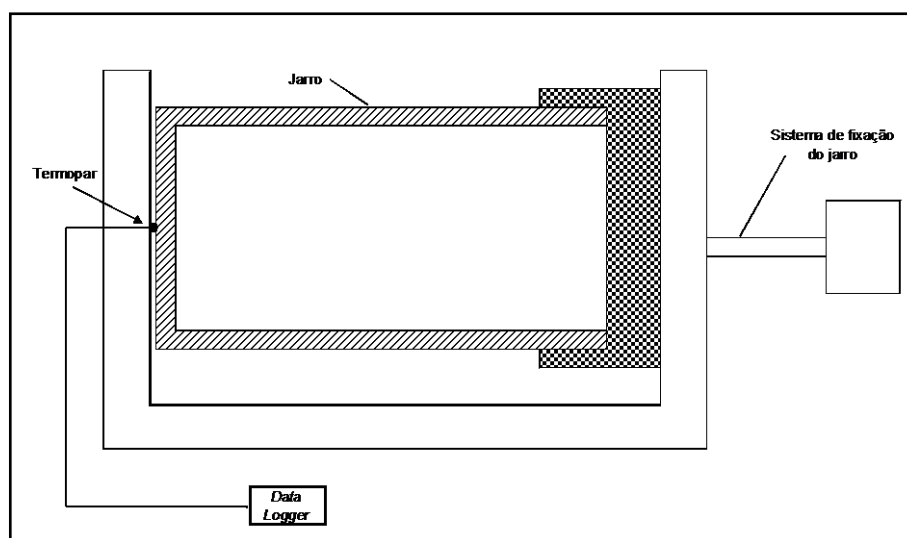


Figura 3.3 Representação esquemática do sistema de monitoramento da temperatura no moinho Spex, destacando o posicionamento do termopar.

3.2.1.2 Moinho Attritor

Foi empregado um moinho Attritor, marca Union Process, modelo 01HD (LMAE/PMT/EPUSP), equipado com recipientes de moagem (jarros) com capacidade de 750 mL; este moinho está mostrado na Figura 3.4. O moinho possui jarros de moagem confeccionados em aço inoxidável, em alguns casos revestidos internamente com Tefzel (marca registrada da DuPont), sendo Tefzel um ETFE (etileno-tetrafluoretileno) disponível como pellets ou pó para moldagem rotacional [216]. As hastes utilizadas (Figura 3.5(a)) são de aço inoxidável com braços de Colmonoy (liga de níquel com características especiais de resistência ao desgaste [217], fabricada pela *Wall Colmonoy Corporation*). Durante as moagens o jarro é instalado em uma camisa d'água, com o objetivo de evitar um aquecimento excessivo do ferramental (Figura 3.5(b)). O moinho também é equipado com uma tampa especial, confeccionada em aço inoxidável, que permitiu a realização de

moagens com atmosfera controlada, também mostrada na Figura 3.5(b); esta tampa possui conexões para entrada e saída de gases, além de sistemas de vedação para seu acoplamento à haste e ao jarro do moinho. Todas as moagens realizadas foram conduzidas sob uma atmosfera dinâmica de argônio.

As esferas utilizadas foram confeccionadas em aço SAE 52100. Dois conjuntos distintos foram empregados: o primeiro conjunto, identificado como Conjunto 1, consistiu somente de esferas de 6,35 mm; o segundo conjunto (identificado como Conjunto 2) era formado por uma mistura de esferas de 6,35 mm e 4,76 mm de diâmetro, e esta mistura foi realizada utilizando-se uma fração numérica igual a 0,5. O objetivo de utilizar esferas de tamanho diferentes foi melhorar a eficiência da moagem e reduzir a chamada “zona morta” que pode ocorrer durante a moagem em moinho Attritor. O procedimento de utilização de esferas de diferentes diâmetros e a comprovação da melhora da eficiência da moagem através desta técnica é descrita em maiores detalhes no trabalho de Cook e Courtney [77].



Figura 3.4 Moinho Attritor, marca Union Process, modelo 01HD, destacando o sistema de monitoramento da temperatura do jarro.

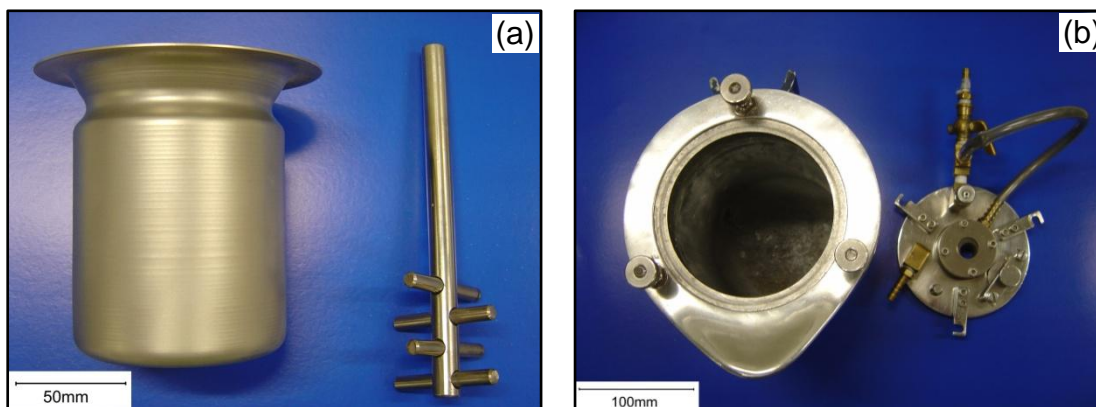


Figura 3.5 (a) Jarro e haste utilizados na moagens com o moinho Attritor. (b) Camisa d'água e tampa especial para moagens com atmosfera controlada.

Durante as moagens utilizou-se ácido esteárico com agente controlador do processo (ACP). O ACP foi colocado no interior do jarro de moagem quando este continha somente as esferas, o moinho era, então, ligado a 300 rpm por 5 min para que o ACP se espalhasse no jarro e esferas de moagem. O pó, com a composição desejada era, então, colocado no moinho. Após este procedimento de introdução do ACP, iniciava-se a moagem propriamente dita e a rotação empregada foi de 500rpm. A folga adotada entre o fundo do jarro de moagem e a haste (folga haste-jarro) foi de 6,35 mm ou 12,7 mm. Uma representação esquemática do jarro do moinho Attritor com a haste, destacando sua folga em relação ao fundo do jarro, está mostrada na Figura 3.6. Ao longo dos trabalhos utilizaram-se dois poderes de moagem (P), 20:1 e 40:1 e 2 kg de esferas, portanto, as amostras processadas possuíam 100 g ou 50 g, dependendo do poder de moagem.

O jarro do moinho Attritor é refrigerado por uma camisa d'água e a temperatura da entrada e saída da água de refrigeração foi medida durante as moagens. Este monitoramento foi realizado através da fixação de termopares tipo K na entrada e saída de água durante o processo de moagem. Além disso, estes termopares foram acoplados a um dispositivo de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data logger*, marca Delta Ohm, modelo DO9416. Este sistema permitiu monitorar, de maneira indireta, a ocorrência de reações exotérmicas no interior do jarro de moagem. A Figura 3.4 e a Figura 3.7 mostram a fotografia e uma representação esquemática desse sistema, respectivamente. Este monitoramento de temperatura foi encontrado em outros trabalhos na literatura [160, 172, 180]. Finalmente, a Tabela 3.2 mostra um resumo das principais características e variáveis do moinho Attritor utilizado neste trabalho.

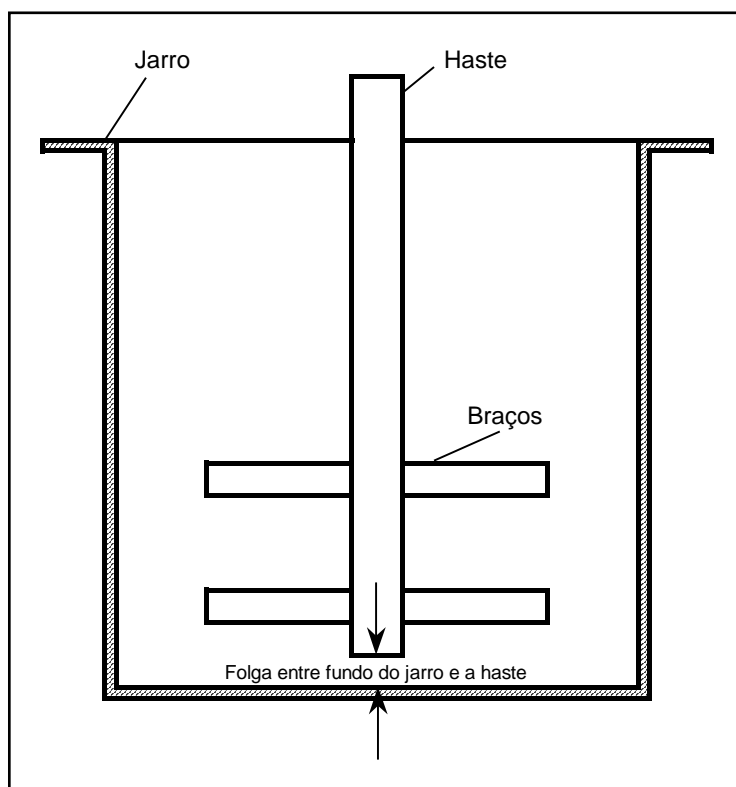


Figura 3.6 Representação esquemática do jarro do moinho Attritor e sua haste, destacando a folga entre a haste e o fundo do jarro.

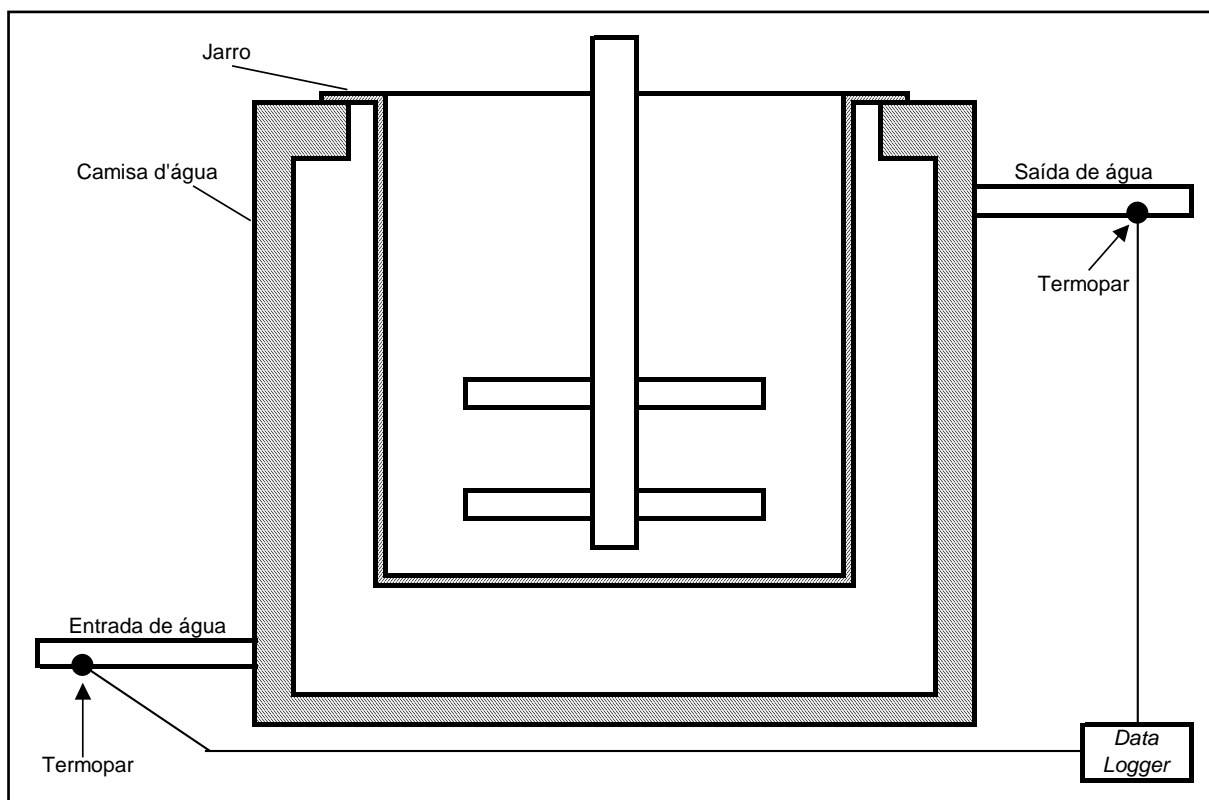


Figura 3.7 Representação esquemática do sistema de monitoramento da temperatura de entrada e saída de água no moinho Attritor.

Tabela 3.2 Características do moinho Attritor e suas principais variáveis de processo.

Marca	Union Process
Modelo	Attritor 01 HD
Capacidade do jarro	750 mL
Material do jarro	Aço inoxidável, revestido ou não em Tefzel
Haste	Aço inoxidável, braços de Colmonoy
Material das esferas	Aço SAE 52100
Diâmetro das esferas	d_b 6,35 mm e mistura de d_b 6,35mm com d_b 4,76 mm, fração numérica igual a 0,5
Massa de esferas por corrida	2 kg
Poder de moagem (P)	20:1 e 40:1
Massa das amostras	100 g e 50 g
Folga haste-jarro	6,35 mm e 12,7 mm
Rotação	500 rpm
Agente controlador de processo (ACP)	Ácido esteárico
Atmosfera dinâmica	Argônio

3.2.1.3 Moinho Planetário

Um moinho planetário marca Fritsch, modelo pulverisette 6 (*mono Mill*) foi utilizado nas moagens e este se encontra instalado no LMAE-PMT-EPUSP; sua fotografia está mostrada na Figura 3.8. Este moinho está equipado com jarros e esferas de moagem em aço inoxidável martensítico DIN X47Cr14 (especificação próxima ao aço inoxidável AISI 420C [218]). Os jarros utilizados possuem capacidade de 500 mL e as esferas utilizadas foram de 10 mm de diâmetro, Este jarro é equipado com uma tampa especial, também em aço inoxidável, que permitiu a realização de moagens em atmosfera controlada (Figura 3.9). A Figura 3.10 mostra uma representação esquemática da montagem do jarro e da tampa para a realização de atmosfera controlada.

As moagens realizadas neste moinho foram conduzidas utilizando-se dois poderes de moagem: 6,7:1 e 10:1. No primeiro caso, utilizou-se 1000 g de esferas de 10 mm de diâmetro (aproximadamente 250 esferas) e 150 g de pó; no segundo caso, utilizou-se 500 g de esferas de 10 mm de diâmetro e 50 g de pó. Todas as moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio e utilizou-se ácido esteárico como agente controlador de processo. Três níveis de ácido esteárico foram testados: 0,75%, 1% e 2% (massa). A rotação empregada no prato do moinho durante as corridas foi de 300 rpm. O moinho permite que o sentido de rotação seja revertido durante o processo de moagem e, dependendo da moagem, o sentido de rotação foi invertido a cada 2 h, 4 h ou 6 h. A Tabela 3.3 mostra as principais

características e variáveis de processo do moinho planetário utilizadas.



Figura 3.8 Moinho planetário, marca Fritsch, modelo pulverisette 6 (*mono Mill*).



Figura 3.9 Jarro de moagem e tampa utilizados no moinho planetário.

O moinho planetário fornece a possibilidade de controle da rotação do prato e a rotação do jarro torna-se função dessa rotação. Para a determinação da rotação do jarro, dois procedimentos distintos foram adotados. No primeiro procedimento, calculou-se a rotação do jarro teórica, utilizando-se informações do fabricante sobre o sistema de polias que transfere a rotação do prato para o jarro; o prato possui uma polia de 22 mm de diâmetro transmitindo seu movimento para outra no eixo de rotação do jarro com diâmetro igual a 40 mm. Assim, utilizando-se a Equação 3.1 pôde-se calcular a rotação teórica do jarro de moagem. Nesta equação, $d_{p,p}$ e $d_{p,v}$

são, respectivamente, os diâmetros das polias dos eixos do prato e do jarro; Ω é a rotação do prato e ω a rotação do jarro. A rotação do jarro calculada pela Equação 3.1, para uma rotação do prato de 300 rpm, é de 545,4 rpm. O segundo procedimento consistiu na medição experimental da rotação do jarro utilizando-se um tacômetro digital, marca Icel Manaus, modelo TC-5010; neste caso, para a rotação do prato de 300 rpm obteve-se ω igual 551,1 rpm. Com base nos cálculos e nas medições experimentais foi possível confeccionar o gráfico da rotação do jarro em função da rotação do prato, mostrado na Figura 3.11.

Tabela 3.3 Características do moinho Planetário e suas principais variáveis de processo.

Marca	Fritsch
Modelo	Pulverisette 6 (<i>mono Mill</i>)
Capacidade do jarro	500 mL
Material do jarro	Aço inoxidável martensítico DIN X47Cr14
Material das esferas	Aço inoxidável martensítico DIN X47Cr14
Diâmetro das esferas	$d_b = 10$ mm
Massa de esferas por corrida	1 kg e 500 g
Poder de moagem (P)	6,7:1 e 10:1
Massa das amostras	150 g e 50 g
Rotação do prato (Ω)	300 rpm
Rotação do jarro (ω)	545,4 rpm (teórica); 551,1 rpm (experimental)
Agente controlador de processo (ACP)	Ácido esteárico
Atmosfera	Argônio

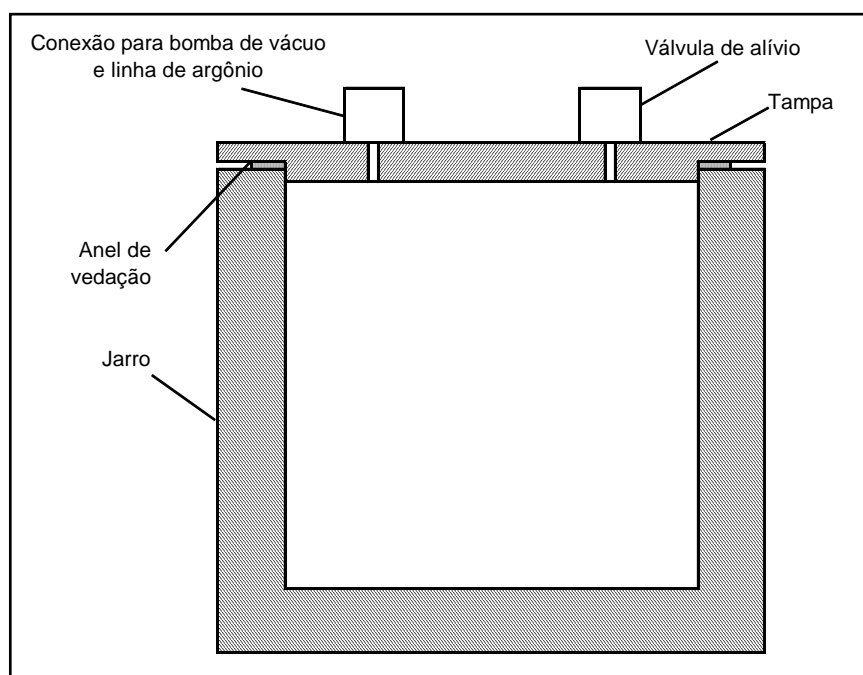


Figura 3.10 Representação esquemática da montagem do jarro e da tampa para a realização de atmosfera controlada.

$$\Omega d_{p,p} = \omega d_{p,v}$$

3.1

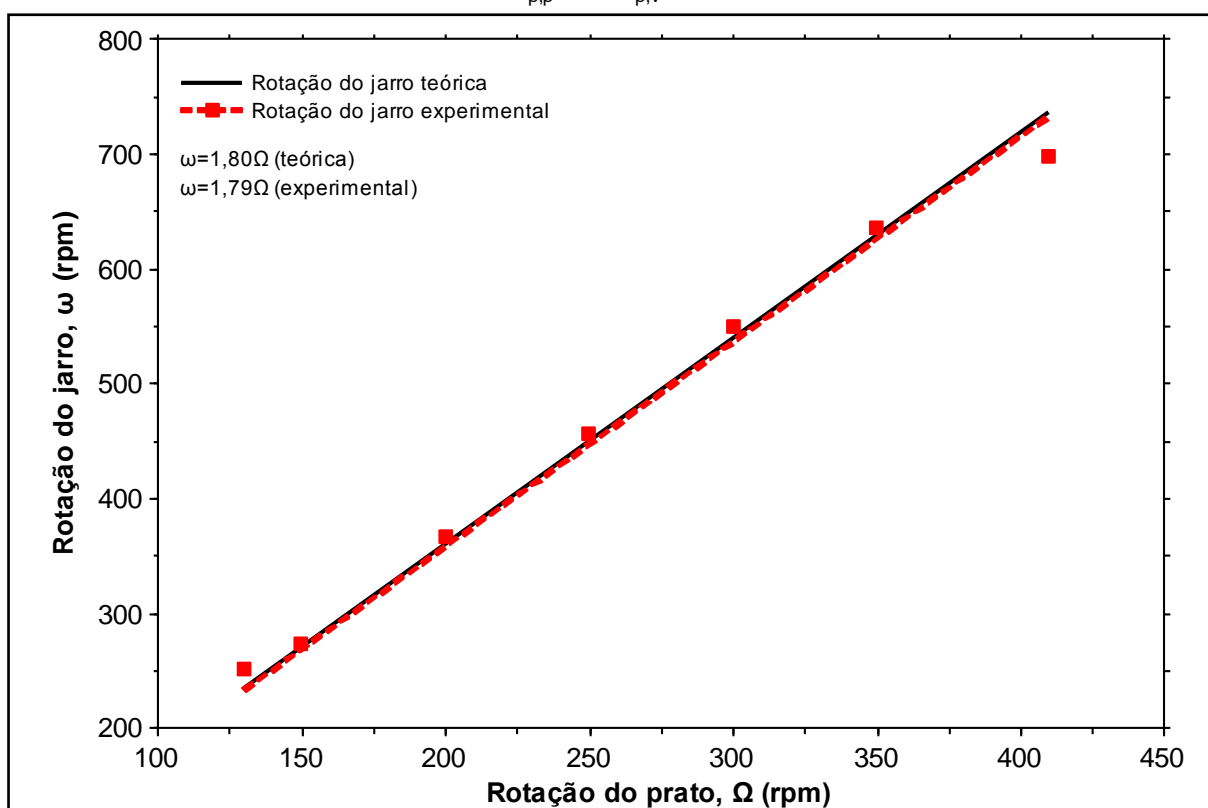


Figura 3.11 Rotação do jarro em função da rotação do prato do moinho planetário. Os símbolos representam as medições experimentais realizadas; a linha tracejada representa a reta ajustada para estes pontos experimentais. A linha cheia indica a reta obtida com a Equação 3.1.

O moinho planetário utilizado é equipado com o Sistema de Medição GTM II, também fornecido pela Fritsch GmbH. Este sistema é capaz de monitorar *in situ* a temperatura e a pressão no interior do recipiente de moagem e consiste de um jarro de moagem, confeccionado em aço inoxidável com capacidade de 500 mL, dotado de uma tampa especial, também em aço inoxidável, equipada com sensores especiais para medir as variações de temperatura e pressão no interior do recipiente de moagem; as medições feitas pelos sensores são transmitidas digitalmente para um receptor, que é externo ao moinho. Este receptor confere os dados das medições feitas pelos sensores e os transfere através de um cabo serial RS232, para um computador com o programa necessário para a sua armazenagem e tratamento; o programa utilizado para este fim é o Fritsch GTM, versão 2.4.2.014. Uma representação esquemática do sistema GTM está mostrada na Figura 3.12(a) e uma foto do mesmo está mostrada na Figura 3.12(b).

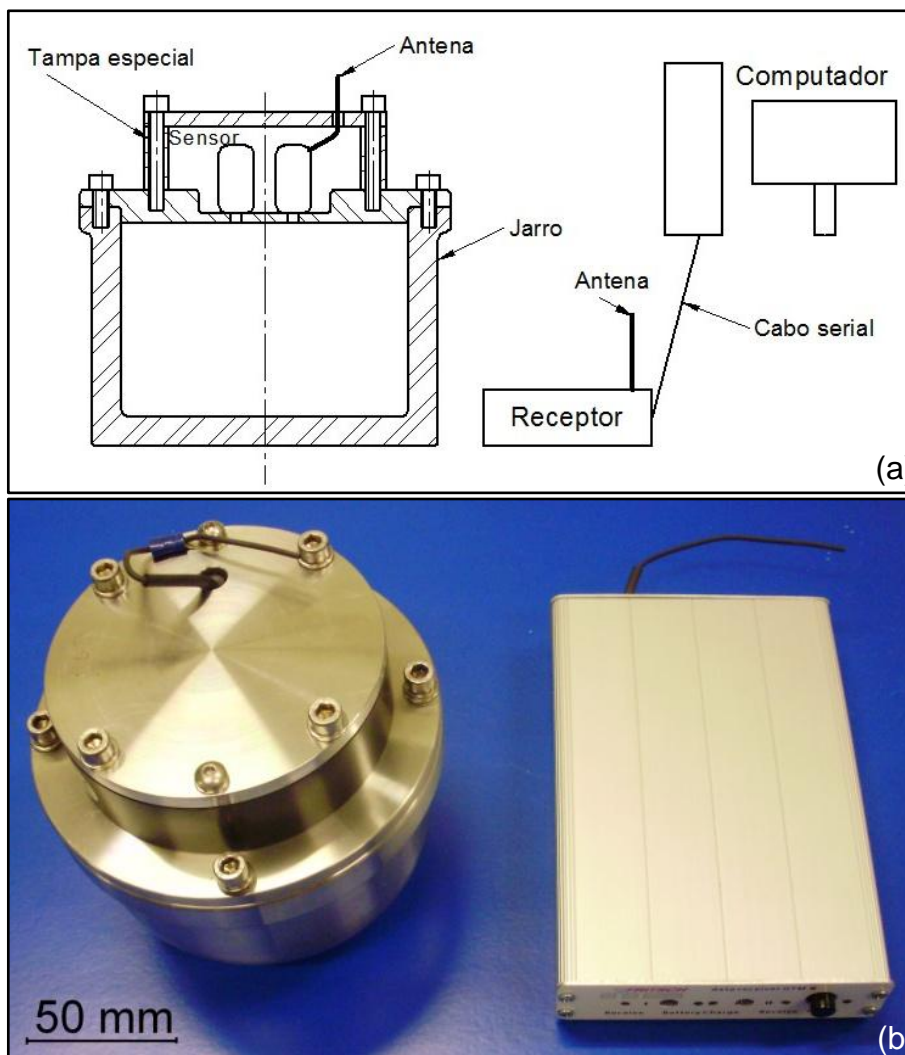


Figura 3.12 (a) e (b), respectivamente, mostram uma representação esquemática e uma fotografia do Sistema de Medição GTM.

3.2.2 Análises termogravimétricas

Um equipamento de análise térmica simultânea marca Netzsch, modelo STA 409C, que se encontra instalado no Laboratório de Processos de Altas Temperaturas do PMT/EPUSP, foi utilizado para a realização das análises termogravimétricas. Este equipamento permite a utilização de dois sensores distintos, sensor DTA e sensor DSC, com temperatura máxima de trabalho igual a 1600°C e 1500°C, respectivamente. O equipamento foi devidamente calibrado com um conjunto de elementos padrões fornecido pela Netzsch; estes elementos, suas respectivas temperaturas e entalpias de fusão nominais estão mostradas na Tabela 3.4 [219].

Tabela 3.4 Temperaturas e entalpias de fusão nominais dos padrões utilizados na calibração do equipamento de análises térmicas [219].

Elemento	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)
Índio	156,6	28,6
Estanho	231,9	60,5
Bismuto	271,4	53,3
Zinco	419,6	107,5
Alumínio	660,3	397,0
Prata	961,8	107,0
Ouro	1064,2	63,7
Níquel	1455,0	299,8

O procedimento de calibração para o sensor DTA consistiu em determinar as temperaturas de fusão experimentais e a área do pico de fusão para cada um dos elementos da Tabela 3.4, utilizando as configurações originais do equipamento. Nestas condições, a área dos picos de fusão é dada em $\mu\text{Vs/mg}$. A calibração do equipamento foi realizada sempre segundo as recomendações do manual do fabricante [219]. As condições das corridas realizadas com o DTA estão mostradas na Tabela 3.5. Algumas considerações sobre os parâmetros mostrados nesta tabela são relevantes: os cadinhos e a alumina utilizada foram previamente calcinados a 1200°C por 1h para eliminar umidade e a possível presença de algum contaminante orgânico; a taxa de aquisição de dados de 8 leitura/ $^{\circ}\text{C}$ foi empregada porque estudos anteriores [220] demonstraram que, nesse modelo de equipamento, com esta taxa é possível obter resultados confiáveis e reproduzíveis.

Tabela 3.5 Condições empregadas nas corridas de calibração do equipamento de análise térmica com o sensor DTA.

Massa da amostra (mg)	30,0
Material de referência	Alumina
Massa da referência (mg)	30,0
Material do cadinho	Alumina
Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10
Atmosfera (dinâmica)	Argônio
Fluxo de gás na balança (ml/min)	50
Fluxo de gás na amostra (ml/min)	70
Taxa de aquisição de dados (leituras/ $^{\circ}\text{C}$)	8

Cada elemento padrão foi submetido a um ciclo térmico que consistiu de um primeiro aquecimento, até que fosse observada a fusão completa do material; um resfriamento a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperaturas pelo menos 100°C abaixo da

solidificação do material; um segundo aquecimento, novamente até temperaturas superiores à temperatura da fusão do material. As medições tanto da temperatura de fusão experimental quanto da área do pico de fusão somente foram realizadas neste segundo aquecimento. A Figura 3.13 ilustra este procedimento para o níquel. No caso do zinco, o procedimento utilizado foi um pouco diferente. O zinco pode ter seu processo de vaporização intensificado a partir de 500°C, por isso, durante seu ciclo térmico, o primeiro aquecimento foi interrompido manualmente logo após o pico de fusão ter sido completado e o resfriamento foi realizado à taxa imposta pelo ambiente até ser atingida a temperatura de 100°C. Em seguida, realizou-se o segundo aquecimento (também interrompido logo após o pico de fusão), o qual foi utilizado para a medição dos parâmetros necessários. Os resultados da temperatura de fusão experimental e da área do pico para cada elemento padrão estão mostrados na Tabela 3.6. Estes valores foram medidos nas curvas com o auxílio do programa Netzsch Proteus - Thermal Analysis, versão 4.1.2.

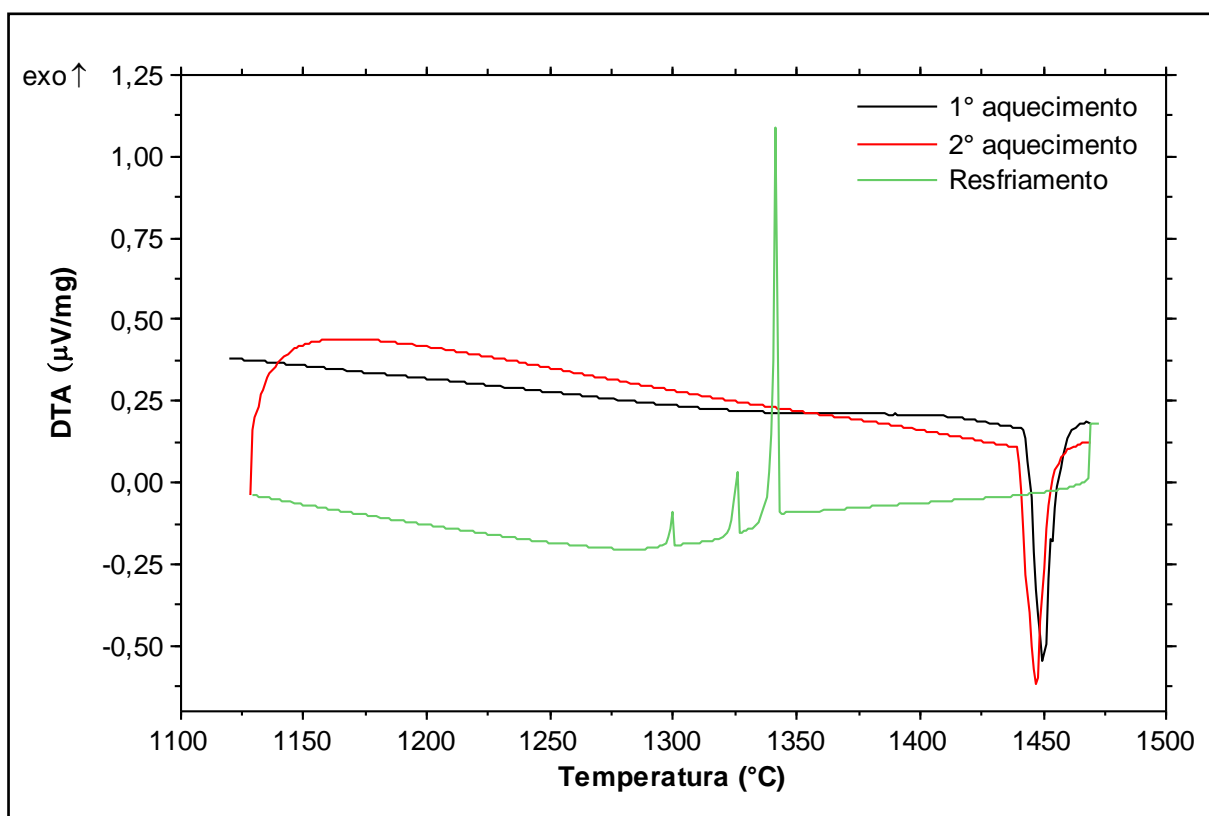


Figura 3.13 Ciclo térmico realizado com o níquel (elemento padrão), no sensor DTA.

Os valores experimentais mostrados na Tabela 3.6 também foram fornecidos ao programa Netzsch Proteus - Thermal Analysis com o objetivo de gerar os arquivos de calibração para o equipamento, arquivos estes que passaram a ser

utilizados nas demais análises realizadas. Para a verificação dos arquivos de calibração gerados, dois padrões (índio e alumínio) foram analisados novamente e mediram-se as temperaturas e entalpias de fusão (agora dada em J/g). Para a temperatura de fusão, o manual do fabricante [219] considera como aceitável um erro experimental de $\pm 3\text{K}$; no entanto, para a entalpia de fusão quando sensor DTA é utilizado, o manual não especifica uma faixa de tolerância, especificando somente para o sensor DSC ($\pm 3\%$). Assim, como o sensor DTA possui uma menor sensibilidade que o DSC, considerou-se como aceitável um erro de $\pm 10\%$ para os valores das entalpias de fusão experimentais. Os resultados da verificação da calibração, as temperaturas e entalpias de fusão nominais e seus respectivos erros estão mostrados na Tabela 3.7, indicando que a calibração realizada para o sensor DTA foi efetiva. Os elementos padrões In e Al foram escolhidos para a conferência da calibração por fundirem a uma temperatura baixa e intermediária, respectivamente; o equipamento utilizado nas análises térmicas apresenta uma menor precisão a temperaturas mais baixas e, devido a este fato, verificou-se a necessidade de conferir o resultado da calibração nesta faixa de temperatura.

Tabela 3.6 Valores experimentais para a temperatura de fusão e área do pico de fusão obtidos durante as corridas de calibração do sensor DTA.

Elemento	Temperatura experimental (°C)	Área do pico ($\mu\text{Vs}/\text{mg}$)
Índio	153,0	6,486
Estanho	228,4	15,06
Bismuto	266,6	13,66
Zinco	414,9	26,74
Alumínio	657,4	89,47
Prata	959,4	25,11
Ouro	1062,9	11,97
Níquel	1440,2	39,64

Tabela 3.7 Conferência da calibração realizada para o sensor DTA.

Elemento	Temperatura exp.(°C)	Temperatura nom. (°C)	Erro (°C)	Entalpia exp. (J/g)	Entalpia nom. (J/g)	Erro (%)
Índio	158,1	156,6	+1,5	28,3	28,6	1,1
Alumínio	659,9	660,3	-0,4	362,4	397,0	8,7

O procedimento de calibração empregado para o sensor DSC é muito similar àquele descrito para o sensor DTA. As principais diferenças operacionais entre os

dois sensores estão nas dimensões, geometria e capacidade dos respectivos cadinhos. No caso do sensor DSC, o manual do fabricante [219] recomenda a utilização de massas de amostras entre 5 e 15 mg. Para este sensor optou-se por calibrar o equipamento com duas massas de amostras distintas, 5 e 13 mg. As condições das corridas realizadas com o DSC estão mostradas na Tabela 3.8. Para a verificação dos arquivos de calibração gerados, dois padrões (índio e alumínio para 13 mg; índio para 5 mg) foram analisados novamente e mediram-se as temperaturas e entalpias de fusão. A Figura 3.14 mostra o ciclo térmico realizado com o Ni utilizando o sensor DSC. Os resultados da verificação da calibração, as temperaturas e entalpias de fusão nominais e seus respectivos erros estão mostrados na Tabela 3.9, indicando que a calibração realizada foi efetiva.

Tabela 3.8 Condições empregadas nas corridas de calibração do equipamento de análise térmica com o sensor DSC.

Massa da amostra (mg)	5 e 13
Material de referência	Alumina
Massa da referência (mg)	12,9
Material do cadinho	Alumina
Capacidade do cadinho (μ l)	85
Taxa de aquecimento ($^{\circ}$ C/min)	10
Atmosfera (dinâmica)	Argônio
Fluxo de gás na balança (ml/min)	50
Fluxo de gás na amostra (ml/min)	70
Taxa de aquisição de dados (leituras/ $^{\circ}$ C)	8

Tabela 3.9 Conferência da calibração realizada para o sensor DSC.

Elemento	Massa (mg)	Temperatura exp. ($^{\circ}$ C)	Temperatura nom. ($^{\circ}$ C)	Erro ($^{\circ}$ C)	Entalpia exp. (J/g)	Entalpia nom. (J/g)	Erro (%)
Índio	13,0	157,3	156,6	+0,7	28,3	28,6	1,1
Índio	5,0	157,4	156,6	+0,8	28,4	28,6	0,7
Alumínio	13,0	659,9	660,3	-0,4	385,2	397,0	-3,0

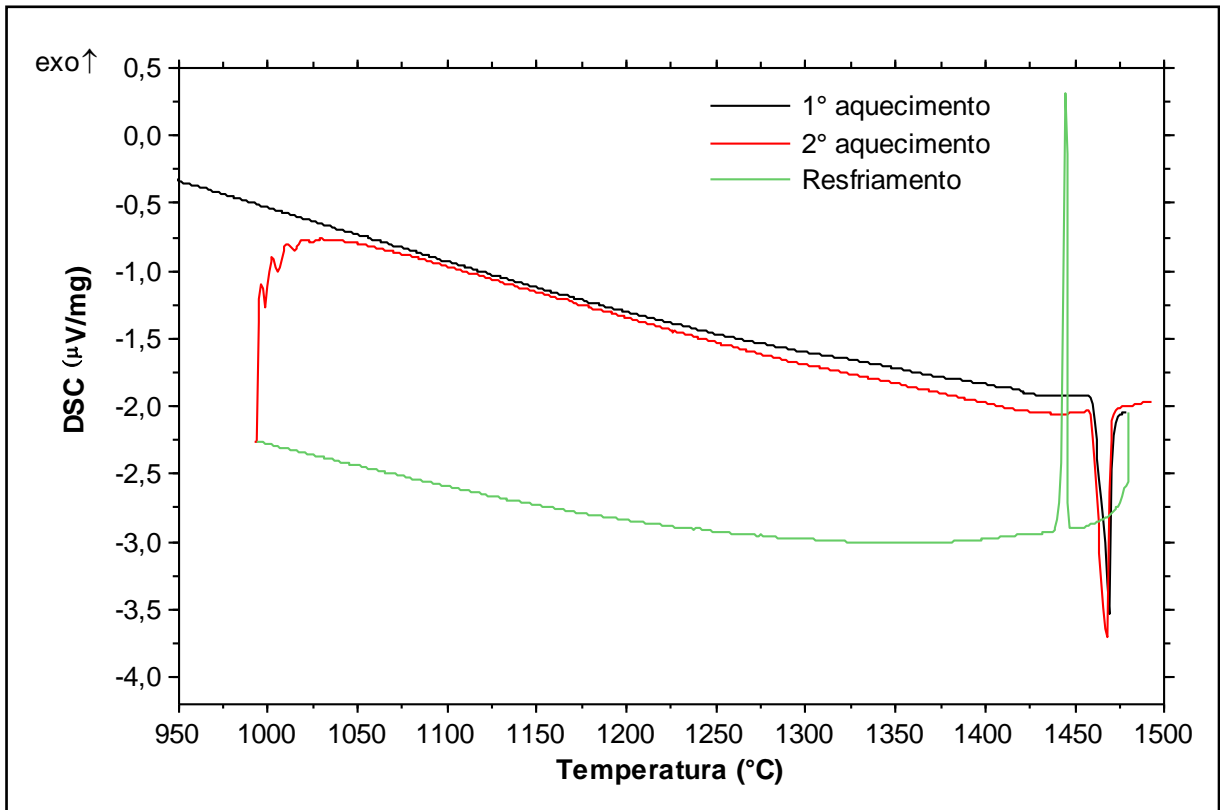


Figura 3.14 Ciclo térmico realizado com o níquel (elemento padrão), no sensor DSC.

3.2.3 Tratamentos térmicos e sinterizações

Um dos equipamentos disponíveis para os tratamentos térmicos dos produtos de moagem consistiu de um forno elétrico tubular de 2 kVA de potência construído para temperaturas de até 1300°C, denominado de Forno 1. Este forno foi construído com uma câmara tubular de mulita envolta em resistência solenoidal de Khantal A1. Utilizou-se uma camada isolante de manta refratária silico-aluminosa de aproximadamente 150 mm de espessura e revestimento externo de aço inoxidável AISI 304. Na extremidade externa do tubo de mulita foi instalado um suporte para o dispositivo de controle de atmosfera de tratamento [37]. Para que o aquecimento das amostras fosse realizado em atmosfera controlada, estas eram introduzidas em um tubo de quartzo com 10 mm de diâmetro e fechado em uma das extremidades; a outra extremidade do tubo era conectada a um conjunto de válvulas com conexão para uma bomba de vácuo e uma linha de argônio. Assim, antes de iniciar o aquecimento, realizava-se vácuo no tubo e introduzia-se argônio diversas vezes para tornar a atmosfera do tubo rica em argônio; após este procedimento, mantinha-se uma atmosfera dinâmica de argônio durante todo o processo. Além disso, introduziu-se cavaco de titânio no interior do tubo, em uma região próxima à das

amostras, com o objetivo deste material reagir preferencialmente com o oxigênio, caso existisse ainda a presença deste elemento no sistema. A Figura 3.15 mostra o forno utilizado, destacando o sistema para tratamentos em atmosfera controlada e a Figura 3.16 mostra, em maiores detalhes, o tubo de quartzo com seu respectivo conjunto de válvulas.

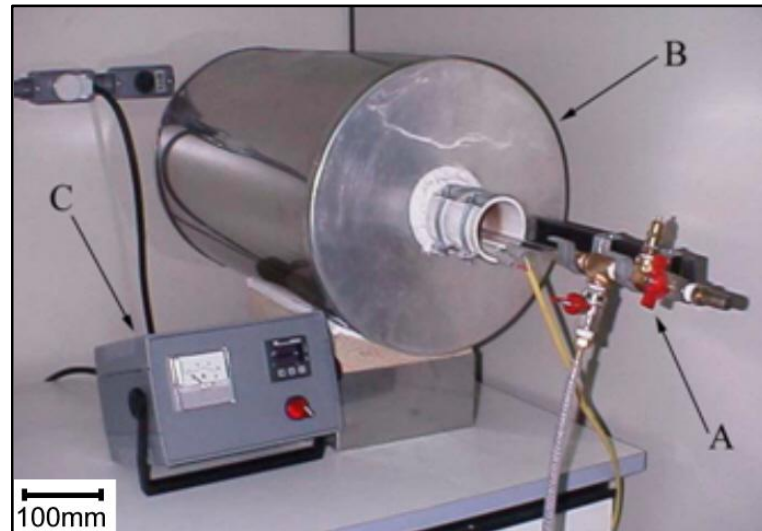


Figura 3.15 Sistema de tratamento térmico com atmosfera dinâmica construído. Componentes: A = dispositivo de atmosfera dinâmica, B = forno e C = controlador de temperatura [37].

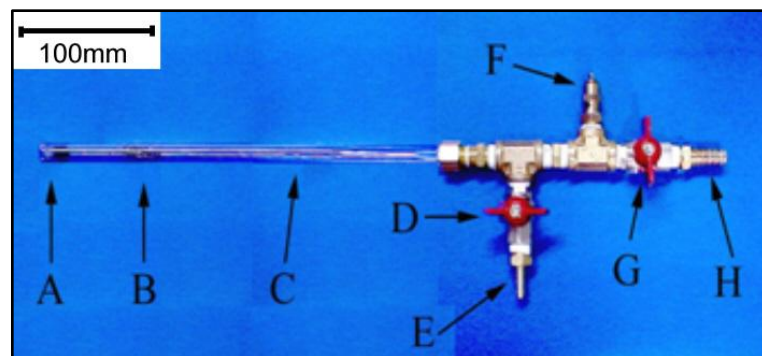


Figura 3.16 Dispositivo para tratamento térmico em atmosfera dinâmica utilizado. Componentes: A = amostras, B = cavacos de titânio metálico, C = tubo de quartzo, D = válvula de controle da entrada de argônio, E = conexão de entrada de argônio, F = válvula de alívio, G = válvula de controle do vácuo e H = conexão para a bomba de vácuo [37].

Para possibilitar o tratamento térmico e a sinterização confeccionou-se também um dispositivo de sinterização que consiste um tubo de mulita fechado em uma de suas extremidades e, para realizar o fechamento da outra extremidade de modo a permitir operações com atmosfera controlada, desenvolveu-se um sistema em latão com vedação e conexões adequadas para este fim. Este sistema possui uma camisa d'água para evitar seu aquecimento excessivo enquanto estiver em operação. Para o fechamento do sistema, projetou-se uma tampa (também em

latão) com conexão para entrada e saída de gás, além de uma conexão para fixação de um termopar. Ainda para proteção da tampa de latão e dos anéis de vedação do sistema, confeccionou-se uma blindagem térmica em grafite, a qual é fixada à tampa de latão e tem o objetivo de proteger o sistema do calor de radiação gerado no interior do tubo. A Figura 3.17 mostra um croqui do dispositivo para sinterização projetado e a Figura 3.18 mostra croquis individuais das partes de latão usinadas e, finalmente, a Figura 3.19 mostra um croqui da blindagem térmica em grafite. A Figura 3.20(a) mostra uma fotografia do sistema em latão, destacando as suas conexões enquanto que a Figura 3.20(b) mostra uma fotografia do dispositivo completo montado.

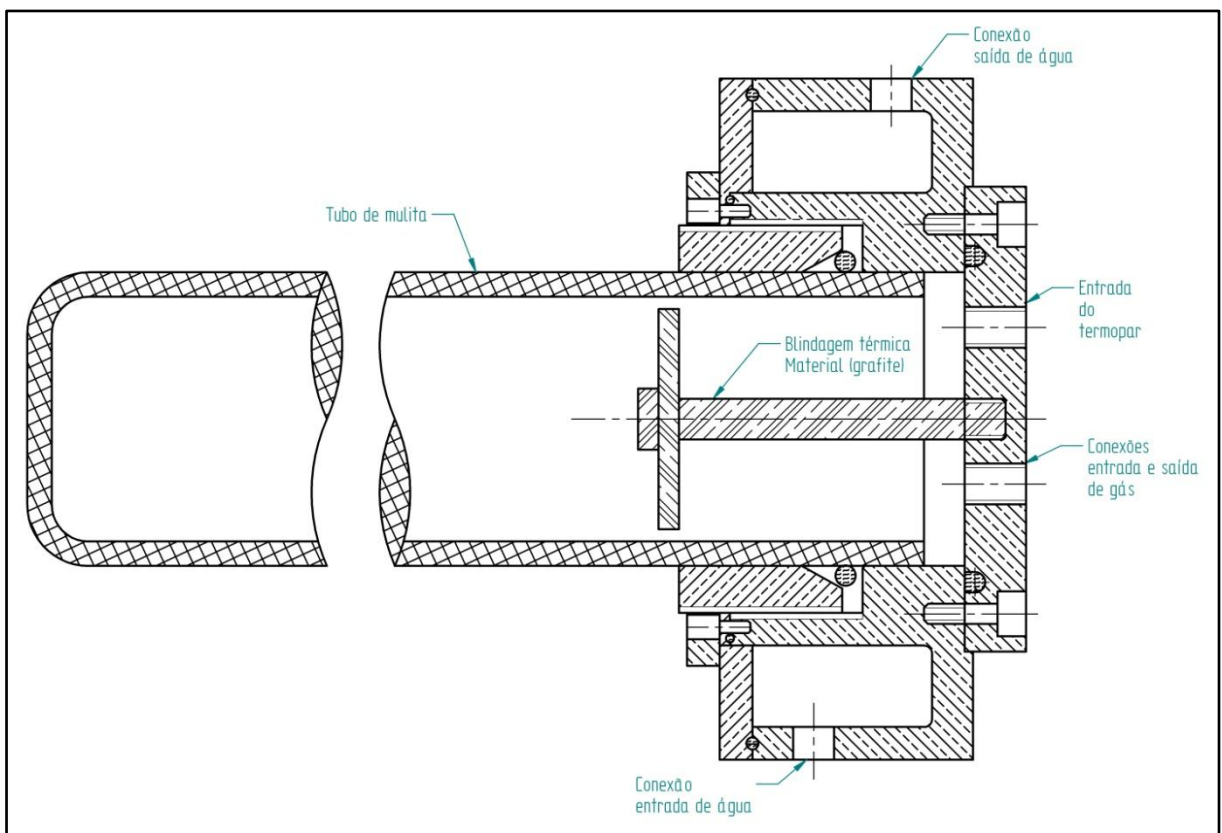


Figura 3.17 Croqui do dispositivo para sinterização projetado.

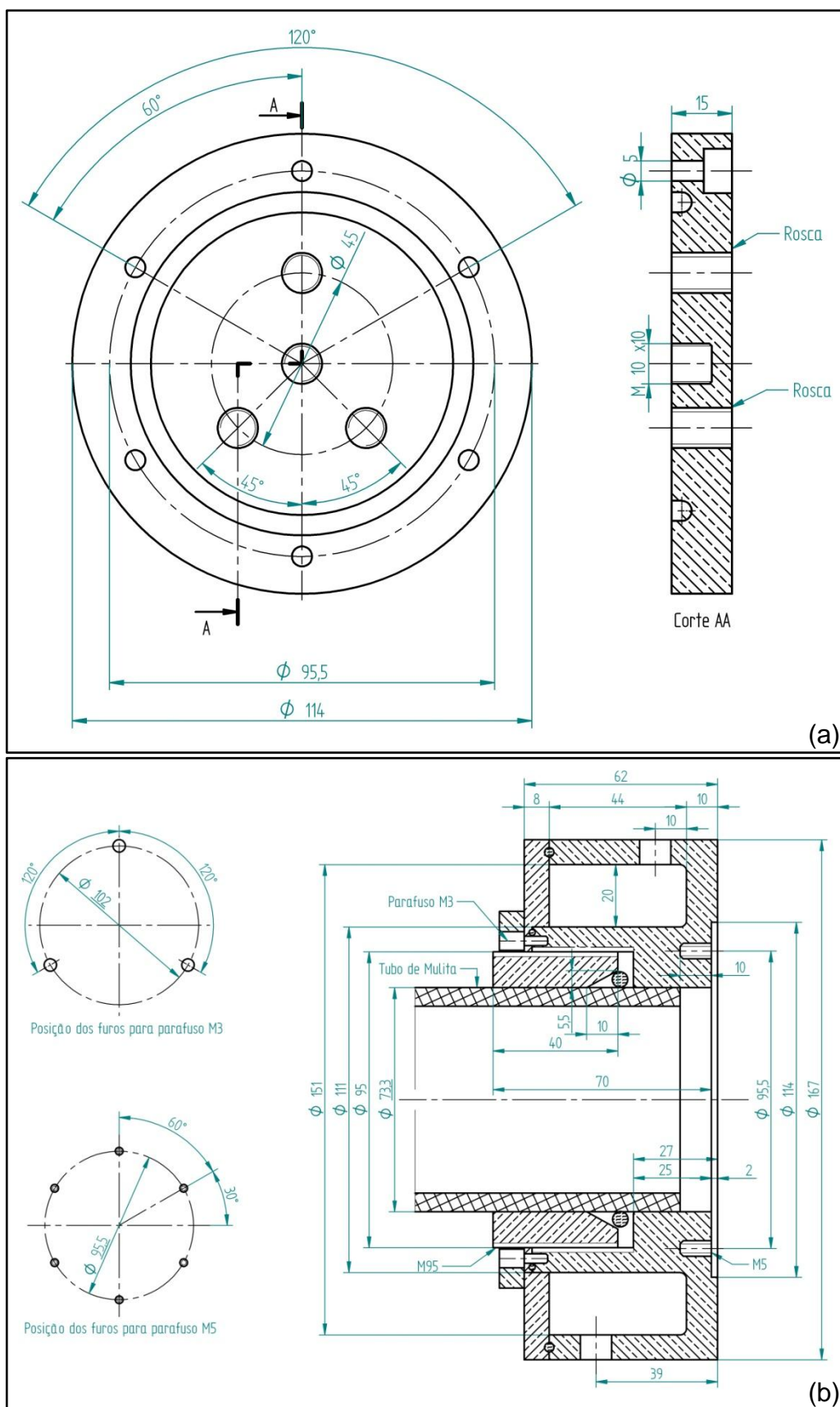


Figura 3.18 Croquis das peças em latão usinadas para a confecção do dispositivo para sinterização (dimensões em mm).

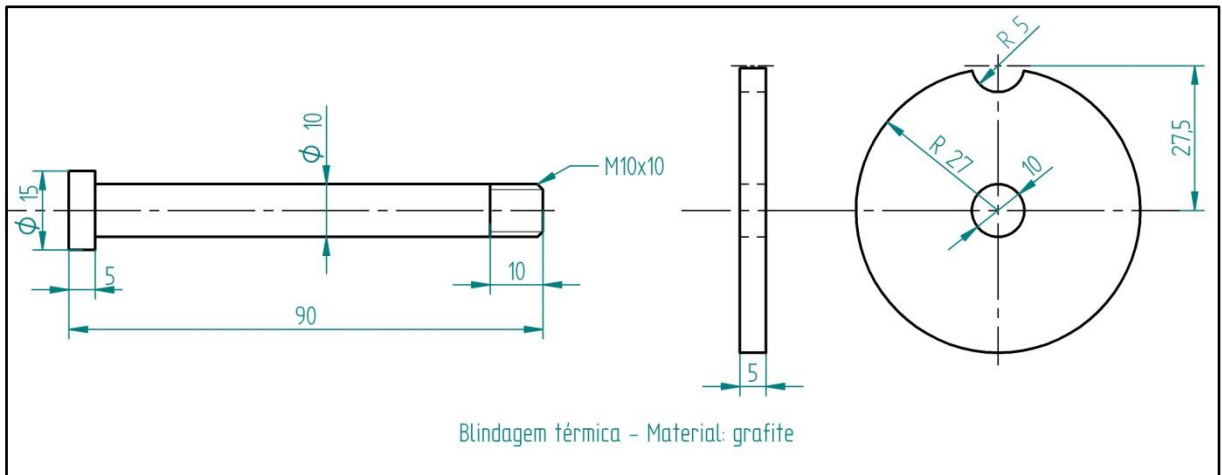


Figura 3.19 Croqui da blindagem térmica de grafita (dimensões em mm).

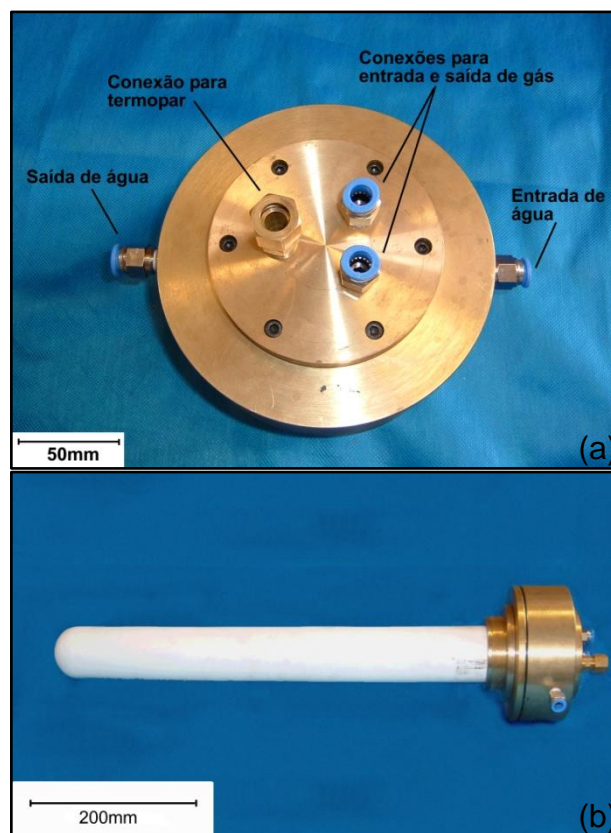


Figura 3.20 Fotografias do dispositivo confeccionado. (a) Detalhes das conexões do sistema em latão; (b) Conjunto montado.

A montagem do dispositivo de sinterização foi realizada nas instalações do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O forno utilizado para a montagem do dispositivo é da marca Jung, modelo TC3014, com potência nominal de 2,2 kW e temperatura máxima de trabalho de 1400°C, denominado de Forno 2. A Figura 3.21 mostra fotos do sistema de sinterização montado.

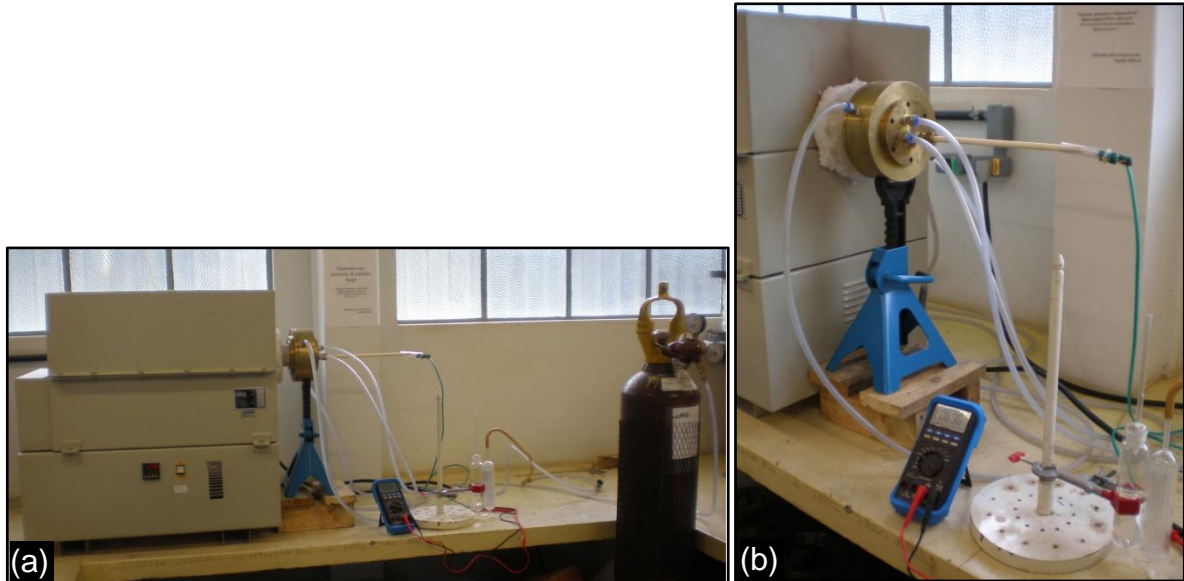


Figura 3.21 Sistema de sinterização montado no DEMA/UEPG. (a) Vista geral. (b) Vista aproximada das conexões das peças em latão.

3.2.4 Difrações de raios X

As difrações de raios-x foram realizadas em um difratômetro de raios-X marca Philips, modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP (EPUSP) e em um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD 6000 do DEMA/UEPG. Ambos os equipamentos operaram com radiação $\text{CuK}\alpha$, a varredura das amostras foi contínua, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 s.

A identificação das fases nos difratogramas foi realizada utilizando-se as fichas do “*Powder Diffraction File*”, PDF (“*The International Centre for Diffraction Data*”, ICDD) e com o suporte do programa PANanalytical X’Pert HighScore Plus, versão 2.2a (2.2.1).

3.2.5 Microscopia Eletrônica

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em três equipamentos: marca FEI, modelo Quanta 600 FEG com sistema de micro-análise por dispersão de energia (LCT/EPUSP); marca Leo, modelo 440 com sistema de micro-análise por dispersão de energia (LCT/EPUSP); marca Shimadzu, modelo SSX 550, DEMA/UEPG, equipado com um sistema de micro-análise por dispersão de energia.

3.2.6 Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X

As análises químicas semi-quantitativa por fluorescência de raios X foram realizadas no equipamento marca Philips, modelo PW 2404 (LCT/EPUSP) e no equipamento marca Shimadzu, modelo EDX 700 (DEMA/UEPG).

3.2.7 Análise Granulométrica

A caracterização do tamanho de partículas dos reagentes e dos produtos de moagem foi realizada por meio de dois equipamentos de determinação de tamanho de partícula por espalhamento de raios laser de baixo ângulo. Um dos equipamentos é marca Malvern, modelo Mastersize Microplus V.2.19 (LCT/EPUSP) e o outro equipamento é marca Cilas, modelo 920 (DEMA/UEPG.).

3.2.8 Microdureza

A microdureza das amostras foi determinada com a utilização de um equipamento marca Leica, modelo VMHT 514315 (DEMA/UEPG); utilizou-se um marcador Vickers com velocidade de 40 $\mu\text{m/s}$ e o tempo de marcação foi 15 s.

3.2.9 Ensaio de flexão e compactação de amostras

Uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Shimadzu, modelo AG-I, com capacidade de 300 kN, instalada no Laboratório de Ensaio Mecânicos (DEMA/UEPG), foi utilizada para a compactação de amostras e para a realização de ensaios de flexão em três pontos de amostras sinterizadas.

A compactação de amostras para tratamentos térmicos também foi realizada em uma prensa hidráulica, marca Emig Giaccio, com capacidade para cinco toneladas (LMAE/PMT/EPUSP).

3.2.10 Homogeneização das misturas de pós

Para a homogeneização das misturas de pós a serem processadas utilizou-se um misturador marca Willy A. Bachofen mixer, modelo T2F, instalado no laboratório de Fusão-Redução do PMT/EPUSP.

3.3 REAGENTES UTILIZADOS

Os principais reagentes utilizados foram pós de Ni e Al fornecidos, respectivamente, pela Vetec Química Fina LTDA e Alcoa Alumínio S.A. Ao longo do trabalho foram utilizados quatro lotes distintos de Ni e dois lotes de Al. As análises químicas semi-quantitativas por fluorescência de raios X dos lotes de Ni estão mostradas na Tabela 3.10, enquanto que essas análises para os lotes de alumínio estão mostradas na Tabela 3.11. Os reagentes, como recebidos, foram analisados quanto às suas distribuições granulométricas e informações dos valores de tamanho médio de partícula destes materiais estão mostradas na Tabela 3.12. As distribuições granulométricas para os lotes de Ni e Al estão mostradas, respectivamente, na Figura 3.22 e na Figura 3.23.

Tabela 3.10 Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos lotes de Ni utilizados (porcentagem em massa).

Elemento	Ni Lote 1	Ni Lote 2	Ni Lote 3	Ni Lote 4
Ni	97,09	99,96	99,99	98,88
Si	0,14	---	0,01	0,47
Fe	0,07	---	---	0,16
Cu	2,50	---	---	---
Outros	0,20	0,04	---	0,49

Tabela 3.11 Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos lotes de Al utilizados (porcentagem em massa).

Elemento	Al Lote 1	Al Lote 2
Al	99,78	99,00
Fe	0,10	0,12
Si	0,05	0,43
Outros	0,07	0,45

Tabela 3.12 Tamanho médio de partículas dos pós de Ni e Al como recebidos. A tabela também indica o equipamento onde a determinação de tamanho de partículas foi realizada.

Material	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)	Equipamento
Ni Lote 1	76,46	35,95	Malvern
Ni Lote 2	63,74	26,95	Malvern
Ni Lote 3	27,97	13,75	Malvern
Ni Lote 4	285,0	158,0	Cilas
Al Lote 1	61,76	36,80	Malvern
Al Lote 2	80,54	40,75	Malvern

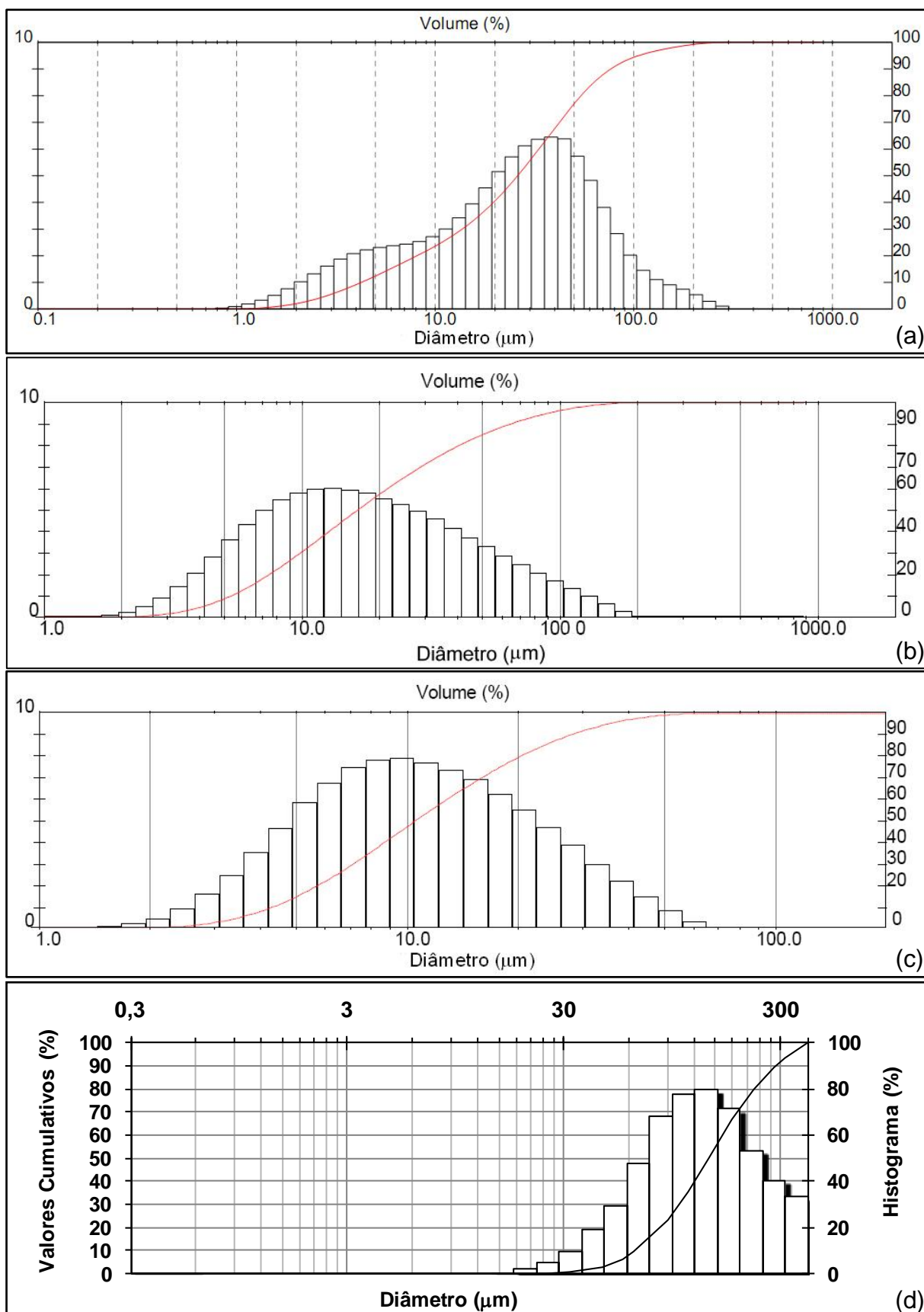


Figura 3.22 Distribuições granulométricas dos pós de Ni como recebidos. (a) Ni Lote 1; (b) Ni Lote 2; (c) Ni Lote 3; (d) Ni Lote 4.

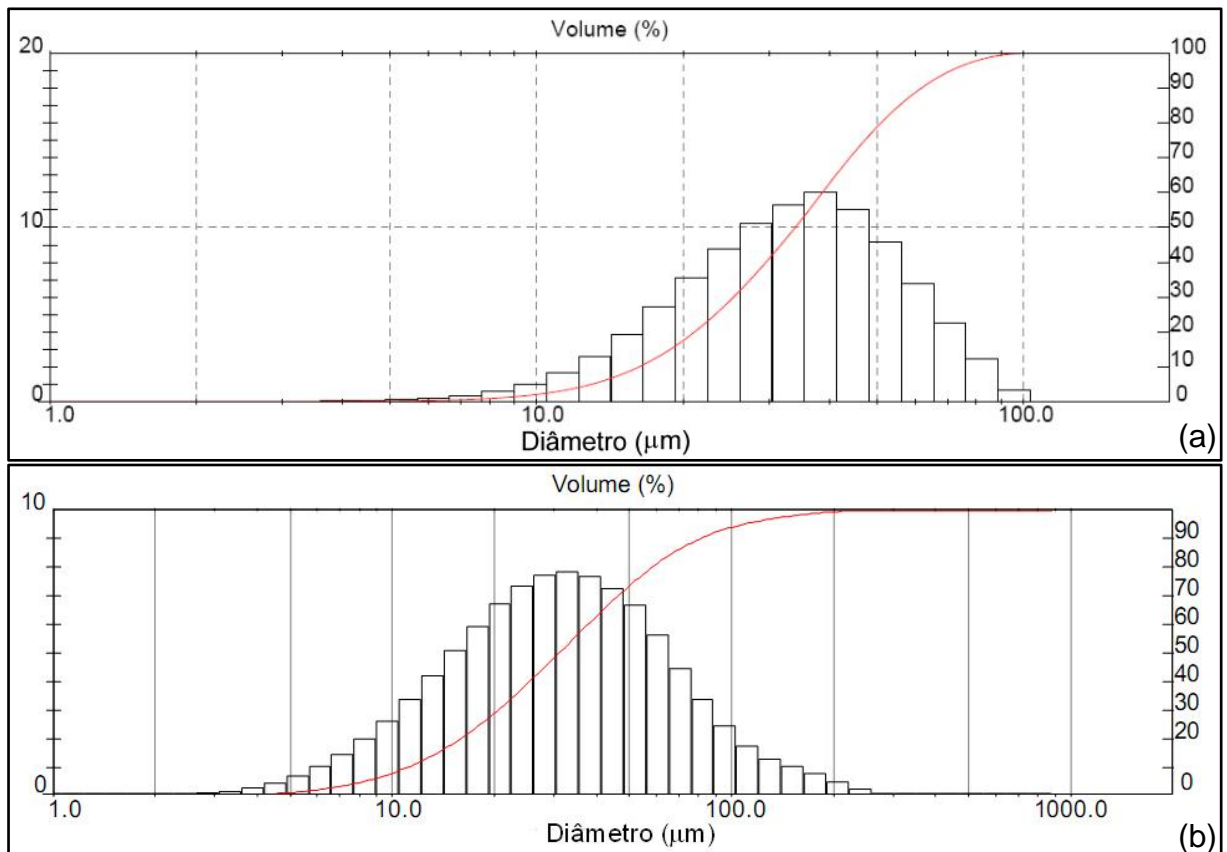


Figura 3.23 Distribuições granulométricas dos pós de Al como recebidos. (a) Al Lote 1; (b) Al Lote 2.

A Tabela 3.12 mostra que o Ni Lote 4 apresenta diâmetro médio de partículas consideravelmente superior aos demais lotes de Ni e que este material particulado apresenta uma distribuição granulométrica grosseira (Figura 3.22(d)), com praticamente todas as suas partículas possuindo tamanhos superiores a 30 μm . Os pós de Ni Lotes 1 e 2 apresentam diâmetros médios de partículas e distribuições granulométricas (Figura 3.22(a) e (b)) não muito discrepantes entre si. Por outro lado, o Ni Lote 3 apresenta o menor diâmetro médio de partículas entre os lotes de Ni utilizados (aproximadamente 11 vezes menor que o diâmetro médio do Ni Lote 4), porém esse lote não possui distribuição granulométrica (Figura 3.22(c)) muito diferente em comparação aos Lotes 1 e 2. Ainda nessa tabela, ressalta-se que o Al Lote 1 possui um diâmetro médio aproximadamente 10% menor que o Al Lote 2, porém, este último apresenta uma distribuição granulométrica (Figura 3.23(b)) ligeiramente mais larga que o Al Lote 1 (Figura 3.23(a)).

As matérias-primas (Ni e Al) também foram caracterizadas quanto às suas morfologias, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura, conforme pode ser observado na Figura 3.24. Os pós utilizados apresentaram morfologias distintas; as

partículas de Al Lote 1 e Al Lote 2 apresentam morfologias arredondadas (de acordo a descrição sugerida por German [221]) e, com uma análise mais detalhada destas imagens, pode-se confirmar o tamanho médio de partículas obtido com a técnica de espalhamento de raios laser. Por outro lado, as partículas do Ni Lote 3 e Ni Lote 4 apresentam morfologias distintas; enquanto o Ni Lote 3 apresenta partículas que podem ser consideradas porosas o Ni Lote 4 possui partículas ditas angulares [221]. As partículas do Ni Lote 1 e Ni Lote 2, por sua vez, possuem morfologias muito semelhantes ao Ni Lote 3; além disso, estas diferenças nas morfologias entre os lotes de Ni sugerem técnicas distintas de obtenção desses pós. Essas diferenças na morfologia e nas técnicas de fabricação podem alterar o comportamento dos pós durante o processamento por moagem de alta energia, no entanto, estes efeitos não foram considerados ao longo do trabalho.

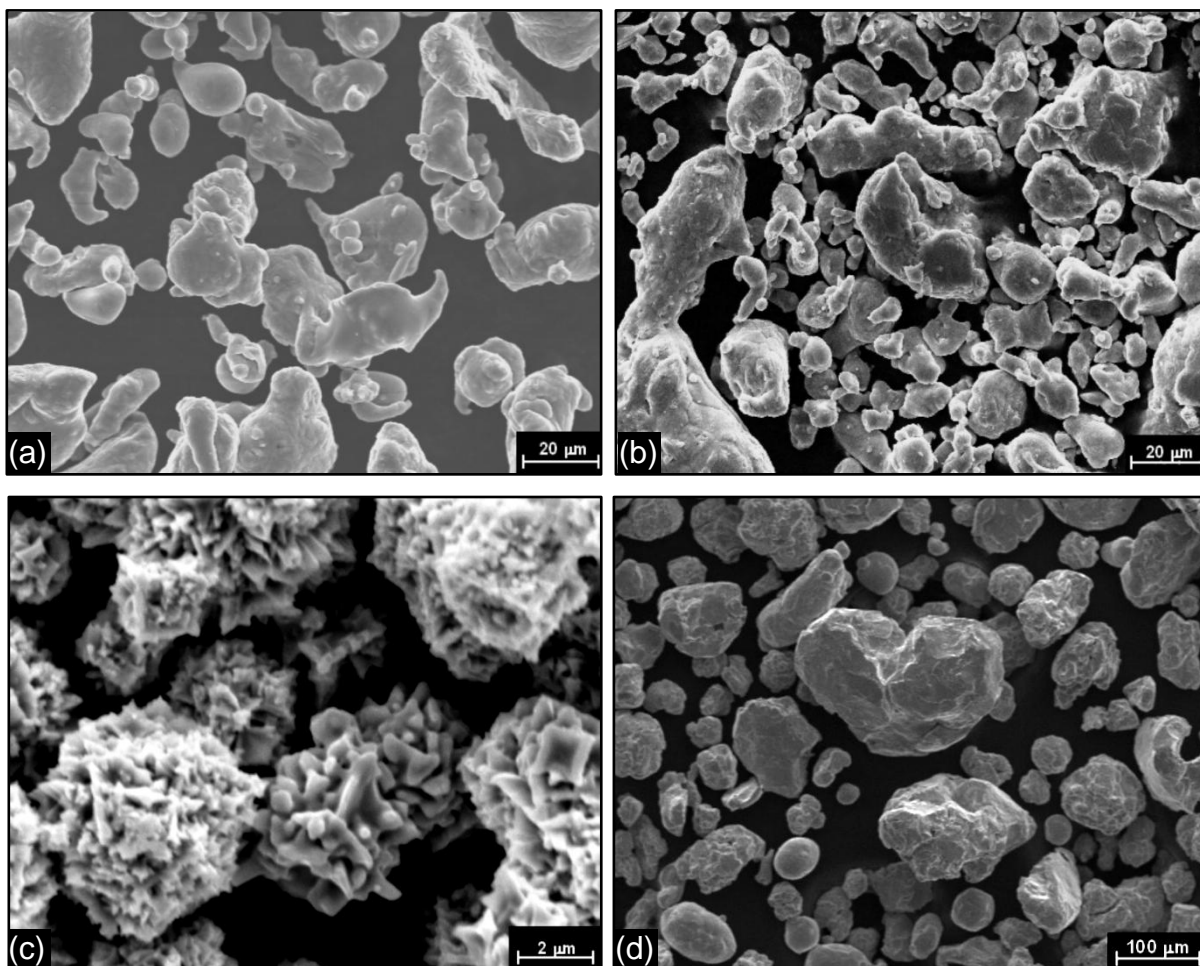


Figura 3.24 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (utilizando elétrons secundários) de pós de Al e Ni utilizados. (a) Al Lote 1; (b) Al lote 2; (c) Ni Lote 3; (d) Ni Lote 4.

Além dos pós de Ni e Al, ácido esteárico fornecido pela Casa Americana de

Artigos para Laboratório foi utilizado como agente controlador do processo. Este reagente foi caracterizado quando à sua distribuição granulométrica por peneiramento a seco. A distribuição granulométrica por peneiramento a seco foi realizada em agitador mecânico e um conjunto de peneiras com aberturas de 1,19 mm, 0,840 mm, 0,420 mm, 0,297 mm, 0,210 mm, 0,149 mm e 0,074 mm. Os resultados da distribuição granulométrica para o ácido esteárico estão mostrados na Tabela 3.13 e na Figura 3.25. A morfologia das partículas do ácido esteárico também foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.26); observa-se a presença de partículas esféricas e aciculares, segundo a descrição de German [221].

Tabela 3.13 Distribuição granulométrica por peneiramento do ácido esteárico.

Fração (mm)	Retida (%)	Acumulado acima (%)	Acumulado abaixo (%)
+1,19	0,9	0,9	99,1
-1,19+0,840	5,1	6,0	94,0
-0,840+0,420	48,7	54,6	45,4
-0,420+0,297	14,2	68,9	31,1
-0,297+0,210	15,3	84,2	15,8
-0,210+0,149	10,0	94,2	5,8
-0,149+0,074	4,5	98,7	1,3
-0,074	1,3	100	0,0
Total	100		

3.3.1 Gases utilizados

Durante as análises termogravimétricas utilizou-se argônio 5.0 analítico, fornecido pela White Martins Gases Industriais e, de acordo com o fabricante, este tipo de gás apresenta uma pureza igual a 99,999% [222].

O gás utilizado nas moagens e tratamentos térmicos foi argônio tipo A, fornecido pela AGA, com pureza igual a 99,997% [223]. Para tratamentos térmicos e sinterizações também foi utilizado argônio fornecido pela Air Products, com pureza igual a 99,997% [224].

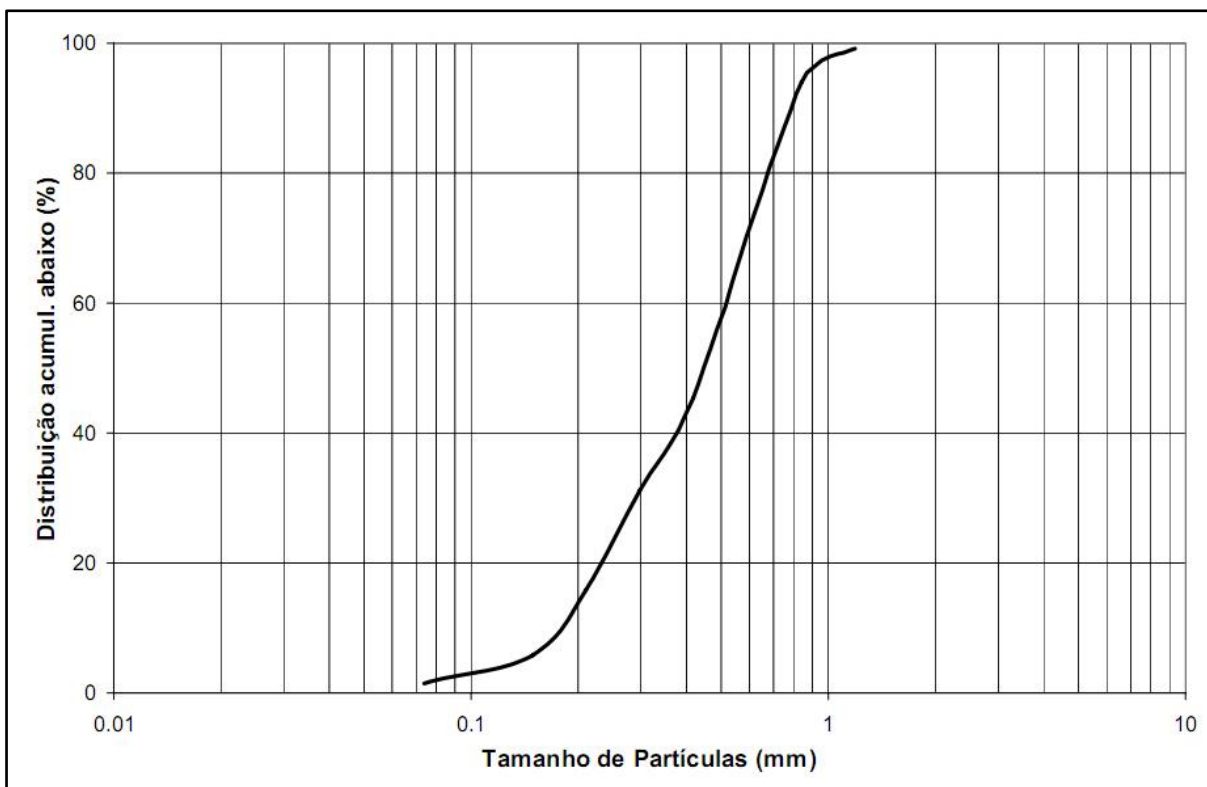


Figura 3.25 Distribuição de tamanho de partículas acumulada abaixo para o ácido esteárico.

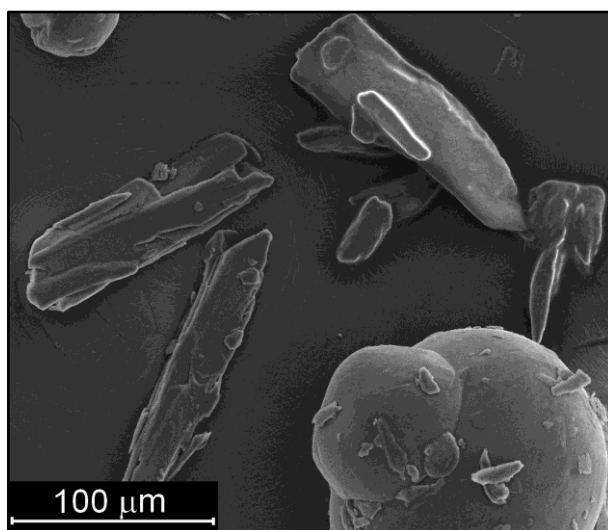


Figura 3.26 Micrografia eletrônica de varredura (elétrons secundários) do ácido esteárico utilizado nos experimentos.

3.4 METODOLOGIA

Neste item será descrita a metodologia empregada nos experimentos executados neste trabalho.

3.4.1 Tentativa de determinação das entalpias de formação dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al.

Neste experimento foi proposta a tentativa de determinação das entalpias de formação dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al, através da técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC). Para este fim, prepararam-se amostras, com 3 g cada, das composições mostradas na Tabela 3.14. Ao todo, foram preparadas seis misturas de pós com seis composições diferentes que foram homogeneizadas por 1 h. Essa tabela mostra também as composições em porcentagem atômica e em massa das referidas misturas. Destaca-se que as composições Ni₂₅Al₇₅, Ni₅₀Al₅₀, Ni₄₀Al₆₀ e Ni₇₅Al₂₅ correspondem, respectivamente, à estequiometria dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al.

Após a homogeneização, as amostras foram processadas, sob condições não isotérmicas, no equipamento de análises térmicas simultânea DTA/DSC/TG. Foram realizadas quatro corridas para cada uma das misturas, sendo que uma corrida de cada mistura foi necessariamente conduzida até 1480°C, enquanto que as demais foram interrompidas manualmente logo após a ocorrência do pico exotérmico referente à formação dos compostos intermetálicos. Após cada corrida, cada pico foi analisado utilizando-se o programa Netzsch Proteus - Thermal Analysis, versões 4.1.2 e 4.8.5. Na Figura 3.27, que é um resultado de análise extraído diretamente do citado programa, estão mostrados, entre outros dados, a temperatura de ignição (T_{ig}) da reação (*Onset*) e a área do pico associada com a transformação, dada em J/g. A figura também esquematiza o ponto de interrupção da corrida para aquelas amostras cujo aquecimento foi finalizado logo após a reação exotérmica (pico exotérmico) ter sido concluída. Após o tratamento não isotérmico as amostras foram analisadas por difratometria de raios X, com o objetivo de identificar as fases formadas durante o aquecimento. Os resultados da temperatura de ignição e da área do pico exotérmico obtidos foram analisados através de uma análise de variância (Anova), com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0 e segundo a metodologia descrita por Box *et al* [225].

Tabela 3.14 Composição das misturas processadas para a determinação da entalpia de formação.

Composição (% atômica)	Composição (% em massa)	Ni utilizado	Al utilizado
Ni20Al80	Ni35,2Al64,8	Ni Lote 3	Al Lote 1
Ni25Al75	Ni42Al58	Ni Lote 2	Al Lote 1
Ni40Al60	Ni59,2Al40,8	Ni Lote 3	Al Lote 1
Ni50Al50	Ni68,5Al31,5	Ni Lote 2	Al Lote 1
Ni60Al40	Ni76,5Al23,5	Ni Lote 3	Al Lote 1
Ni75Al25	Ni86,7Al13,3	Ni Lote 2	Al Lote 1

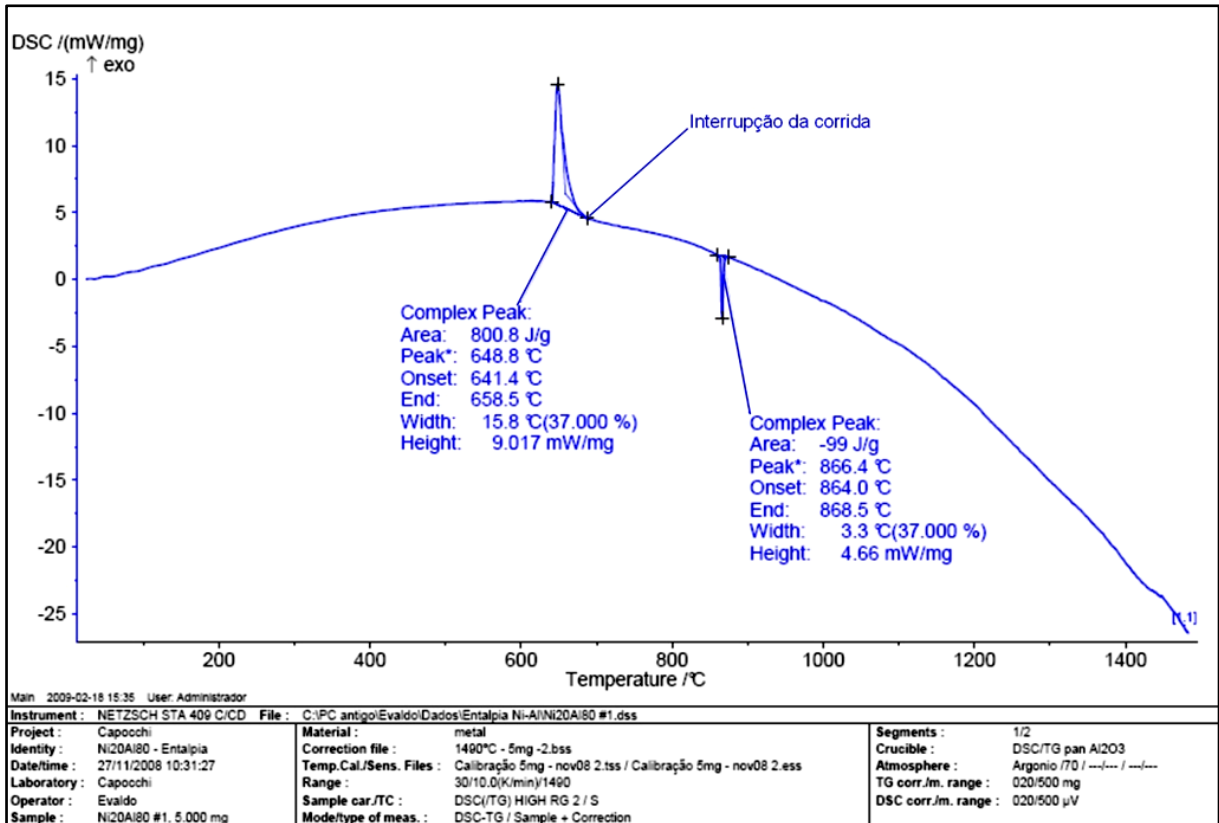


Figura 3.27 Resultado da análise térmica obtido no programa Netzsch Proteus.

3.4.2 Processo de combustão simultânea (CS) de materiais ativados mecanicamente no moinho Attritor

Com a finalidade de se estudar a influência do poder de moagem (P), tempo de moagem (t) e quantidade de agente controlador do processo (ACP) no rendimento do moinho Attritor, realizou-se um planejamento fatorial 2^3 , isto é, em dois níveis e três variáveis (fatores), conforme a metodologia descrita por Box *et al* [225]. Os níveis utilizados para cada uma das variáveis e seus respectivos códigos estão mostrados na Tabela 3.15. A resposta monitorada em cada experimento foi o rendimento de cada corrida, sendo o rendimento (η) obtido através da Equação 3.2.

Ressalta-se que o termo rendimento refere-se somente ao aproveitamento da quantidade de pó colocado inicialmente no jarro do moinho, não se referindo em nenhum momento ao rendimento da reação de obtenção do composto intermetálico NiAl; em outras palavras, o termo rendimento não está relacionado com a quantidade de NiAl obtido em relação à massa de pós inicialmente colocada no moinho. A Tabela 3.16 mostra os experimentos realizados, sua ordem padrão, a ordem de cada corrida, as variáveis e os níveis de cada variável utilizados em cada corrida, seguindo a notação codificada da Tabela 3.15. Os reagentes utilizados nos experimentos foram Al Lote 1, Ni Lote 1 e Ni Lote 2 como recebidos e as corridas foram conduzidas com uma mistura de pós de composição Ni50Al50.

$$\eta = \frac{m_F}{m_I} \cdot 100\% \quad 3.2$$

onde: η rendimento (%)
 m_F massa final (g)
 m_I massa inicial (g)

Além da análise do rendimento em cada corrida, o experimento também teve por objetivo a realização do processo CS, isto é, obter pós mecanicamente ativados para que, quando sinterizados, a energia exotérmica da reação de formação do NiAl fosse utilizada durante o próprio processo de sinterização, sendo possível assim consolidar o composto intermetálico NiAl em uma temperatura inferior. Para isso, as moagens foram realizadas no moinho Attritor em tempos inferiores ao necessário para promover a formação do composto NiAl. Além disso, os pós obtidos no experimento foram submetidos a análises termogravimétricas (DTA/TG) com objetivo identificar as condições de moagem que produzissem o pó com a maior quantidade de energia armazenada, para que esta energia fosse utilizada durante o processo de sinterização de amostras.

Tabela 3.15 Níveis utilizados nos experimentos com o Attritor e seus respectivos códigos.

	PM		t (min)		ACP (% massa)	
Níveis	20:1	40:1	80	120	0,75	1,5
Código	-	+	-	+	-	+

Tabela 3.16 Ordem padrão, ordem de cada experimento realizado e níveis de cada variável utilizados nas corridas.

Ordem padrão	Ordem da corrida	P	t (min)	ACP (%)
1	4	-	-	-
2	5	+	-	-
3	7	-	+	-
4	8	+	+	-
5	1	-	-	+
6	2	+	-	+
7	6	-	+	+
8	3	+	+	+

Assim, as curvas de DTA/TG serviram como critério para selecionar quais amostras seriam submetidas ao processo CS e, para isso, as amostras foram compactadas com uma pressão de 250 MPa, na forma de pastilhas cilíndricas com 8 mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de altura e, na seqüência, foram aquecidas no Forno 1, utilizando-se do sistema de quartzo para a promoção de atmosfera controlada de argônio. As temperaturas de tratamento térmico empregadas durante o processo CS foram 620°C e 1200°C e, durante a sua execução, as densidades à verde (ρ_v) e sinterizadas (ρ_s) das amostras foram medidas. Durante o processo, as amostras foram aquecidas no interior do forno até a temperatura de tratamento desejada e foram mantidas nesta temperatura por 30 min.

3.4.3 Sinterizações, ensaio de flexão e microdureza Vickers

As amostras foram compactadas na Máquina Universal de Ensaio Mecânicos (DEMA/UEPG) na forma de pastilhas com diâmetro igual a 8 mm; a massa empregada para a confecção destas pastilhas foi ao redor de 0,5 g, resultando em uma altura dos espécimes aproximadamente igual a 3 mm. Algumas amostras foram compactadas na forma de barras, com dimensões de 45 x 8 x 3 mm, para ensaio de flexão em três pontos (conduzido na mesma máquina de ensaios mecânicos). A velocidade de avanço utilizada na compactação das amostras na forma de pastilhas e barras foi 1 mm/min.

As pastilhas sinterizadas estão descritas na Tabela 3.17. As condições de moagem, isto é, tipo de moinho, poder de moagem (P), tempo de moagem e a quantidade de agente controlador de processo (ACP) também estão apresentadas

nesta tabela. Ressalta-se que, em todas as amostras, ácido esteárico foi utilizado como ACP. As sinterizações foram conduzidas sob atmosfera de argônio e as amostras foram submetidas ao ciclo térmico mostrado na Figura 3.28. Este ciclo térmico possibilitou um tempo de patamar de sinterização igual a 4 h.

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por ensaios de microdureza Vickers e, conforme mencionado, por ensaios de flexão de três pontos. O ensaio de flexão foi realizado no mesmo equipamento empregado para a compactação das amostras; a velocidade de avanço utilizada no ensaio foi 1 mm/min e a distância entre os apoios igual a 25,4 mm. Além desses ensaios mecânicos, as amostras também foram caracterizadas quanto as suas densidades geométricas; os resultados foram interpretados com o auxílio de análises de variância.

Tabela 3.17 Condições de moagem das pastilhas sinterizadas.

Nome da amostra	Moinho	PM	Tempo	ACP (%)	Pressão de Compactação (MPa)
OP 1	Attritor	20:1	80 min	0,75	500 *
OP 2	Attritor	40:1	80 min	0,75	550 *
OP 3	Attritor	20:1	120 min	0,75	600 *
OP 4	Attritor	40:1	120 min	0,75	650 *
OP 5	Attritor	20:1	80 min	1,5	500 *
OP 6	Attritor	40:1	80 min	1,5	400 *
OP 7	Attritor	20:1	120 min	1,5	450 *
OP 8	Attritor	40:1	120 min	1,5	500 *
Attritor 15h	Attritor	40:1	15 h	1,5	250
Attritor 24h	Attritor	40:1	24 h	1,5	250
Planetário 24h	Planetário	10:1	24 h	1,0	250

*- Determinada experimentalmente, conforme metodologia descrita por Zilnyk e Cintho [226].

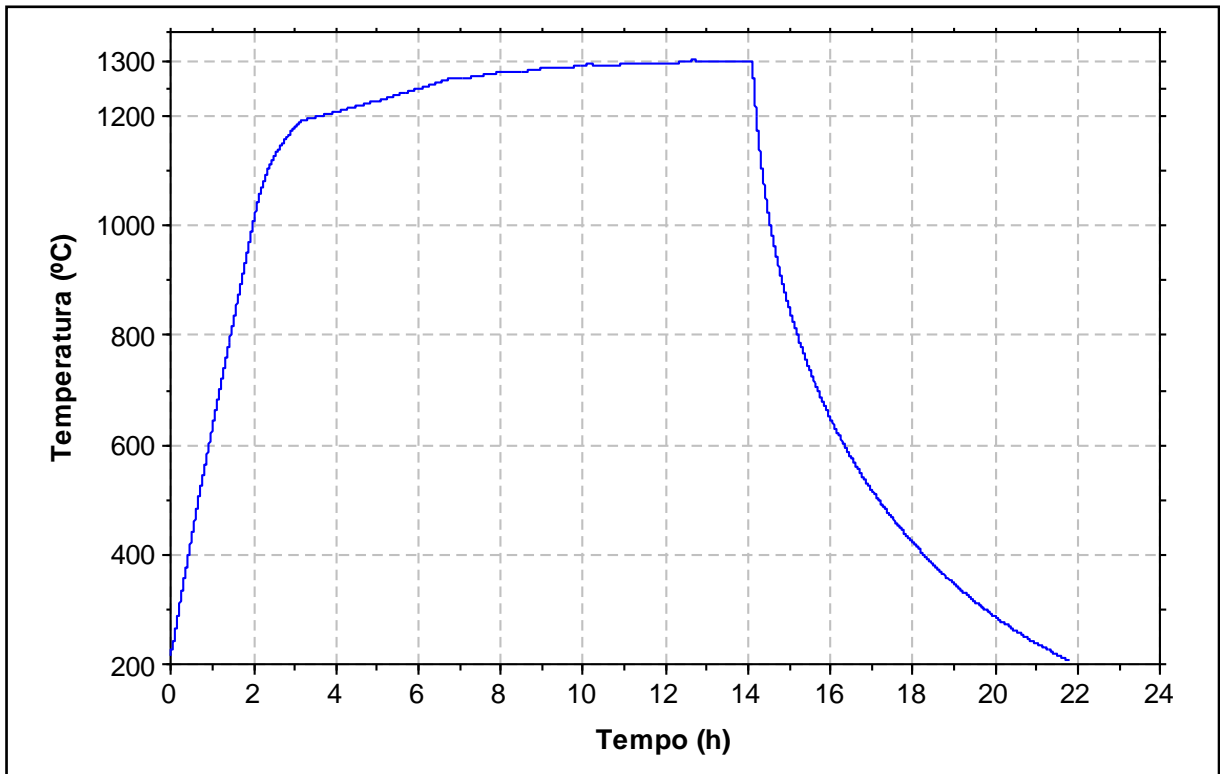


Figura 3.28 Ciclo térmico utilizado para as sinterizações.

3.4.4 Influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas.

Este experimento teve como objetivo principal a determinação da influência das seguintes variáveis no tempo de ignição da reação de formação do composto intermetálico NiAl e no tamanho médio das partículas do pó processado: diâmetro médio inicial do Ni utilizado (d_{Ni}), poder de moagem (P), agente controlador de processo (ACP) e conjunto de esferas (CJ). A composição química utilizada nas moagens foi Ni50Al50 e estas moagens foram realizadas no moinho Spex e conduzidas utilizando-se um planejamento fatorial em dois níveis e quatro variáveis (2^4), conforme a metodologia descrita por Box *et al* [225]. Neste experimento, os pós de Ni Lote 1, Ni Lote 4 e Al Lote 1 foram peneirados de modo a se obter as distribuições granulométricas mostradas na Figura 3.29; a Tabela 3.18 mostra informações sobre os diâmetros médios dos materiais particulados utilizados. O tempo de ignição da reação foi determinado *in situ* com a utilização do sistema de monitoramento da temperatura do recipiente de moagem descrito no item 3.2.1.1; a determinação do tamanho médio de partículas dos produtos das moagens foi realizada por espalhamento de raios laser de baixo ângulo, utilizando-se o

equipamento da Malvern. Como tamanho médio de partículas assumiu-se o valor de $D[4,3]$ medido pelo equipamento da Malvern, que fornece a média do tamanho de partículas através de medidas baseadas no volume das partículas e, de acordo com Rawle [227], equipamentos que utilizam a difração do laser inicialmente calculam uma distribuição baseada em termos de volume, justificando a escolha de $D[4,3]$. Além disso, a medida $D[4,3]$ reflete mais adequadamente onde a massa do sistema está concentrada [227].

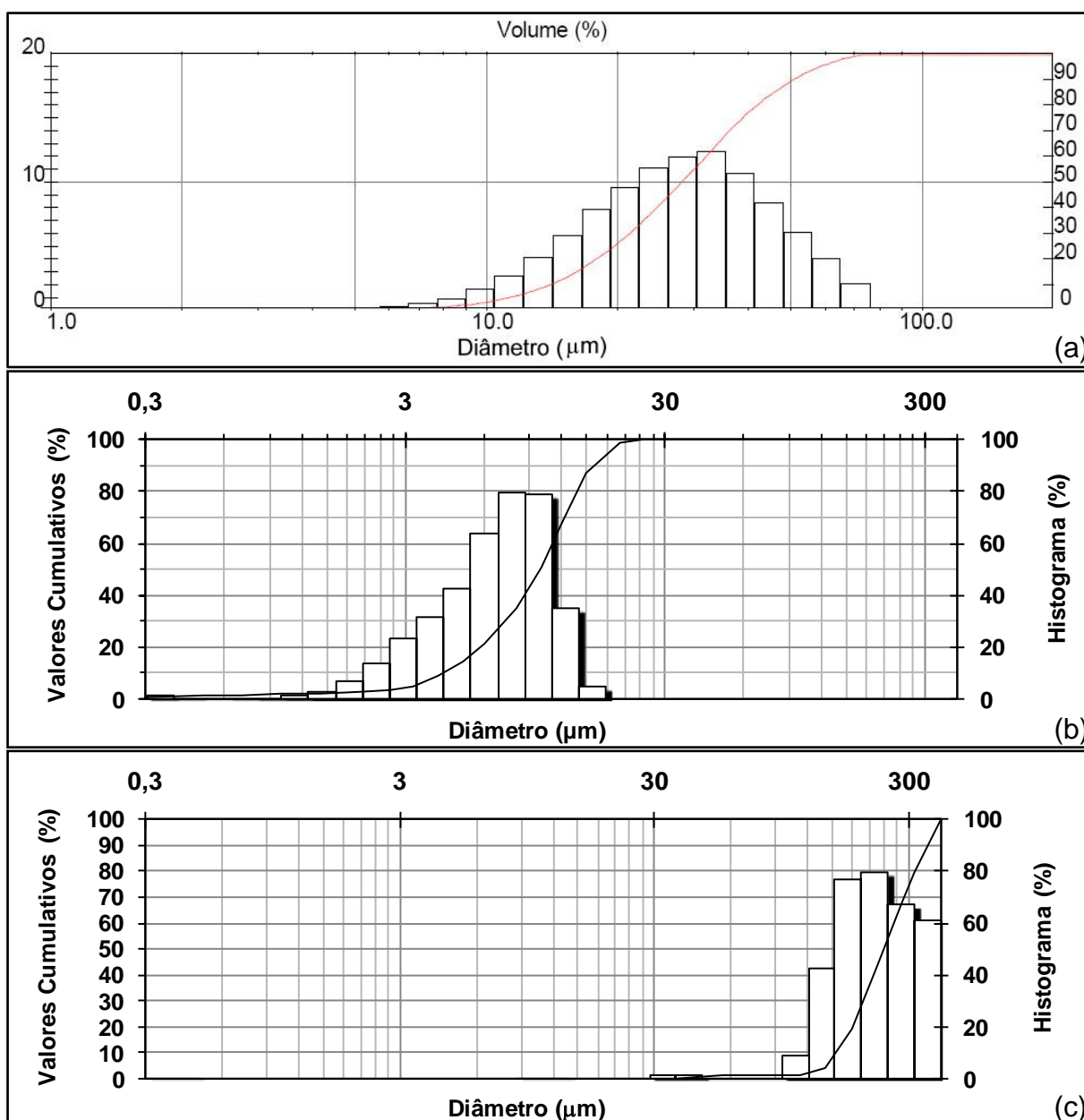


Figura 3.29 Distribuições granulométricas dos reagentes utilizados nos experimentos para a determinação da influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas. (a) Al; (b) Ni fino; (c) Ni grosso.

Os poderes de moagem e os conjuntos de esferas utilizados foram aqueles mostrados na Tabela 3.1, isto é, poderes de moagem iguais a 7:1 e 10:1 e dois conjuntos de esferas: conjunto padrão e o conjunto 2. Para se estudar o efeito do agente controlador de processo realizou-se moagens com a adição de 1% de ácido esteárico (% em massa) e moagens sem a adição de ácido esteárico. A Tabela 3.19 mostra a notação codificada para as variáveis e seus respectivos níveis. O tempo de moagem utilizado em todas as corridas foi de 2 h e as respostas monitoradas no experimento foram o tempo de início do pico de reação exotérmica, obtido através da medição da temperatura do jarro em função do tempo de moagem e conforme mostrado na Figura 3.30 e o diâmetro médio de partículas do material moído. Finalmente, A Tabela 3.20 mostra os experimentos realizados, sua ordem padrão, a ordem de cada corrida, as variáveis, os níveis de cada variável utilizados nas corridas, seguindo a notação codificada da Tabela 3.19. Os produtos destas moagens também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e análise térmica diferencial.

Tabela 3.18 Tamanhos médios de partículas dos reagentes utilizados nos experimentos para a determinação da influência das variáveis de processo no tempo de ignição do NiAl e no tamanho médio de partículas.

Material	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)	Equipamento
Al	50,64	30,45	Malvern
Ni fino	16,05	10,05	Cilas
Ni grosso	356,30	247,21	Cilas

Tabela 3.19 Níveis utilizados nos experimentos com o Spex e seus respectivos códigos.

	diaNi (μm)		P		ACP (% massa)		CJ	
Níveis	16,05 (fino)	356,30 (grosso)	7:1	10:1	0	1	Padrão	CJ 2
Código	-	+	-	+	-	+	-	+

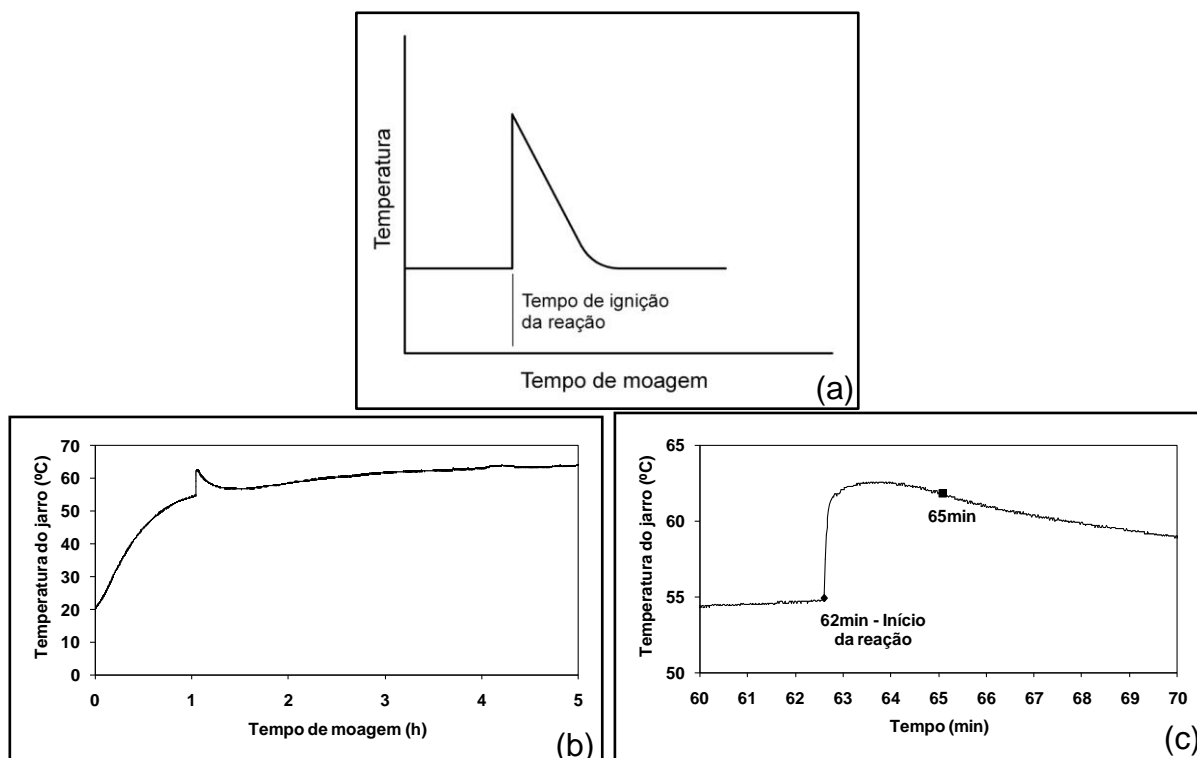


Figura 3.30 (a) Representação esquemática da determinação do tempo de ignição da reação exotérmica. (b) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição Ni50Al50 [209]. (c) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos [209].

Tabela 3.20 Planejamento fatorial realizado com o moinho Spex.

Ordem Padrão	Ordem da corrida	diaNi	P	ACP	CJ
1	14	-	-	-	-
2	1	+	-	-	-
3	8	-	+	-	-
4	11	+	+	-	-
5	5	-	-	+	-
6	6	+	-	+	-
7	2	-	+	+	-
8	16	+	+	+	-
9	3	-	-	-	+
10	7	+	-	-	+
11	15	-	+	-	+
12	10	+	+	-	+
13	13	-	-	+	+
14	12	+	-	+	+
15	4	-	+	+	+
16	9	+	+	+	+

3.4.5 Moagens moinhos Planetário e Attritor

Com o objetivo de se observar o processo de formação do composto

intermetálico NiAl ao longo da moagem, diversas moagens, de misturas de pós e composição Ni₅₀Al₅₀, para vários tempos, foram conduzidas nos moinhos Attritor e Planetário. Em ambos os moinhos foi realizado o monitoramento da temperatura ao longo do processo de moagem, utilizando-se dos seus respectivos sistemas de medição de temperatura. As condições de moagens empregadas nesta série de experimentos estão mostradas na Tabela 3.21. As matérias-primas empregadas nesta série foram: Ni Lote 2, Ni Lote 3, Al Lote 1 e Al Lote 2. Além disso, para o moinho planetário, a energia total da moagem (E_t) fornecida foi calculada utilizando-se as Equações 2.1 a 2.11.

Tabela 3.21 Condições de moagem utilizadas nos moinhos Attritor e Planetário.

Moinho Attritor		Moinho Planetário	
Poder de moagem	20:1	Poder de moagem	6,7:1 e 10:1
ACP (ácido esteárico)	0,75%	ACP (ácido esteárico)	0,75%, 1% e 2%
Tempo de moagem (h)	4, 8, 12, 18, 24	Tempo de moagem (h)	4, 8, 12, 18, 24
Rotação da haste	500 rpm	Rotação do prato (Ω)	300 rpm
Atmosfera	Argônio (dinâmica)	Rotação do jarro (ω)	548 rpm
		Tempo de inversão (h)	2, 4, 6
		Atmosfera	Argônio

Os produtos destas moagens foram caracterizados por análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X, determinação do tamanho de partículas por espalhamento de laser e difração de raios X. A difração de raios X foi utilizada para a determinação qualitativa das fases presentes e também para a quantificação destas fases. A quantificação das fases foi realizada através de refinamentos pelo método de Rietveld [228, 229] e com o auxílio do programa PANanalytical X'Pert HighScore Plus, versão 2.2a (2.2.1). Para a realização dos refinamentos pelo método de Rietveld, as fichas ICDD 01-070-0989, 01-089-2769 e 00-020-0019 foram utilizadas para Ni, Al e NiAl, respectivamente. O método de Rietveld também foi empregado para a determinação do tamanho de cristalito e deformação na rede das amostras moídas; as respectivas equações para a determinação destes valores estão mostradas no Apêndice A.

Além disso, calculou-se para os moinhos Attritor e planetário o parâmetro de ordem a longo alcance (S) do composto NiAl, que é um indicativo do nível de desordem intermetálico. Este Parâmetro pode ser estimado pela Equação 3.3 [198],

onde $(I_{100}/I_{110})_{obs}$ e $(I_{100}/I_{110})_{ficha}$ são, respectivamente, as razões entre as reflexões (100) e (110) observadas na amostra e aquela da ficha PDF 44-1188.

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ficha}}} \quad 3.3$$

Para a estimativa do tamanho de cristalito e da deformação da rede faz-se necessária a obtenção de difratogramas de raios X de uma amostra padrão, isto é, um material que apresente tamanhos de cristalito suficientemente grandes e sem a presença de deformações na rede. O objetivo desta amostra padrão é determinar o alargamento das reflexões nos difratogramas devido ao instrumental empregado para a coleta dos dados. Neste caso, utilizou-se como padrão uma amostra de óxido de ítrio (Y_2O_3), recozida a $1200^\circ C$ por 96 h, cujos difratogramas de raios X experimental e calculado pelo método de Rietveld estão mostrados na Figura 3.31; esta figura também mostra as diferenças de intensidade entres esses difratogramas. A Figura 3.32 mostra a função de resolução do instrumental (IRF, na sigla em inglês), isto é, o gráfico da largura do pico à meia altura (FWMH, na sigla em inglês) em função do ângulo 2θ do respectivo pico. A análise deste gráfico permite determinar se a amostra analisada apresenta alargamento de picos pequenos para que possa ser considerada como padrão para as demais análises. Comparando-se o gráfico da Figura 3.32 com valores da literatura [138], pode-se considerar que o óxido de itrio é adequado para ser utilizada como padrão durante os refinamentos pelo método de Rietveld.

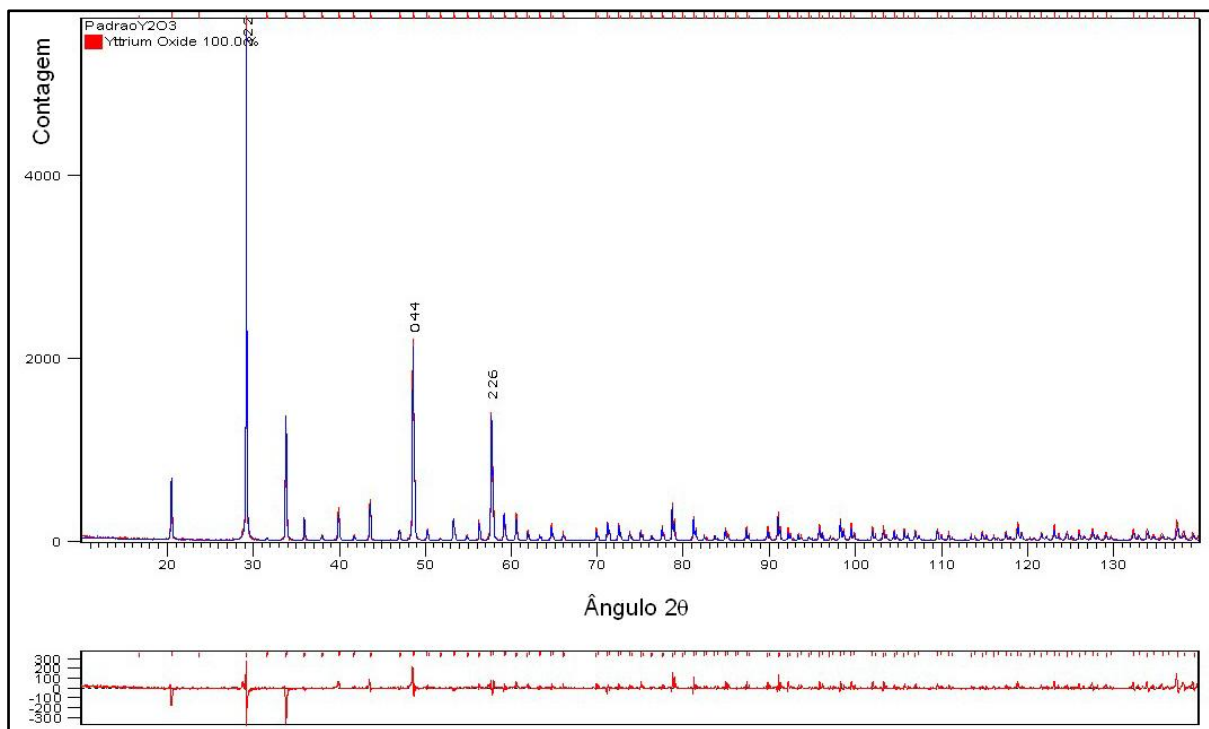


Figura 3.31 Difratoograma de raios X da amostra de Y₂O₃ após tratamento térmico, analisado pelo método de Rietveld (qualidade do ajuste: 3,19).

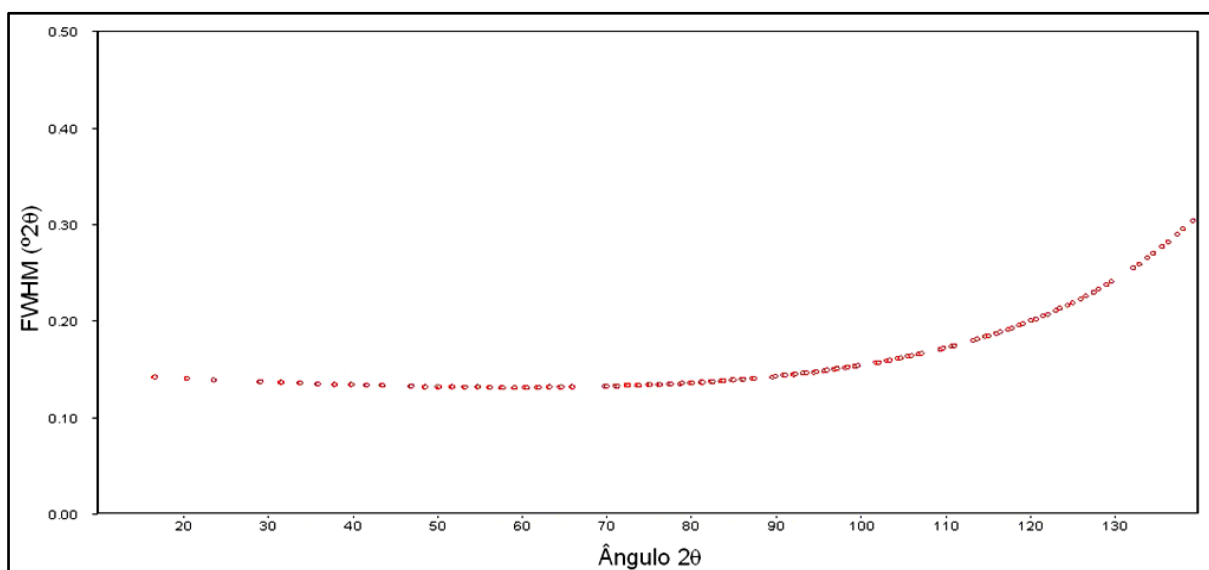


Figura 3.32 FWHM em função do ângulo 2θ para as reflexões da amostra óxido de ítrio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TENTATIVA DE DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl e Ni_3Al .

As curvas de DSC, mostradas na Figura 4.1, mostram o comportamento de cada composição estudada durante o aquecimento. Ressalta-se que, nesta figura, estão mostradas uma das várias corridas conduzidas para cada uma das composições e os valores da temperatura e da área do pico indicados também se referem à corrida em questão e não à média dos valores entre todas as corridas. A composição $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{80}$, Figura 4.1(a), apresentou um pico exotérmico a aproximadamente 640°C e um pico endotérmico a aproximadamente 864°C . As composições $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (Figura 4.1(b)) e $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ (Figura 4.1(d)) apresentaram um comportamento muito semelhante àquele de $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{80}$, no entanto, $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ apresentou a ocorrência do pico exotérmico em temperaturas mais elevadas. A mistura $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$, indicada na Figura 4.1(c), teve um comportamento um pouco distinto: embora tenha apresentado um pico exotérmico e outro endotérmico em temperatura próxima à das composições anteriores, a fusão de um segundo composto (pico endotérmico a aproximadamente 1140°C) foi verificada. De maneira distinta às demais amostras estudadas, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ não apresentou resultados reprodutíveis, fato evidenciado na Figura 4.1(e) e (f); esta mistura de pós ora apresentou pico exotérmico semelhante às outras amostras (Figura 4.1(e)), ora apresentou um pico de fusão pronunciado antes da ocorrência de um pico exotérmico de relativa baixa intensidade (Figura 4.1(f)). Assim, os valores numéricos (temperatura de ignição e área do pico exotérmico) obtidos para esta composição não serão considerados no decorrer do estudo, justamente devido a esta falta de reprodutibilidade das curvas de DSC. Por outro lado, $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ (Figura 4.1(g)) mostrou um pico exotérmico semelhante ao mostrado até agora, porém, mostrou um pico de fusão bastante distinto em aproximadamente 1380°C . Um resumo dos resultados obtidos consta na Tabela 4.1; nesta tabela estão mostrados os valores médios da temperatura de ignição (T_{ig}) e área do pico exotérmico (A_{exo}) obtidos para cada composição, além das temperaturas correspondentes aos picos de fusão obtidos com as amostras que foram aquecidas até 1480°C .

Os resultados da temperatura de ignição e da área do pico exotérmico mostrados na Tabela 4.1 foram analisados através de uma análise de variância (Anova), com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0 e segundo a metodologia descrita por Box *et al* [225]. Os resultados da Anova estão mostrados na Tabela 4.2; o valor de F mostrado é a razão entre a variância devida à mudança de composição (tratamento, de acordo com a notação da tabela) e devido ao erro. Quando o valor de F é observado em relação a uma distribuição F com 4 e 14 graus de liberdade é obtido o nível de significância para este valor (valor de P na tabela). Para os dois casos, o valor de P é muito baixo, isto é, pode-se concluir que, tanto para a área do pico exotérmico quando para a temperatura de ignição, existem diferenças estatisticamente relevantes entre as médias calculadas. As diferentes médias obtidas foram comparadas entre si utilizando-se o método de Tukey [230] e, com base nesta comparação, pôde-se afirmar que, para a área do pico, somente a média referente à composição Ni75Al25 é estatisticamente diferente das demais, para um nível de confiança igual a 95%. De maneira semelhante, a média da temperatura de ignição obtida para a composição Ni50Al50 é estatisticamente diferente das demais, também para um nível de confiança igual a 95%.

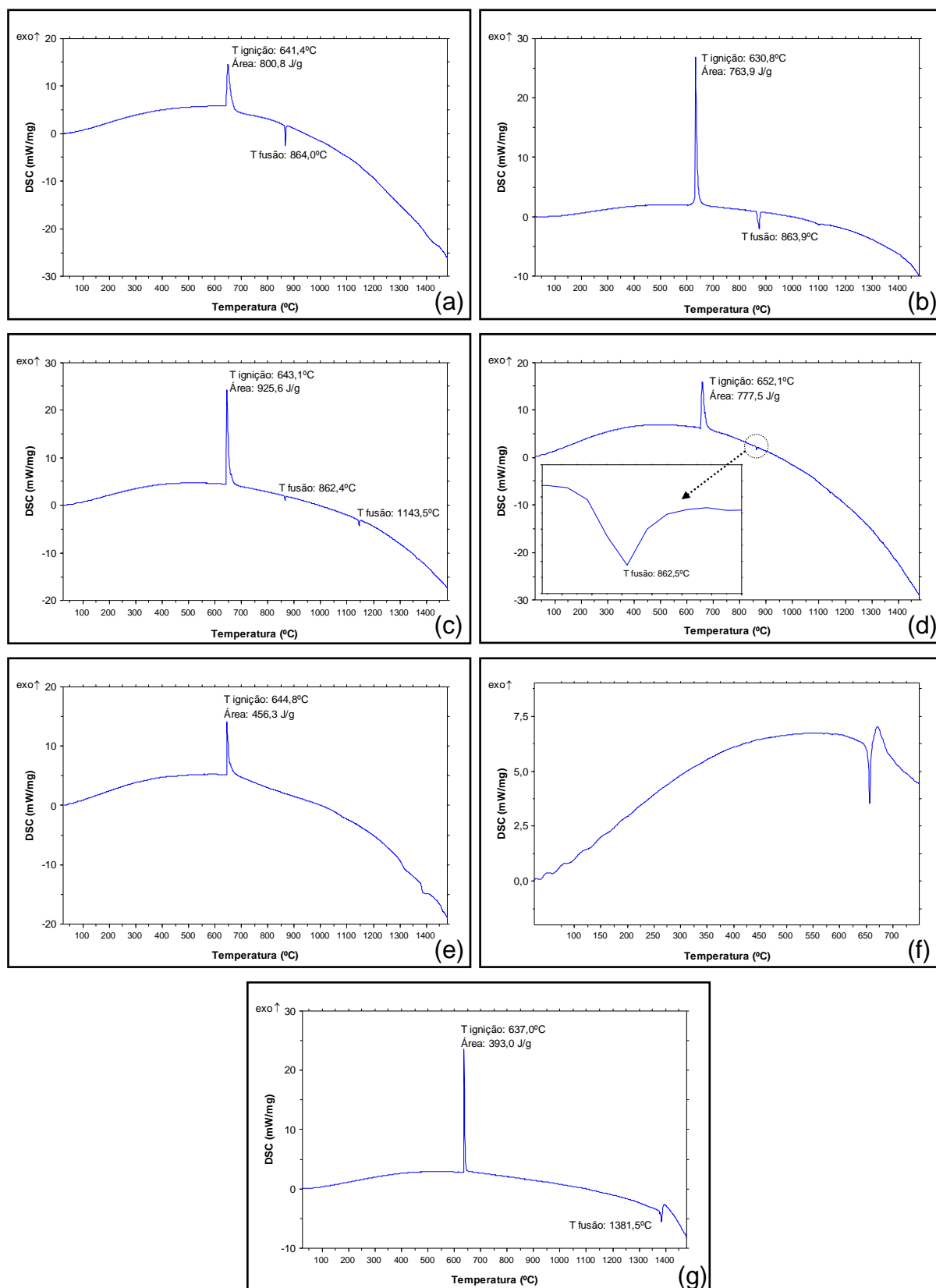


Figura 4.1 Curvas de DSC das composições estudadas. (a) Ni₂₀Al₈₀; (b) Ni₂₅Al₇₅; (c) Ni₄₀Al₆₀; (d) Ni₅₀Al₅₀; (e) Ni₆₀Al₄₀, curva até 1480°C; (f) Ni₆₀Al₄₀, interrompido logo após o pico; (g) Ni₇₅Al₂₅.

Tabela 4.1 Resumo dos resultados obtidos com as curvas de DSC.

Composição	T _{ig} (°C)	A _{exo} (J/g)	Fusão 1 (°C)	Fusão 2 (°C)
Ni20Al80	638,1±4,3	686,8±101	864,0	...
Ni25Al75	639,2±6,0	829,2±58	863,9	...
Ni40Al60	641,7±1,5	843,5±82	862,4	1143,5
Ni50Al50	648,8±4,4	766,5±49	862,5	...
Ni75Al25	635,3±1,8	455,8±53	1381,5	...
Ni60Al40	Resultados não reprodutíveis			

Tabela 4.2 Análise de variância (Anova) para a área do pico exotérmico para a temperatura de ignição.

(a) Anova para área do pico exotérmico.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	4	399807	99952	21,13	0,000
Erro	14	66233	4731		
Total	18	466040			

(b) Anova para temperatura de ignição.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	4	409,4	102,3	6,58	0,003
Erro	14	217,7	15,6		
Total	18	627,1			

O pico exotérmico ocorrido durante o aquecimento das composições Ni20Al80, Ni25Al75, Ni40Al60 e Ni50Al50 foi atribuído à formação do composto intermetálico Ni₂Al₃. Dois fatores permitiram estabelecer esta afirmação: primeiramente, de acordo com os resultados da Anova, estas composições forneceram médias das áreas do pico exotérmico com diferenças estatisticamente não significativas; além disso, os difratogramas de raios X obtidos para as amostras que foram aquecidas somente até a finalização do pico exotérmico apresentaram sempre a presença de Ni₂Al₃, conforme pode ser visto na Figura 4.2 Nesta figura, para Ni20Al80 (Figura 4.2(a)) e Ni25Al75 (Figura 4.2(b)) verifica-se a presença dos compostos NiAl₃ e Ni₂Al₃, além da presença de alumínio não reagido. Na Figura 4.2(c), para a composição Ni40Al60, observa-se a presença dos mesmos intermetálicos, porém a presença de alumínio não é mais verificada. A composição Ni50Al50, cujo difratograma está mostrado na Figura 4.2(d) indica a presença da fase Ni₂Al₃ e Ni não reagido e, também, traços de NiAl. Os picos dos difratogramas de raios X foram identificados de acordo com as fichas do PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 14-0648 (Ni₂Al₃), 02-0416 (NiAl₃), 88-0107 (Al₂O₃).

O processo em estudo trata-se da síntese por combustão de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al, através do tratamento não isotérmico em um equipamento de análises térmicas e, durante este processo, diversos fatores podem influenciar a característica da reação e também as fases formadas após o término da reação exotérmica. Uma das variáveis que promove um efeito muito significativo sobre o processo de síntese por combustão é a taxa de aquecimento que os corpos de prova e/ou misturas de pós estão sujeitas. Acordo com Gasparyan e Shteinberg [231], durante a síntese por combustão, o sistema Ni-Al apresenta dois picos distintos que são separados a 640°C no gráfico temperatura *versus* tempo. Este efeito foi atribuído à ocorrência de dois estágios de reação no sistema Ni-Al em baixas taxas de aquecimento. A partir de composições variando de 5 a 30% de alumínio [232] e também a partir de uma composição com 50% de alumínio [233], encontraram-se dois regimes de reação: regime de um pico exotérmico e regime de dois picos exotérmicos, de acordo com a taxa de aquecimento empregada [232, 233]. Para taxas de aquecimento maiores que 5 K/min somente um pico exotérmico é observado [232, 233], não importando a composição utilizada [233]. Para taxas menores que 5 K/min existe a ocorrência de dois picos exotérmicos [232, 233]. No entanto, para Philpot *et al* [232] este fato é dependente do teor de alumínio presente na amostra; para teores de alumínio de até 25% dois picos exotérmicos foram observados, enquanto que para teores de alumínio maiores (30% de Al) somente um pico exotérmico foi observado. No regime de dois picos exotérmicos, para a composição Ni₅₀Al₅₀, Plazanet e Nardou [233], utilizando a técnica de difratometria de raios X, logo após a ocorrência do primeiro pico exotérmico, encontraram a presença de níquel, alumínio e também das fases NiAl₃ e Ni₂Al₃; após a ocorrência da segunda reação (segundo pico exotérmico) as mesmas fases são detectadas, porém com mudanças em suas morfologias. Continuando o aquecimento desta mistura de pós, estas fases presentes são transformadas em NiAl, que é a fase esperada para esta composição.

Biswas *et al* [234], estudando a composição Ni₅₀Al₅₀, afirmaram que o comportamento na combustão é independente da atmosfera, mas fortemente dependente da taxa de aquecimento e, ainda, na extensão da reação de pré-combustão. De acordo com estes autores, independentemente do tamanho de partículas de Ni, os experimentos com o DSC sempre mostraram dois picos: um endotérmico a aproximadamente 640°C devido à fusão do eutético rico em alumínio,

seguido imediatamente por um grande exotérmico correspondente à reação de combustão principal. A análise dos difratogramas de raios X obtidos após os experimentos com o DSC indicaram a presença de NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl e Ni não reagido, porém, não foi detectada a presença de Al livre. Ainda, quando partículas mais grosseiras de Ni são utilizadas (tamanho médio superior a $100\ \mu\text{m}$), a formação de NiAl monofásico só ocorre para taxas de aquecimento superiores a $35^\circ\text{C}/\text{min}$; para taxas inferiores uma mistura de Ni não reagido e das fases NiAl_3 , Ni_2Al_3 e NiAl é encontrada, concordando com os resultados obtidos por Plazanet e Nardou [233]. No entanto, quando partículas de Ni finas são utilizadas (tamanho médio igual a $10,94\ \mu\text{m}$) a formação de NiAl monofásico ocorre a partir de um taxa de aquecimento igual a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, confirmando a informação que a síntese reativa no sistema Ni-Al é fortemente dependente da taxa de aquecimento.

Em taxas de aquecimento menores, a formação de NiAl_3 é favorecida pela ocorrência de uma pré-ignição antes da reação principal. Nesta pré-ignição, devido às baixas taxas de aquecimento, ocorre uma reação de difusão no estado sólido [234]. Munir [235] também descreveu que, com o uso de baixas taxas de aquecimento, existe a possibilidade de ocorrência de reações entre os reagentes antes do acontecimento da reação de combustão propriamente dita. Esta reação no estado sólido aumenta a quantidade de formação da fase NiAl_3 e também do eutético $\text{Al}(\text{Ni})$ e NiAl_3 , o que promove o início da reação em temperaturas mais baixas, isto é, a presença do eutético tende a diminuir a temperatura de ignição (T_{ig}) do sistema. Por outro lado, a utilização de taxas de aquecimento mais elevadas torna desfavorável, cineticamente, a formação de NiAl_3 e como resultado há a formação de menor quantidade do eutético, causando um aumento da temperatura de ignição, isto é, deslocando-a para valores mais próximos da temperatura de fusão do alumínio [234]. Philpot *et al* [232] também relataram um aumento da temperatura de ignição com o aumento da taxa de aquecimento. Ainda de acordo com Biswas *et al* [234], esta pré-combustão no estado sólido reduziu a exotermicidade da reação de combustão propriamente dita reduzindo a disponibilidade de superfícies não reagidas e aumentando as distâncias de difusão; além disso, a formação preferencial de NiAl_3 envolveu um consumo de Al mais alto, o que pode levar à conversão química incompleta no final da reação, especialmente se a temperatura atingida durante o processo não foi tão elevada para permitir a homogeneização.

Morsi [144] destacou que a taxa de aquecimento atua de duas maneiras

distintas. Primeiro, quanto menor a taxa de aquecimento, maior a quantidade de difusão no estado sólido, conforme descrito no parágrafo anterior. Segundo, se taxas de aquecimento muito elevadas forem empregadas há a perda de controle do processo, podendo resultar na obtenção de amostras não uniformes. Biswas *et al* [234] verificaram a perda de forma dos corpos de prova quando taxas superiores a 35°C/min e pós de Ni de granulometria grosseira foram empregados. Diferentemente do presente estudo, os estudos de Morsi [144] e Biswas *et al* [234] foram conduzidos utilizando-se corpos de provas compactados, fato que possibilitou realizar esta análise a respeito da perda de forma após o processo.

Os resultados apresentados na Figura 4.1 e as fases apresentadas na Figura 4.2 estão em concordância com aqueles descritos na literatura. Além disso, prosseguindo o aquecimento da composição Ni50Al50 até a temperatura de 1480°C, verifica-se a formação da fase NiAl, conforme descrito por Plazanet e Nardou [233]. O difratograma de raios X da Figura 4.2(d), para amostra cujo aquecimento foi interrompido logo após a finalização do pico exotérmico, indica a presença de Ni₂Al₃, níquel não reagido e traços de NiAl, conforme descrito acima, porém, após o aquecimento até 1480°C, o respectivo difratograma de raios X (Figura 4.3) indicou a presença da fase NiAl, que é a fase esperada para esta composição. Além de NiAl, o difratograma também indicou picos de Al₂O₃, que pode ser proveniente da oxidação da amostra durante o processo de aquecimento devida a uma possível presença de umidade no gás de purga utilizado na análise.

Assim, de acordo com o exposto, a presença de NiAl₃ nos difratogramas de raios X das composições Ni20Al80, Ni25Al75 e Ni40Al60 (Figura 4.2(a), (b) e (c)) foi atribuída às reações ocorridas no estado sólido, antes da ignição do pico exotérmico. A ignição do pico exotérmico se deu após a fusão do eutético NiAl₃ + Al(Ni), promovendo a formação de Ni₂Al₃. Na composição Ni50Al50, o processo de formação das fases é o mesmo, no entanto, a quantidade de eutético formada é inferior, pois apresenta menores teores de alumínio em relação às composições Ni20Al80, Ni25Al75 e Ni40Al60. Dessa forma, assumiu-se que a reação exotérmica ocorrida para estas quatro composições e detectada pelas curvas de DSC é devida à formação do composto intermetálico Ni₂Al₃. As diferenças nos valores das médias da área do pico exotérmico encontradas podem ser atribuídas à quantidade de Ni₂Al₃ formado durante a reação, isto é, as composições mais distantes da estequiometria deste composto promoveriam uma reação com menor

exotermicidade e, além disso, como uma menor quantidade de fase estaria sendo formada. Este fato também poderia estar levando a erros de leitura pelo sensor do equipamento utilizando, visto que, conforme descrito na metodologia do experimento, as massas empregadas nesta técnica são muito pequenas (da ordem de poucos miligramas).

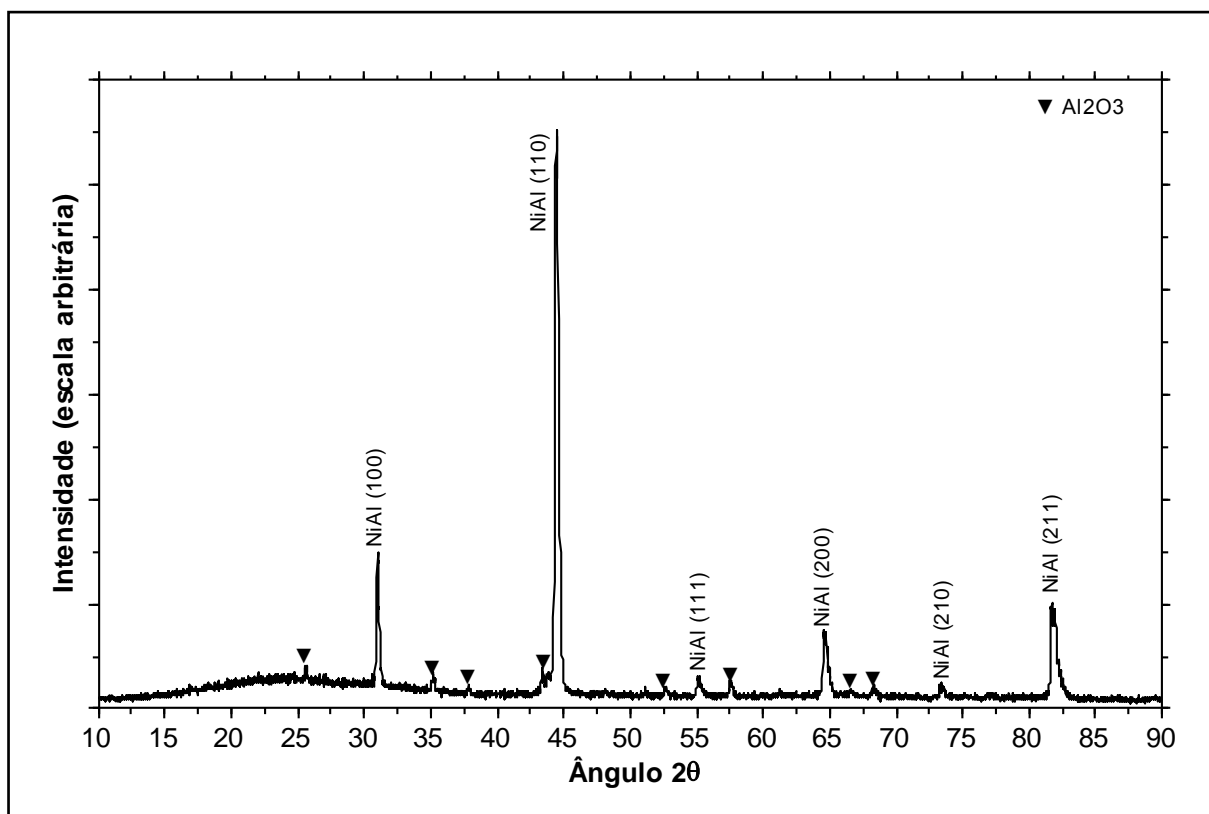


Figura 4.3 Difratograma de raio X da composição Ni₅₀Al₅₀ após o aquecimento até 1480°C.

A literatura também descreve que a estequiometria da mistura de pós reagentes é outro importante parâmetro de processo que afeta significativamente a reação em questão e as propriedades dos produtos finais. Em geral, qualquer desvio da razão estequiométrica requerida para sintetizar um dado produto resulta em uma diminuição da temperatura adiabática. Qualquer excesso tanto de reagentes ou produtos irá normalmente diminuir a exotermicidade da reação, com conseqüente redução da temperatura adiabática devido à redução da energia liberada por unidade de massa dos pós reagentes [124]. A presença de diluentes reduzindo a exotermicidade da reação é verificada na literatura em diversos sistemas: Hf-B [236], Ti-B [236, 237], Zr-B [236], Mo-B [236], Mn-B [236]. Durante a síntese de compostos intermetálicos de níquel e alumínio, Naiborodenko e Itin [238, 239] encontraram que

a taxa de combustão aumentou com o aumento do teor de alumínio na mistura inicial até um máximo para a composição Ni-31,5%Al (massa), estequiometria do composto NiAl, e diminuiu quando a concentração de alumínio foi aumentada para 58% (massa), estequiometria do composto NiAl₃. O uso de estequiometrias de reação próximas do composto NiAl resultou em um regime de combustão no equilíbrio, enquanto que estequiometrias próximas aos compostos Ni₃Al e NiAl₃ produziram um regime de combustão pulsante, isto é, fora do equilíbrio e em alguns casos estas amostras acabaram não reagindo. Além disso, encontrou-se que o composto intermetálico monofásico foi sintetizado na combustão de misturas com composições próximas à região monofásica do NiAl, mas produtos de combustão polifásicos foram encontrados para as outras composições. Gennari *et al* [240], através de simulação em computador, também encontraram uma diminuição da temperatura de combustão ao desviar-se da estequiometria do composto NiAl, isto é, com o aumento do teor de alumínio.

Assumindo-se que toda a liberação de energia detectada na curva de DSC para Ni₄₀Al₆₀, cuja composição corresponde à estequiometria do intermetálico Ni₂Al₃, foi utilizada para formação deste composto, pode-se determinar experimentalmente a sua entalpia de formação. A média da área do pico exotérmico foi $A_{\text{exo, Ni}_2\text{Al}_3} = 843,5 \pm 82 \text{ J/g}$; o composto Ni₂Al₃ possui um massa molecular ($M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$) de 198,34 g/mol. Assim, a entalpia de formação deste composto é dada pela Equação 4.1:

$$\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{exp}} = A_{\text{exo}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} \quad 4.1$$

fornecendo um valor de $\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{exp}}$ igual a 167 kJ/mol, valor este, que de acordo com as curva de DSC (Figura 4.1(c) e Tabela 4.1), foi determinado a 641,7°C (914,7 K). O valor encontrado na literatura para a entalpia de formação do Ni₂Al₃ é 282,42 kJ/mol, a 298 K [144]. Calculando-se o valor da literatura para a temperatura de 914,7 K obtém-se $\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{teor}}$ igual 204,2 kJ/mol, ou seja, o valor medido experimentalmente apresenta uma diferença de 18% em relação ao valor teórico.

Por outro lado, a composição Ni₇₅Al₂₅, de acordo com a Anova, apresentou uma área para o pico exotérmico inferior às demais composições estudadas. De maneira semelhante às misturas mais ricas em alumínio, durante o aquecimento desta composição também há a formação de compostos intermetálicos por difusão no estado sólido, sem a associação com um pico térmico. A observação que quantidades de fases detectáveis podem ser formadas sem a associação com um

pico térmico levaram Philpot *et al* [232] a estudar a natureza das interações ao longo de todo o processo de combustão. Estes autores estudaram os produtos das interações entre os pós de níquel e alumínio em quatro pontos ao longo do caminho da reação de uma mistura de pós com composição Ni82,5Al17,5 e tamanho médio de Ni igual a 28 μm , com taxa de aquecimento igual a 1 K/min. Para estas condições, a reação ocorreu no regime de dois picos exotérmicos e os autores examinaram os seguintes pontos através da difratometria de raios X: (a) antes da ignição do primeiro pico; (b) após o final do primeiro pico; (c) antes da ignição do segundo pico; (d) após o final do segundo pico. As amostras aquecidas até o ponto (a) indicaram a presença de NiAl₃ e Ni₂Al₃ e o primeiro pico exotérmico é atribuído à formação de Ni₂Al₃ a partir dos elementos da reação do níquel com NiAl₃. A presença de NiAl₃ não foi detectada nas amostras aquecidas até o ponto (b). Nas amostras aquecidas até o ponto (c) revelou-se a presença de Ni₃Al como o componente principal com pequenas quantidades de Ni₂Al₃ e NiAl e, finalmente, quando as amostras foram aquecidas até o ponto (d), o produto primário foi Ni₃Al, embora quantidades minoritárias de Ni₂Al₃ e NiAl ainda continuassem presentes.

Analogamente às composições mais ricas em alumínio, o pico exotérmico ocorrido durante o aquecimento de Ni75Al25 foi atribuído à formação do composto Ni₃Al (Figura 4.1(g)). De fato, o difratograma de raios X mostrado na Figura 4.4, no caso do aquecimento interrompido logo após o pico exotérmico, indicou a presença de Ni₃Al (PDF 09-0097) e NiAl, em relativa concordância com os resultados obtidos por Philpot *et al* [232] para a composição Ni82,5Al17,5. Dessa forma, assumiu-se que toda a energia associada com o pico exotérmico mostrado na Figura 4.1(g) foi gasta para a formação do composto Ni₃Al, o que permitiu o cálculo da entalpia de formação deste composto de maneira idêntica à calculada para Ni₂Al₃ acima. A média obtida para a área do pico exotérmico para Ni75Al25 foi $A_{\text{exo,Ni}_3\text{Al}} = 455,8 \pm 53$ J/g e o composto Ni₃Al possui um massa molecular $M_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ igual a 203,08 g/mol, assim, adequando a Equação 4.1 para este intermetálico chega-se a uma entalpia de formação experimental $\Delta H_{\text{Ni}_3\text{Al,exp}}$ igual a 93 kJ/mol, determinado a 635,3°C (908,3 K). O valor teórico da entalpia de formação de Ni₃Al é 153,134 kJ/mol a 298 K [144] e a 908,3 K obtém-se $\Delta H_{\text{Ni}_3\text{Al,teor}}$ igual a 87,3 kJ/mol. Para este caso, o valor experimental apresenta uma diferença de 6,5% em relação ao teórico. A Tabela 4.3 mostra um resumo dos resultados obtidos para as entalpias de formação dos compostos Ni₂Al₃ e Ni₃Al, assim como a diferença percentual entre os valores

teóricos e aqueles determinados experimentalmente.

A Anova também mostrou diferenças relevantes nos valores das médias das temperaturas de ignição, onde a composição Ni50Al50 apresentou uma maior temperatura de ignição em relação às demais. Comparando-se esta composição com aquelas mais ricas em alumínio, a diferença na temperatura de ignição pode ser explicada devido ao desvio da estequiometria do composto NiAl, conforme descrito anteriormente. Assim, as composições mais ricas em alumínio apresentaram menores valores da temperatura de ignição e, também de acordo com a Anova, as médias para as temperaturas de ignição das três misturas mais ricas em alumínio foram estatisticamente iguais. Por outro lado, para Ni75Al25, esta explicação não pode ser aplicada, pois esta composição está localizada praticamente na outra extremidade do diagrama, isto é, na região mais rica em níquel, no entanto, o valor da temperatura de ignição obtido para esta composição (635,1°C) está em concordância com os valores apresentados por Philpot *et al* [232], em cujo trabalho apresenta valores variando de aproximadamente 577°C a 627°C, dependendo do teor de alumínio e da taxa de aquecimento empregada.

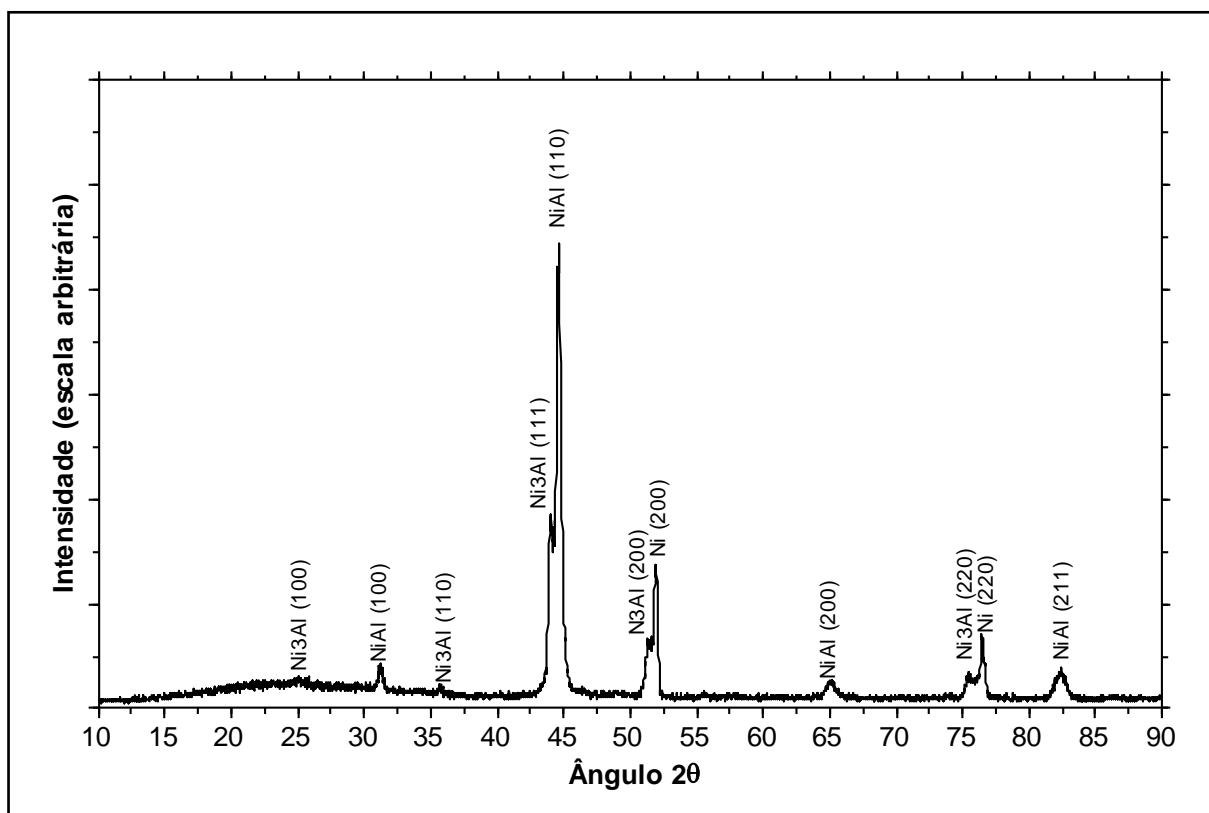


Figura 4.4 Difractograma de raios X da composição Ni75Al25 com o aquecimento interrompido logo após a ocorrência do pico exotérmico na curva de DSC.

Tabela 4.3 Entalpia de formação (em kJ/mol) dos compostos intermetálicos Ni_2Al_3 e Ni_3Al e a diferença entre os valores teóricos e experimentais.

Intermetálico	$\Delta H_{\text{teor, 298 K}}$	ΔH_{teor}	ΔH_{exp}	Diferença (%)
Ni_2Al_3	282,42 [144, 241]	204,2 (914,7 K)	167	18
Ni_3Al	153,134 [144, 241]	87,3 (908,3 K)	93	6,5

4.2 PROCESSO DE COMBUSTÃO SIMULTÂNEA (CS) DE MATERIAIS ATIVADOS MECANICAMENTE NO MOINHO ATTRITOR

Antes da realização dos experimentos do processo de combustão simultânea (síntese por combustão no sistema mostrado na Figura 3.15) e para a determinação do rendimento (relação entre a massa de pó inicial e a massa de pó obtida após o processamento) foram conduzidos testes preliminares no moinho Attritor, onde foi possível observar que, após a moagem de alta energia, por tempos suficientemente longos, é possível a obtenção de NiAl, conforme mostrado na Figura 4.5. As condições de moagem das corridas preliminares foram as seguintes: poder de moagem igual a 40:1, atmosfera de argônio, ácido esteárico (1,5% em massa), bolas de 6,35 mm, 2000 g de esferas e uma folga e uma folga haste-jarro igual a 12,7 mm.

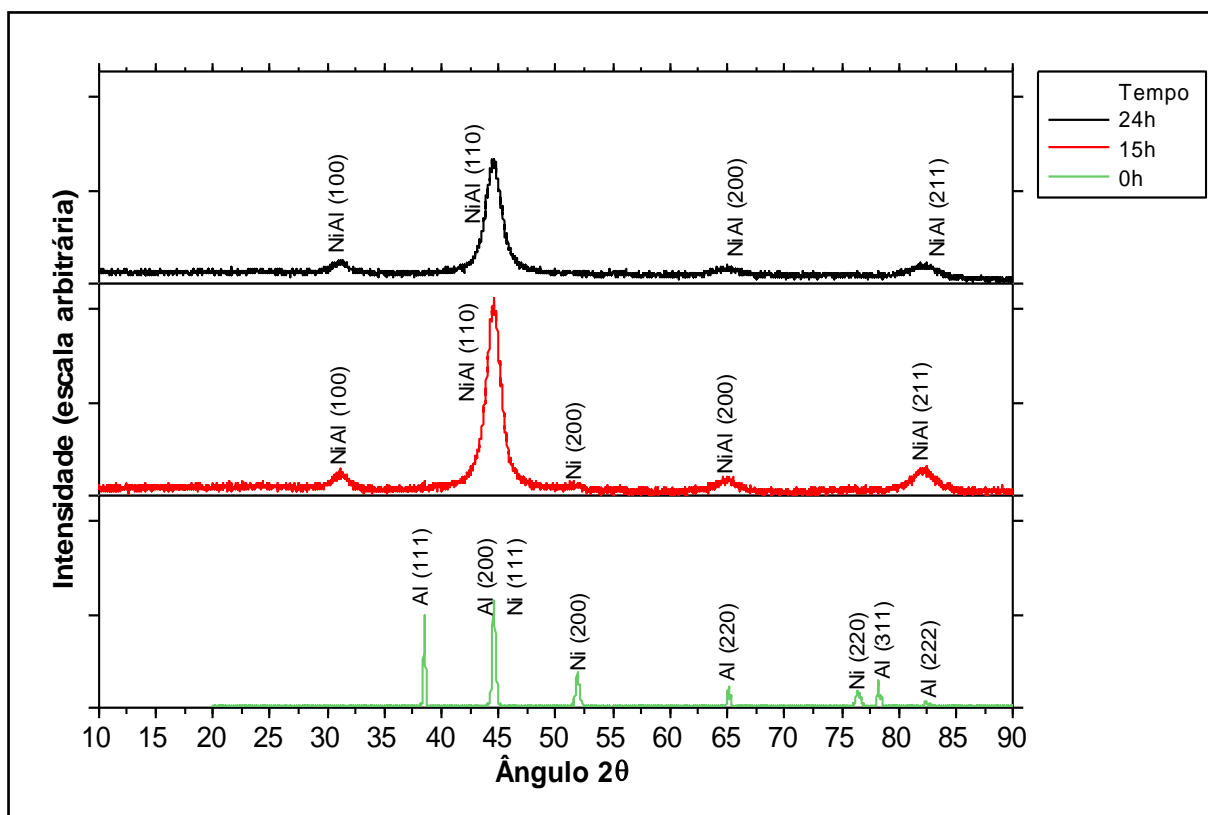


Figura 4.5 Difratomogramas de raios X da mistura $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ processadas por 15h e 24h em moinho Attritor, mostrando a formação do composto NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl).

Resultados anteriores em moinho Spex mostraram que a formação do composto NiAl ocorre através de uma reação exotérmica repentina (síntese por combustão no interior do jarro do moinho) [209, 242-244]. Além disso, outros autores relataram a obtenção deste composto com a ocorrência de uma reação exotérmica quando pós de Ni e Al foram processados em moinho Spex e planetário [43, 196, 198, 204, 205]. A verificação da ocorrência de reações exotérmicas durante a moagem em moinho Spex pode ser feita de maneira indireta monitorando-se a temperatura do jarro ao longo da moagem, com a utilização de um termopar acoplado a ele. No caso do moinho Attritor, a ocorrência de reações exotérmicas foi executada feita monitorando-se a temperatura de entrada e saída da água de refrigeração, conforme o esquema mostrado na Figura 3.7. A detecção da variação brusca da temperatura do jarro como indicativo da ocorrência de reações exotérmicas é encontrada na literatura para diversos outros sistemas [33, 95, 118, 121, 126, 127, 142, 143, 211, 245-248]. A Figura 4.6 mostra dois gráficos gerados pelo monitoramento da temperatura do jarro do moinho Attritor para duas situações distintas: o primeiro gráfico (Figura 4.6(a)) mostra a situação onde não ocorreu uma reação exotérmica durante a moagem; o segundo gráfico (Figura 4.6(b)) é um exemplo onde ocorreu uma reação exotérmica ao longo da moagem.

O rendimento obtido em cada corrida está mostrado na Tabela 4.4. Assim, calcularam-se os efeitos principais e de interação das variáveis. Os valores calculados estão mostrados na Tabela 4.5, juntamente com seus respectivos erros padrão. Uma análise preliminar da Tabela 4.5 sugere que os efeitos principais do poder de moagem (P) e do agente controlador do processo (ACP) e a interação entre eles (P x ACP) requerem interpretação, pois são relativamente maiores que seus respectivos erros padrão. O gráfico de probabilidade normal dos efeitos principais e de interação, mostrado na Figura 4.7, também confirma esse fato. Nesta figura, é possível observar que somente os efeitos principais P e ACP e, seu efeito de interação P x ACP não estão sobre a reta ajustada; o fato destes efeitos estarem fora da reta ajustada do gráfico de probabilidade normal é indicativo que estes efeitos devem ser analisados e sua ocorrência não pode ser considerada como mera coincidência [225]. Além disso, como existe uma interação entre P e ACP, os dois efeitos não podem ser interpretados isoladamente e, por isso, a análise é feita considerando-se o efeito de interação P x ACP. Os demais efeitos mostrados na Tabela 4.5 não são significativos e não requerem uma análise mais aprofundada.

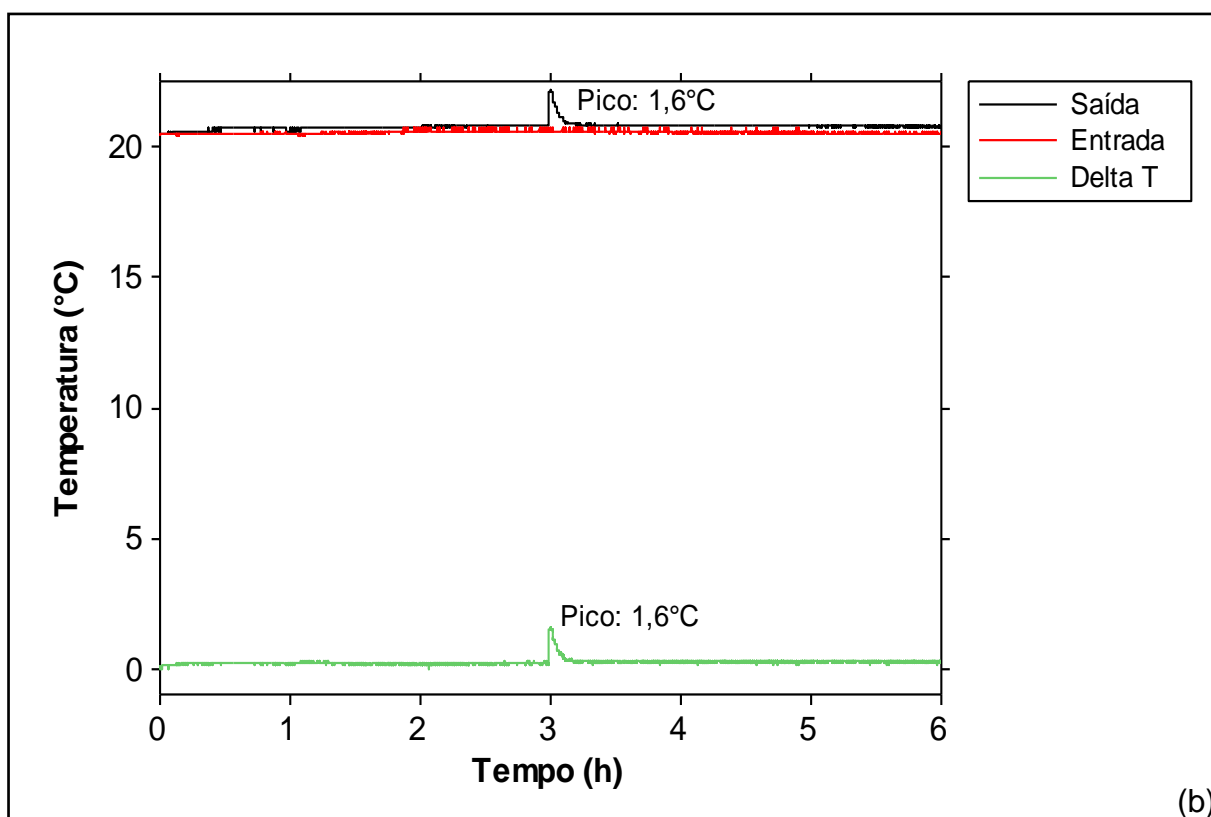
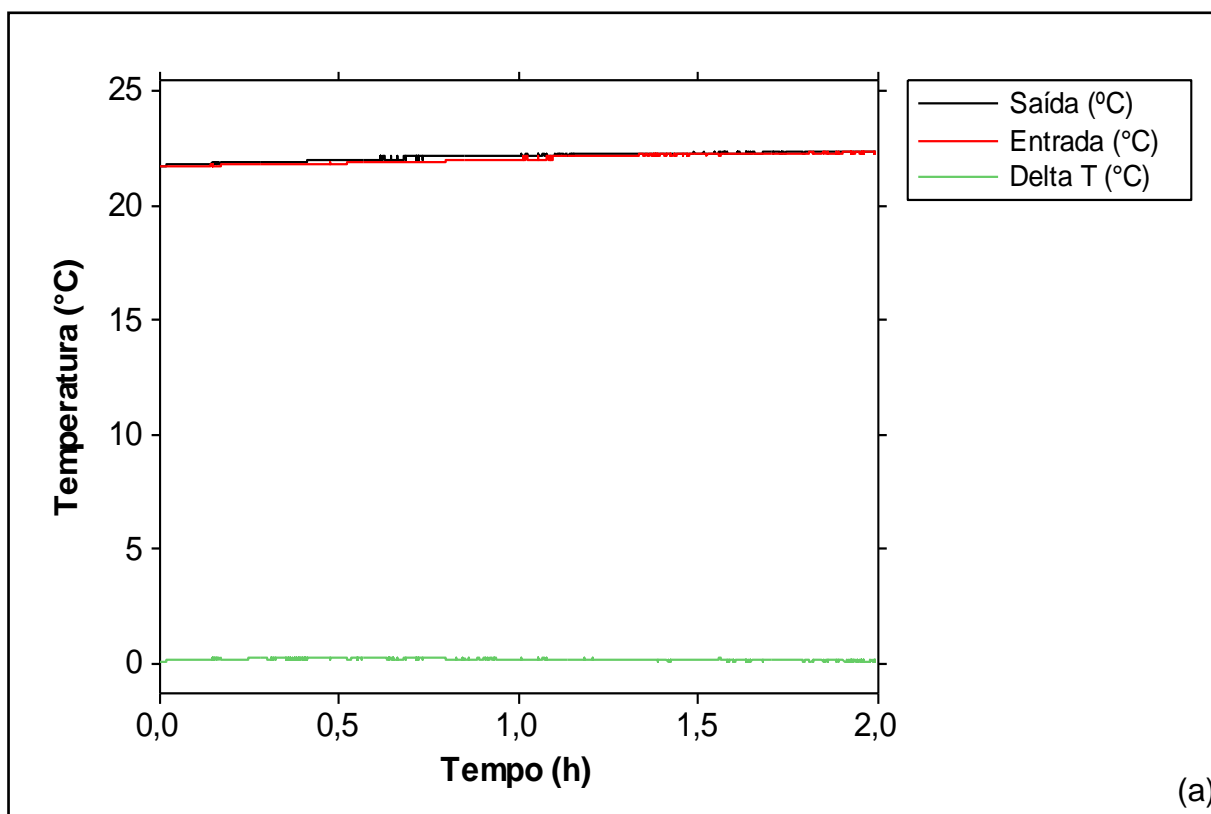


Figura 4.6 Monitoramento da temperatura da entrada e saída de água da camisa do jarro do moinho Attritor. (a) Resultado do monitoramento de temperatura para ordem padrão 3 (Tabela 3.16), onde não ocorreu reação exotérmica no interior do jarro durante a moagem. (b) Monitoramento de temperatura durante a moagem da composição Ni50Al50, mostrando a ocorrência de uma reação exotérmica durante a moagem (condições da moagem: PM 40:1, 1,5% massa ACP, argônio).

Tabela 4.4 Rendimento obtido em cada corrida.

Ordem padrão (OP)	Ordem da corrida	P	t (min)	ACP (%)	Rendimento (%)
1	4	-	-	-	96,0
2	5	+	-	-	95,6
3	7	-	+	-	98,2
4	8	+	+	-	97,0
5	1	-	-	+	90,9
6	2	+	-	+	73,4
7	6	-	+	+	97,2
8	3	+	+	+	73,3

Tabela 4.5 Efeitos principais e de interação utilizando o rendimento do experimento como resposta.

Efeito	Estimativa \pm erro padrão
Média	90,20 \pm 0,7
P	-10,75 \pm 1,4
t	2,45 \pm 1,4
ACP	-13,00 \pm 1,4
PM x t	-1,80 \pm 1,4
PM x ACP	-9,95 \pm 1,4
t x ACP	0,65 \pm 1,4
PM x t x ACP	-1,40 \pm 1,4

O gráfico de interação P x ACP (Figura 4.8) mostra que, para teores mais baixos de ACP adicionados ao processo (representado como -1, na figura), não ocorreu uma variação significativa do rendimento quando se mudou o poder de moagem de 20:1 para 40:1 (isto é P -1 para P 1, de acordo com a notação codificada da figura). Porém, quando as moagens foram conduzidas utilizando-se uma maior quantidade de ACP (situação 1), a diferença entre os rendimentos quando os poderes de moagem são modificados é consideravelmente grande (aproximadamente 21%); além disso, pode-se notar, ainda na Figura 4.8, que no caso dos dois poderes de moagem empregados, ocorreu uma queda no rendimento quando aumentou-se a quantidade de agente controlador de processo; nessa situação é possível perceber que a queda de rendimento para P = 40:1 foi muito superior à queda para P = 20:1.

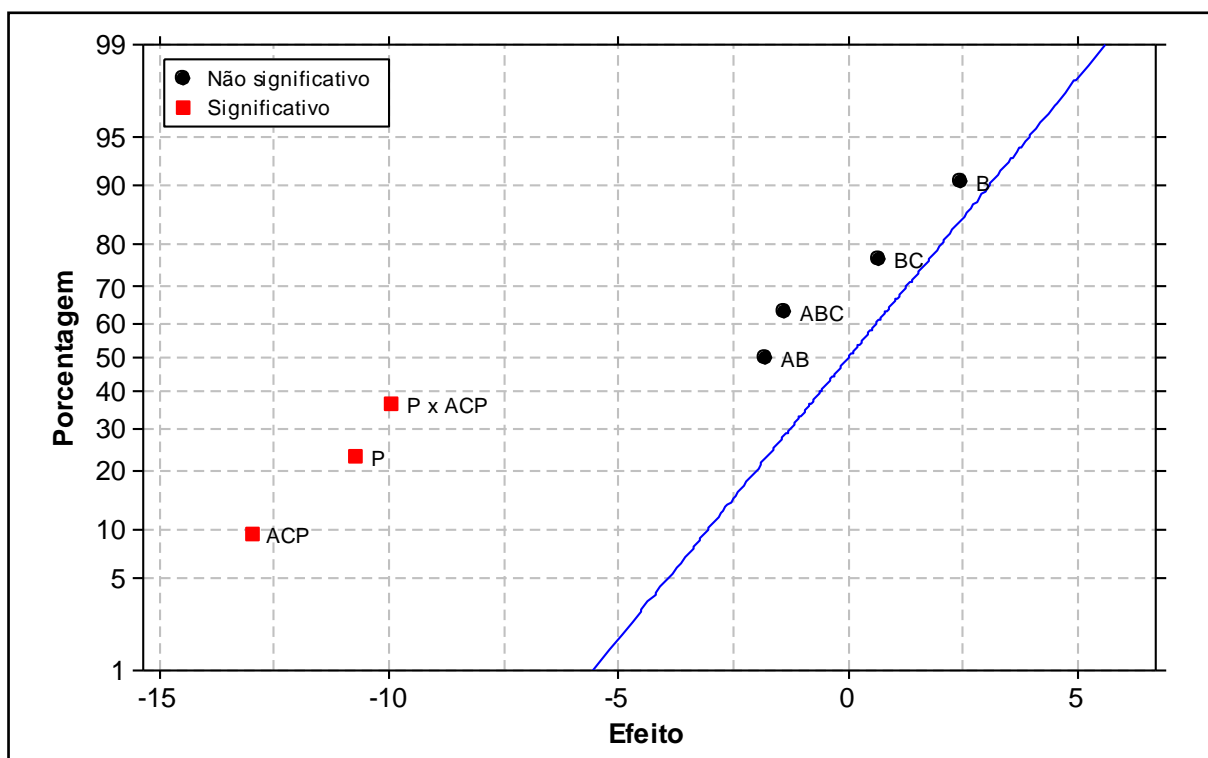


Figura 4.7 Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação para o rendimento no moinho Attritor.

A diminuição do rendimento está associada à adesão de material nos corpos moedores e recipiente de moagem ou à perda de partículas finas devido ao arraste das mesmas pela atmosfera dinâmica de argônio que esteve presente durante todo o processamento dos pós. Segundo Suryanarayana [11], o uso de ACP tende a ocasionar uma diminuição do tempo de moagem e/ou geração de pós mais finos, pois o ACP é adsorvido na superfície das partículas do pó que está sendo processado, minimizando a soldagem a frio entre as partículas e, além disso, inibindo a formação de agregados. Dessa forma, sugere-se que devida à presença de uma maior massa de ACP, uma maior quantidade de partículas finas foi gerada e arrastada pelo fluxo de argônio diminuindo o rendimento de cada corrida. Esse efeito foi mais sensível para P 40:1, pois nesse caso a energia associada na moagem é superior que para P 20:1.

Para a verificação do modelo empregado na análise deste experimento, a análise dos resíduos (\hat{y}) foi realizada e a Figura 4.9 mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, mostrando que o modelo utilizado foi válido. Os resíduos foram calculados utilizando-se a seguinte expressão dada na Equação 4.2, conforme a metodologia de Box *et al* [225]:

$$\hat{y} = 90,2 + \left(-\frac{10,75}{2}\right)x_1 + \left(\frac{-13,00}{2}\right)x_3 + \left(\frac{-9,95}{2}\right)x_1x_3$$

4.2

onde: \hat{y} resíduo

x_1 e x_3 assumem o valor +1 ou -1 de acordo com as colunas de sinais da Tabela 4.4.

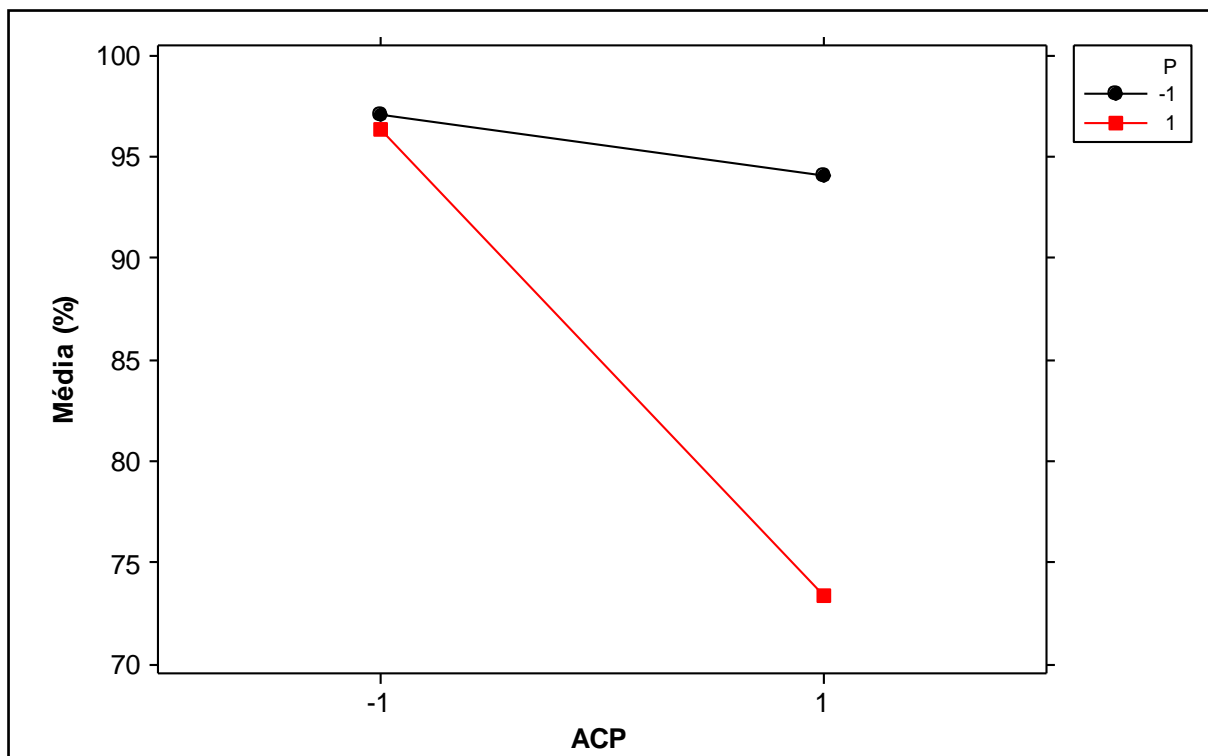


Figura 4.8 Gráfico de interação entre o poder de moagem e o agente controlador de processo (interação P x ACP).

Os pós obtidos no experimento foram submetidos a análises termogravimétricas (DTA/TG), e estes resultados estão mostrados na Figura 4.10. Como já citado, os pós deste experimento foram processados em moinho Attritor em tempos inferiores ao tempo para a formação do composto NiAl durante a moagem. Assim, visava-se a realização de combustão simultânea (CS) com os pós processados no Attritor. Os pós de Ni e Al mecanicamente ativados, quando aquecidos, podem promover a formação do composto NiAl e a reação de formação deste intermetálico é exotérmica; assim, quando estes pós são aquecidos no DTA/TG e a formação do composto ocorre um pico exotérmico é detectado na curva DTA (dada em mW/mg) em função da temperatura. Após serem analisadas no DTA/TG, estas amostras foram submetidas à difração de raios X para confirmar a formação do intermetálico desejado. Em outras palavras, as análises termogravimétricas tiveram como objetivo identificar as condições de moagem que

produziram o pó com a maior quantidade de energia armazenada, para que esta energia fosse utilizada durante o processo de sinterização de amostras.

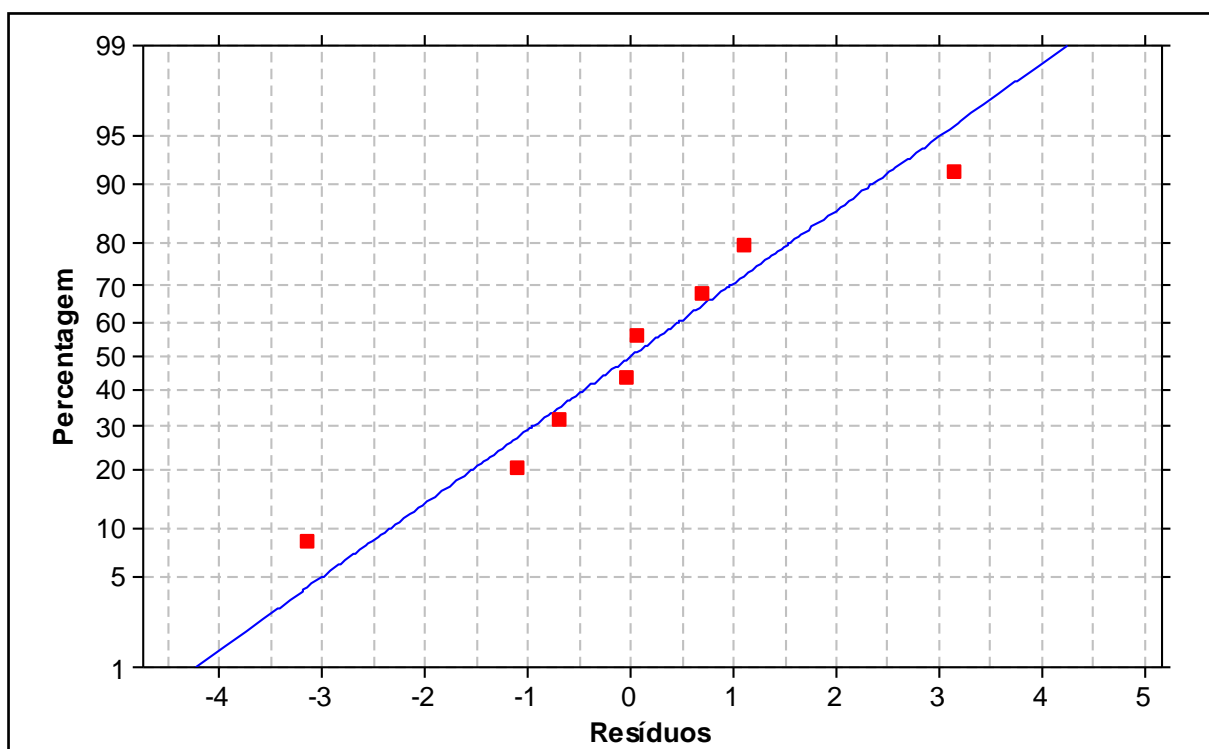


Figura 4.9 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o rendimento do Attritor.

Observando-se a Figura 4.10, verifica-se que a amostra com maior liberação de energia durante a análise termogravimétrica foi aquela denominada Ordem padrão 7 ($P = 20:1$, $t = 120\text{min}$, $1,5\%$ ACP), Figura 4.10(g), sendo possível identificar na curva DTA *versus* temperatura um pico exotérmico com área igual a $99,4\text{ J/g}$ a aproximadamente 626°C . Após o aquecimento no DTA/TG esta amostra apresentou a formação do composto NiAl, conforme mostrado na Figura 4.11. Nesta figura, verifica-se a presença de Ni, Al e Ni_2Al_3 , não se observando picos referentes ao composto NiAl na amostra quando esta foi somente processada por moagem de alta energia, no entanto, na amostra submetida à análise térmica, os picos de NiAl podem ser destacados. Porém, somente com base neste resultado não é possível afirmar se o composto NiAl forma-se durante a reação exotérmica ou posteriormente, por difusão, com a continuidade do aquecimento. A análise deste fato também foi uma das finalidades do processo CS e na Figura 4.12 estão mostrados os difratogramas de raios X da amostra OP 7 após a CS a 620°C Figura 4.12(a) e 1200°C Figura 4.12(b). Na amostra tratada a 620°C verifica-se a presença das fases NiAl_3 , Ni_2Al_3 e NiAl; na amostra aquecida à 1200°C encontrou-se NiAl e

traços de Al_2O_3 . A análise destes fatos permite propor que a reação exotérmica verificada durante o aquecimento da amostra no DTA foi devida à formação do composto Ni_2Al_3 e não do composto NiAl , semelhantemente ao exposto para as amostras não processadas em moinho de alta energia e utilizadas para a determinação da entalpia de formação dos compostos intermetálicos (item 4.1).

Por outro lado, existem situações na Figura 4.10 onde não há a ocorrência de eventos exotérmicos durante o aquecimento da amostra no equipamento de análises térmica, como é o caso, por exemplo, da amostra OP 4. No entanto, embora não ocorra uma reação exotérmica durante o aquecimento desta amostra, a formação do intermetálico NiAl é verificada, conforme pode ser comprovado nos difratogramas de raios X mostrados na Figura 4.13. Nesta figura, o difratograma de raios X da amostra após o processo de moagem indica a presença de Ni e Al mecanicamente ativados, que quando aquecidos durante a análise térmica reagem entre si em um processo de difusão que leva à formação do composto NiAl sem a ocorrência de uma repentina reação exotérmica. As explicações para este fato podem ser embasadas nas considerações feitas no item 4.1 a respeito da influência da taxa de aquecimento na iniciação do processo de combustão [144, 231-234]. Em outras palavras, a taxa de aquecimento empregada na análise térmica não foi suficiente para promover a formação de NiAl no modo de combustão (reação exotérmica) durante o aquecimento da amostra OP 4. Ainda, esta explicação pode ser adotada também para as demais amostras onde não se verifica a ocorrência de picos exotérmicos no aquecimento durante a análise térmica (OP 5, OP 6 e OP 8). Uma possível explicação para o fato do acontecimento ou não de combustão durante o aquecimento dos pós está relacionada com o nível de ativação mecânica introduzida durante o processo de moagem, que pode ser diferente quando os parâmetros de moagem são alterados. A ativação mecânica durante a moagem de alta energia envolve a introdução de defeitos na estrutura do material e não existe um consenso na literatura de qual defeito é o principal responsável pela ativação mecânica de pós submetidos ao processo de moagem de alta energia.

As curvas da variação de massa (TG), também mostradas na Figura 4.10 não apresentaram resultados relevantes. O principal objetivo desta técnica de caracterização foi detectar variações de massa significativas principalmente em temperaturas próximas as temperaturas de ocorrência de reações exotérmicas, mas tal fato não foi verificado. As supostas variações de massa apresentadas pelas

amostras são, na realidade, devidas a flutuações do próprio instrumento utilizado e não devem ser interpretadas como variações reais da massa das amostras.

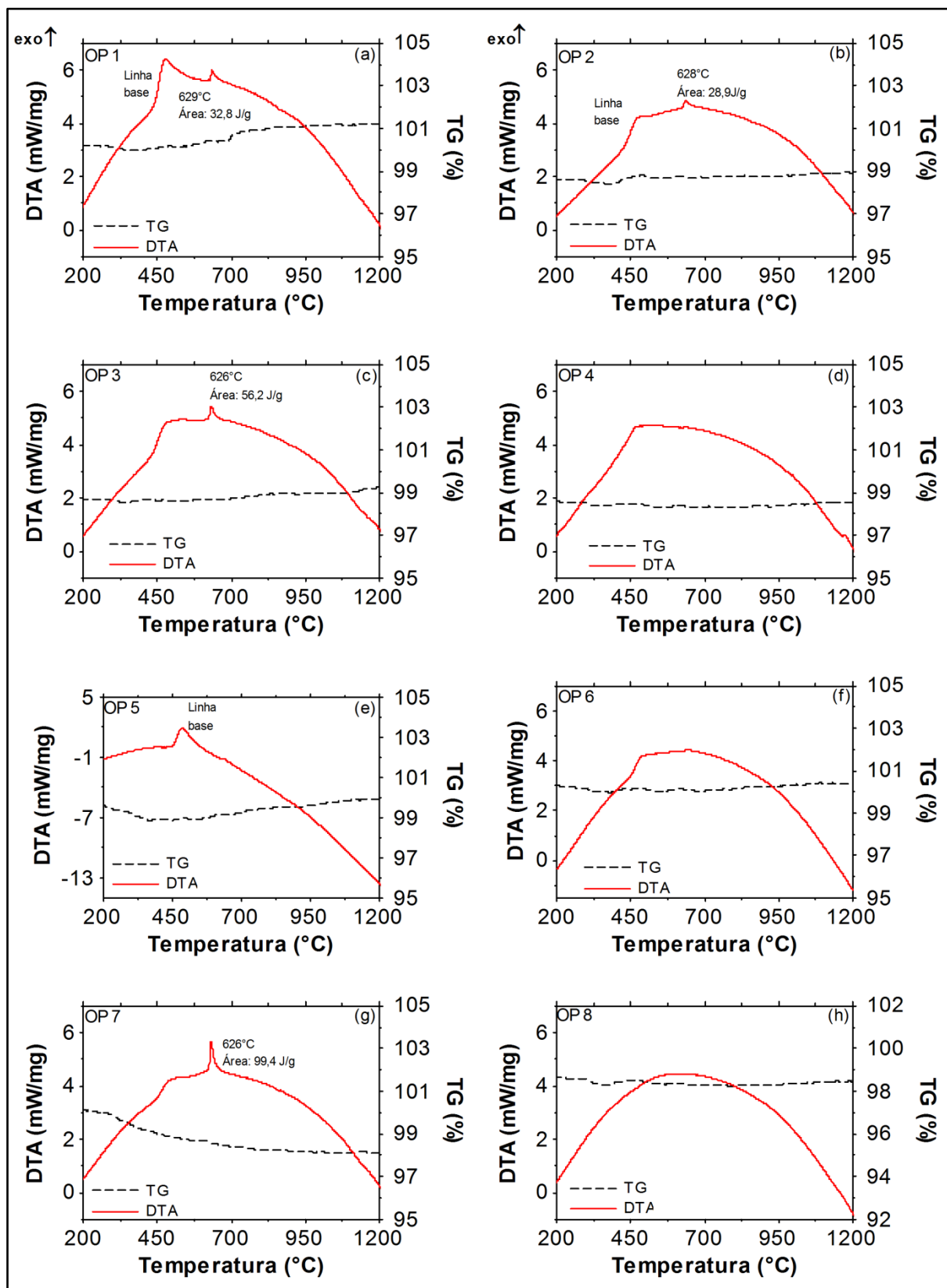


Figura 4.10 Análises termogravimétricas dos pós obtidos com o planejamento fatorial para o rendimento do moinho Attritor.

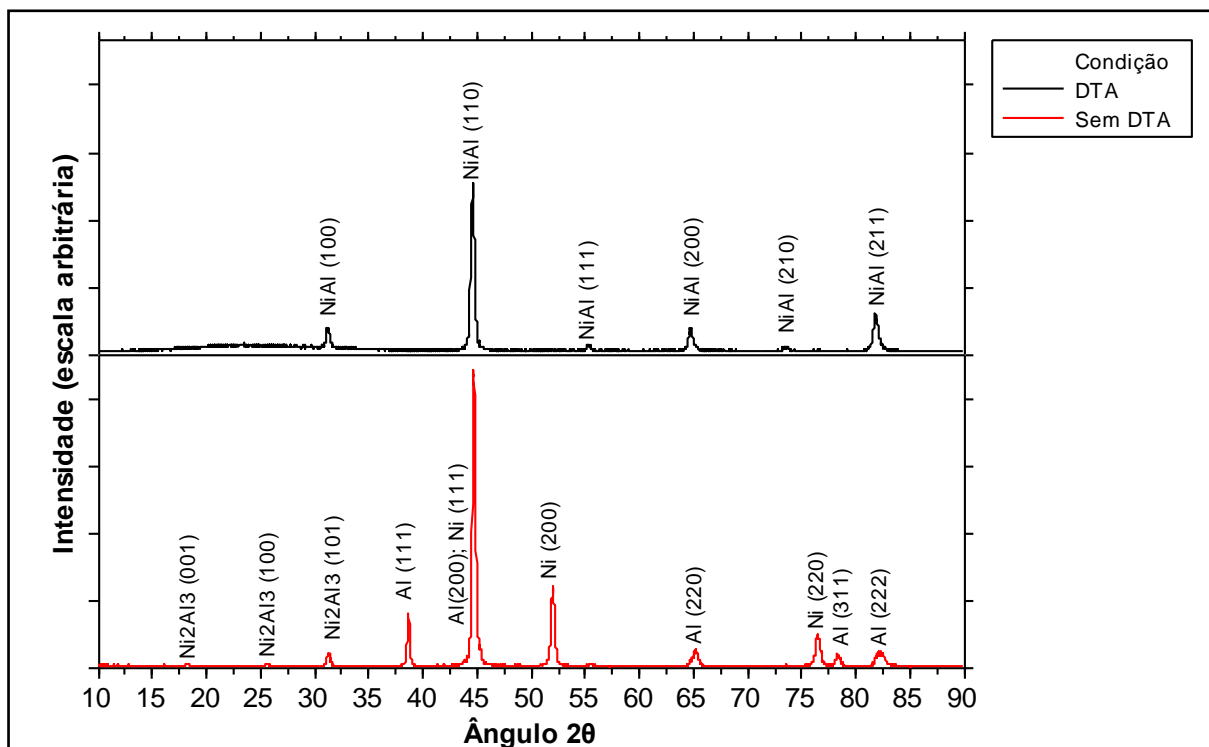


Figura 4.11 Difratogramas de raios X da amostra OP 7, mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al); 44-1188 (NiAl), 14-0648 (Ni₂Al₃).

A morfologia do material particulado após o processo de moagem no moinho Attritor apresentou diferenças significativas. A Figura 4.14 mostra micrografias eletrônicas de varredura das amostras OP 7 e OP 8 obtidas com a utilização de elétrons secundários; ressalta-se que entre estas amostras o único parâmetro diferente é o poder de moagem, sendo 20:1 no primeiro caso e 40:1 no segundo. Observa-se que OP 7 apresenta, principalmente, partículas achatadas, denominadas de “*flakes*” [221], (Figura 4.14(a) e (e)) e partículas ainda relativamente pouco deformadas pela ação dos corpos moedores (Figura 4.14(b)); de acordo com esta observação qualitativa, pode-se sugerir que o material desta amostra encontra-se nos estágios iniciais do processo de moagem descrito por Benjamin e Volin [62] para materiais dúcteis. Por outro lado, pode-se considerar que a amostra OP 8 está em um estágio mais avançado da moagem, pois a presença de partículas achatadas não é predominante em comparação à OP 7; além disso, essa amostra apresenta um aumento no tamanho médio de partículas aproximadamente igual 35%, fato evidenciado pelas distribuições granulométricas mostradas na Figura 4.15. Ressalta-se, no entanto, que as distribuições granulométricas devem ser analisadas com certa cautela, uma vez que finos podem ter sido arrastados pela atmosfera

dinâmica de argônio durante o processo de moagem, como foi observado durante a realização dos experimentos.

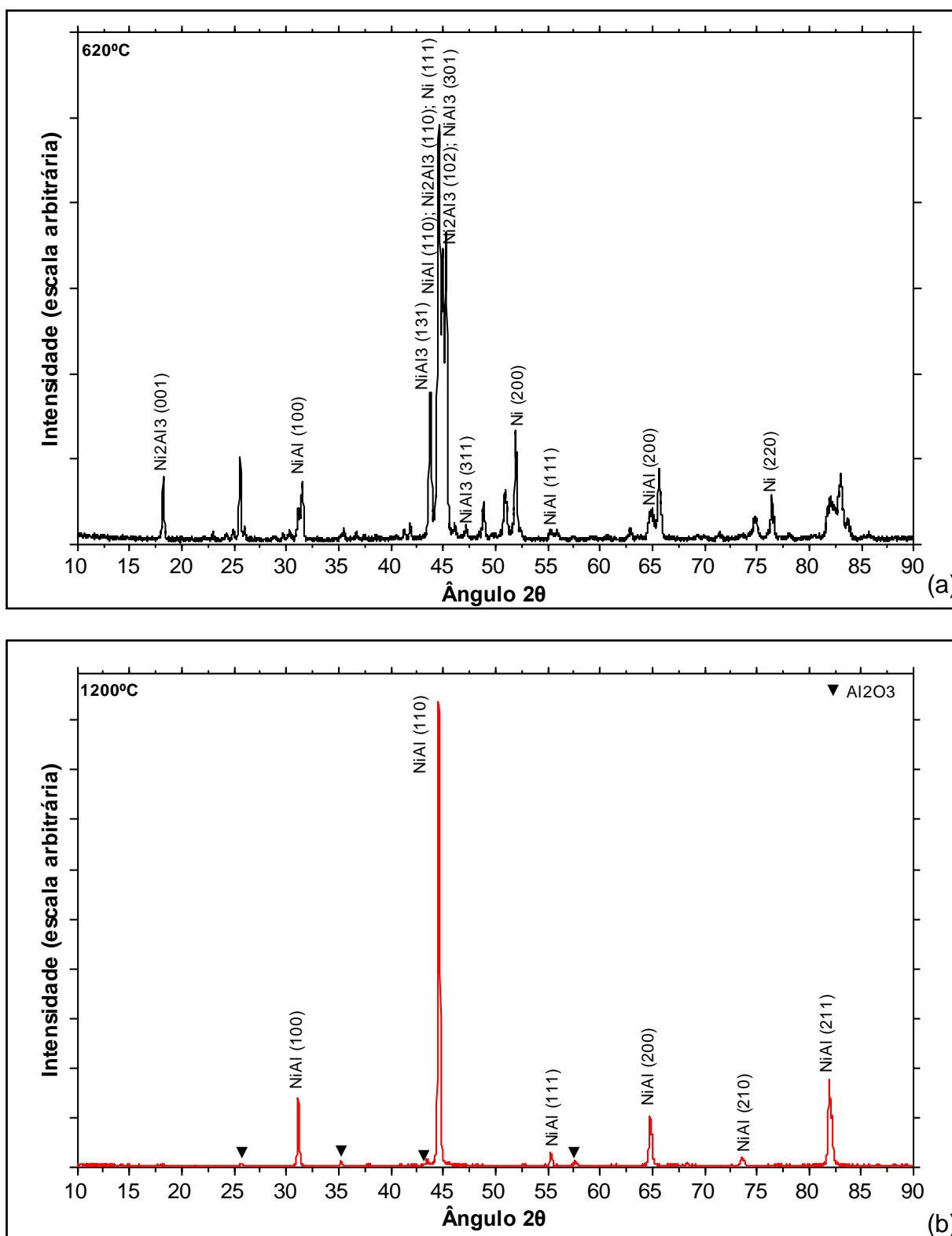


Figura 4.12 Difratogramas de raios X da amostra OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP) após o processo de combustão simultânea. (a) 620°C; (b) 1200°C. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 02-0416 (NiAl_3), 14-0648 (Ni_2Al_3) e 88-0107 (Al_2O_3).

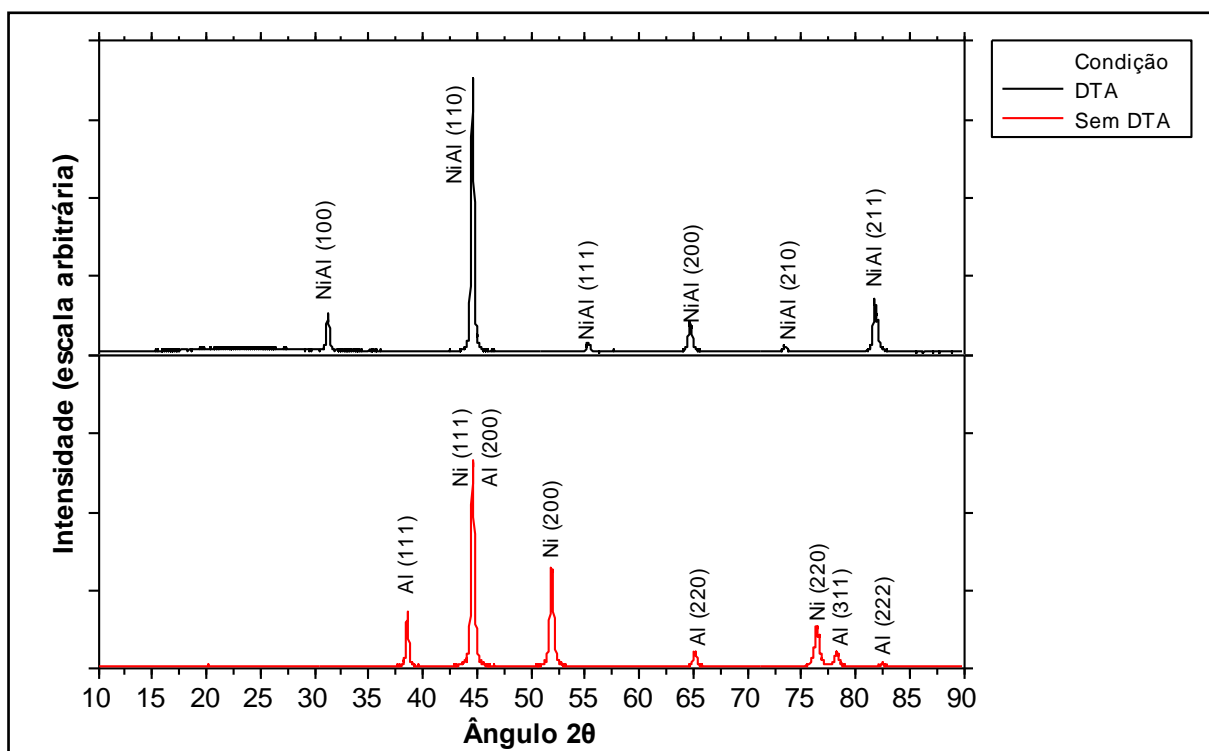


Figura 4.13 Difratogramas de raios X da amostra OP 4 (40:1; 120 min; 0,75% ACP), mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al); 44-1188 (NiAl).

Similarmente ao descrito para os aspectos morfológicos dos pós das amostras OP 7 e OP 8, as micrografias eletrônicas de varredura obtidas utilizando-se elétrons retroespalhados (Figura 4.16) também indicaram diferenças entre as duas amostras. A primeira diferença pode ser notada ao comparar-se a Figura 4.16(a) com a Figura 4.16(b); fica evidente que a amostra OP 7 apresenta uma maior diferença em contraste que a amostra OP 8, ou seja, uma menor homogeneidade em sua composição química. Além disso, a análise química por dispersão de energia (Figura 4.17) dos pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na Figura 4.16 mostra que a amostra OP 7 apresenta partículas com três composições químicas distintas: uma fase rica em Al (ponto 1), uma fase rica em Ni (ponto 2) e uma fase com uma mistura de ambos os metais (ponto 3), indicando a formação de uma liga metálica por moagem de alta energia. Neste caso, a liga formada foi o composto intermetálico Ni_2Al_3 , cuja presença pode ser verificada no difratograma de raios X da amostra não submetida à análise térmica (Figura 4.11). Ao contrário, a amostra OP 8 não apresentou diferenças de contraste significativas em suas partículas e a respectiva análise química por dispersão de energia do ponto 4 da Figura 4.16 forneceu como resultado a presença de Ni e Al, ou seja, indicando a formação de

uma liga metálica, sendo este o aspecto geral do material particulado obtido para esta amostra. Para a amostra OP 8 sem DTA verificou-se em seu difratograma de raios X a presença dos intermetálicos Ni_2Al_3 e Ni_3Al , além de Ni e Al não reagidos (Figura 4.18); novamente, a amostra após a análise térmica indicou a presença da fase NiAl , que possivelmente formou-se através de um processo difusivo durante o seu aquecimento.

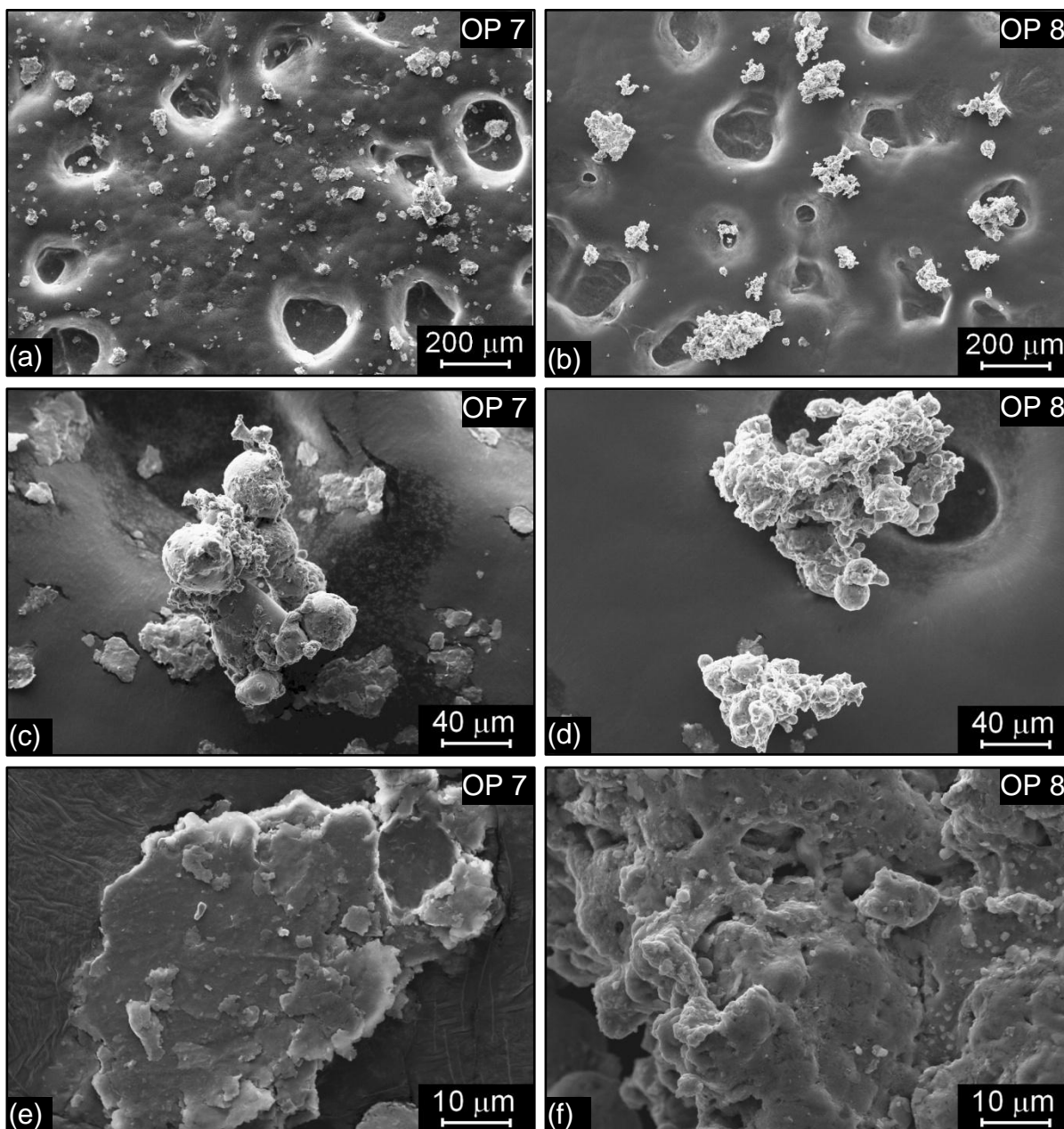


Figura 4.14 Micrografias eletrônicas de varredura, utilizando elétrons secundários, das amostras OP 7 e OP 8 processadas no moinho Attritor. (a), (c), (e) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b), (d), (f) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).

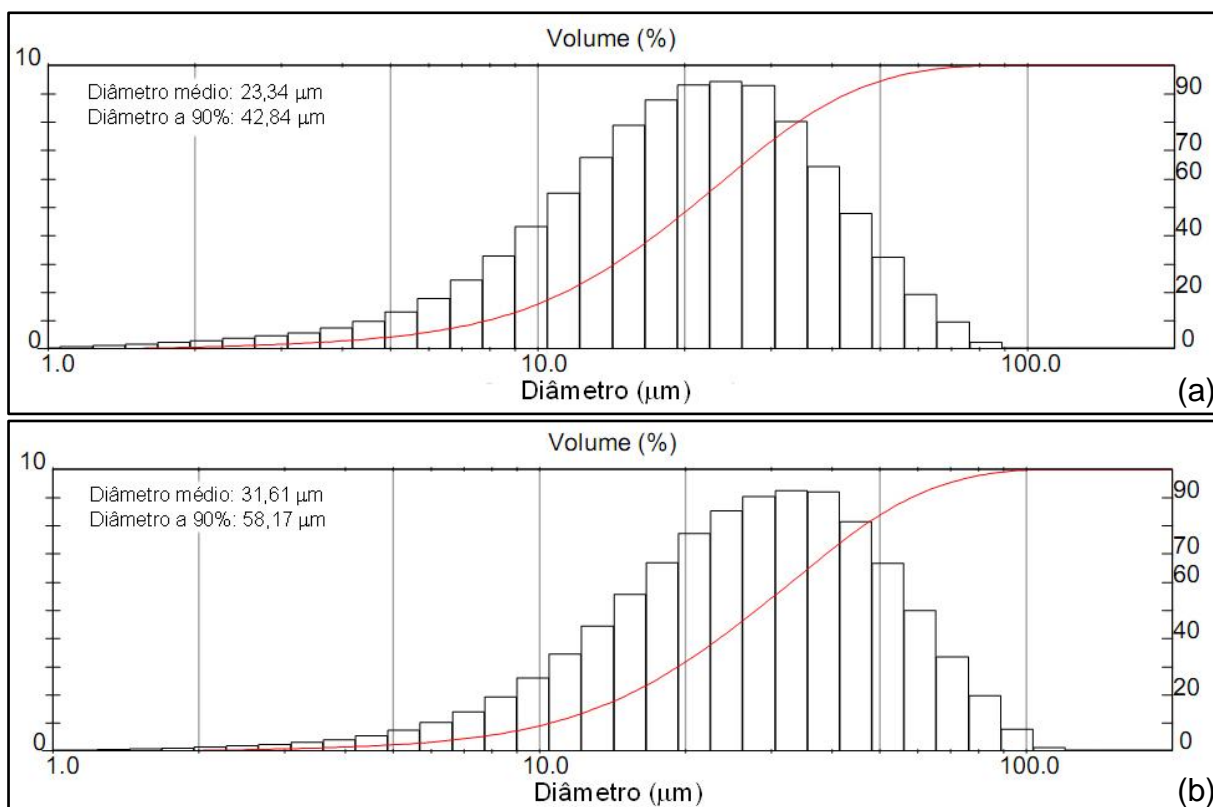


Figura 4.15 Distribuições granulométricas das amostras processada no moinho Attritor. (a) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).

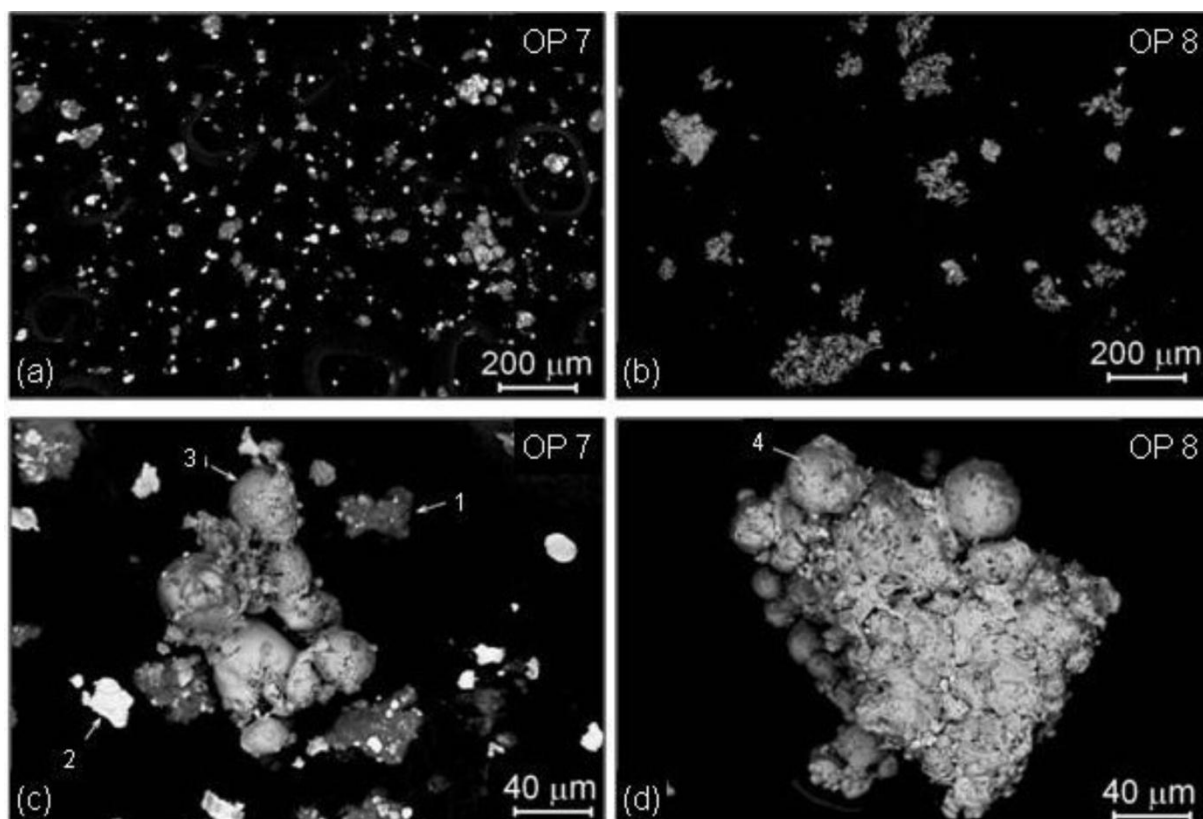


Figura 4.16 Micrografias eletrônicas de varredura, utilizando elétrons retroespalhados, das amostras OP 7 e OP 8 processadas no moinho Attritor. (a), (c) OP 7 (20:1; 120 min; 1,5% ACP); (b), (d) OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP).

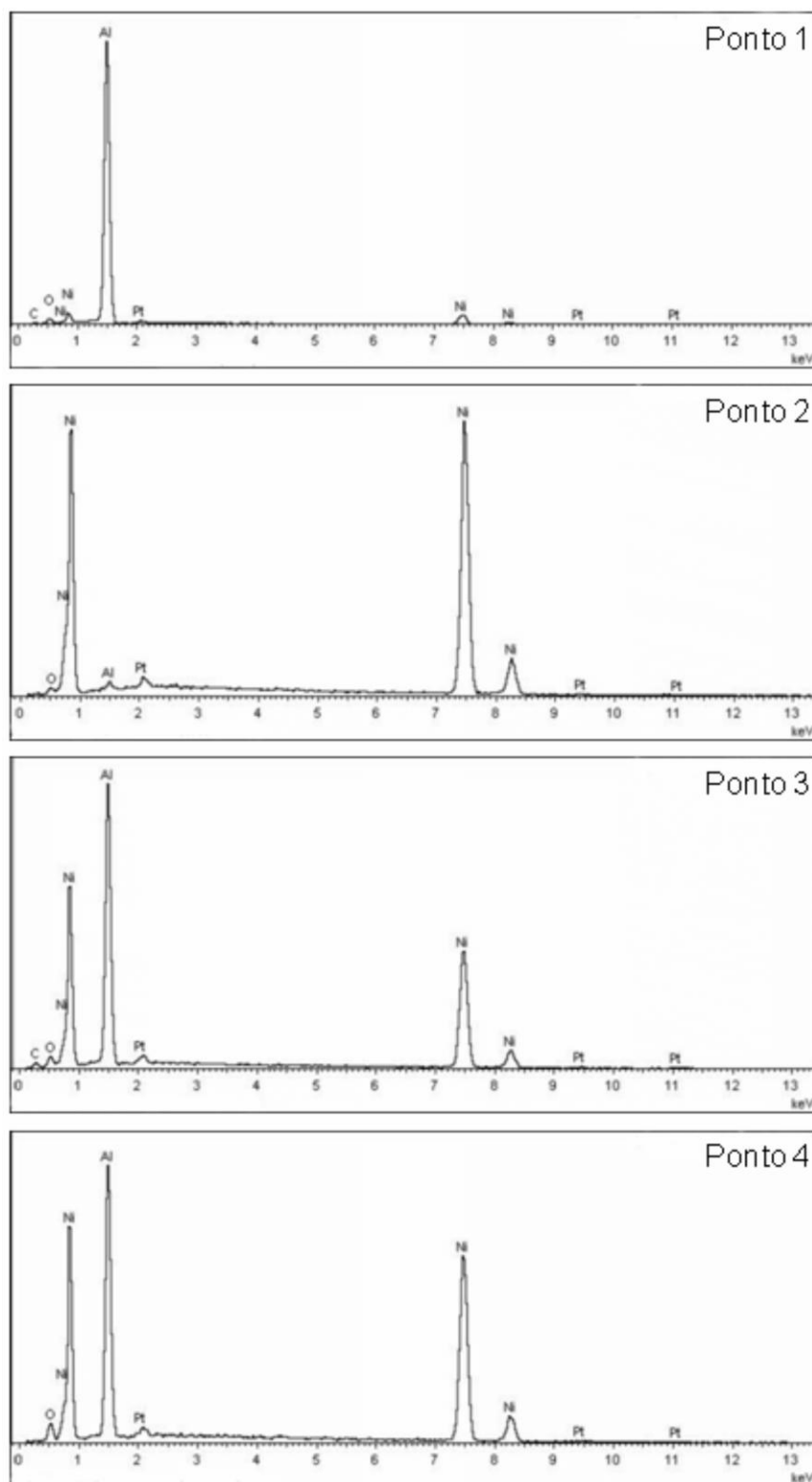


Figura 4.17 Análises químicas por dispersão de energia dos pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na Figura 4.16.

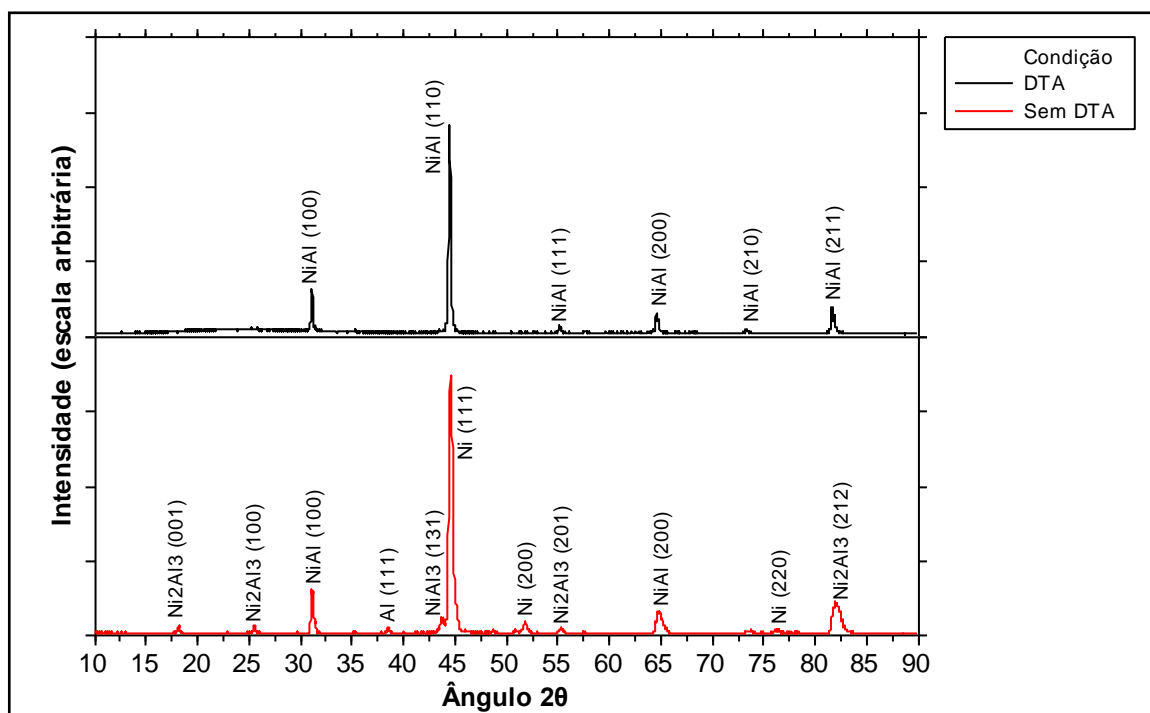


Figura 4.18 Difratomogramas de raios X da amostra OP 8 (40:1; 120 min; 1,5% ACP), mostrando a formação do composto NiAl para o material submetido a DTA/TG. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 02-0416 NiAl₃, 14-0648 (Ni₂Al₃)

Outro aspecto relevante do processo CS é o fato de que suas amostras sofreram inchamento das amostras durante o aquecimento, conforme pode ser observado na Tabela 4.6. Nesta tabela está mostrada a densidade à verde (ρ_v), logo após a compactação, a densidade após as amostras terem sido submetidas ao processo CS (ρ_s) e os respectivos desvios padrão. Na Tabela 4.6 o inchamento das amostras está caracterizado pela diminuição da densidade sinterizada em relação à verde. Este efeito ocorreu tanto para amostras processadas a 620°C quanto para amostras tratadas a 1200°C. De acordo com Morsi *et al* [249], uma das possíveis razões para a geração de porosidade durante a síntese por combustão é a presença de água adsorvida ou a presença de impurezas de baixo ponto de vaporização nas superfícies do pó antes da realização do processo; assim, durante a combustão simultânea, a expansão de gases pode resultar em aumento da porosidade e no presente caso foi responsável também pelo inchamento dos corpos de prova. Além disso, as amostras submetidas a o processo CS apresentaram-se quebradiças e de difícil manuseio, indicando que não são adequadas para uma posterior caracterização mecânica. Outro fato relevante é que a amostra tratada a 620°C não apresentou a formação do composto NiAl monofásico, conforme pode ser visto na

Figura 4.12(a); o difratograma de raios X desta amostra indica também a presença de NiAl_3 e Ni_2Al_3 . O difratograma de raios X da amostra tratada a 1200°C indicou a presença de NiAl e Al_2O_3 (Figura 4.12(b)), sendo que o Al_2O_3 gerada durante o aquecimento da amostra para a realização do processo CS.

Tabela 4.6 Inchamento das amostras submetidas ao processo CS.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	ρ_v (g/cm^3)	Desvio padrão	ρ_s (g/cm^3)	Desvio padrão
620	3,81	0,32	2,60	0,03
1200	3,36	0,03	2,42	0,10

4.3 SINTERIZAÇÕES, ENSAIO DE FLEXÃO E MICRODUREZA VICKERS

Durante o processo de sinterização os corpos de prova das amostras OP 1 (20:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 2 (40:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 3 (20:1, 120 min, 0,75% ACP), OP 4 (40:1, 120 min, 0,75% ACP) e OP 5 (20:1, 80 min, 1,5% ACP) sofreram deformações e portanto não foram utilizados para caracterizações posteriores (Figura 4.19). A definição das condições de processamento das amostras utilizadas nas sinterizações está mostrada na Tabela 3.17. A Figura 4.20 mostra corpos de prova para ensaios de flexão após o processo de sinterização. É interessante ressaltar que os corpos de prova da série OP foram produzidos utilizando-se pós mecanicamente ativados, isto é, para estes materiais a formação do composto NiAl não ocorreu no interior do moinho e sim durante o processo de sinterização. A perda de forma de corpos de prova durante o processo de sinterização ou tratamento de materiais mecanicamente ativados é freqüentemente encontrada na literatura [37, 41]. No caso das amostras de Attritor 15h, Attritor 24h e Planetário 24h, o intermetálico NiAl foi formado durante o processo de moagem. A presença de NiAl nas amostras sinterizadas foi verificada por difratometria de raios X (Figura 4.21).

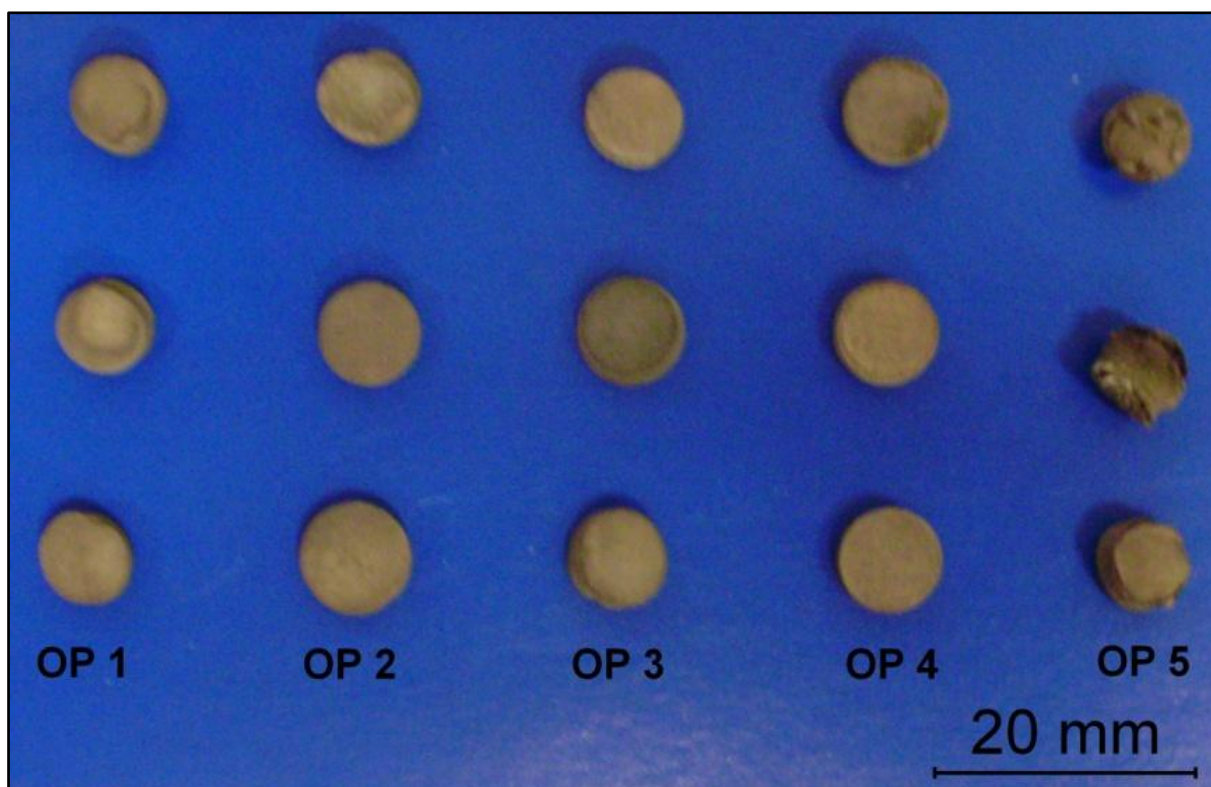


Figura 4.19 Corpos de prova das amostras OP 1 (20:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 2 (40:1, 80 min, 0,75% ACP), OP 3 (20:1, 120 min, 0,75% ACP), OP 4 (40:1, 120 min, 0,75% ACP) e OP 5 (20:1, 80 min, 1,5% ACP) após sinterização a 1300°C.

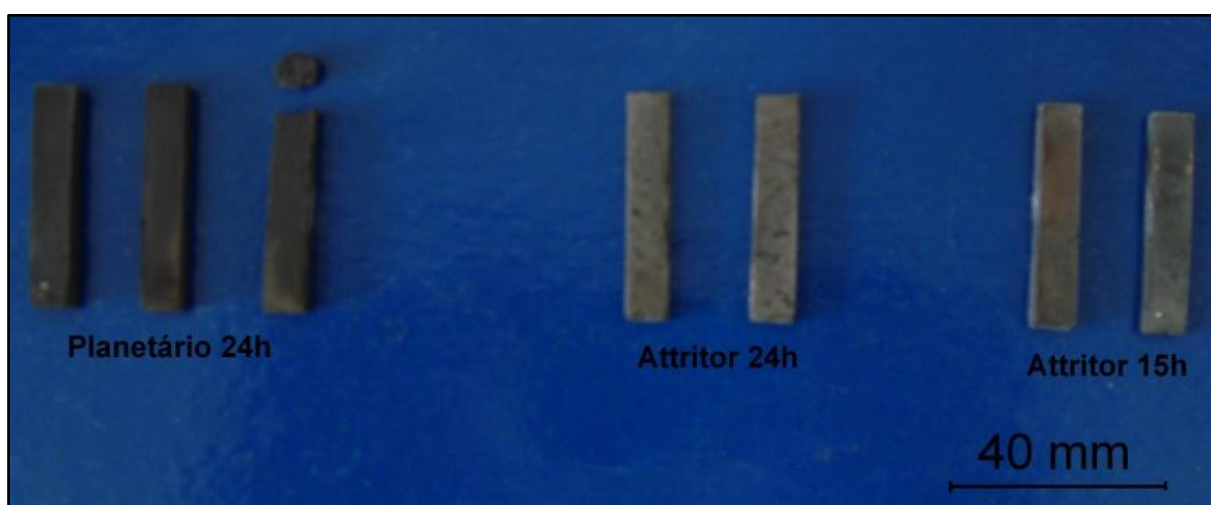


Figura 4.20 Corpos de prova na forma de barras para ensaio de flexão.

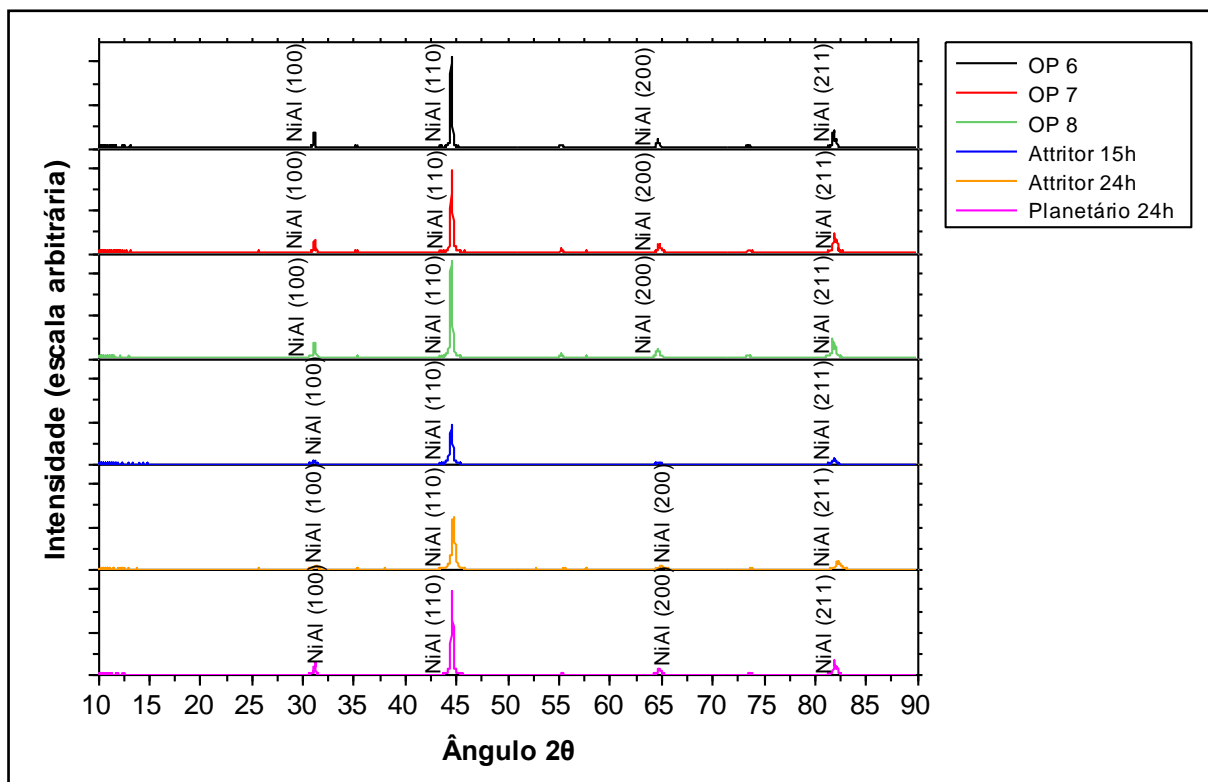


Figura 4.21 Difratogramas de raios X das pastilhas de OP 6 (40:1, 80 min, 1,5% ACP), OP 7 (20:1, 120 min, 1,5% ACP), OP 8 (40:1, 120 min, 1,5% ACP), Attritor 15h (40:1, 1,5% ACP), Attritor 24h (40:1, 1,5% ACP) e Planetário 24h (10:1, 1,0% ACP) após sinterização.

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por ensaios de microdureza Vickers e, conforme mencionado, por ensaios de flexão de três pontos. Além desses ensaios mecânicos, as amostras também foram caracterizadas quanto as suas densidades geométricas, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.7. Esta tabela mostra a densidade à verde (ρ_V), a densidade do corpo sinterizado (ρ_S), a densificação e a relação entre a densidade sinterizada e a densidade teórica do NiAl ($\rho_S/\rho_T \cdot 100$); a densidade teórica do NiAl foi assumida como $5,86 \text{ g/cm}^3$ [156]. Ainda na Tabela 4.7, o sinal - na coluna de densificação indica inchamento da amostra durante o processo de sinterização e o sinal + indica densificação propriamente dita. No entanto, cabe ressaltar que foram obtidos valores muito baixos de densidade em relação à teórica do material; o maior valor obtido foi 70% em relação à densidade teórica e um valor satisfatório seria a obtenção de densidades de corpos sinterizados na ordem de 90% da teórica.

Os resultados da densidade sinterizada foram analisados através de uma análise de variância (Anova), com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0 e segundo a metodologia descrita por Box *et al* [225]. Os resultados da Anova estão mostrados na Tabela 4.8; o valor de F mostrado é a razão entre a variância devida à

mudança da condição de moagem (tratamento, de acordo com a notação da tabela) e devido ao erro. Quando o valor de F é observado em relação a uma distribuição F com 5 e 14 graus de liberdade é obtido o nível de significância para este valor (valor de P na tabela). O valor de P é muito baixo, isto é, pode-se concluir que existem diferenças estatisticamente relevantes entre as médias calculadas. As diferentes médias obtidas foram comparadas entre si utilizando-se o método de Tukey [230] e, com base nesta comparação, pôde-se distinguir dois conjuntos distintos de resultados: (a) as médias das densidades de OP 6 (40:1, 80 min, 1,5% ACP), OP 7 (20:1, 120 min, 1,5% ACP), OP 8 (40:1, 120 min, 1,5% ACP) e Attritor 24h são estatisticamente iguais; (b) as médias de Attritor 15h e Planetário 24h também são estatisticamente iguais. Porém, as médias destes dois conjuntos são diferentes entre si. Dessa forma, é possível afirmar que os maiores valores de densidades sinterizadas foram obtidos para as amostras Attritor 15h e Planetário 24h.

Os resultados das medições de microdureza das pastilhas sinterizadas estão mostrados na Tabela 4.9. Nesta tabela também estão mostradas as cargas utilizadas para a marcação em cada conjunto de amostras, além da diferença percentual entre os valores medidos e o valor encontrado para o NiAl na literatura. De acordo com Horie *et al* [250], a microdureza Vickers para o NiAl é igual a 621 ± 10 (HV). Similarmente ao procedimento realizado para os valores de densidade, os valores de microdureza medidos também foram analisados empregando-se a ferramenta estatística da análise de variância (Anova), cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.10. Assim como para a densidade, o valor de P encontrado para a microdureza também indicou a existência de médias estatisticamente diferentes. Utilizando-se novamente o método de Tukey e analisando a Tabela 4.9, pôde-se concluir que as médias das microdurezas obtidas para as amostras OP 6 e OP 8 são estatisticamente iguais e as demais médias são estatisticamente diferentes entre si; além disso, pode-se afirmar que a amostra OP 7 apresentou o maior valor médio de microdureza entre as amostras processadas. No entanto, como as amostras processadas apresentam elevado grau de porosidade (densidade sinterizada de no máximo 70% da teórica) os valores de microdureza obtidos são consideravelmente menores em relação ao valor encontrado na literatura.

Os valores de tensão de ruptura obtidos nos dos ensaios de flexão realizados estão mostrados na Tabela 4.11. As amostras não apresentaram deformação plástica durante o processo, apresentando somente deformação elástica, conforme

está exemplificado na curva Força *versus* Deslocamento para Attritor 24h (Figura 4.22). Os corpos de provas das amostras OP 6, OP 7 e OP 8 apresentaram um nível de defeitos muito elevado e, durante a realização dos ensaios, a ruptura destes corpos ocorreu antes que resultados mensuráveis fossem obtidos.

Tabela 4.7 Densidades das pastilhas sinterizadas.

Amostra	ρ_v (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	Densificação (%)	ρ_s/ρ_T*100 (%)
OP 6	3,63 ± 0,06	3,04 ± 0,06	-17,5	51,9
OP 7	3,91 ± 0,10	3,11 ± 0,05	-21,5	53,1
OP 8	3,50 ± 0,02	3,43 ± 0,11	-2,0	58,5
Attritor 15h	3,27 ± 0,06	4,14 ± 0,20	+26,6	70,6
Attritor 24h	3,17 ± 0,03	3,46 ± 0,27	+9,1	59,0
Planetário 24h	¹	4,06 ± 0,28	---	69,3

¹- Não determinada.

Tabela 4.8 Análise de variância (Anova) para a densidade sinterizada.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	5	3,5866	0,7173	18,76	0,000
Erro	14	0,5352	0,0382		
Total	19	4,1218			

Tabela 4.9 Microdureza Vickers das pastilhas sinterizadas, incluindo a diferença entre o valor medido e valor de microdureza Vickers para o NiAl encontrado na literatura.

Amostra	Carga (gf)	Microdureza (HV)	Diferença (%)
OP 6	100	298,1 ± 72,1	-52,0
OP 7	100	375,8 ± 32,8	-39,5
OP 8	100	260,4 ± 52,2	-58,1
Attritor 15h	2000	159,3 ± 24,9	-74,3
Attritor 24h	1000	126,2 ± 24,2	-79,7
Planetário 24h	2000	203,1 ± 12,4	-67,3

Tabela 4.10 Análise de variância (Anova) para a microdureza Vickers.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	5	615288	123058	89,40	0,000
Erro	75	103242	1377		
Total	80	718530			

Tabela 4.11 Tensão de ruptura obtida com o ensaio de flexão.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)
OP 6	1
OP 7	1
OP 8	1
Attritor 15h	148,7
Attritor 24h	132,8
Planetário 24h	178,7

¹ - resultados não obtidos.

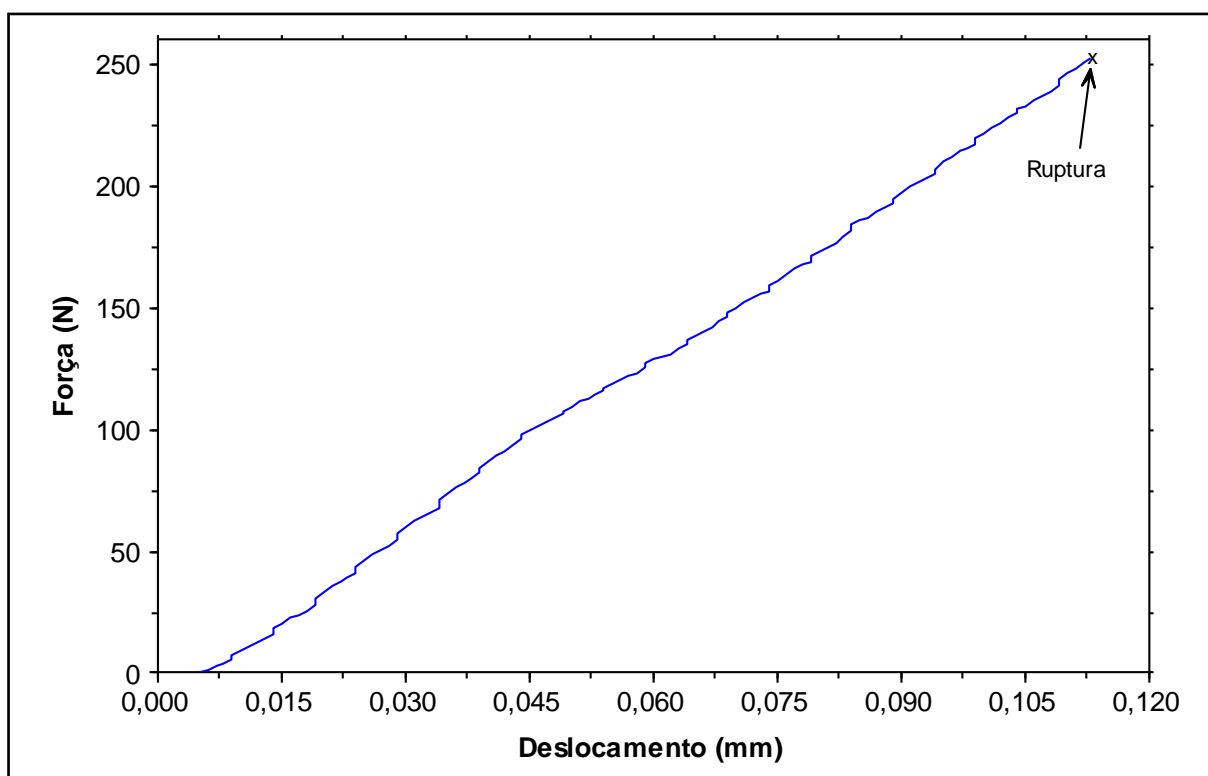


Figura 4.22 Curva Força versus Deslocamento para Attritor 24h.

4.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO TEMPO DE IGNIÇÃO DO NIAI E NO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS

A Tabela 4.12 mostra os experimentos realizados, sua ordem padrão, a ordem de cada corrida, as variáveis, os níveis de cada variável utilizados em cada corrida, seguindo a notação codificada da Tabela 3.19 e, finalmente, o resultado do experimento, considerando-se o tempo de ignição da reação exotérmica como resposta. Na Tabela 4.13 estão mostrados os efeitos principais e de interação calculados. A observação da Tabela 4.13 e do gráfico de probabilidade normal dos efeitos principais e de interação (Figura 4.23), utilizando-se um nível de significância

igual a 0,1, sugerem que os efeitos principais do diâmetro de Ni (d_{Ni}), poder de moagem (P) e agente controlador de processo (ACP) merecem interpretação. Neste caso, não existem interações entre variáveis e todos os efeitos podem ser interpretados separadamente. Embora os resultados sugiram que o aumento do diâmetro de Ni e a utilização de ACP tenham a tendência a aumentar o tempo de início da reação, estes efeitos não são tão marcantes quanto o efeito causado pelo P. O poder de moagem tende a diminuir o tempo de início da reação em mais de 18 min quando o alteramos de 7:1 para 10:1. Embora a influência do poder de moagem no processo de alta energia esteja conhecida e discutida em detalhes na literatura, os resultados aqui apresentados tornam-se relevantes devido ao fato de que a ação desta variável foi quantificada e, inclusive, comparada à influência de outras três variáveis de processo.

Conforme relatos anteriores [209, 242, 243], o composto NiAl foi sintetizado a partir da moagem da mistura elementar de pós de Ni e Al na composição Ni₅₀Al₅₀. Durante a moagem desta composição, observou-se a ocorrência de uma reação exotérmica, a qual foi monitorada através da avaliação da temperatura do jarro durante a moagem. A Figura 3.30(b) e a Figura 3.30(c) mostram a variação da temperatura do jarro em função do tempo de moagem para esta composição e, analisando estas figuras, é possível notar que a reação ocorreu entre 62min e 65min de moagem. Estas moagens foram conduzidas utilizando-se pós de Al e Ni com diâmetro médio igual a 37 μ m e 158 μ m, respectivamente; poder de moagem igual a 7:1; sem a adição de ACP. A comprovação de que formação do composto intermetálico NiAl ocorreu durante esta reação exotérmica pode ser verificada quando se avalia os difratogramas de raios X da mistura Ni₅₀Al₅₀ em diversos tempos de moagem. Estes difratogramas estão mostrados na Figura 4.24. Nesta figura, é possível notar que nos difratogramas de raios X para tempos de moagem de 62 min são observados somente picos de Ni e Al em suas formas elementares. No entanto, após 65 min de moagem já há a ocorrência dos picos referentes ao composto NiAl. Ou seja, fica evidente que a formação deste composto se dá através de uma reação exotérmica repentina. Esta reação ocorre no interior do jarro durante a moagem e é induzida pela ativação mecânica dos pós. Com 5h de moagem somente os picos referentes ao composto NiAl são encontrados no difratograma de raios X. Além disso, para tempos mais elevados de moagem, verifica-se um alargamento e uma diminuição na intensidade das reflexões do NiAl. A diminuição

de intensidade e alargamento de picos são características da moagem de alta energia e são, possivelmente, devido ao aumento na concentração de defeitos

Tabela 4.12 Resultado do planejamento fatorial realizado com o moinho Spex utilizando o tempo de ignição como resposta.

Ordem Padrão	Ordem da corrida	diaNi	P	ACP	CJ	t _{ig} (min)
1	14	-	-	-	-	62,4
2	1	+	-	-	-	72,5
3	8	-	+	-	-	42,2
4	11	+	+	-	-	46,3
5	5	-	-	+	-	67,1
6	6	+	-	+	-	73,2
7	2	-	+	+	-	54,6
8	16	+	+	+	-	56,5
9	3	-	-	-	+	61,1
10	7	+	-	-	+	67,1
11	15	-	+	-	+	39,6
12	10	+	+	-	+	49,2
13	13	-	-	+	+	68,4
14	12	+	-	+	+	66,3
15	4	-	+	+	+	49,6
16	9	+	+	+	+	50,6

Tabela 4.13 Efeitos principais e de interação utilizando o tempo de início da reação exotérmica como resposta.

Efeito	Estimativa ± erro padrão
Média	57,91±0,65
diaNi	4,57±1,30
P	-18,70±1,30
ACP	5,73±1,30
CJ	-2,86±1,30
diaNi x P	-0,44±1,30
diaNi x ACP	-2,86±1,30
diaNi x CJ	-0,97±1,30
P x ACP	2,73±1,30
P x CJ	0,20±1,30
ACP x CJ	-1,25±1,30
diaNi x P x ACP	0,18±1,30
diaNi x P x CJ	2,08±1,30
diaNi x ACP x CJ	-1,31±1,30
P x ACP x CJ	-1,53±1,30
diaNi x P x ACP x CJ	-0,29±1,30

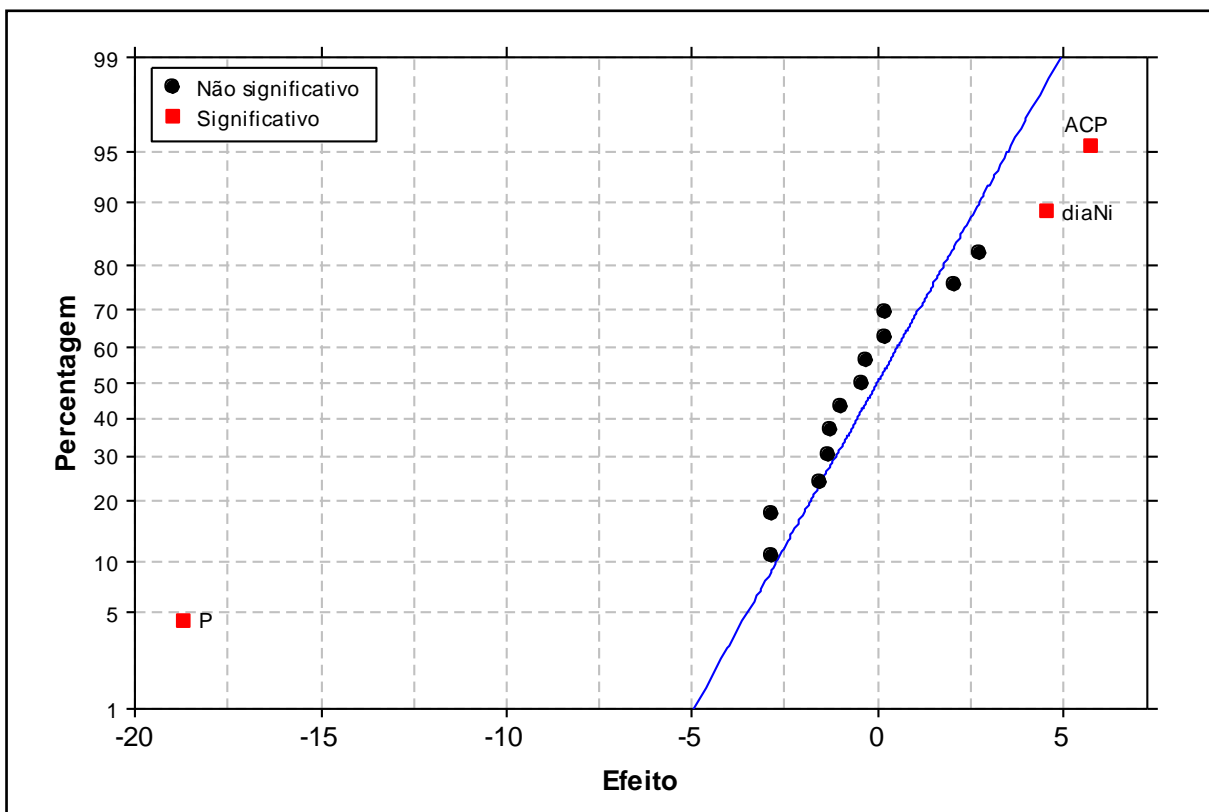


Figura 4.23 Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação, utilizando o tempo de ignição da reação exotérmica como resposta (nível de significância: 0,1).

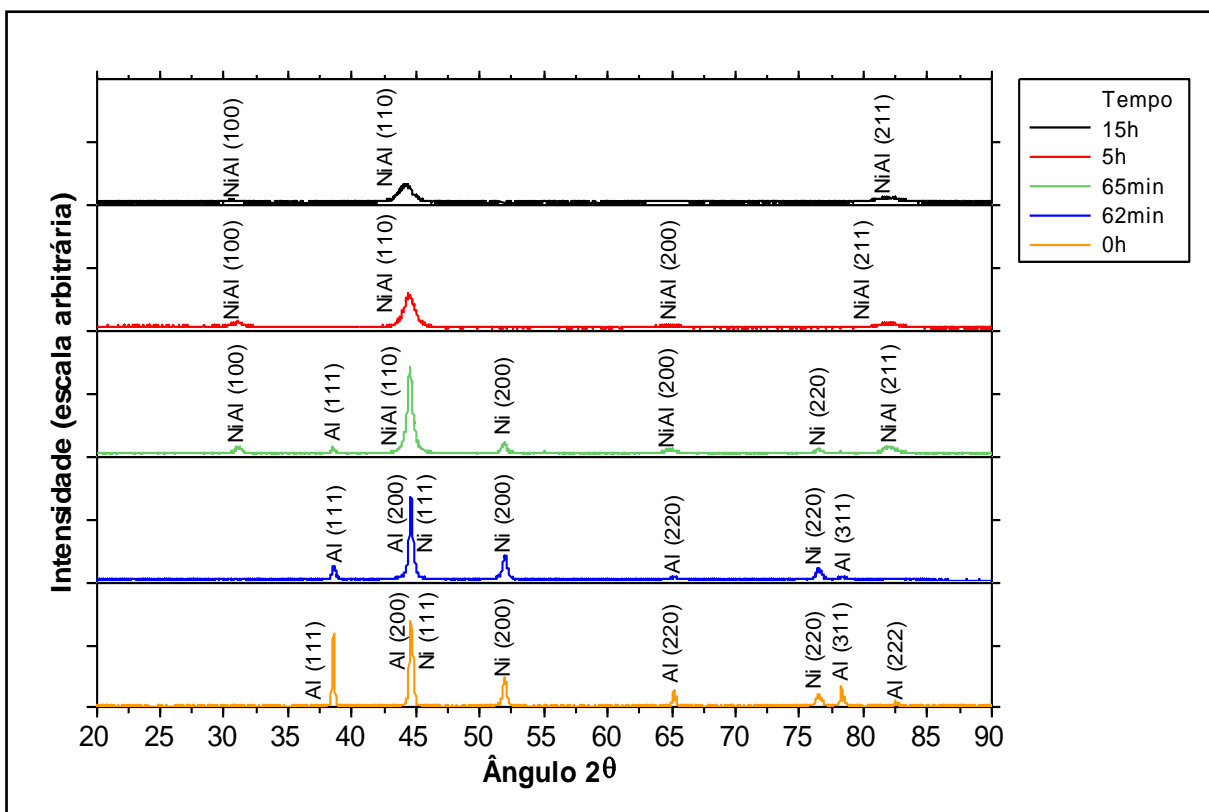


Figura 4.24 Difratogramas de raios X da mistura Ni₅₀Al₅₀ processadas por diversos tempos em moinho Spex, mostrando a formação do composto NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), PDF 85-1327 (Al) e PDF 44-1188 (NiAl) [209].

Para a verificação do modelo empregado na análise deste experimento, a análise dos resíduos (\hat{y}) foi realizada e a Figura 4.25 mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, mostrando que o modelo utilizado foi válido, pois os resíduos calculados estão próximos à reta ajustada [251]. Os resíduos foram calculados utilizando-se a Equação 4.3, conforme a metodologia de Box *et al* [225].

$$\hat{y} = 57,91 + \left(\frac{4,57}{2}\right)x_1 + \left(-\frac{18,7}{2}\right)x_2 + \left(\frac{5,73}{2}\right)x_3 \quad 4.3$$

onde: \hat{y} resíduo
 x_1, x_2 e x_3 assumem o valor +1 ou -1 de acordo com as colunas de sinais da Tabela 4.12.

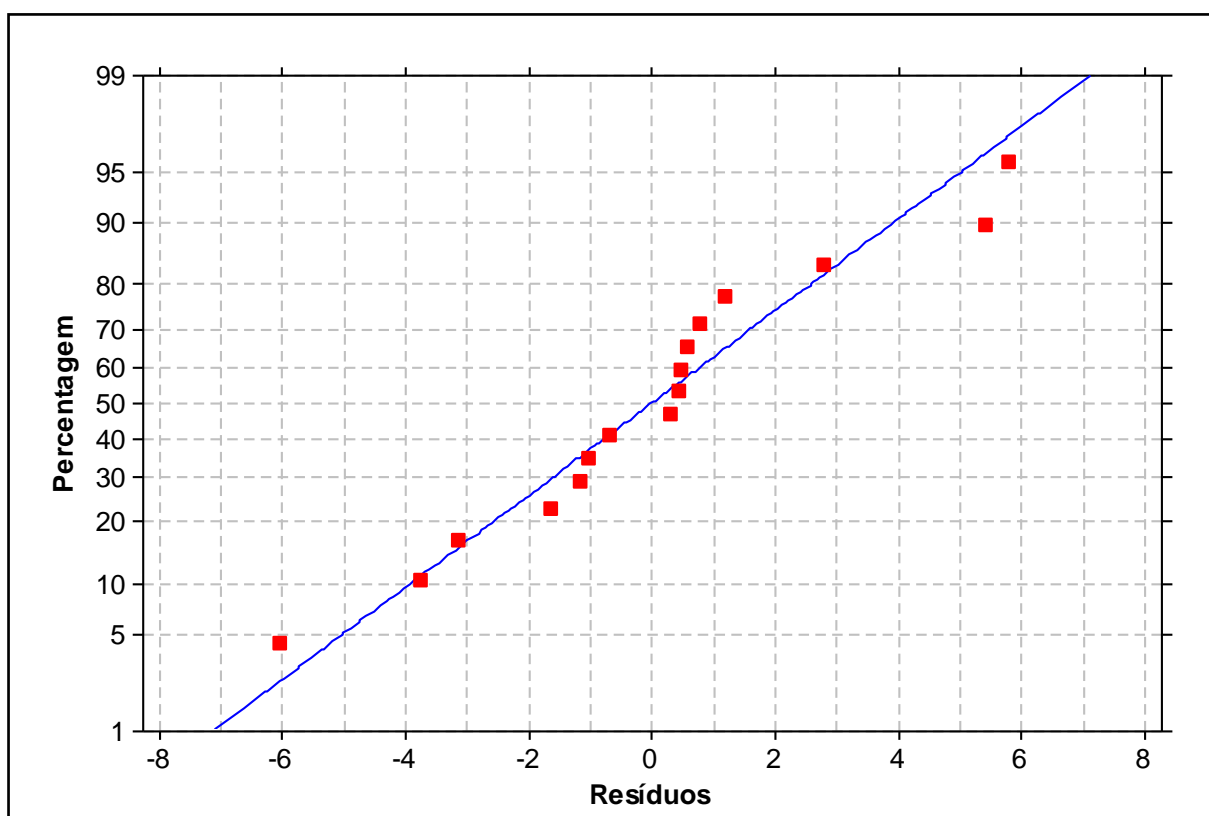


Figura 4.25 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o tempo de ignição da reação exotérmica.

De maneira semelhante ao apresentando para o tempo de ignição, a Tabela 4.14 mostra os resultados obtidos considerando-se o tamanho médio de partícula dos produtos das moagens. Além disso, os efeitos principais e de interação calculados, estão mostrados na Tabela 4.15; ressalta-se que neste caso o erro padrão não se encontra nesta tabela. A ausência do erro padrão deve-se ao fato de que seu cálculo não foi possível para este conjunto de dados; em um planejamento

fatorial, se todas as interações de três e quatro fatores forem supostas desprezíveis estas interações de ordem mais alta mediriam diferenças devido a, principalmente, erros experimentais [225]. No entanto, a Tabela 4.15 sugere que a interação P x ACP x CJ não pode ser considerada desprezível sem uma análise mais profunda; de fato, o estudo do gráfico de probabilidade normal dos efeitos (Figura 4.26) sugere exatamente o oposto, ou seja, que esta interação é significativa e deve ser interpretada com maiores detalhes. Além disso, o gráfico de probabilidade normal dos efeitos indica também que as variáveis poder de moagem (P) e conjunto de esferas (CJ) também requerem uma análise mais profunda. O poder de moagem (P) e ACP, quando estas variáveis são analisadas isoladamente, promovem efeitos opostos na resposta do experimento: um aumento no poder de moagem tenderia a aumentar o tamanho médio das partículas, enquanto que o uso de ACP promoveria o efeito inverso. Porém, os resultados indicaram uma situação onde uma análise detalhada das variáveis envolvidas faz-se necessária, pois as variáveis P, ACP e CJ interagem entre si, confirmando a complexidade do processo de moagem de alta energia. Assim, as variáveis P e ACP não serão analisadas isoladamente, mas sim se levando em conta a interação P x ACP x CJ.

Tabela 4.14 Resultado do planejamento fatorial realizado no moinho Spex. A resposta mostrada neste caso é o tamanho médio de partícula após o processo de moagem.

Ordem Padrão	diaNi	P	ACP	CJ	Tamanho médio de partícula (µm)
1	-	-	-	-	12,55
2	+	-	-	-	17,34
3	-	+	-	-	24,85
4	+	+	-	-	23,09
5	-	-	+	-	12,69
6	+	-	+	-	11,31
7	-	+	+	-	15,42
8	+	+	+	-	14,58
9	-	-	-	+	17,65
10	+	-	-	+	20,26
11	-	+	-	+	16,34
12	+	+	-	+	19,97
13	-	-	+	+	11,29
14	+	-	+	+	10,32
15	-	+	+	+	15,20
16	+	+	+	+	14,50

Tabela 4.15 Efeitos principais e de interação utilizando o tamanho médio de partículas após a moagem como resposta.

Efeito	Estimativa dos efeitos
Média	16,09
diaNi	0,67
P	3,82
ACP	-5,84
CJ	-0,79
diaNi x P	-0,59
diaNi x ACP	-1,65
diaNi x CJ	0,47
P x ACP	-0,30
P x CJ	-2,20
ACP x CJ	0,12
diaNi x P x ACP	0,79
diaNi x P x CJ	0,91
diaNi x ACP x CJ	-0,33
P x ACP x CJ	2,72
diaNi*P x ACP x CJ	-0,98

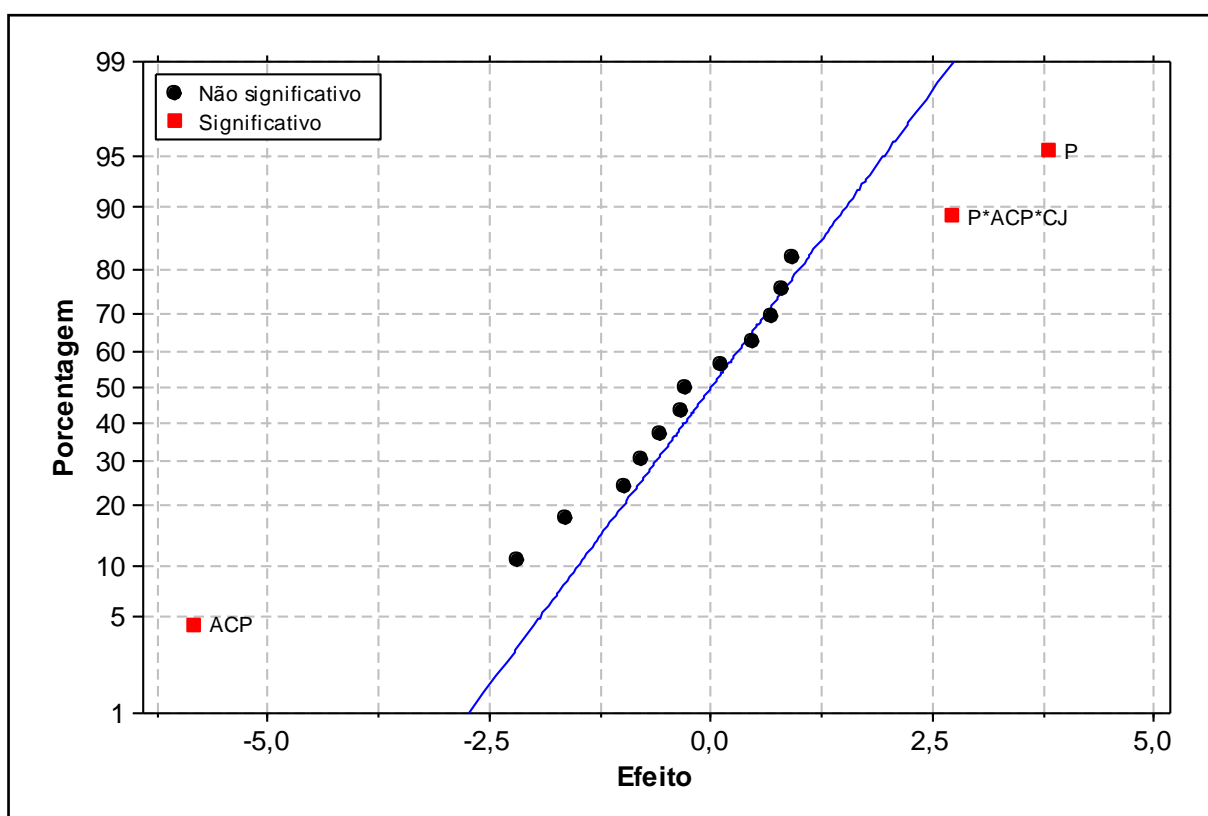


Figura 4.26 Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação, utilizando o tamanho médio de partículas dos produtos das moagens como resposta.

Considerando-se o tamanho médio de partículas após a moagem, a Figura 4.27 mostra a matriz completa da interação P x ACP x CJ. Nesta figura, diversas

observações relevantes podem ser destacadas. Para uma mesma condição de ACP, a média da resposta tende a aumentar quando P é aumentado de 7:1 para 10:1 (P -1 para P +1). Se P for fixado e se for adicionado ACP no processo, ocorre uma diminuição na resposta (ACP -1 para ACP +1). Fixando-se o CJ, a média do tamanho de partículas diminui quando se muda da situação sem ACP (-1) para a situação com 1% de ACP (+1); da mesma forma, com o ACP fixo, a média diminui levemente quando CJ2 é utilizado ao invés do conjunto de esferas padrão. O CJ promove uma grande influência na ação do poder de moagem durante o processo; quando o CJ é mantido constante, a média torna-se maior à medida que o poder de moagem aumenta, porém, o comportamento do valor da média quando o CJ é alterado para um dado P é divergente. Para P -1, a resposta do experimento se eleva ao ser utilizado o CJ2; por outro lado, a média do experimento é diminuída no momento em que o conjunto de esferas padrão deixa de ser utilizado.

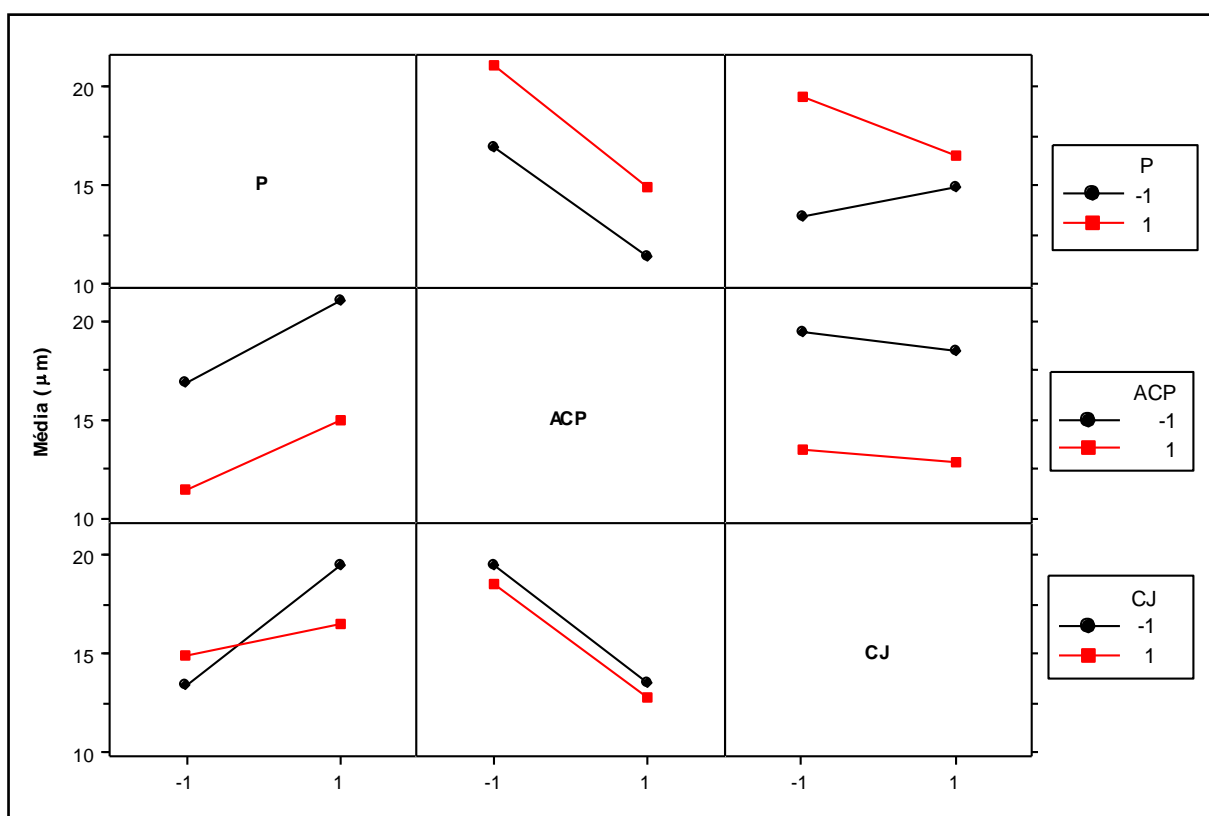


Figura 4.27 Matriz de interação entre o poder de moagem, agente controlador de processo e o conjunto de esferas (interação P x ACP x CJ).

Para a verificação do modelo empregado na análise deste experimento, a análise dos resíduos (\hat{y}) foi realizada e a Figura 4.28 mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, mostrando que o modelo utilizado foi válido. Os resíduos foram calculados utilizando-se a seguinte expressão dada na Equação 4.4,

conforme a metodologia de Box *et al* [225]:

$$\hat{y} = 16,085 + \left(\frac{3,817}{2}\right)x_2 + \left(\frac{-5,842}{2}\right)x_3 + \left(\frac{2,718}{2}\right)x_2x_3x_4 \quad 4.4$$

onde: \hat{y} resíduo

x_2 , x_3 e x_4 assumem o valor +1 ou -1 de acordo com as colunas de sinais da Tabela 4.14.

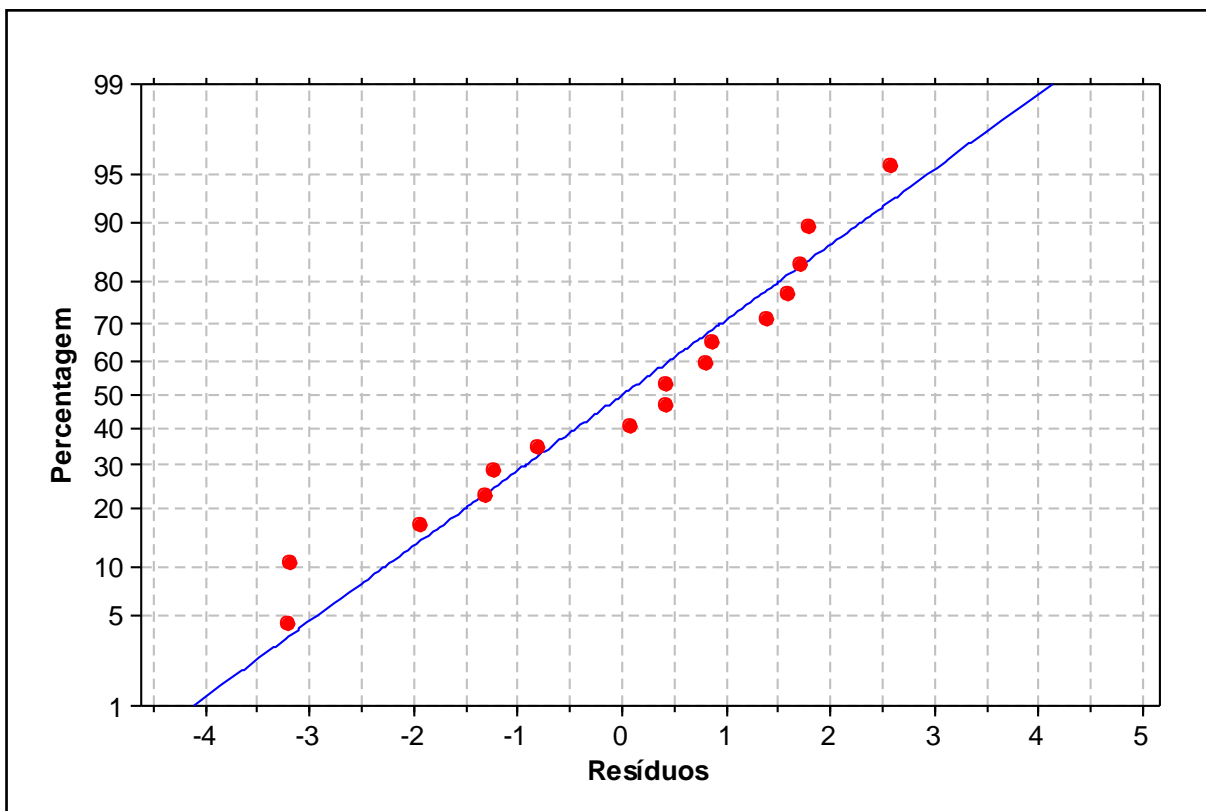


Figura 4.28 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Neste caso a resposta do experimento foi o tamanho médio de partículas após o processo de moagem.

Comparando-se os resultados para as duas variáveis envolvidas (tempo de ignição e tamanho médio de partículas) pode-se perceber que o poder de moagem é uma variável fundamental no processo de moagem de alta energia em moinho Spex. A ação do poder de moagem, além de causar um grande efeito no tempo de ignição da reação exotérmica de formação do composto NiAl, é influenciada pelo agente controlador de processo e pelo conjunto de esferas quando se estuda o tamanho de partícula como resposta. Neste contexto, uma combinação atrativa de variáveis para a que a reação exotérmica ocorra em tempos mais baixos, obtendo-se também menores tamanhos de partículas, seria a seguinte: uso do pó de níquel mais fino, poder de moagem de 10:1, conjunto de esferas 2 e o uso de 1% de ácido esteárico

como ACP. Esta última variável deve ser vista com cautela e estudos posteriores podem ser necessários para o aprimoramento da quantidade de ACP, pois a presença deste agente, embora benéfica no que diz respeito a minimizar os efeitos de soldagem nos corpos moedores e recipientes de moagem, pode reagir com o material que está sendo processado, comprometendo a composição química final e a obtenção das propriedades desejadas.

O resultado encontrado para o ACP, cuja ação tende a aumentar o tempo de incubação para o início da reação exotérmica, concorda com o estudo de Rocha *et al* [252], onde a presença da cera adicionada como ACP causou atraso na formação da liga durante a moagem do sistema Cu-Ni. Lee e Kwun² (1993) *apud* [253] observaram que a quantidade de pós recuperada do jarro após a moagem em ausência de ACP era aproximadamente um terço daquela com ACP, significando que a quantidade de pós aprisionados entre esferas será menor e a energia a que estes pós estão submetidos será maior na condição sem ACP, acelerando o processo de moagem. Além disso, a presença de ACP pode atrasar e até mesmo inibir a ocorrência de reações exotérmicas, sendo a moagem de alta energia de CuO com Ti e Cu, com o objetivo de promover a redução deste óxido, um exemplo deste fato [118]; quando a moagem é realizada sem a presença de ACP os autores do estudo verificaram a redução do óxido através da ocorrência de combustão. No entanto, quando tolueno foi adicionado ao processo, a redução do CuO ocorreu de maneira gradual, sem a verificação de reações exotérmicas no interior do recipiente de moagem.

A diminuição do tempo de ignição da reação com o poder de moagem também foi verificada por Schaffer e McCormick [73], estudando a redução de CuO por Fe em moinho Spex. Neste trabalho, os autores encontraram um tempo de ignição de aproximadamente 300 min para poder de moagem igual a 3:1 e tempo de ignição ao redor de 21 min quando um poder de moagem superior a 20:1 foi utilizado. No caso da redução TiCl₄ com Mg durante a moagem de alta energia, o tempo de ignição diminuiu de 48 h para 12 h quando o poder de moagem foi alterado de 3:1 para 12:1 [254]. O poder de moagem é uma variável de grande importância durante a moagem de alta energia, pois está diretamente relacionada com a energia fornecida pelo dispositivo de moagem, conforme pode ser verificado

² LEE, W. S.; KWUN, S. I. **Journal of the Korean Institute of Metals and Materials**, v.31, p.1601, 1993.

nas Equações 2.14 [87-89] e 2.16 [86, 198]. Por outro lado, a utilização do poder de moagem pode ser insuficiente quando o objetivo é comparar produtos de moagens obtidos através de diferentes dispositivos de moagem; um mesmo poder de moagem pode fornecer uma quantidade diferente de energia ao material processado, dependendo do tipo de moinho empregado. Desta forma, uma variável que melhor caracterizaria o processo e permitiria a comparação entre os diferentes dispositivos de moagem seria justamente a energia fornecida por tal dispositivo para o material em processamento. Porém, conforme pode ser verificado nos diversos trabalhos sobre a modelagem do processo de moagem de alta energia, a obtenção de valores da energia de moagem é complexa e nem sempre fornece resultados reprodutíveis.

Os produtos das moagens de algumas das condições mostradas na Tabela 3.20 foram caracterizados por análise térmica diferencial e estes resultados estão mostrados na Figura 4.29. Com uma observação mais detalhada desta figura pode-se perceber que não foram detectados eventos térmicos significativos nas amostras estudadas. Desta forma, as condições de moagem empregadas não promoveram mudanças nos pós processados que pudessem ser caracterizadas pela técnica de análise térmica diferencial, nas condições de ensaio utilizadas. Além disso, como não há registros de picos de fusão (endotérmicos), estas curvas contribuem para confirmar que foi o composto intermetálico NiAl que foi sintetizado durante a moagem de alta energia, ressaltando que este composto apresenta uma temperatura de fusão, na sua composição estequiométrica, igual 1638°C, que é uma temperatura superior à temperatura de trabalho máxima do equipamento de análise térmica diferencial utilizado no estudo.

A caracterização da morfologia das partículas processadas no moinho Spex também não apresentou diferenças consideráveis entre as condições de moagem empregadas (tamanho inicial do pó de Ni, poder de moagem, agente controlador de processo, dimensões das esferas), conforme verificado na Figura 4.30. A morfologia das partículas, de um modo geral, pode ser classificada como irregular [221]; morfologias semelhantes foram relatadas por Chen *et al* [210], também utilizando um moinho Spex. Somente na amostra OP 6, Figura 4.30(f), nota-se a presença de partículas achatadas, que se aproximam do formato conhecido como “*flakes*” [221]. Semelhantemente, não foram verificadas diferenças significativas de contraste nas partículas quando as mesmas foram analisadas por elétrons secundários. Neste caso, somente nas amostras OP 2 (Figura 4.31(a)) e OP 6 (Figura 4.31(b)) é que

foram verificadas diferenças de contrastes relevantes, no entanto, tratam-se de casos isolados e não correspondem às características gerais dos produtos obtidos para este moinho e nessas condições de moagem. Ainda na Figura 4.31 observam-se as análises químicas obtidas por dispersão de energia (Figura 4.31(c), (d) e (e)) dos pontos demarcados nas micrografias. As partículas, em geral, apresentam contraste e composição química semelhantes ao Ponto 2 da Figura 4.31(a). Assim, a presença de partículas com a composição dos Pontos 1 e 3 pode ser explicada da seguinte forma: estas partículas estavam fortemente aderidas ao jarro e/ou corpos moedores, não sofreram a ação da reação exotérmica de formação do composto intermetálico e se liberaram do jarro com a continuidade da moagem após a formação do composto NiAl, sendo por isso, a ocorrência deste tipo de partículas uma fato não comum no material particulado obtido. Além disso, a Figura 4.31(d) mostra a presença de ferro na partícula e este metal pode ser proveniente do desgaste do ferramental utilizado para a moagem, isto é, o material processado foi contaminado com ferro. A presença de ferro pode ser explicada pela sua presença nas matérias-primas, principalmente no alumínio utilizado para a elaboração das composições que foram moídas no Spex (Tabela 3.11).

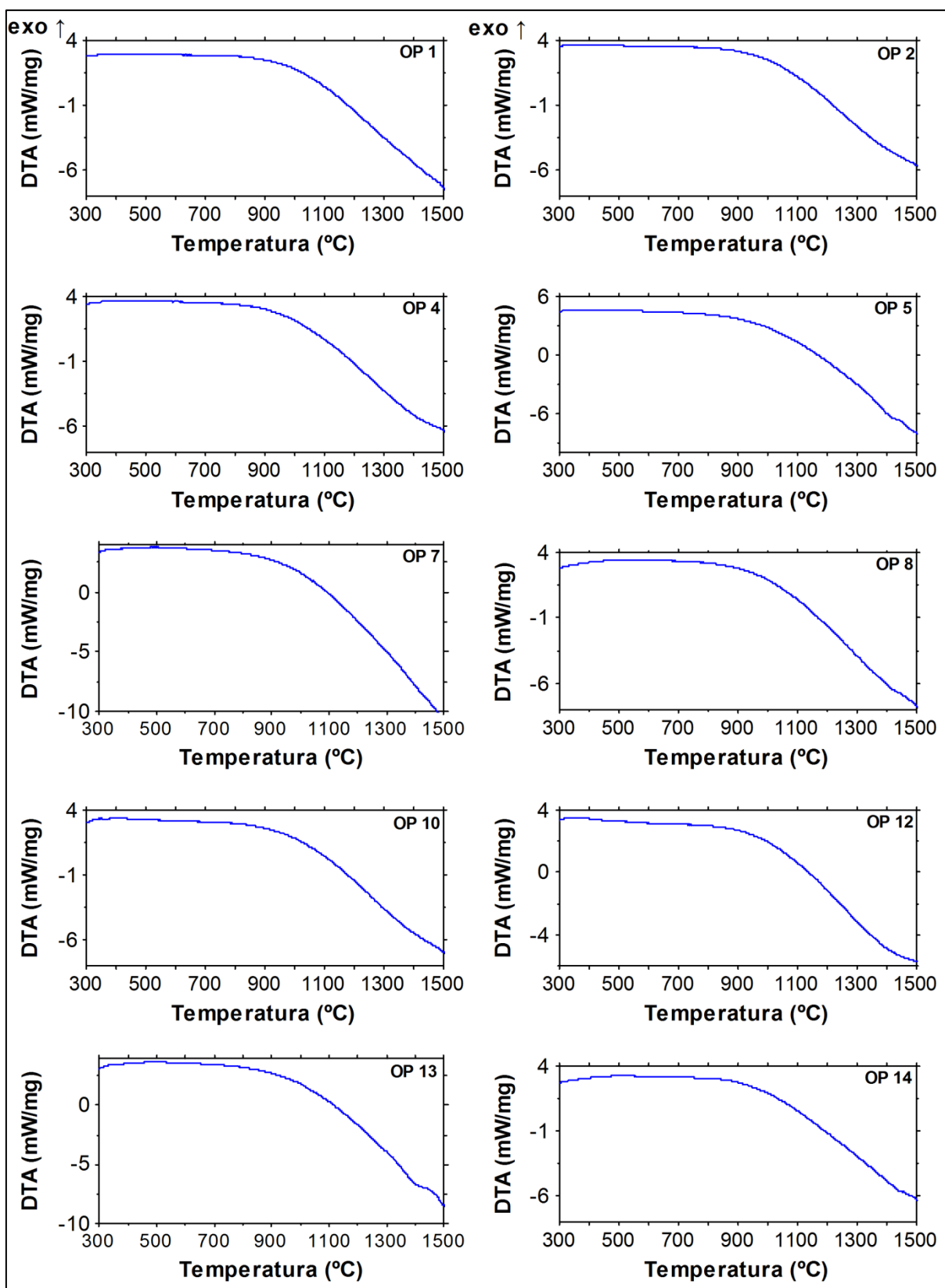


Figura 4.29 Análise térmica diferencial de amostras processadas no moinho Spex. OP 1: Ni fino, 7:1, sem ACP, CJ padrão; OP 2: Ni grosso, 7:1, sem ACP, CJ padrão; OP 4: Ni grosso, 10:1, sem ACP, CJ padrão; OP 5: Ni fino, 7:1, com ACP, CJ padrão; OP 7: Ni fino, 10:1, com ACP, CJ padrão; OP 8: Ni grosso, 10:1, com ACP, CJ padrão; OP 10: Ni grosso, 7:1, sem ACP, CJ2; OP 12: Ni grosso, 10:1, sem ACP, CJ padrão; OP 13: Ni fino, 7:1, com ACP, CJ 2; OP 14: Ni grosso, 10:1, com ACP, CJ 2.

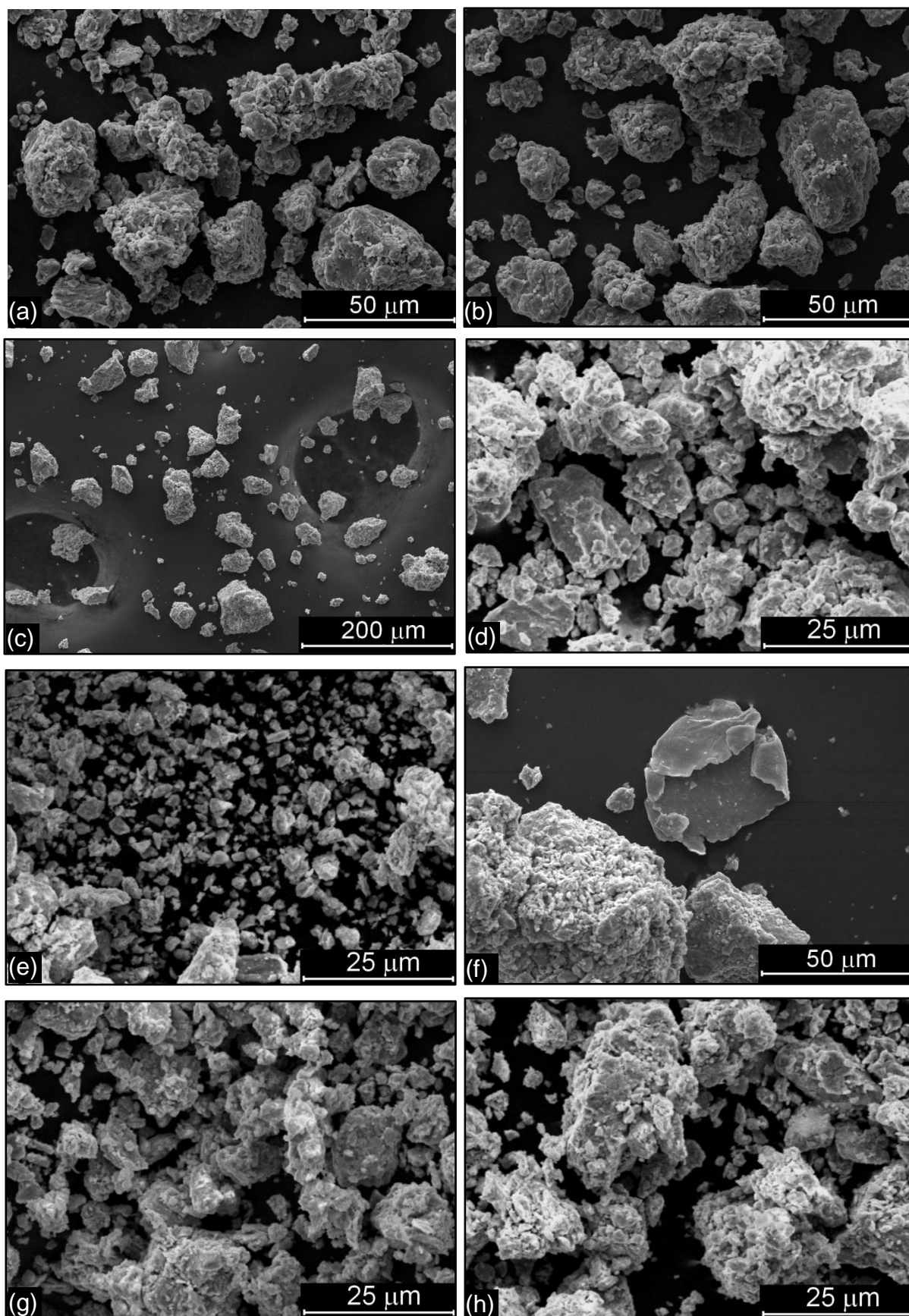


Figura 4.30 Micrografias eletrônicas de varredura utilizando elétrons secundários, das amostras processadas no moinhos Spex. (a) OP 1; (b) OP 2; (c) OP 3; (d) OP 4; (e) OP 5; (f) OP 6; (g) OP 7; (h) OP 8; (i) OP 9; (j) OP 10; (k) OP 11; (l) OP 12; (m) OP 13; (n) OP 14; (o) OP 15; (p) OP 16.

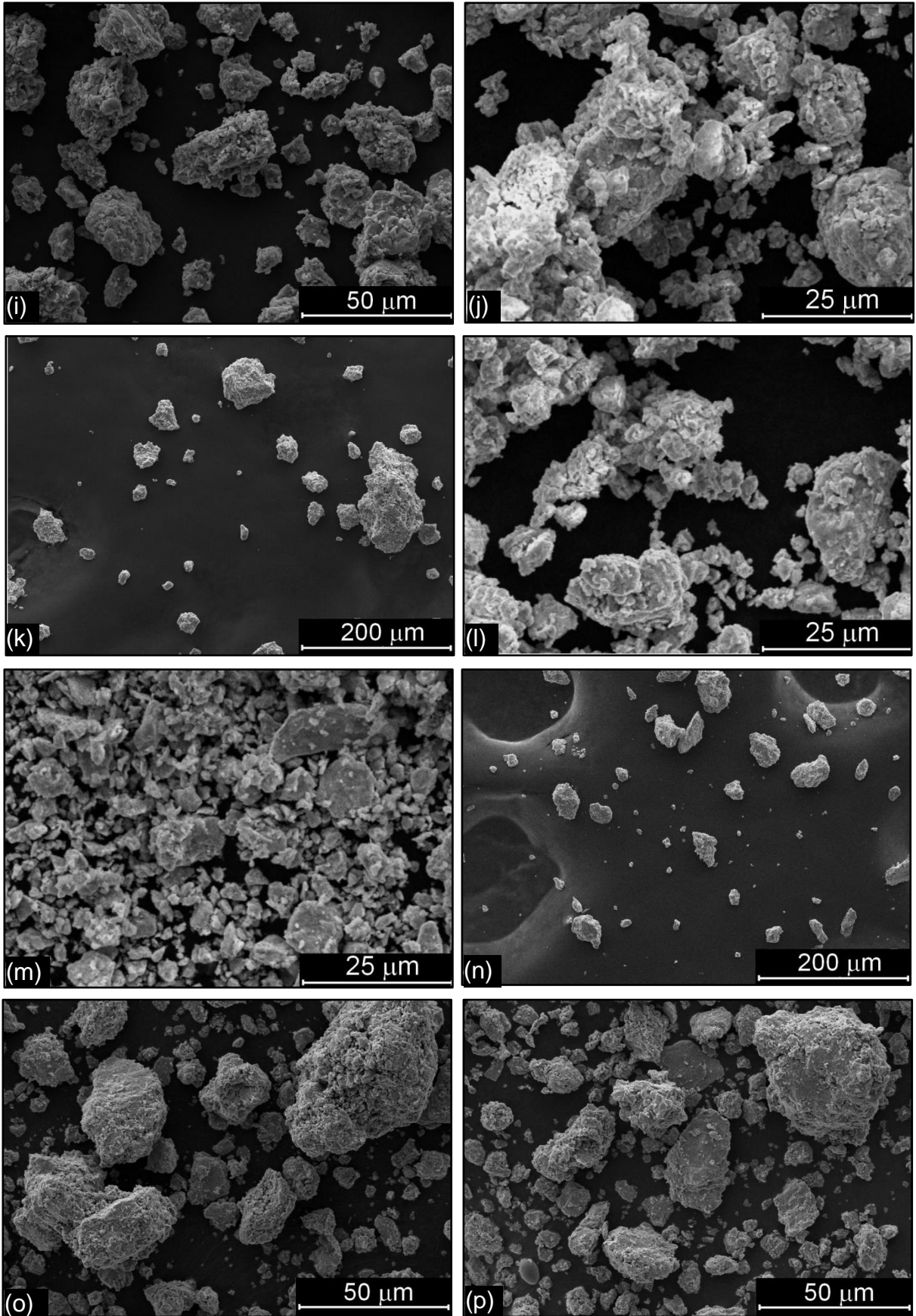


Figura 4.30 Continuação.

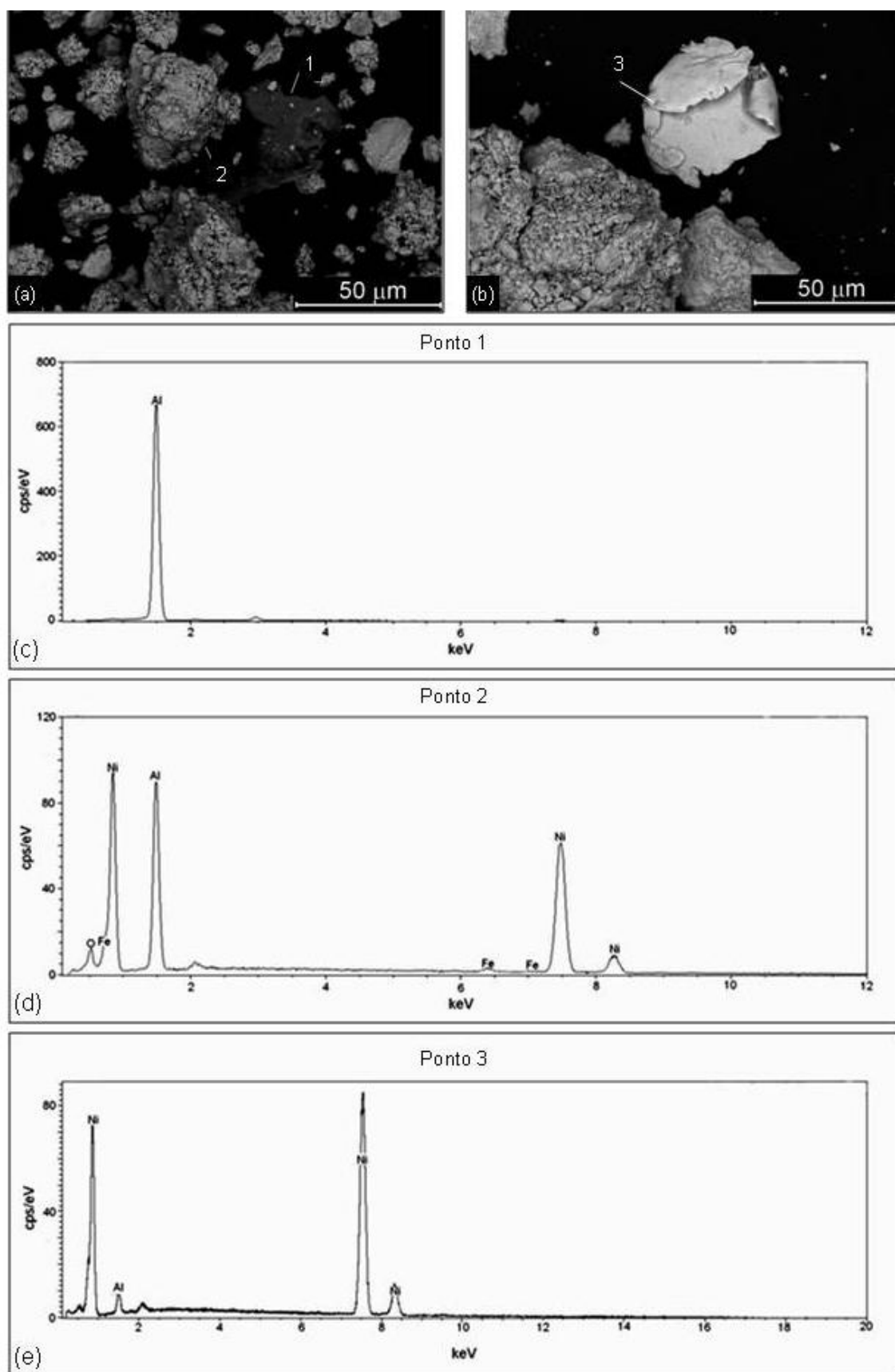


Figura 4.31 Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retroespalhados) e suas respectivas análises químicas por dispersão de energia. (a) OP 2; (b) OP 6; (c), (d) e (e), respectivamente, análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 indicados nas micrografias.

4.5 MOAGENS MOINHOS PLANETÁRIO E ATTRITOR

A primeira tentativa de moagem no moinho planetário foi realizada com poder de moagem igual a 6,7:1, tempo de 24 h (inversão do sentido de rotação a cada 6 h) e 2% (massa) de ácido esteárico. Esta moagem não apresentou resultados satisfatórios, pois apenas uma pequena quantidade de pó foi aproveitada, no entanto, o difratograma de raios X do material particulado resultante (Figura 4.32) indicou a formação do composto intermetálico NiAl.

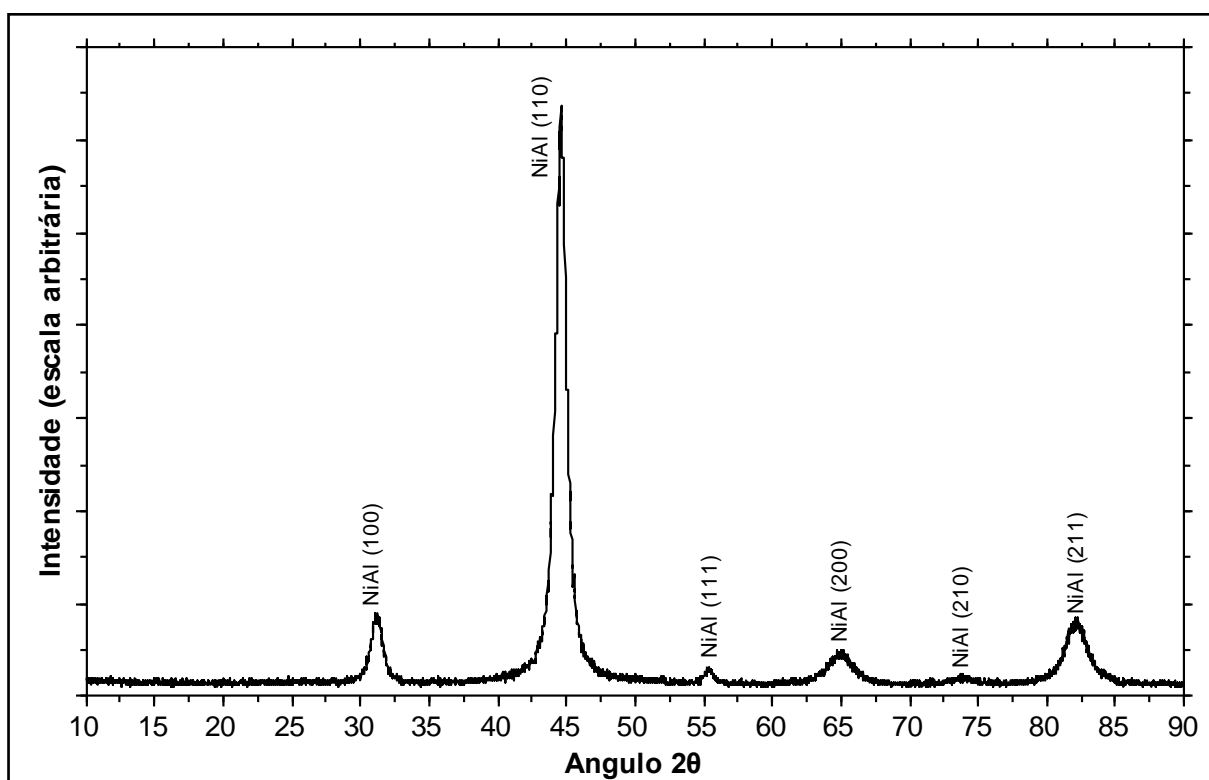


Figura 4.32 Difratograma de raios X da mistura Ni50Al50 processada por 24 h em moinho planetário (P 6,7:1; 2% ACP), mostrando a presença do composto NiAl. Picos identificados de acordo com a ficha PDF 44-1188 (NiAl).

Dessa forma, decidiu-se alterar a quantidade de esferas e de pó, passando-se a utilizar um poder de moagem igual 10:1, utilizando-se 50 g de pó, porém, mantendo-se a quantidade de ACP em 2%. Esta moagem foi conduzida por 18 h e o sentido de rotação foi invertido a cada 6 h. O resultado desta moagem foi um pó extremamente reativo; o pó foi manipulado e retirado do jarro no interior da *glove box*, no entanto, no momento da abertura da *glove box*, o pó entrou em ignição, incendiando-se completamente. Assim, não foi possível guardar nenhuma quantidade de pó que não tenha entrado em ignição. De qualquer forma, este pó também foi submetido à difração de raios X e seu difratograma (Figura 4.33)

também indicou a presença de NiAl. Cabe ressaltar, que as reflexões identificadas nesse difratograma são relativamente intensas e estreitas. Neste caso, não foi possível afirmar com precisão se a formação de NiAl ocorreu durante a moagem ou durante a ignição do pó após a abertura do jarro. A Figura 4.34 mostra a distribuição granulométrica deste pó, a qual fornece um diâmetro médio igual a 38,52 μm . Embora estes resultados sejam interessantes sob o ponto de vista da obtenção do composto NiAl, torna-se inviável processar amostras que entram em ignição e se incendiam quando em contato com a atmosfera ambiente. Além disso, este fato torna perigoso o manuseio destas amostras.

Com o objetivo de serem obtidos pós menos pirofóricos, novas moagens foram conduzidas mantendo-se o poder de moagem (10:1), a massa de esferas (500 g) e a massa de pós (50 g), porém, reduzindo-se a quantidade de ACP para 1% e 0,75% em massa. Estas moagens foram conduzidas por 4 h, 8 h, 12 h, 18 h e 24 h e o sentido de rotação foi invertido a cada 2 h. Após a moagem, o jarro sempre foi aberto no interior da *glove box* em atmosfera de argônio e somente após este procedimento os produtos das moagens entravam em contato com a atmosfera do ambiente. Para estas condições de moagem empregadas, nenhuma das amostras entrou em ignição ou se incendiou no momento da abertura do recipiente de moagem, nem durante a sua estocagem.

A Figura 4.35 mostra os difratogramas de raios X das amostras processadas em moinho planetário por 4 h, 8 h, 12 h, 18 h e 24 h (PM 10:1; 1% ACP). Nesta figura é possível observar que para 4 h, 8 h e 12 h os difratogramas indicam somente a presença de Ni e Al, isto é, não ocorreu a formação do composto NiAl e ocorreu somente a ativação mecânica dos pós de Ni e Al; por outro lado, na amostra processada por 18 h (Figura 4.35(b)) é possível observar-se uma reflexão a aproximadamente 31° , que indica a presença do composto NiAl. Os resultados da Figura 4.35 sugerem que a formação do composto não foi completa, ou seja, apenas parte do pó processado formou NiAl. Para a amostra processada por 24 h observam-se novamente picos referentes ao composto intermetálico NiAl, evidenciando a formação deste intermetálico através da moagem de alta energia em moinho planetário nas condições empregadas. É interessante ressaltar a presença de Ni não reagido, tanto nas amostras processadas por 18 h quanto naquelas processadas por 24 h.

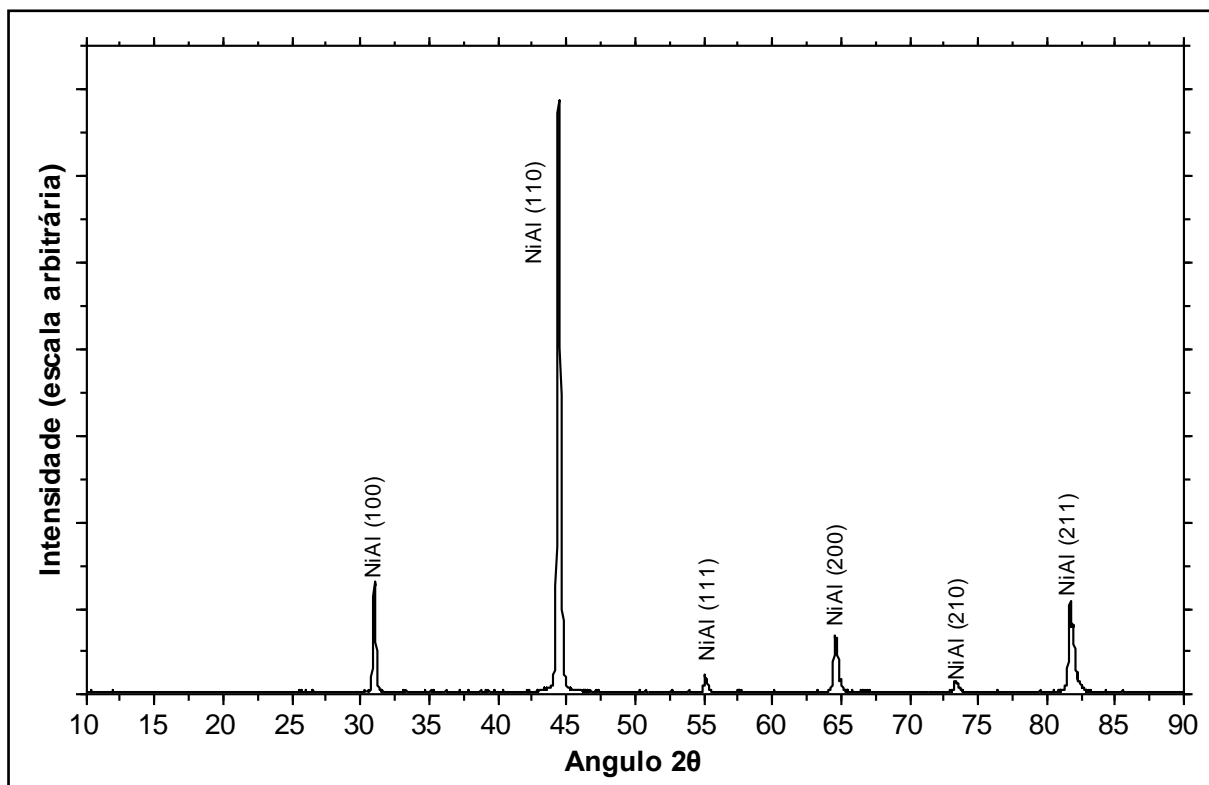


Figura 4.33 Difratoograma de raios X da mistura Ni50Al50 processada por 18 h em moinho planetário (PM 10:1; 2% ACP), mostrando a presença do composto NiAl. Picos identificados de acordo com a ficha PDF 44-1188 (NiAl).

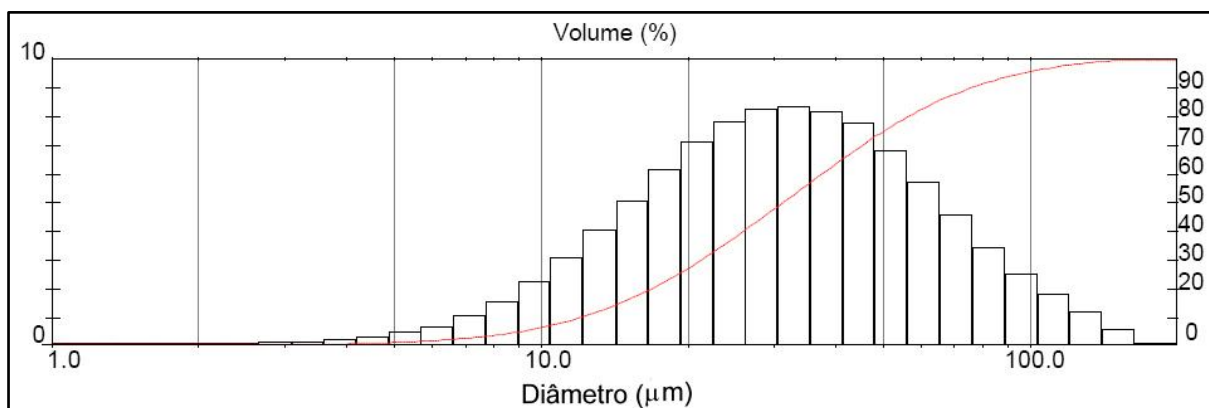


Figura 4.34 Distribuição granulométrica da mistura Ni50Al50 processada por 18h em moinho planetário (PM 10:1; 2% ACP).

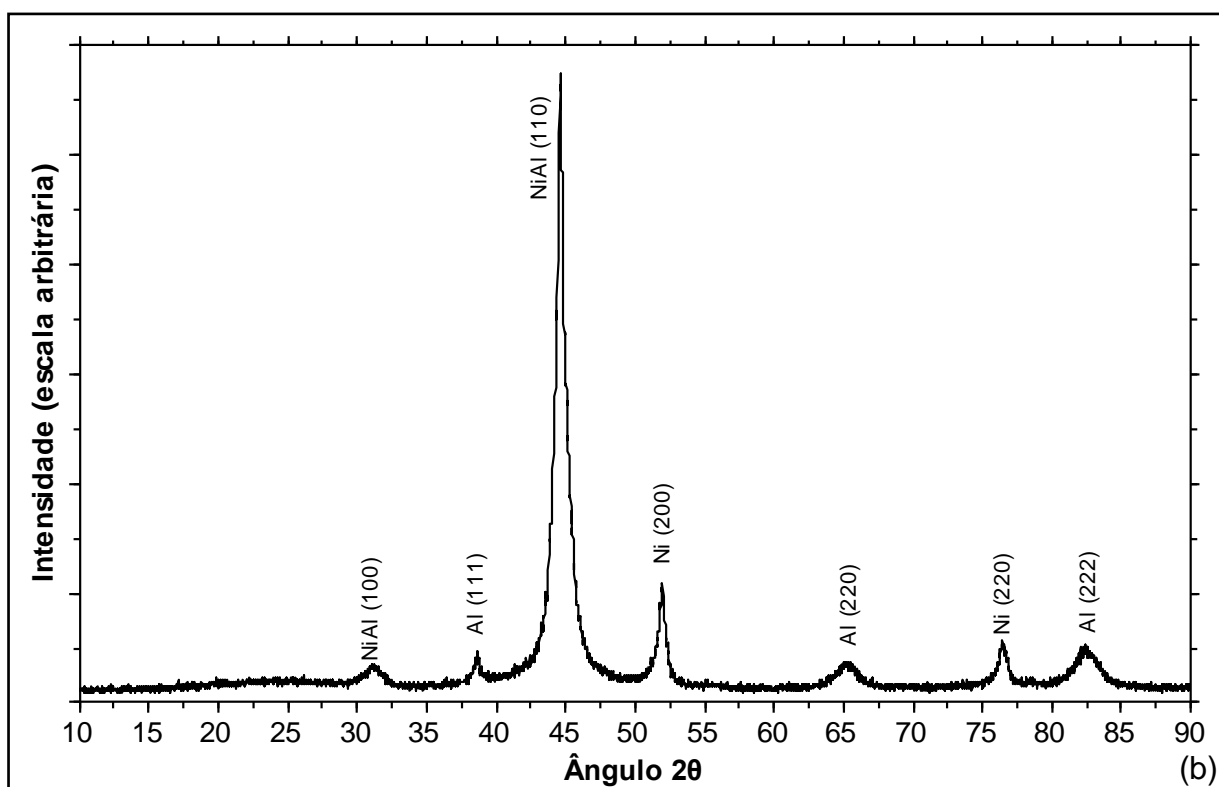
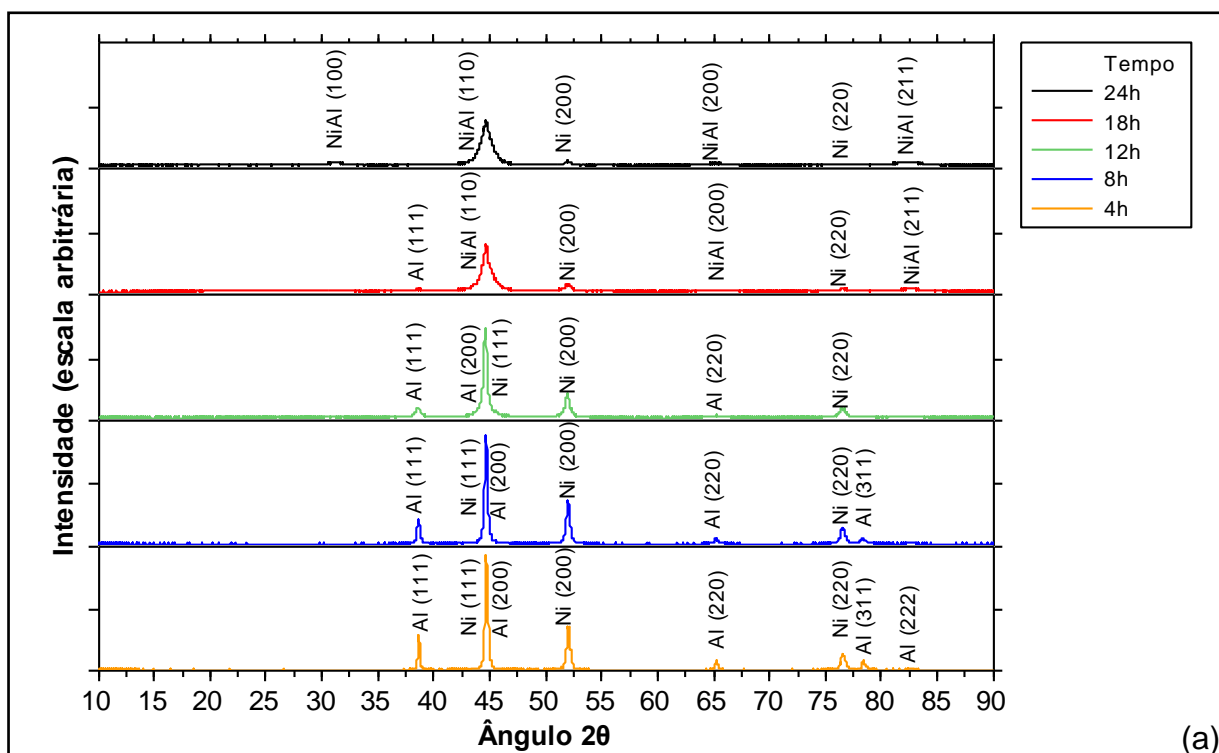


Figura 4.35 Difratogramas de raios X da mistura Ni₅₀Al₅₀ processada por diversos tempos em moinho planetário (P 10:1; 1%ACP). (a) Diversos tempos; (b) Difratograma ampliado da amostra processada por 18 h. Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl).

No entanto, o comportamento das amostras processadas por diversos tempos com poder de moagem igual a 10:1 e 0,75% de ACP foi um pouco distinto quando comparado àquelas processadas com maior quantidade de ácido esteárico. A principal diferença está no aparecimento das reflexões de NiAl que foram identificadas pela primeira vez após 12 h de moagem, conforme pode ser visto na Figura 4.36, enquanto que nas misturas com 1% de ACP estes picos somente foram detectados após 18 h de moagem. Embora as reflexões para o NiAl na amostra processada por 8 h não sejam visíveis nesta figura, a formação do composto NiAl para este tempo de moagem foi confirmada pelo método de Rietveld, conforme será analisado posteriormente. Além disso, pode-se observar que o pico referente ao plano (111) do Al permaneceu visível após 12 h de moagem com 1 % de ACP; para 0,75% de ACP, este pico foi detectado somente até 8 h de moagem, não sendo mais observado após 12 h de moagem. Estes resultados sugerem que o aumento da quantidade de ACP tende a retardar a ocorrência de reações e formação de liga durante o processo de moagem de alta energia, concordando com o exposto para o moinho Spex no item 4.4.

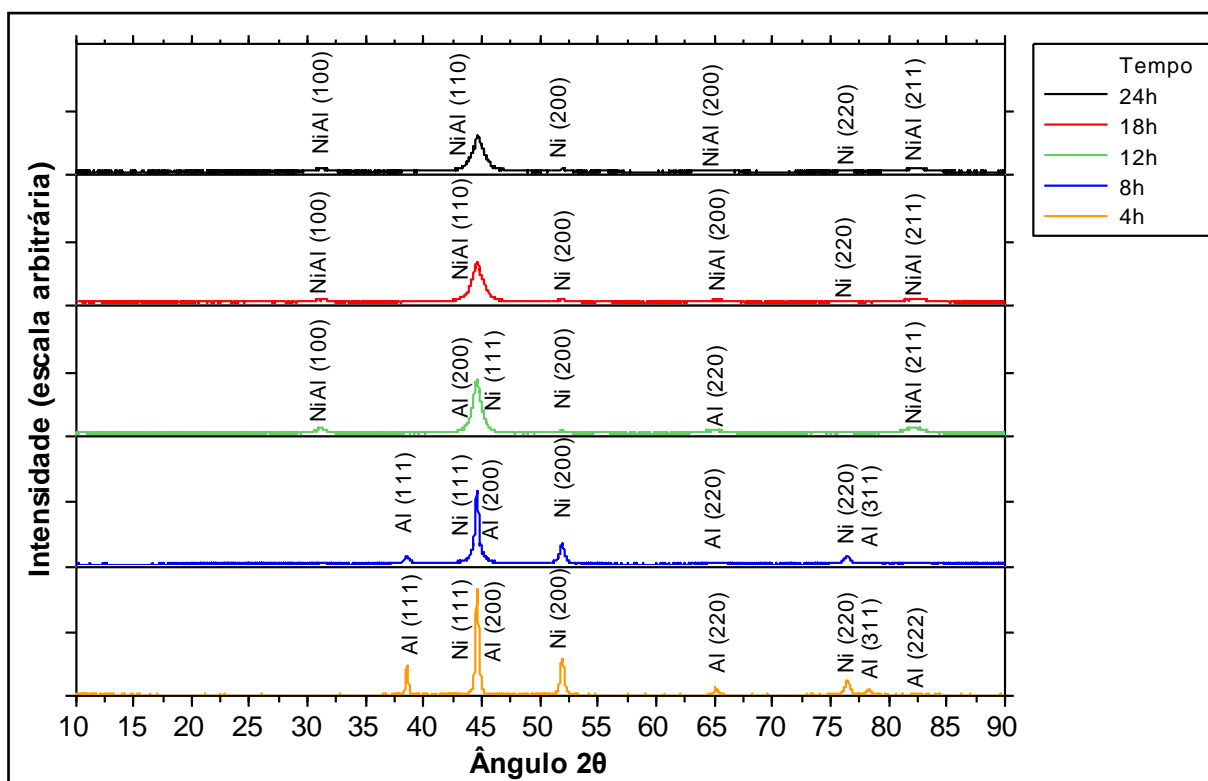


Figura 4.36 Difratogramas de raios X da mistura Ni₅₀Al₅₀ processada por diversos tempos em moinho planetário (P 10:1; 0,75% ACP). Picos identificados de acordo com as fichas PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al) e 44-1188 (NiAl)

Para a composição Ni50Al50 as moagens utilizando o sistema GTM foram conduzidas em condições experimentais idênticas às realizadas para a confecção da Figura 4.35 e da Figura 4.36, isto é, poder de moagem de 10:1 e dois teores de ACP diferentes: 1% e 0,75% (massa). Ao contrário do esperado, as curvas de temperatura e pressão em função do tempo de moagem (Figura 4.37) não detectaram a elevação brusca de temperatura durante o processo, que seria um indicativo de ocorrência de uma reação exotérmica no interior do recipiente de moagem. Anteriormente, para o moinho Spex [203, 209, 214, 242-244] e Attritor [208] verificou-se que a formação do composto NiAl ocorre através de uma reação exotérmica no interior do recipiente durante a moagem de misturas de pós de Ni e Al (síntese por combustão), além disso, outros autores relataram que uma reação exotérmica durante o processo de moagem nos moinhos Spex e Planetário promovia a formação de NiAl [43, 196, 198, 204, 205]. No entanto, embora não tenha sido detectada *in situ* a ocorrência de reações exotérmicas durante a moagem de Ni50Al50 em moinho planetário nas condições empregadas, a formação de NiAl foi verificada após tempos suficientemente longos (difratogramas de raios X da Figura 4.35 e Figura 4.36). A Figura 4.37 mostra que a pressão interna do recipiente de moagem aumentou continuamente durante o processo tanto para 1% ACP quanto para 0,75% ACP; por outro lado, as curvas de temperaturas mostram uma elevação de temperatura de aproximadamente 5°C, iniciando por volta de 4 h de moagem e finalizando depois de 8 h e 6 h para 1 % e 0,75% ACP, respectivamente. Porém, este aumento de temperatura não foi associado à ocorrência da reação exotérmica de formação de NiAl, pois não ocorreu de maneira brusca e repentina, que é uma característica importante para a detecção de reações exotérmicas durante o processo de moagem. Conforme verificado anteriormente, a formação do composto NiAl durante a moagem de alta energia pode ocorrer repentina ou gradualmente dependendo das condições de moagem empregadas; vários relatos da literatura evidenciam este fato [43, 195, 196, 200, 202, 204-207]. Os resultados experimentais mostrados nas curvas de temperatura em função do tempo de moagem e nos respectivos difratogramas de raios X sugerem que a formação do composto NiAl ocorreu de maneira gradual ao longo das moagens no moinho planetário realizadas.

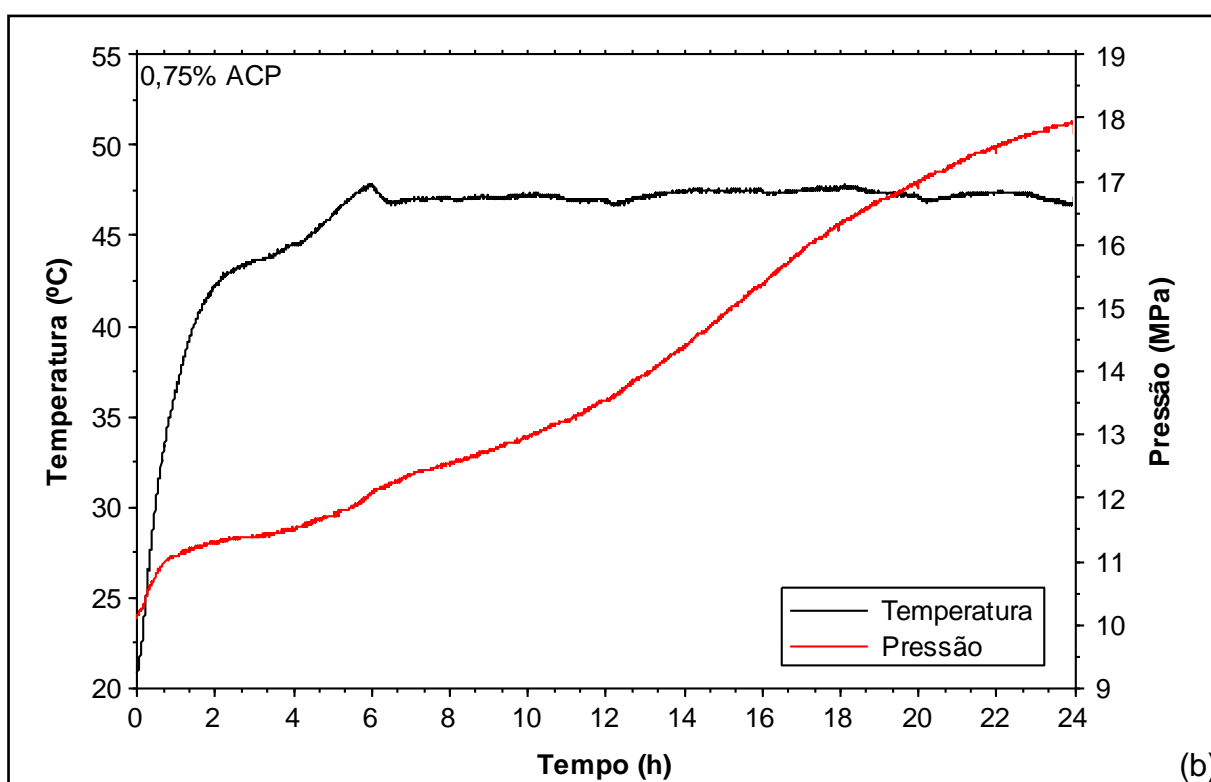
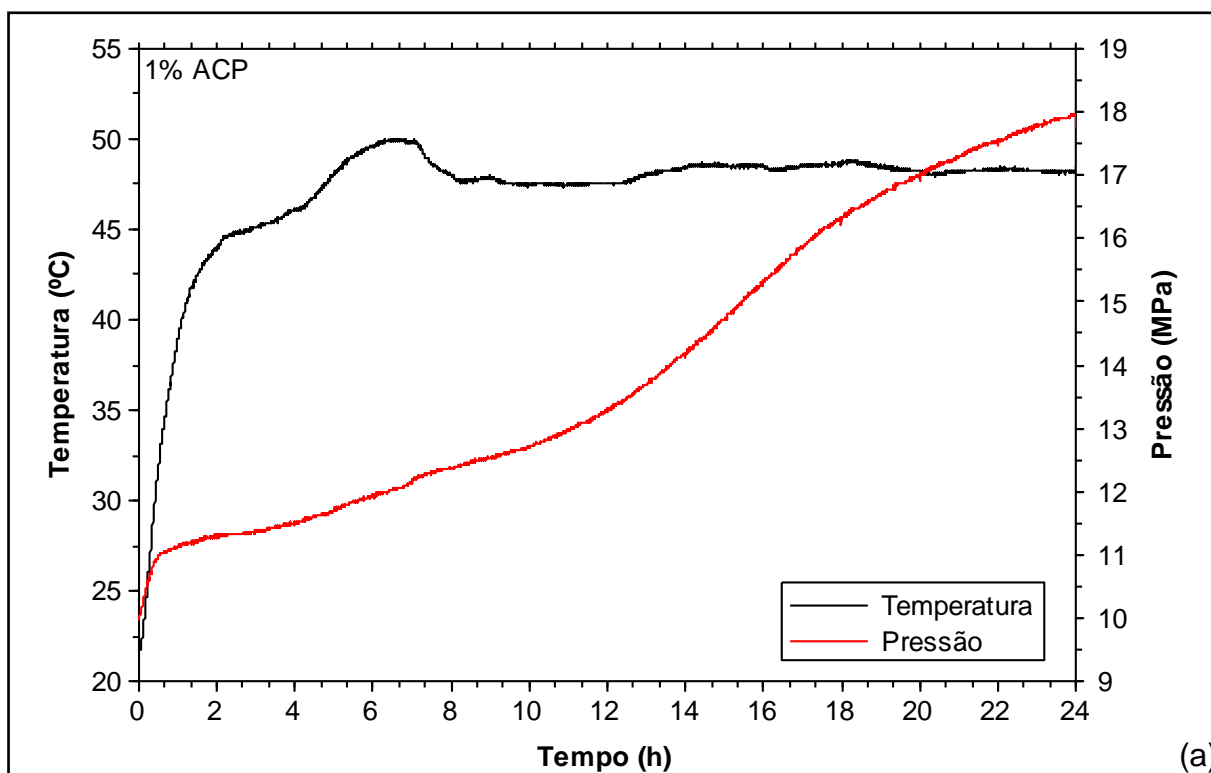


Figura 4.37 Monitoramento *in situ* da temperatura e pressão durante a moagem de alta energia da composição Ni₅₀Al₅₀. (a) P 10:1, 1% ACP; (b) P 10:1, 0,75% ACP.

Em continuidade à caracterização dos produtos obtidos em moinho planetário, os produtos das moagens conduzidas com P 10:1 e 1% de ACP foram submetidos à calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas obtidas para os diversos

tempos de moagem estão mostradas na Figura 4.38. As amostras após o aquecimento no DSC foram analisadas por difratometria de raios X e estes resultados estão mostrados na Figura 4.39 onde se observa a presença de NiAl para todos os tempos de moagem estudados. Na Figura 4.38 nota-se a ocorrência de um pico exotérmico a aproximadamente 631°C na amostra moída por 4 h e esta reação foi atribuída, similarmente ao descrito para o moinho Attritor (item 4.2), à formação do composto Ni₂Al₃. Ainda, a formação da fase NiAl ocorreu através da difusão ao longo do aquecimento do material particulado no equipamento de análises térmicas.

Para 12 h de moagem, os eventos térmicos detectados nas curvas de DSC são de relativa baixa intensidade e há a necessidade de ampliação das curvas para uma análise mais aprofundada. A amostra processada por 12 h (Figura 4.40) em moinho planetário mostra a ocorrência de dois picos exotérmicos, semelhantes aos verificados por Lu *et al* [255] durante a moagem de alta energia da mistura Ni₇₅Al₂₅ em moinho planetário por 120 min, a aproximadamente 200°C e 409°C. Lu *et al* [255] explicaram a ocorrência destes picos exotérmicos assumindo que os mesmos eram referentes à liberação de calor dos pós de Ni e Al que foram mecanicamente ativados durante o processo de moagem.

As amostras processadas no moinho planetário com 0,75% de ACP também foram submetidas a análises térmicas, no entanto, diferentemente das amostras com 1% de ACP, essas foram aquecidas utilizando-se o sensor DTA e suas respectivas curvas estão mostradas na Figura 4.41. Na curva de DTA da amostra com 0,75% processada por 4 h no moinho planetário detectou-se novamente a formação de um pico exotérmico a aproximadamente 630°C, o qual, possivelmente, corresponde à formação da fase Ni₂Al₃ nas condições de ensaio empregadas. Por outro lado, as curvas referentes aos demais tempos de moagem não apresentaram eventos térmicos que mereçam destaque, incluindo a amostra processada por 12 h, que na condição com 1% de ACP apresentou eventos exotérmicos em temperaturas abaixo de 500°C. Contudo, como as amostras com 0,75% de ACP foram analisadas utilizando-se o sensor DTA, cujas sensibilidade e resolução são menores em comparação ao sensor DSC, não foi possível concluir se a variação da quantidade de ACP neste caso influenciou na ocorrência ou não dos eventos térmicos apresentados pela amostra com 1% de ACP moída por 12 h.

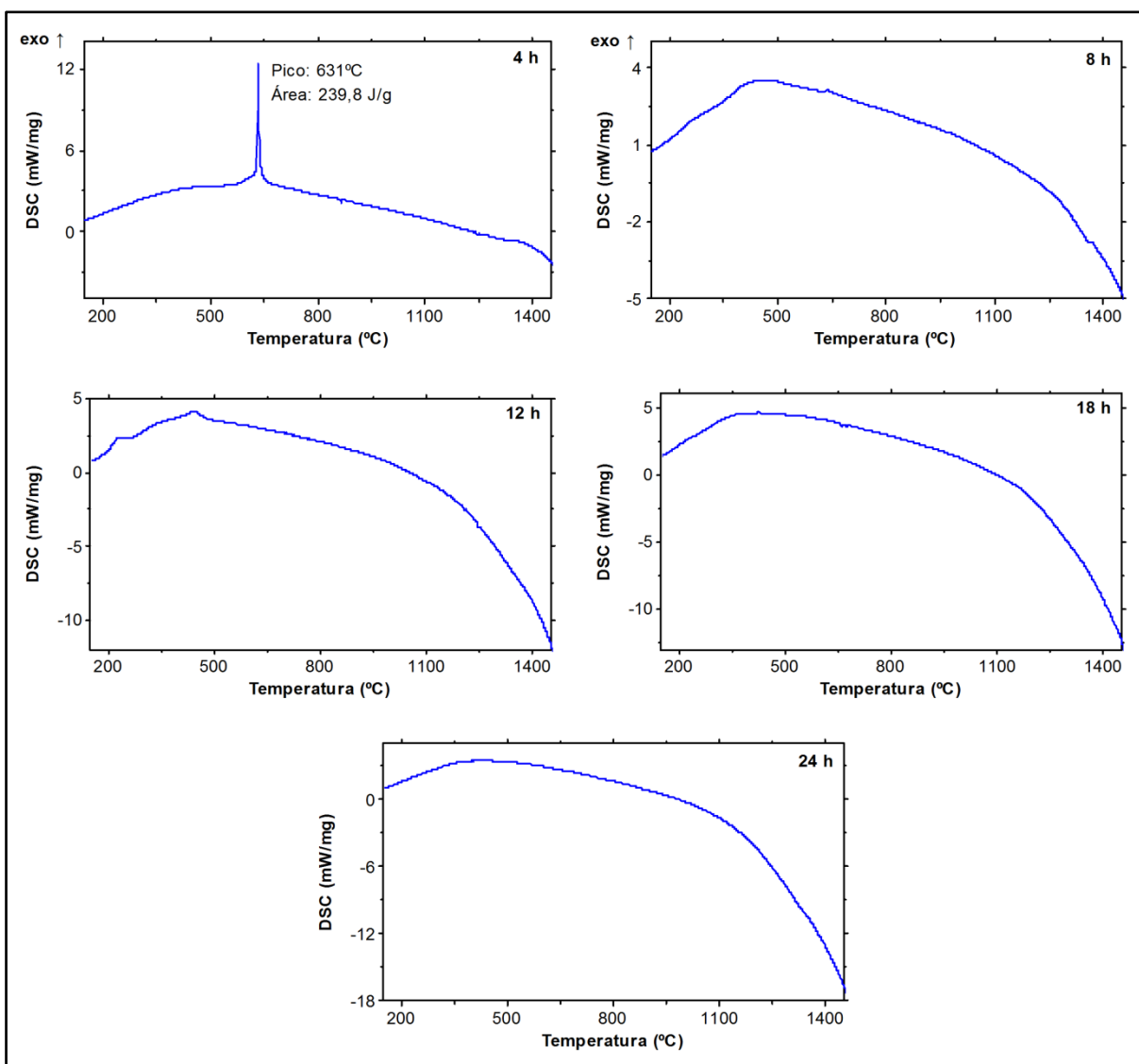


Figura 4.38 Curvas de DSC da composição Ni₅₀Al₅₀ processadas em moinho planetário por diversos tempos (P 10:1; 1% ACP).

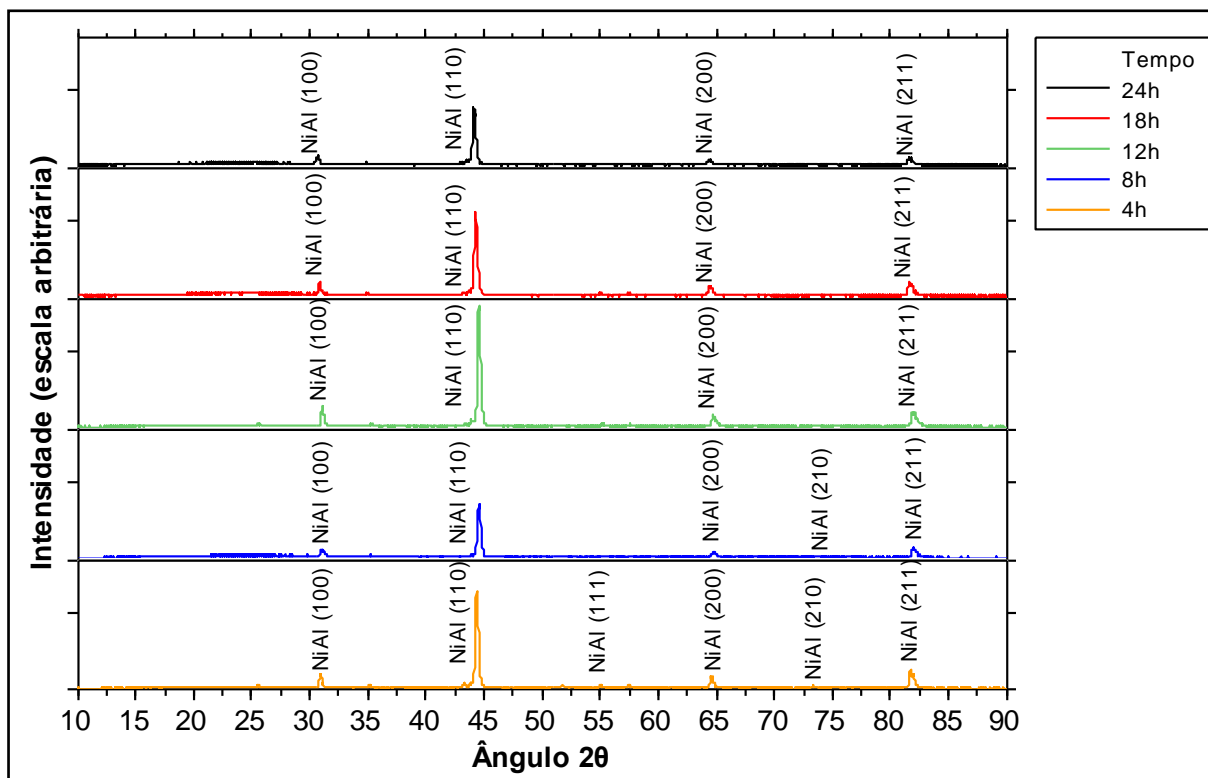


Figura 4.39 Difratogramas de raios X das amostras processadas em moinho planetário (P 10:1; 1% ACP) após o aquecimento no DSC.

Os valores calculados da energia total de moagem transferida do moinho planetário para o sistema em processamento, seguindo o equacionamento de Burgio *et al* [85], estão mostrados na Tabela 4.16 para diversas rotações do prato do moinho. Além disso, um gráfico destes valores de energia em função do tempo de moagem está mostrado na Figura 4.42. Como os experimentos deste trabalho foram conduzidos utilizando-se uma rotação do prato de 300 rpm uma análise mais aprofundada dos valores de energia obtidos faz-se necessária; os valores obtidos para esta rotação variaram desde 1,262 Wh/g a 7,573 Wh/g para, respectivamente 4 h e 24 h de moagem. A verificação que estes valores de energia calculados estão em concordância com a literatura pode ser feita através da análise da Figura 4.43; esta figura mostra a energia da esfera (ΔE^*_b) em função da energia total fornecida pelo moinho e apresenta um resumo dos resultados obtidos por Burgio *et al* [85] em moagens dos sistema Fe-Zr utilizando um moinho planetário Fritsch P5. Além dos valores de energia obtidos por estes autores, a figura foi adaptada para incluir a energia dissipada pelo moinho Fritsch Pulverisette P6 empregado neste trabalho e operando a 300 rpm. Observa-se que os valores calculados estão em excelente concordância com os valores da literatura e podem ser utilizados para outras

análises envolvendo o moinho planetário.

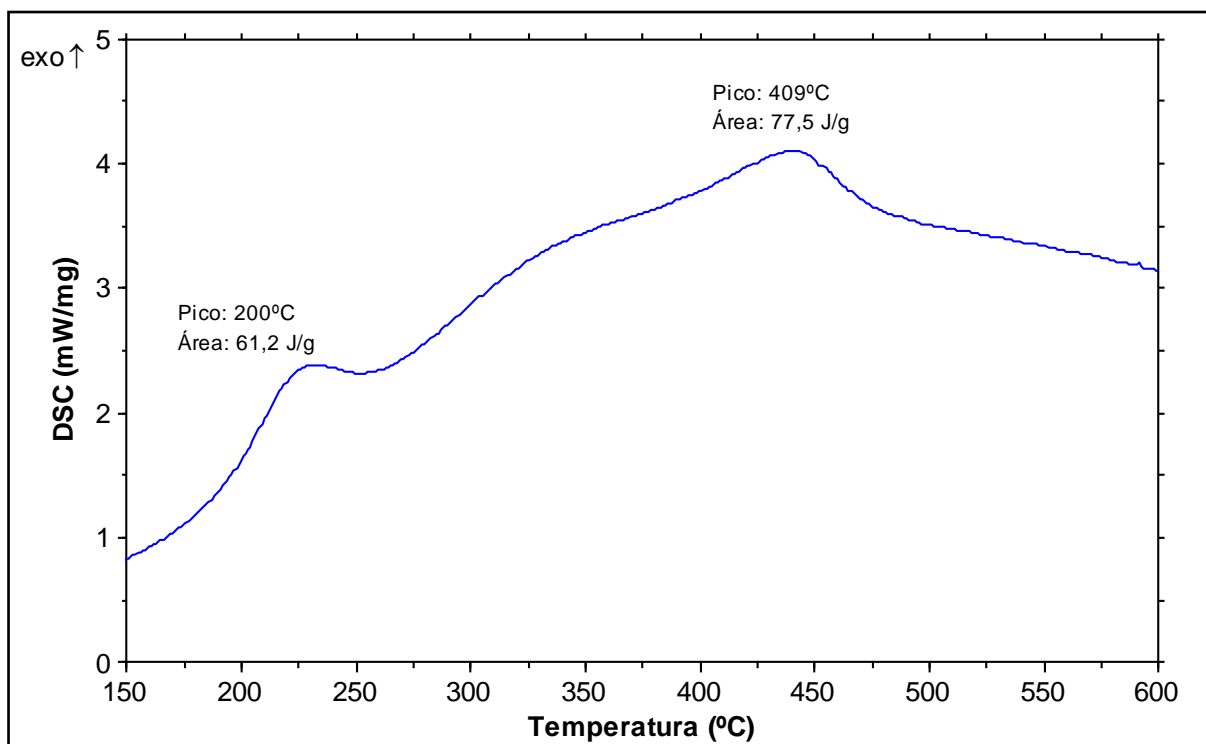


Figura 4.40 Detalhe da curva de DSC da composição Ni50Al50 processadas em moinho planetário por 12 h (P 10:1; 1% ACP).

Similarmente ao moinho planetário, foram realizadas moagens no moinho Attritor para tempos de 4 h, 8 h, 12 h, 18 h e 24 h e seus respectivos difratogramas de raios X estão mostrados na Figura 4.44(a-e), onde se observa que para 4 h de moagem existe só a presença de Ni e Al em suas formas elementares. A Figura 4.44(f) mostra o monitoramento indireto da temperatura do jarro de moagem, que foi realizado através dos termopares tipo K fixados nas conexões de entrada e saída da camisa d'água do moinho; nota-se uma elevação de aproximadamente 1°C por volta de 5 h de moagem. Esta elevação de temperatura registrada é indicativo da ocorrência da reação exotérmica global de formação do composto NiAl. De fato, após 8 h de moagem, já é verificada a presença do composto intermetálico NiAl, conforme mostrado na Figura 4.44(d). Para tempos superiores de moagem, ocorre somente uma alteração nas intensidades relativas dos picos dos difratogramas de raios X, cujas intensidades estão na mesma escala, sendo assim possível a comparação relativa entre intensidades de picos dos difratogramas obtidos para os diferentes tempos de moagem. Nesta fase, pode-se estabelecer a primeira análise comparativa entre os moinhos planetário e Attritor, ou seja, enquanto o primeiro apresentou a formação do composto intermetálico NiAl de maneira gradual o

secundo dispositivo indicou a formação deste alumineto através de uma reação exotérmica repentina, evidenciada pelo monitoramento indireto da temperatura do recipiente de moagem e os respectivos difratogramas de raios X dos seus produtos de moagem. Este relato é similar ao descrito para o moinho Spex em relatos anteriores [203, 208, 209], no entanto, o tempo de ignição da reação exotérmica no moinho Spex é ao redor de 1 h de moagem, consideravelmente inferior ao encontrado para o moinho Attritor.

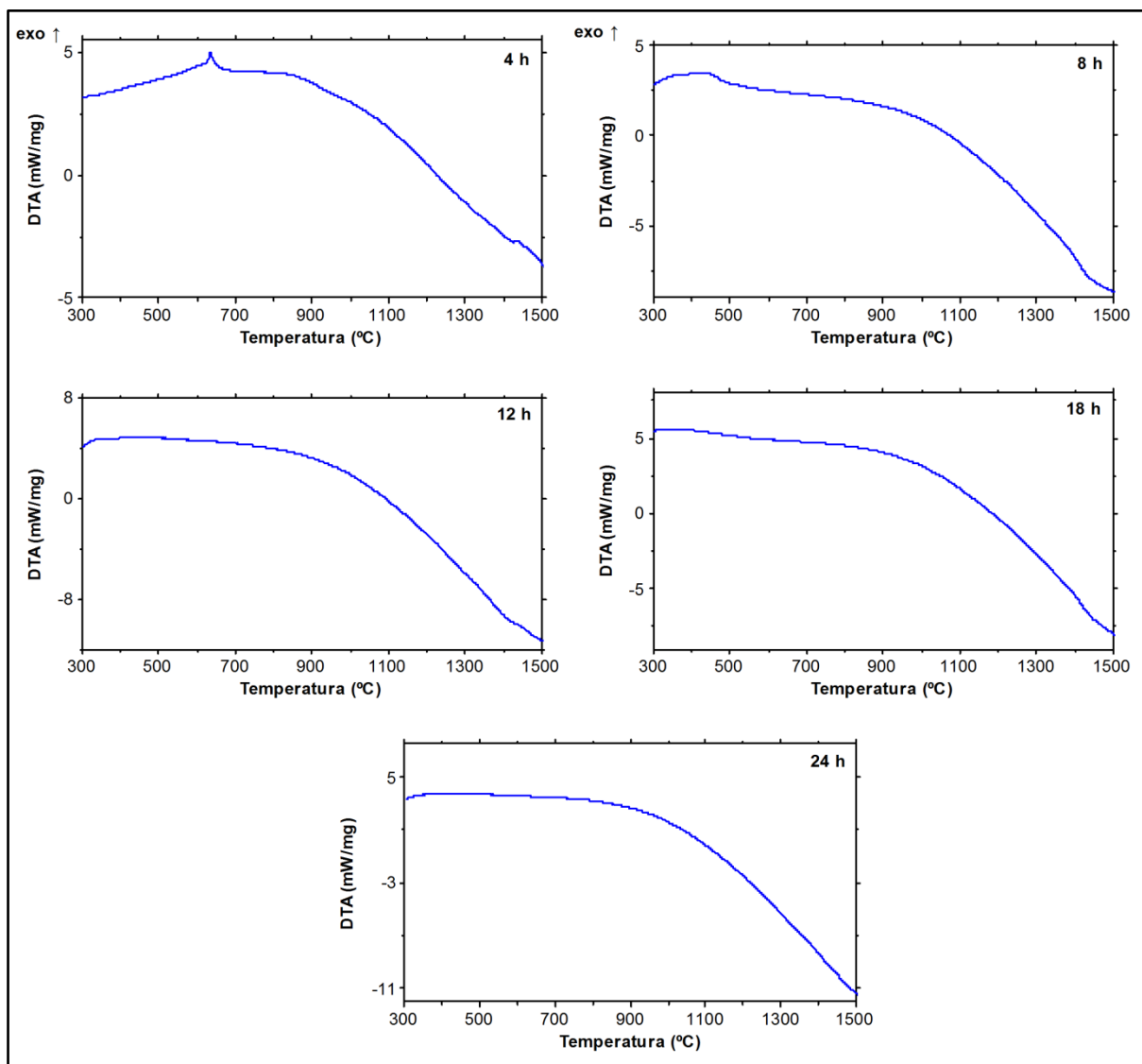


Figura 4.41 Curvas de DTA da composição Ni50Al50 processadas em moinho planetário por diversos tempos (P 10:1; 0,75% ACP).

Embora, no presente estudo, empregaram-se diferentes poderes de moagem para os moinhos planetário e Attritor devido aos seus detalhes operacionais e construtivos, a comparação entre estes dispositivos de moagem tem relevância, uma vez que o poder de moagem não é a melhor variável para se comparar resultados

obtidos em equipamentos distintos. Uma forma mais eficiente para a comparação destes resultados seria em termos da energia fornecida pelo dispositivo, valores que foram calculados para o moinho planetário (Tabela 4.16 e Figura 4.42). A literatura informa que as velocidades de impacto e a frequência de impacto das esferas em moinho Attritor podem ser assumidas como, respectivamente, 0,5 m/s e 0,88/s [65, 81] e, com base nestes valores tentou-se estimar a energia transferida pelo moinho Attritor de maneira semelhante ao procedimento realizado para o moinho planetário. Para o moinho Attritor utilizou-se a Equação 2.10, reescrita a seguir. A estimativa da energia liberada pelas esferas (ΔE^*_b) será feita considerando-se que nas moagens com o Attritor dois diâmetros diferentes de esferas foram utilizados, 4,76 mm e 6,35 mm, em uma fração numérica igual a 0,5, ou seja, para 2000 g de esferas tem-se aproximadamente 1345 esferas de cada diâmetro. Assim, a variável $\Delta E^*_b n_b$ para o moinho Attritor será estimada da maneira mostrada na Equação 4.5, onde $n_{b,1}$, $n_{b,2}$, $E_{b,1}$ e $E_{b,2}$ são, respectivamente, o número e a energia de impacto das esferas com diâmetros iguais a 4,76 mm e 6,35 mm.

$$E_t = \frac{\Delta E^*_b n_b f_b t}{m_p} \quad 2.10$$

$$\Delta E^*_b n_b = n_{b,1} E_{b,1} + n_{b,2} E_{b,2} \quad 4.5$$

Dessa forma, a equação da energia total pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_t = \frac{(n_{b,1} E_{b,1} + n_{b,2} E_{b,2}) f_b t}{m_p} \quad 4.6$$

na Equação 4.6 $E_{b,1}$ e $E_{b,2}$ foram consideradas iguais a $1/2 m_b v_b^2$, sendo 0,44 g e 1,04 g, respectivamente, a massa das esferas de diâmetros 4,76 mm e 6,35 mm. A aplicação dessas equações e considerando-se que as esferas de ambos os tamanhos possuem velocidade igual a 0,5 m/s e frequência de 0,88/s [65, 81], então, os valores de energia resultantes são mostrados na Tabela 4.17. Os valores de energia mostrados nesta tabela não podem ser considerados nem como uma aproximação grosseira da energia fornecida durante a moagem. Na realidade, esses valores estão longe de expressar uma condição real de processamento nesse dispositivo de moagem, pois, a energia obtida para o moinho Attritor, dependendo da situação, pode ser até três ordens de grandeza inferior à energia calculada para o moinho planetário. Caso isto fosse verdade, para uma dada transformação ocorrer durante a moagem de alta energia em moinho Attritor, um tempo de processamento

muitas vezes superior ao requerido para a mesma transformação ocorrer no moinho planetário seria necessário. Este fato não é verificado na prática, conforme pode ser verificado nos resultados obtidos para o sistema Ni-Al apresentados. Além disso, esta afirmação está em concordância com os resultados apresentados na Tabela 2.1, onde o tempo de processamento previsto pelos modelos foi muito superior ao verificado experimentalmente.

Tabela 4.16 Energia fornecida pelo moinho planetário em diversas rotações do prato (Ω). Cálculos obtidos utilizando-se as Equações 2.1 a 2.11. $R_p = 0,05$ m; $R_v = 0,05$ m; $r_b = 0,005$ m; $m_b = 4,015 \times 10^{-3}$ kg; $m_p = 50$ g; $\varphi_b = 0,936$.

Ω (rpm)	Ω (rad/s)	ω (rad/s)	v_b (m/s)	v_s (m/s)	E_b (J)	E_s (J)	ΔE_b (J)	ΔE^*_b (J)	f_b (Hz)	t (h)	E_t (Wh/g)
150	15,71	28,12	2,82	2,05	0,0160	0,0084	0,0075	0,0070	1,98	4	0,139
150	15,71	28,12	2,82	2,05	0,0160	0,0084	0,0075	0,0070	1,98	8	0,278
150	15,71	28,12	2,82	2,05	0,0160	0,0084	0,0075	0,0070	1,98	12	0,417
150	15,71	28,12	2,82	2,05	0,0160	0,0084	0,0075	0,0070	1,98	18	0,625
150	15,71	28,12	2,82	2,05	0,0160	0,0084	0,0075	0,0070	1,98	24	0,834
200	20,94	37,49	3,76	2,73	0,0284	0,0150	0,0134	0,0125	2,63	4	0,329
200	20,94	37,49	3,76	2,73	0,0284	0,0150	0,0134	0,0125	2,63	8	0,659
200	20,94	37,49	3,76	2,73	0,0284	0,0150	0,0134	0,0125	2,63	12	0,988
200	20,94	37,49	3,76	2,73	0,0284	0,0150	0,0134	0,0125	2,63	18	1,482
200	20,94	37,49	3,76	2,73	0,0284	0,0150	0,0134	0,0125	2,63	24	1,976
300	31,42	57,39	5,79	4,15	0,0672	0,0346	0,0326	0,0305	4,13	4	1,262
300	31,42	57,39	5,79	4,15	0,0672	0,0346	0,0326	0,0305	4,13	8	2,524
300	31,42	57,39	5,79	4,15	0,0672	0,0346	0,0326	0,0305	4,13	12	3,786
300	31,42	57,39	5,79	4,15	0,0672	0,0346	0,0326	0,0305	4,13	18	5,679
300	31,42	57,39	5,79	4,15	0,0672	0,0346	0,0326	0,0305	4,13	24	7,573
400	41,89	74,98	7,52	5,47	0,1135	0,0600	0,0534	0,0500	5,27	4	2,635
400	41,89	74,98	7,52	5,47	0,1135	0,0600	0,0534	0,0500	5,27	8	5,269
400	41,89	74,98	7,52	5,47	0,1135	0,0600	0,0534	0,0500	5,27	12	7,904
400	41,89	74,98	7,52	5,47	0,1135	0,0600	0,0534	0,0500	5,27	18	11,856
400	41,89	74,98	7,52	5,47	0,1135	0,0600	0,0534	0,0500	5,27	24	15,808
500	52,36	93,72	9,40	6,84	0,1773	0,0938	0,0835	0,0782	6,58	4	5,146
500	52,36	93,72	9,40	6,84	0,1773	0,0938	0,0835	0,0782	6,58	8	10,292
500	52,36	93,72	9,40	6,84	0,1773	0,0938	0,0835	0,0782	6,58	12	15,437
500	52,36	93,72	9,40	6,84	0,1773	0,0938	0,0835	0,08	6,58	18	23,156
500	52,36	93,72	9,40	6,84	0,1773	0,0938	0,0835	0,08	6,58	24	30,875

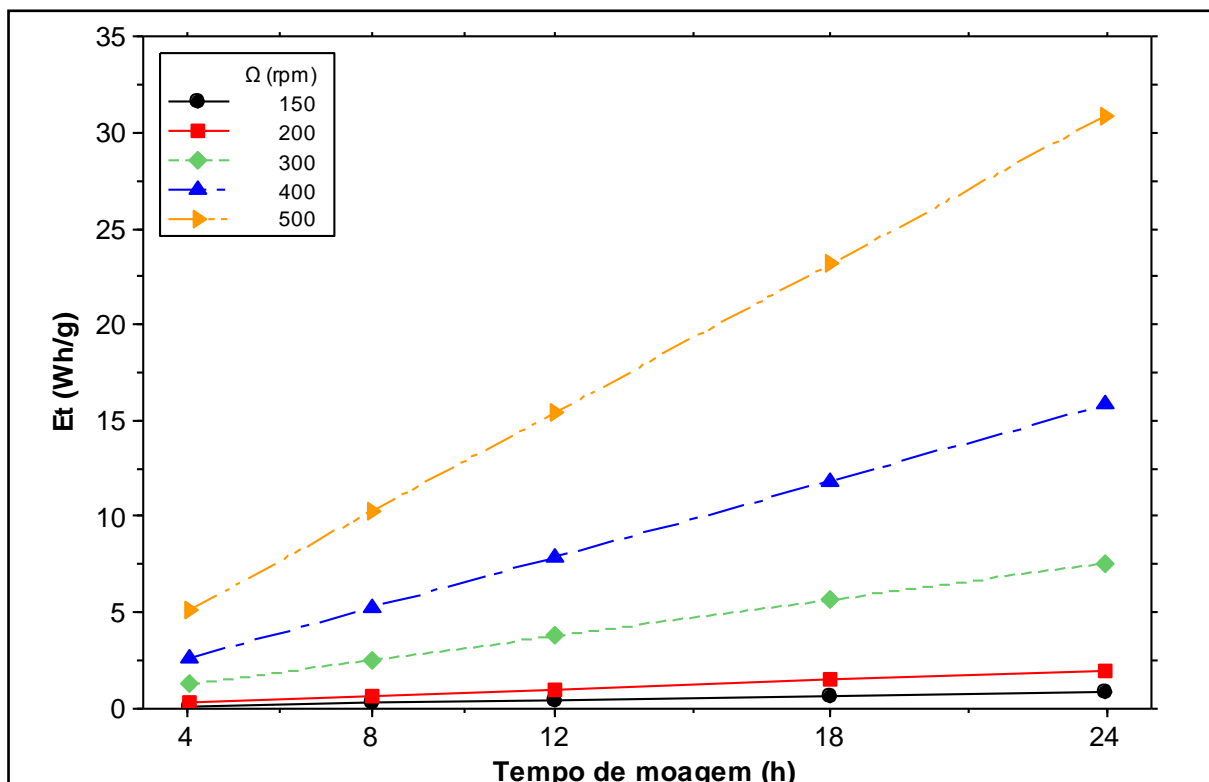


Figura 4.42 Energia de moagem fornecida pelo moinho planetário em função do tempo de moagem para diversos valores de rotação do prato do moinho.

Outra evidência de que os valores de energia calculados para o Attritor estão distantes da realidade pode ser obtida através da análise dos resultados da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), a qual foi realizada nos moinhos Spex [38, 256], Attritor e planetário [257]. Nestes trabalhos, a redução aluminotérmica do Nb_2O_5 foi verificada após 75 min, 4 h e 5,3 h de moagem para os moinhos Spex, planetário e Attritor, respectivamente. Ou seja, tomando-se como referência o tempo de ignição da reação exotérmica de redução desse óxido como base verificou-se que o tempo de moagem necessário para a ocorrência da ignição no moinho Attritor foi aproximadamente 32% superior ao tempo do moinho planetário. Em outras palavras, para as condições de processamento empregadas nesse estudo e assumindo-se o tempo de ignição da reação como critério de comparação, pode-se sugerir que o moinho Attritor forneceu uma energia de moagem inferior à do planetário, porém, não na ordem de grandeza sugerida pelo cálculo da energia. Um método de comparação entre os moinhos Spex e planetário baseado no tempo de ignição da reação entre Zn e S é encontrada na literatura [258]; neste estudo os autores concluíram que a eficiência de um moinho planetário pode ser até 2,5 vezes inferior em relação à eficiência do Spex, nas condições

empregadas.

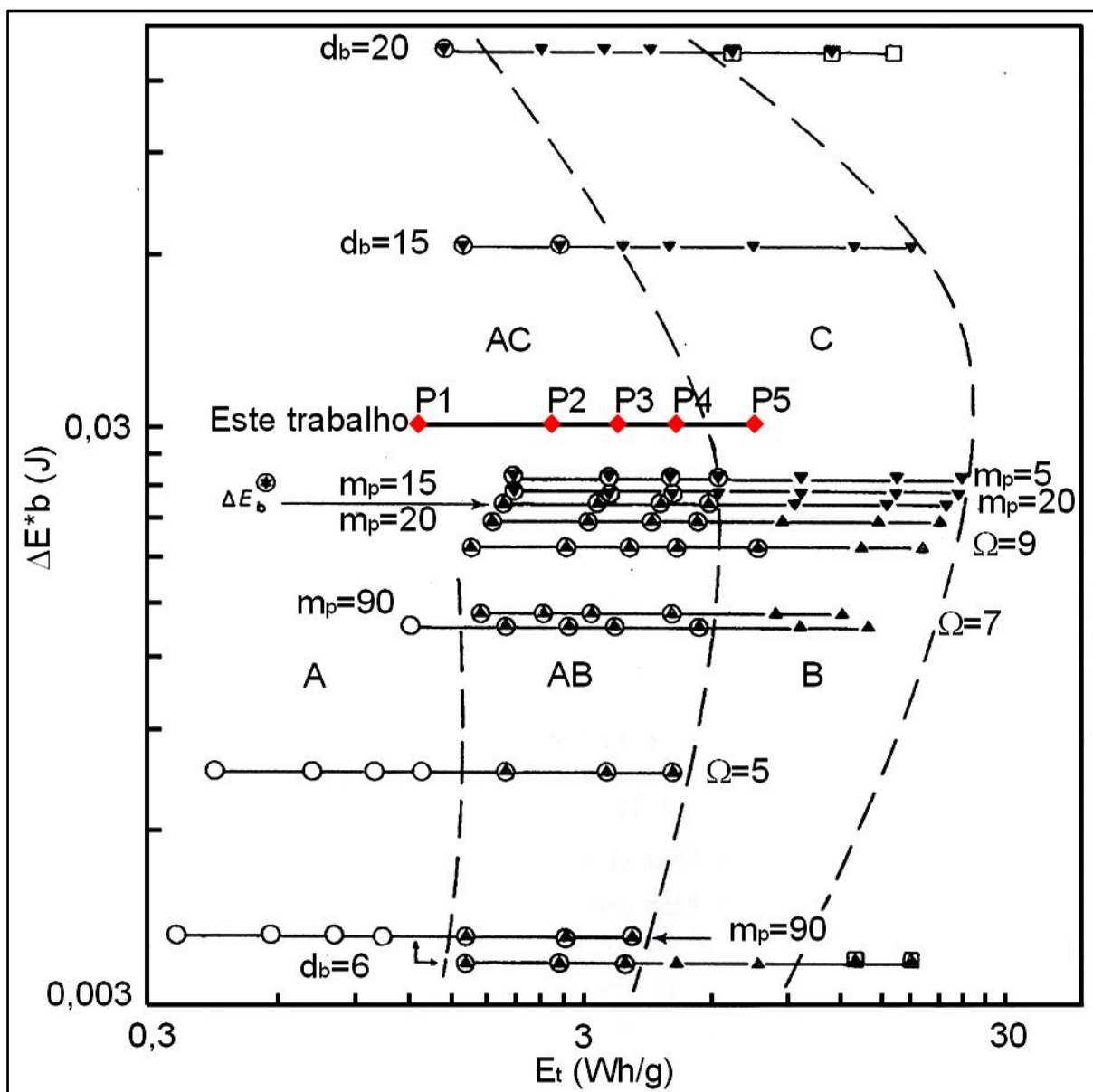


Figura 4.43 Mapa de energia para o moinho planetário Fritsch P5 em escala log-log, adaptado de Burgio *et al* [85]. Destacam-se os pontos P1 a P5 referentes às energias calculadas para o moinho utilizado no presente trabalho. ▲ formação de uma fase amorfa; ▼ formação do intermetálico Fe_2Zr ou de uma fase intermetálica amorfa; ○ alargamento de pico; □ reaparecimento de reflexões de raios X alargadas; símbolos conjugados indicam uma mistura das suas respectivas situações. Regiões A, B e C indicam, respectivamente, regiões onde somente alargamento de picos, formação de fase amorfa e formação de fase amorfa são predominantes. Regiões AB e AC indicam regiões de coexistência de duas situações. ΔE_b^\oplus indica, segundo os autores [85], o nível acima ou abaixo do qual intermetálicos ou fases amorfas verdadeiras não formadas.

A justificativa para a discrepância dos valores de energia calculados para o moinho Attritor e os resultados experimentais pode ser feita através de abordagens distintas. Primeiro, pode-se considerar que o valor da velocidade atingida pelas esferas [65] durante o processamento neste moinho está incorreto, fato que invalidaria a utilização do modelo proposto. Como segunda opção, que parece ser a

mais plausível, pode-se considerar que a transferência de energia das esferas em um moinho Attritor para o material processado ocorre por outros mecanismos distintos e não somente por impactos como foi considerado no presente modelo; este fato explicaria o motivo da baixa energia obtida nos cálculos para este moinho. Assim, considerando-se os fatos descritos fica evidente que a eficiência energética de um moinho Spex é superior quando comparada com os moinhos Attritor e planetário. No entanto, quando se comparam exclusivamente estes dois últimos dispositivos de moagem a literatura [259] e os resultados obtidos para o sistema Ni-Al neste trabalho sugerem que o moinho Attritor apresenta uma maior eficiência energética em relação ao moinho planetário. Por outro lado, os resultados apresentados para a redução de Nb_2O_5 [38, 256, 257] indicam o oposto, e isto sugere que novos estudos para a elucidação deste fato fazem-se necessários.

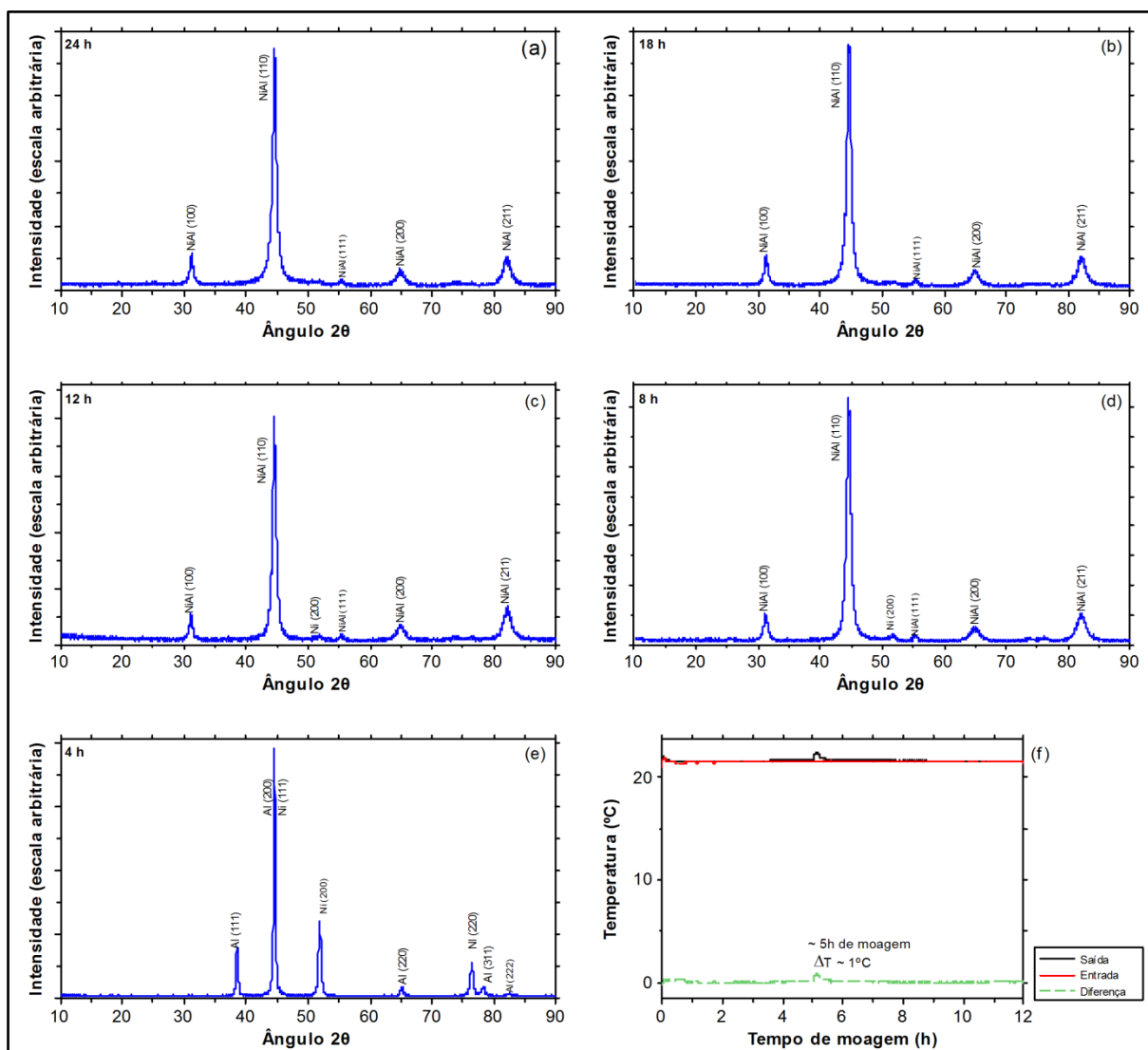


Figura 4.44 (a-e) Difratogramas de raios X da mistura Ni₅₀Al₅₀ processadas por diversos tempos em moinho Attritor. (f) Monitoramento da temperatura da entrada e saída de água da camisa do jarro do moinho Attritor.

Tabela 4.17 Energias calculadas para o moinho Attritor. Para comparação, as energias calculadas para o moinho planetário operando a 300 rpm também estão mostradas.

Tempo de moagem (h)	E_t (Wh/g) – Attritor	E_t (Wh/g) – Planetário
4	0,0088	1,262
8	0,0176	2,524
12	0,0264	3,786
18	0,0395	5,679
24	0,0527	7,573

Os tamanhos médios de partículas obtidos nas moagens nos moinhos planetário e Attritor estão mostrados na Figura 4.45(a). Para o moinho planetário a variação do tamanho de partículas também está mostrada na (Figura 4.45(b)) em função da energia de moagem. Observa-se que em todas as condições, independentemente do tipo de moinho e da quantidade de ACP utilizada, tanto o diâmetro médio quanto o diâmetro a 90%, apresentaram uma redução significativa no tamanho médio de partículas para baixos tempos de moagens. Para baixos tempos de moagem, a diferença de tamanhos de partículas entre as diversas condições mostradas na figura é mais significativa que para amostras processadas por 18 h e 24 h. Ainda, entre os tempos de 18 h e 24 h há uma estabilização nos tamanhos de partículas no moinho planetário; para o moinho Attritor este término na redução de partículas se inicia após 12 h de moagem. Para o moinho planetário Figura 4.45(b), embora o tamanho médio de partículas para a condição com 0,75% de ACP seja inferior ao tamanho médio para 1 % ACP para energias mais baixas de moagem, para as mais altas energias empregadas o tamanho médio de partículas praticamente se iguala nas duas condições (tanto o diâmetro a 90% quando o diâmetro médio). Esta situação é aparentemente contraditória com relação ao esperado, pois, em geral, esperava-se que com maior quantidade de ACP fossem obtidas amostras com menor tamanho médio de partículas [11]. Pode-se propor que, como verificado anteriormente, a formação do composto intermetálico ocorre para tempos menores de moagem na condição com 0,75% de ACP e, como este material apresenta dureza superior em relação aos pós de Ni e Al elementares, sua fragmentação se deu a uma taxa mais elevada em comparação ao pó processado na condição com 1% de ACP, levando à diminuição do tamanho médio de partículas.

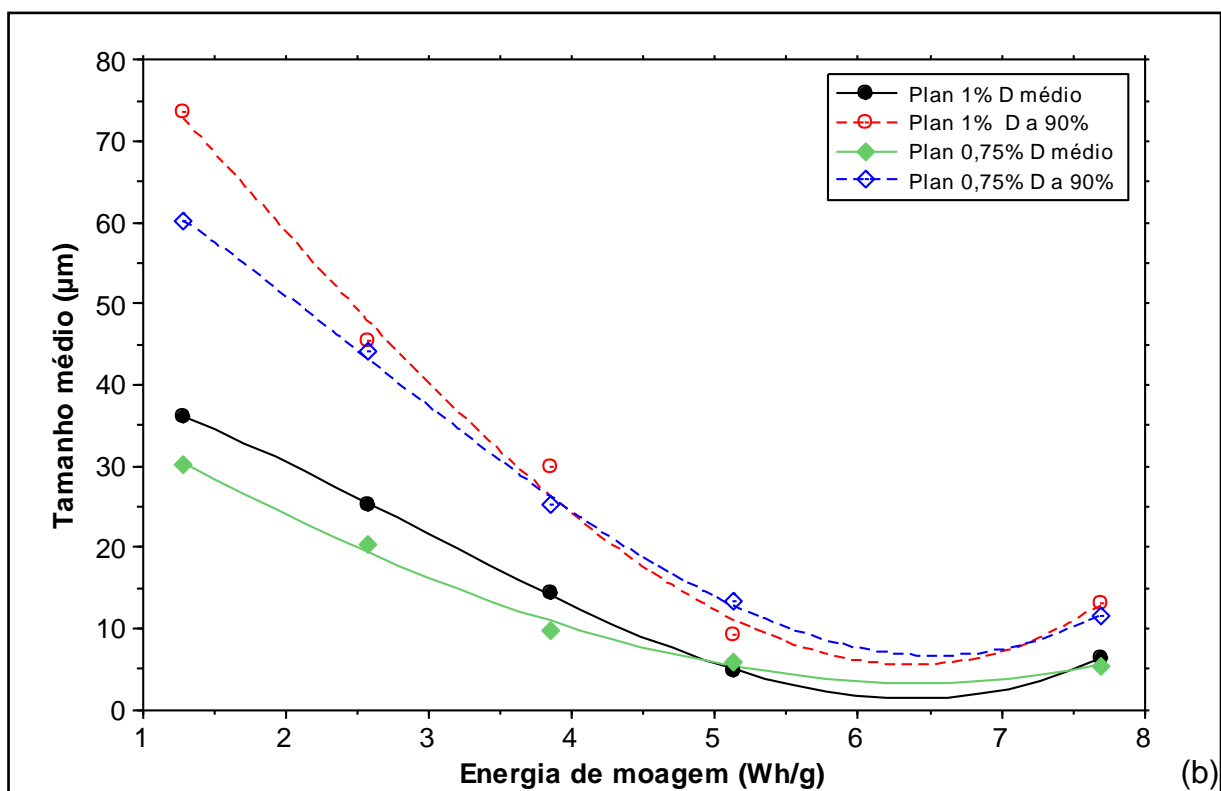
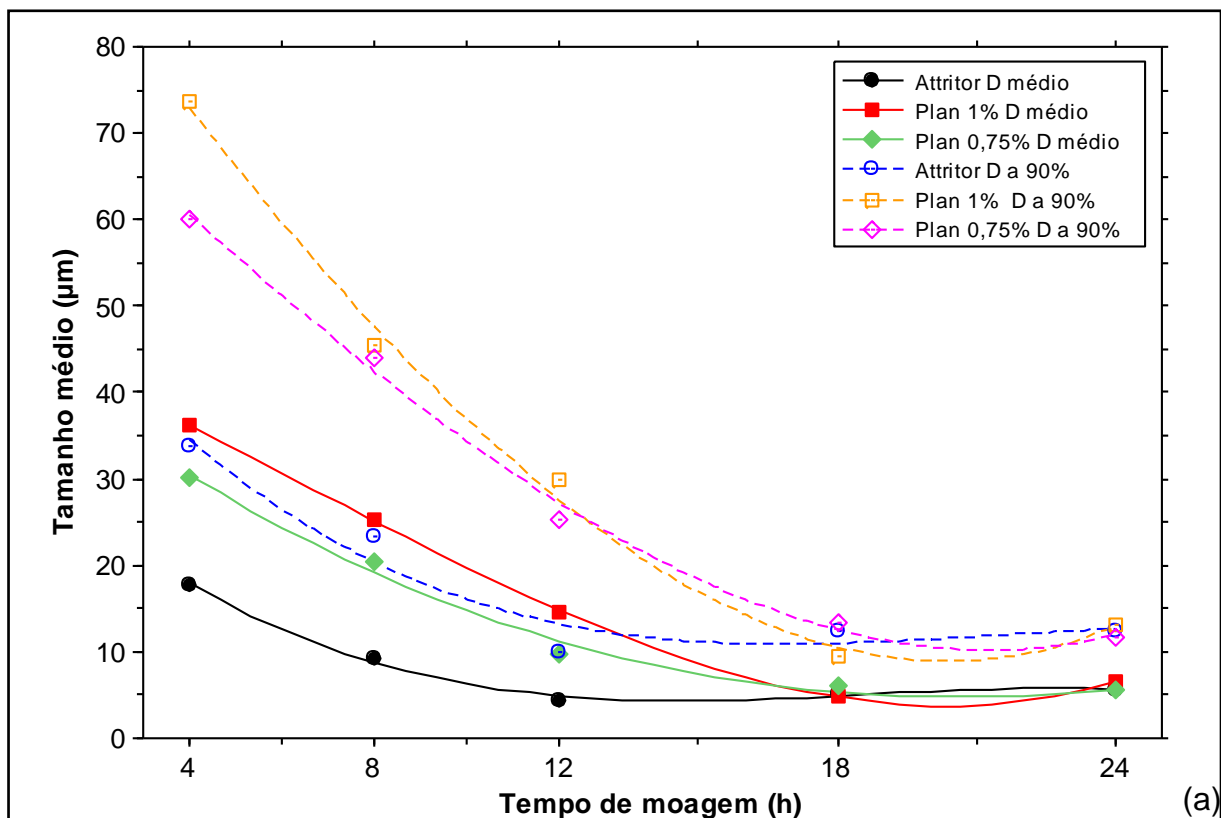


Figura 4.45 (a) Tamanhos médios de partículas em função do tempo de moagem para os moinhos planetário e Attritor. (b) Tamanhos médios de partículas em função da energia de moagem para o moinho planetário. Para o moinho planetário estão mostradas as situações com 0,75% e 1% de ACP,

Os materiais processados por moagem de alta energia apresentam três problemas principais que dificultam a sua maior utilização em escala industrial: custo, consolidação e contaminação [64]. Por este motivo, o nível de contaminação por Fe do material processado nos moinhos planetário e Attritor foi avaliado utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X, além disso, para o moinho Attritor avaliou-se também a contaminação por flúor; os resultados do nível de contaminação dos materiais após a moagem de alta energia estão mostrados na Figura 4.46. A Figura 4.46(a) mostra que o nível de contaminação por Fe é inferior a 0,17% para todas as condições de moagem e, no caso do moinho Attritor, o teor de ferro detectado foi ao redor de 0,05%. Este nível de contaminação por Fe pode ser considerado baixo e valores de contaminação tão elevados quando 18% (atômico) foram encontrados na literatura [197, 200]. Além disso, existem relatos [197] que sugerem que a contaminação por ferro provenientes do meio de moagem aumentaria a ductilidade do composto intermetálico produzido, pois a presença de ferro favoreceria a obtenção de um intermetálico desordenado, o que, segundo os autores, promove um aumento da ductilidade do material após a sua consolidação. Ressalta-se ainda que, com o baixo teor de Fe mostrado na Figura 4.46(a), fica difícil estabelecer se o mesmo é proveniente do ferramental de moagem porque o alumínio empregado nestas moagens possuía um teor de ferro ao redor de 0,1%, conforme pode ser verificado na Tabela 3.11. Por outro lado, a Figura 4.46(b) mostra um elevado nível de contaminação (valor máximo ao redor de 15%) com flúor no material processado no moinho Attritor, sendo que a presença de flúor no material particulado é proveniente do revestimento do jarro utilizado para o processamento do material; o jarro do moinho Attritor utilizado nestas moagens é revestido com o polímero à base de etileno-tetrafluoretileno. Para efeito comparativo, a Figura 4.46(b) mostra também o teor de ferro detectado nas amostras após o processamento no moinho Attritor. Ao contrário do descrito para a presença de ferro no intermetálico NiAl, não foram encontrados relatos que relacionassem a existência de flúor com as propriedades mecânicas do composto NiAl.

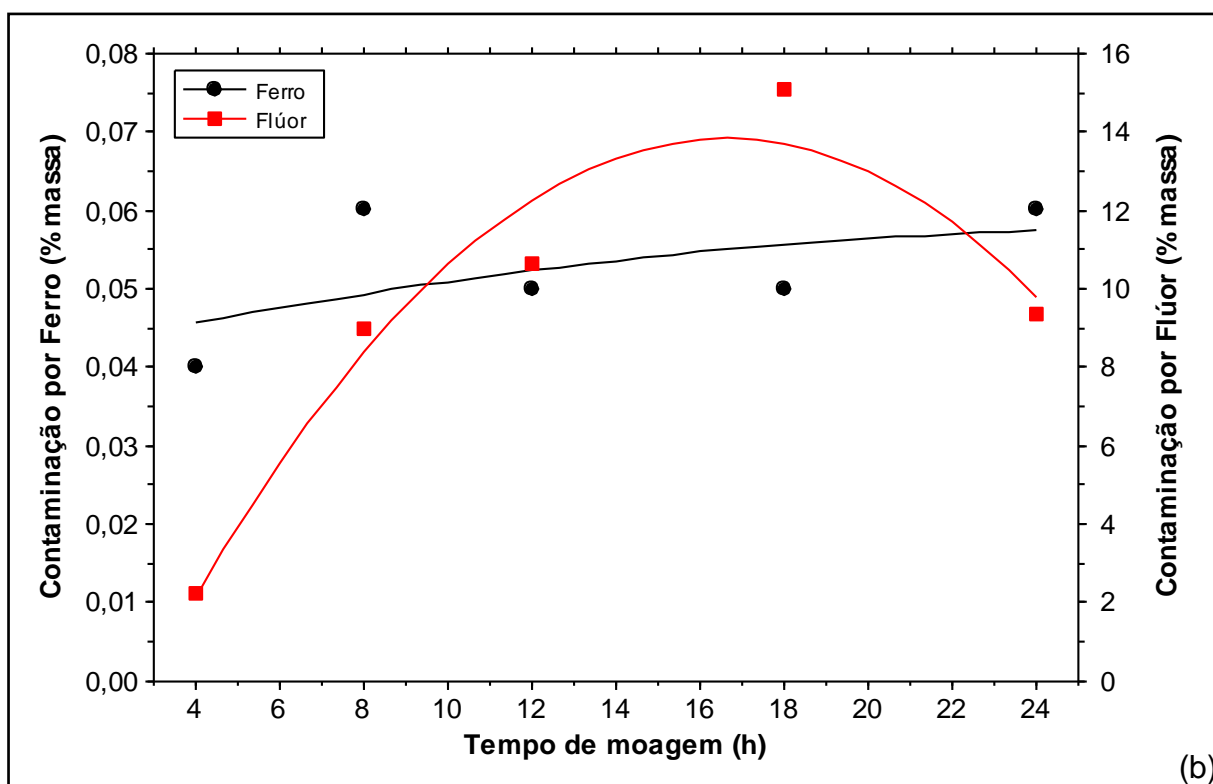
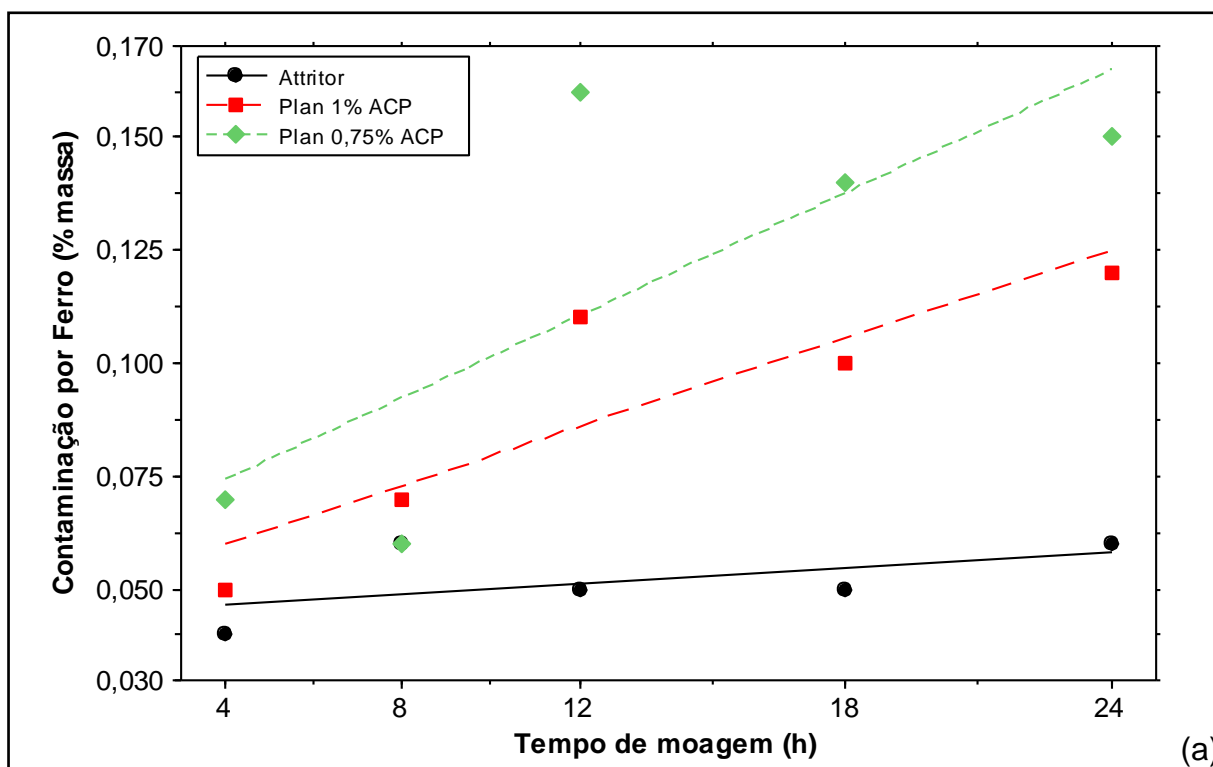


Figura 4.46 (a) Contaminação por ferro nos material processado nos moinhos planetário e Attritor. (b) Contaminação por flúor no moinho Attritor; a curva para a contaminação por ferro está repetida para efeito comparativo.

A quantificação de cada fase presente nos produtos das moagens no moinho

planetário, obtida pelo método de Rietveld³, está mostrada na Figura 4.47, em função da energia de moagem. Esta figura confirma a afirmação feita durante a avaliação qualitativa dos difratogramas de raios X (Figura 4.35 e Figura 4.36) de que a formação do composto NiAl é mais tardia nas amostras com 1% de ACP em relação as amostras com 0,75%. A Figura 4.47 mostra claramente que após o fornecimento de aproximadamente 3,8 Wh/g de energia de moagem ainda não existe a presença da fase NiAl para a condição com 1% de ACP, por outro lado, para a outra condição, 80% do produto da moagem é formado por este intermetálico. Para as energias mais elevadas de moagem a diferença na quantidade de NiAl nas duas condições de moagem se reduz significativamente. Novamente têm-se evidências da forte influência do ACP no processo de moagem de alta energia; para o moinho Spex demonstrou-se que a presença deste agente tende a aumentar o tempo de ignição da reação exotérmica de formação do intermetálico. Durante a moagem no planetário a fase NiAl se formou gradualmente ao longo do processo de moagem e a presença de ACP atrasou consideravelmente o início do processo de formação do intermetálico. A literatura [253] relata que a presença de ACP também retarda a formação de uma fase amorfa no sistema Ti-Al; de acordo com os autores deste estudo o aumento da quantidade de ACP modifica o mecanismo de amorfização predominante de difusão substitucional para penetração atômica em sítios intersticiais, porém os autores não apresentaram razões que explicassem o motivo desta mudança de mecanismo. Shaw *et al* [260] também demonstraram que a presença de ACP promove um atraso na formação da liga Al₉₃Fe₃Ti₂Cr₂ durante a moagem de misturas elementares destes metais em moinho Spex. Estes autores monitoraram a formação de liga metálica através da redução de parâmetro de rede do Al e verificaram que a presença de ACP promovia a diminuição da taxa de redução do parâmetro de rede [260]; os autores explicaram este fato sugerindo que o ACP adsorvido na superfície dos metais pode impedir o processo de dissolução necessário para a formação da liga metálica e, conseqüentemente para este caso, a redução no parâmetro de rede. Ainda, o refino de Fe, Ti e Cr no interior da matriz de Al está relacionado com o nível de deformação plástica e com a taxa de dissolução; o nível de deformação plástica é afetado pela ação lubrificante do ACP enquanto que a taxa de dissolução é afetada pela adsorção do ACP na superfície

³ Os difratogramas experimentais e seus respectivos refinamentos pela técnica de Rietveld estão mostrados no Apêndice B.

dos metais e uma maior quantidade de ACP reduz o nível de deformação plástica. Estes fatos concordam os resultados descritos anteriormente por Rocha *et al* [252] onde a presença da cera utilizada como ACP atrasou a formação de ligas durante a moagem de misturas de composição Cu50Ni50 (% massa) e, neste caso, os autores consideraram a soldagem das partículas que ocorre durante a moagem de alta energia como sendo um fator importante na cinética de formação de liga. Assim, a presença da cera dificultou os eventos de soldagem necessários para a formação da liga, retardando este processo.

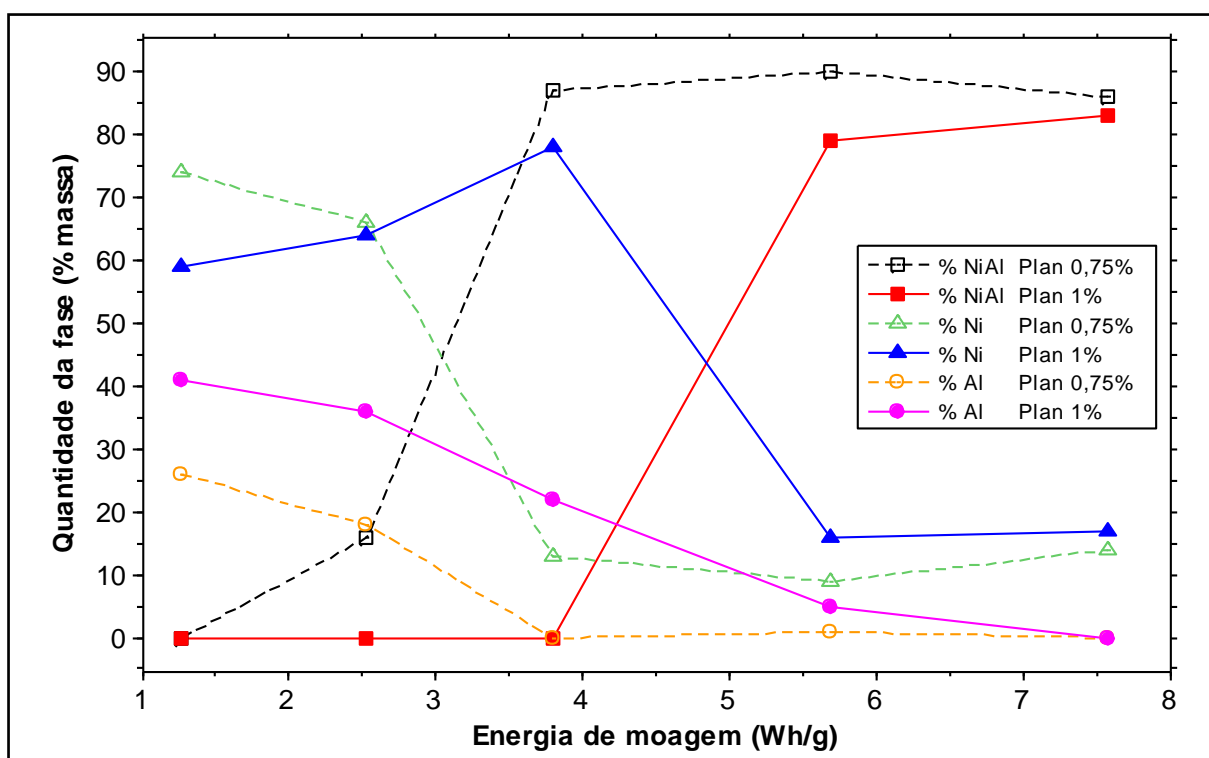


Figura 4.47 Análise quantitativa das fases presentes utilizando o método de Rietveld para o moinho planetário.

Para o moinho Attritor a quantificação das fases em função do tempo de moagem (Figura 4.48) mostra uma queda repentina da porcentagem de Ni e Al presente entre 4 h e 8 h de moagem. Na realidade, a quantidade de Al varia de aproximadamente 30% após 4 h de moagem para zero após 8 h de moagem. Acompanhando esta redução abrupta nos teores de Ni e Al está a formação do composto NiAl, que no moinho Attritor foi formado através da combustão do pó, que ocorreu a aproximadamente 5 h de moagem (Figura 4.44(f)) e a ocorrência desta reação pode ser considerada o motivo da rápida variação nas quantidades presentes de Ni e Al. Outra consideração relevante que pode ser obtida analisando-se a Figura 4.48 é o fato que as quantidades das fases detectadas a 4 h de moagem

não coincidem com a composição inicial dos pós; a composição inicial dos pós foi Ni₅₀Al₅₀ (Ni_{68,5}Al_{31,5} em porcentagem em massa) e nota-se que em 4 h de moagem os pós apresentam uma composição mais rica em Ni e este fato pode ser atribuído a uma maior soldagem a frio das partículas de Al pois estas apresentam uma menor dureza quando comparadas ao Ni. Esta mesma explicação pode ser adotada para o moinho planetário para as amostras processadas por tempos curtos de moagem (baixas energias). Ainda para o moinho Attritor, embora as análises por fluorescência de raios X tenham mostrado a presença de flúor nos produtos das moagens, não se verificou nenhuma reflexão nos difratogramas de raios X que pudessem sugerir a existência de compostos à base de flúor. Finalmente, um comparativo da quantidade de NiAl formado nas moagens no planetário e Attritor está mostrado na Figura 4.49. Nesta figura observa-se que, em comparação ao planetário, uma maior quantidade de NiAl é formado no moinho Attritor após 8 h de moagem e, novamente, isto pode ser explicado devido à formação deste composto no Attritor através da síntese por combustão, cuja ignição se deu a aproximadamente 5 h de moagem. No caso do moinho planetário a formação de NiAl se deu gradualmente e por isso um maior tempo de moagem foi necessário para atingir quantidades de NiAl próximas a 80%.

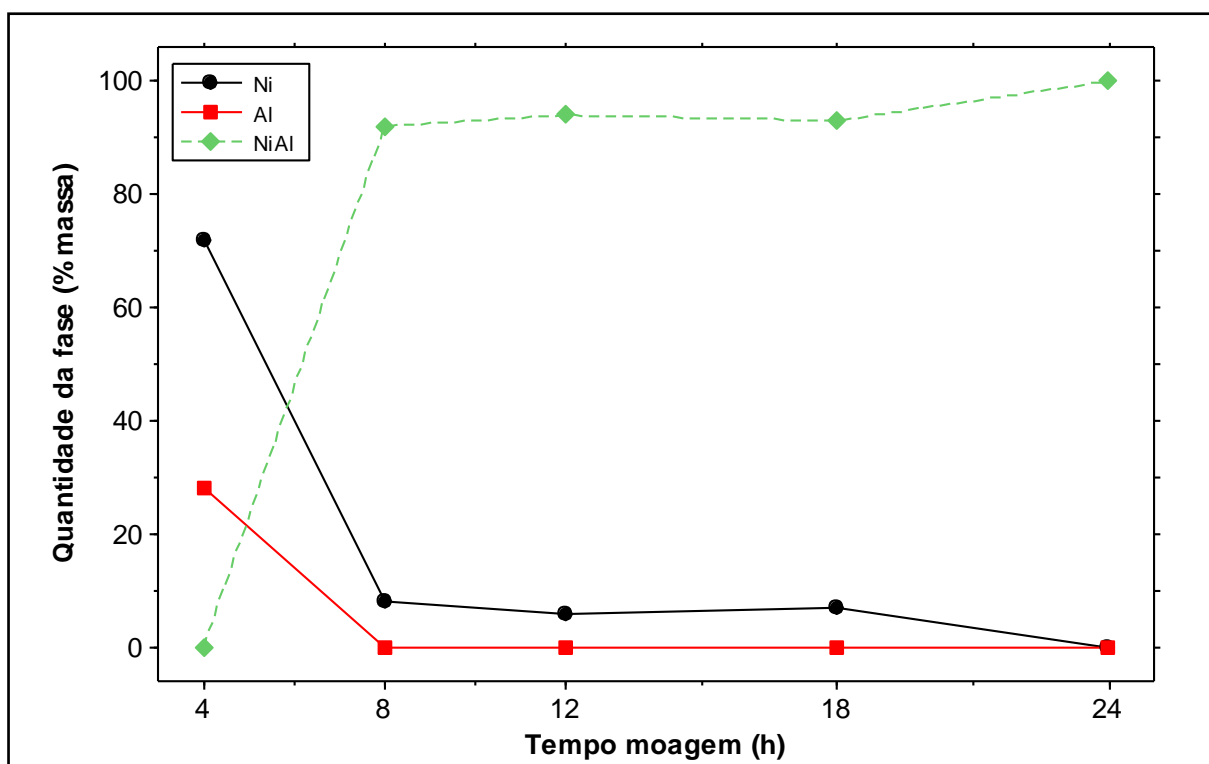


Figura 4.48 Análise quantitativa das fases presentes utilizando o método de Rietveld para o moinho Attritor.

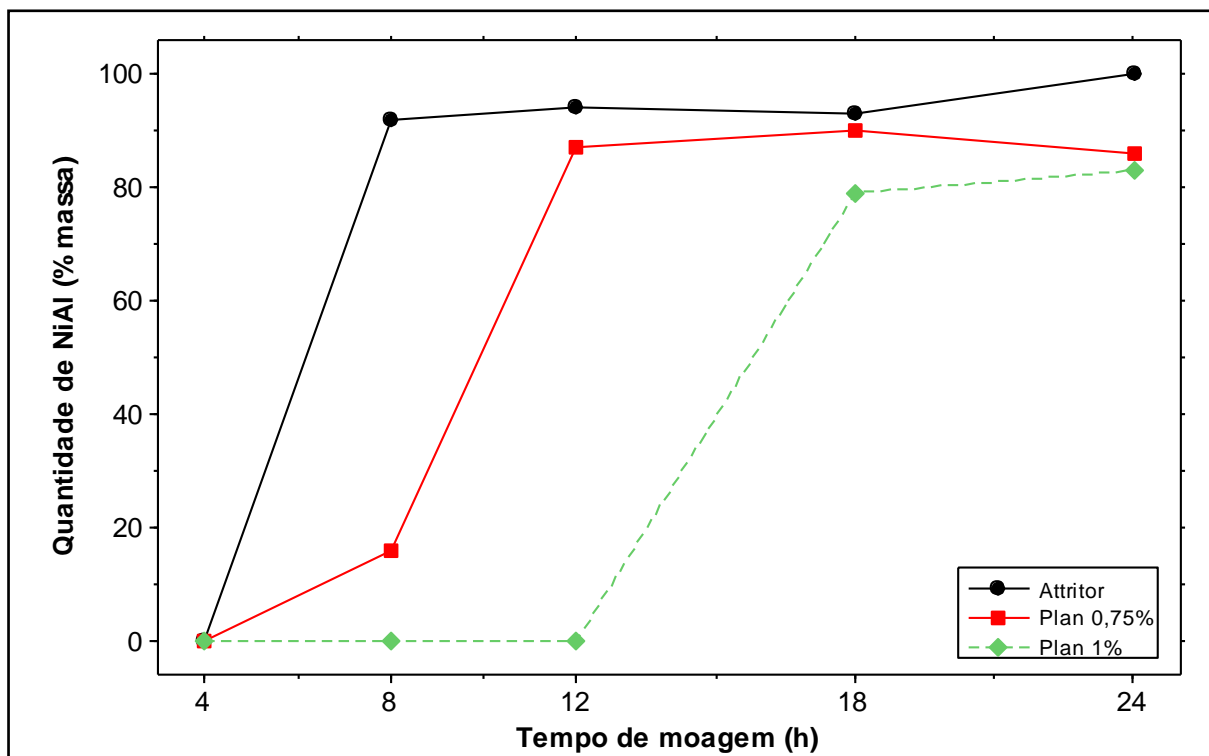


Figura 4.49 Quantidade de NiAl formado em função do tempo de moagem nos moinhos planetário e Attritor.

O composto NiAl obtido nas diferentes moagens no planetário e Attritor pode ser considerado parcialmente ordenado e esta afirmação pode ser feita com base no parâmetro de ordem a longo alcance (S) calculado, mostrado na Tabela 4.18; os valores de S calculados estão ao redor de 0,7 a 0,8. O valor de S varia de 0 (completamente desordenado) até 1 (perfeitamente ordenado) [161]. O valor de S foi determinado a partir de informações coletadas dos difratogramas de raios X e para o composto NiAl a presença de reflexões de super-rede confirma a presença de ordenamento na rede; para a estrutura do tipo B2 (estrutura do NiAl), as reflexões de super-rede são aquelas onde $(h+k+l)$ é ímpar enquanto que $(h+k+l)$ é par para as reflexões fundamentais [261]. Assim, para o caso do NiAl as reflexões (100) e (110) são, respectivamente, as reflexões de super-rede e a reflexão fundamentais. Existem vários relatos da literatura a respeito da promoção de desordem (parcial ou total) em intermetálicos utilizando-se moagem de alta energia e os trabalhos de Suryanarayana [11, 261] fornecem uma revisão detalhada sobre o tema.

Na literatura são encontrados também diversos relatos sobre o valor de S para o NiAl processado por moagem de alta energia. Chen *et al* [210], utilizando um moinho Spex, apresentam valores que variam desde acima de 0,80 após 5 h de moagem até abaixo de 0,65 para o material processado por 48 h. Outro estudo

conduzido por Portnoy *et al* [212], utilizando um moinho vibratório, apresentou um valor máximo de S para o NiAl processado por moagem de alta energia igual a 0,80, por outro lado, após o aquecimento do material até 700°C o valor de S aumentou de 0,80 para 0,94. Joardar *et al* [198] apresentaram valores de S entre 0,55 e 0,70 dependendo da energia utilizada durante as moagens em um moinho planetário Fritsch P5. O valor de S do composto NiAl mostrou-se fortemente dependente da presença de Fe e Cr [197] durante a síntese deste intermetálico também utilizando-se um moinho planetário Fritsch P5. A adição de Fe e Cr na composição da mistura de pós processadas fez com S fosse reduzido desde 0,48 (condição sem Fe ou Cr, isto é, composição Ni₅₀Al₅₀) até valores de S bastante inferiores e aproximadamente iguais a 0,10 quando as composições Ni₄₀Al₄₀Fe₂₀ e Ni₄₀Al₄₀Cr₂₀ foram processadas [197, 200], por outro lado, valores de S acima de 0,60 foram obtidos após o recozimento destas amostras a 600°C por tempos superiores a 2 h [200]. Joardar *et al* [197] demonstraram que a presença de Fe introduzida no material particulado como contaminante durante o processo de moagem de alta energia também favorece a obtenção do composto NiAl com desordem parcial mais elevada. Quando a moagem de Ni₅₀Al₅₀ foi conduzida por 20 h em um meio de moagem confeccionado em carbeto de tungstênio o parâmetro S obtido foi de 0,48, ou seja, nesta situação não ocorreu a contaminação do material com Fe, porém, quando a mesma composição foi processada por 20 h em um meio de moagem confeccionado em aço inoxidável o valor de S caiu para 0 e um nível de contaminação com Fe igual a 18% foi medido, isto é, a amostra obtida após o processamento em um meio de aço inoxidável apresentou-se completamente desordenada.

Tabela 4.18 Parâmetro de ordem a longo alcance (S) do composto NiAl obtido. Para o moinho planetário o valor entre parêntesis ao lado do tempo de moagem indica a respectiva energia em Wh/g.

Moinho	Tempo de moagem (h)	S
Attritor	8	0,77
	12	0,81
	18	0,76
	24	0,76
Planetário 0,75% ACP	12 (3,786)	0,75
	18 (5,679)	0,66
	24 (7,573)	0,71
Planetário 1,0% ACP	24 (7,573)	0,78

Os resultados de S apresentados na Tabela 4.18 são, em geral, superiores aos valores relatados nos estudos conduzidos utilizando-se um moinho planetário Fritsch P5 [197, 198, 200]. Em contraste, os valores da Tabela 4.18 são mais próximos àqueles obtidos com os materiais processados nos moinhos Spex [210] e vibratório [212]. A explicação para não se ter conseguido níveis mais elevados de desordem pode estar no fato que durante as moagens no moinho planetário e Attritor, nas condições utilizadas, a contaminação com Fe foi muito baixa, conforme pode ser observado analisando-se a Figura 4.46. De maneira similar, Chen *et al* [210], cujos valores encontrados de S variaram de 0,65 a 0,80, relataram baixa contaminação com Fe, sendo o valor mais elevado igual a 3,21% (atômico) após 48 h de moagem. Eckert e Börner [137] relataram que o composto NiAl permaneceu praticamente ordenado durante a moagem de alta energia de pedaços de lingotes de NiAl em um moinho planetário Fritsch P5; estes autores também relataram um teor de ferro igual a 0,6% (atômico) após 300 h de moagem. Esta comparação não pôde ser feita com o trabalho de Portnoy *et al* [212] pois os valores de contaminação não foram determinados neste estudo.

A evolução do tamanho de cristalito e da deformação da rede com o processo de moagem está mostrada na Figura 4.50 para os moinhos planetário e Attritor. Como esperado, há uma redução do tamanho de cristalito e um aumento na deformação dos reagentes à medida que a moagem é realizada por tempos maiores. Para o moinho planetário Figura 4.50(a) pode-se perceber que a presença de uma maior quantidade de ACP faz com que o nível de deformação da rede dos reagentes seja inferior à situação com menos ACP. Por outro lado, uma maior quantidade de ACP leva a um aumento do tamanho de cristalito dos reagentes. Na Figura 4.50(a), por exemplo, após o fornecimento de aproximadamente 3,8 Wh/g de energia, observa-se que a deformação da rede para o Ni encontra-se abaixo de 0,3% e próximo de 0,4% nas situações com 1% e 0,75% de ACP, respectivamente. De maneira similar, nesta mesma figura, para 2,5 Wh/g, o tamanho de cristalito do Al da amostra com 0,75% de ACP ficou abaixo de 20 nm e acima de 40 nm para a 1% de ACP. Em outras palavras, quando uma maior concentração de ACP encontra-se presente durante o processo de moagem, uma maior quantidade de energia deve ser fornecida para os pós para que os mesmos atinjam certo grau de refinamento e deformação da rede. Estes resultados, além de corroborarem com a explicação proposta para o fato de que uma maior quantidade de ACP leva a um atraso no

processo de elaboração mecânica de ligas, concordam com o trabalho de Shaw *et al* [260]. Estes autores concluíram que a presença de ACP reduz a ocorrência de soldagem a frio excessiva, o refinamento do tamanho de cristalito e o aumento da deformação da rede. A presença de ACP promove uma ação lubrificante que reduz o grau de deformação do pó durante cada impacto e isto diminui o refinamento do tamanho de cristalito e a formação de soluções sólidas. Além disso, o ACP adsorvido na superfície dos metais diminui a quantidade de superfícies limpas que entram em contato e que são necessárias para a ocorrência de soldagem a frio. Por outro lado, embora tenha sido verificada uma considerável influência da quantidade de ACP no refinamento e na deformação dos reagentes, para o caso do NiAl formado no moinho planetário e após moagens prolongadas (Figura 4.50(a)) não foram detectadas diferenças significativas entre tamanho de cristalito e deformação da rede quando se alterou o teor de ACP presente nas moagens.

Os resultados para o moinho Attritor mostrados na Figura 4.50(b) indicam também uma redução significativa do tamanho de cristalito do Ni à medida que a moagem se prolonga por tempos superiores. No caso do Al, só foi possível a determinação do tamanho de cristalito e da deformação da rede para 4 h de moagem, uma vez que as reflexões deste metal não foram mais verificadas nos difratogramas de raios X para tempos maiores de moagem. Outro aspecto relevante da Figura 4.50(b) é o fato de que após a sua formação, o composto NiAl não apresentou nem refinamento de cristalito nem um aumento de deformação consideráveis; este aspecto é também mais uma semelhança com o material processado no moinho planetário (Figura 4.50(a)). Finalmente, um comparativo entre os valores de tamanho de cristalito e deformação da rede do NiAl obtidos nos moinhos planetário e Attritor está mostrado na Figura 4.51. Observa-se nesta figura que o NiAl obtido no moinho Attritor apresenta uma menor deformação da rede e um maior tamanho de cristalito em relação ao composto obtido no moinho planetário. No caso do moinho planetário, o tamanho de cristalito praticamente ficou estável após 18 h de moagem em valores entre 6 e 7 nm; para o Attritor o tamanho de cristalito encontra-se acima de 12 nm. A deformação da rede no material obtido no moinho planetário apresentou-se superior a 1,15% e para o Attritor abaixo de 0,7%.

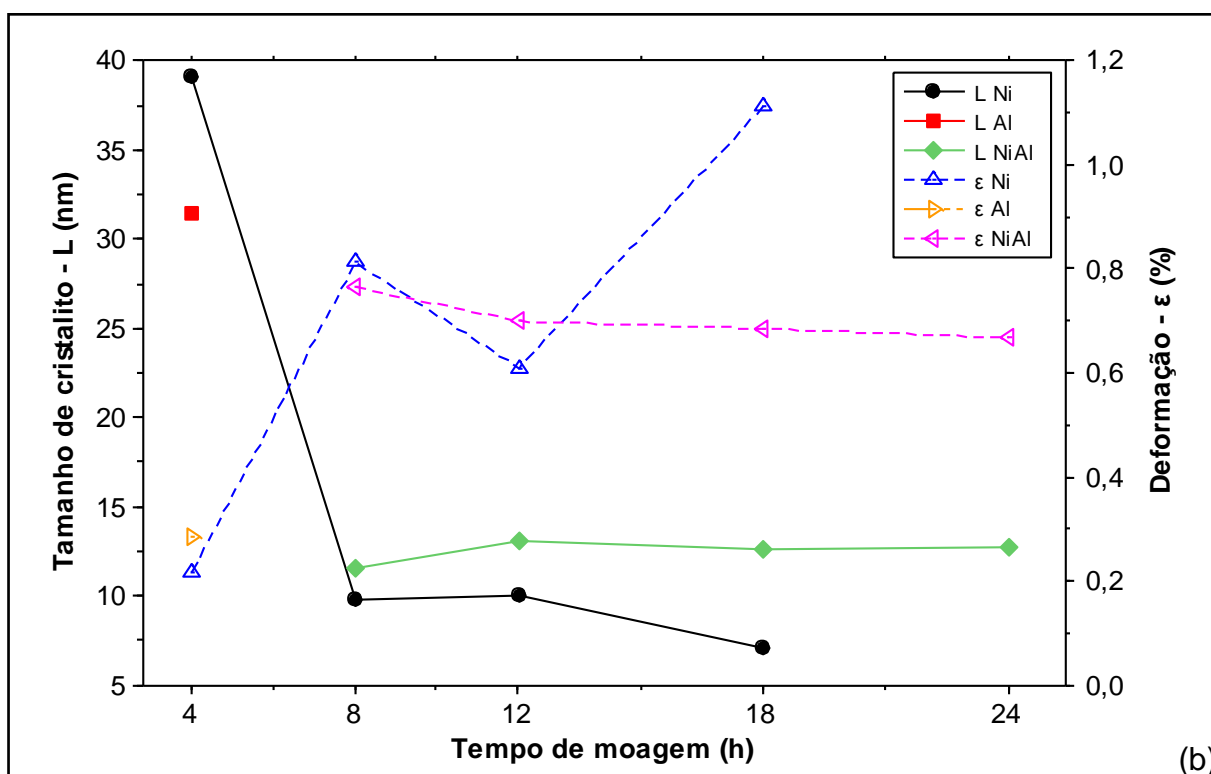
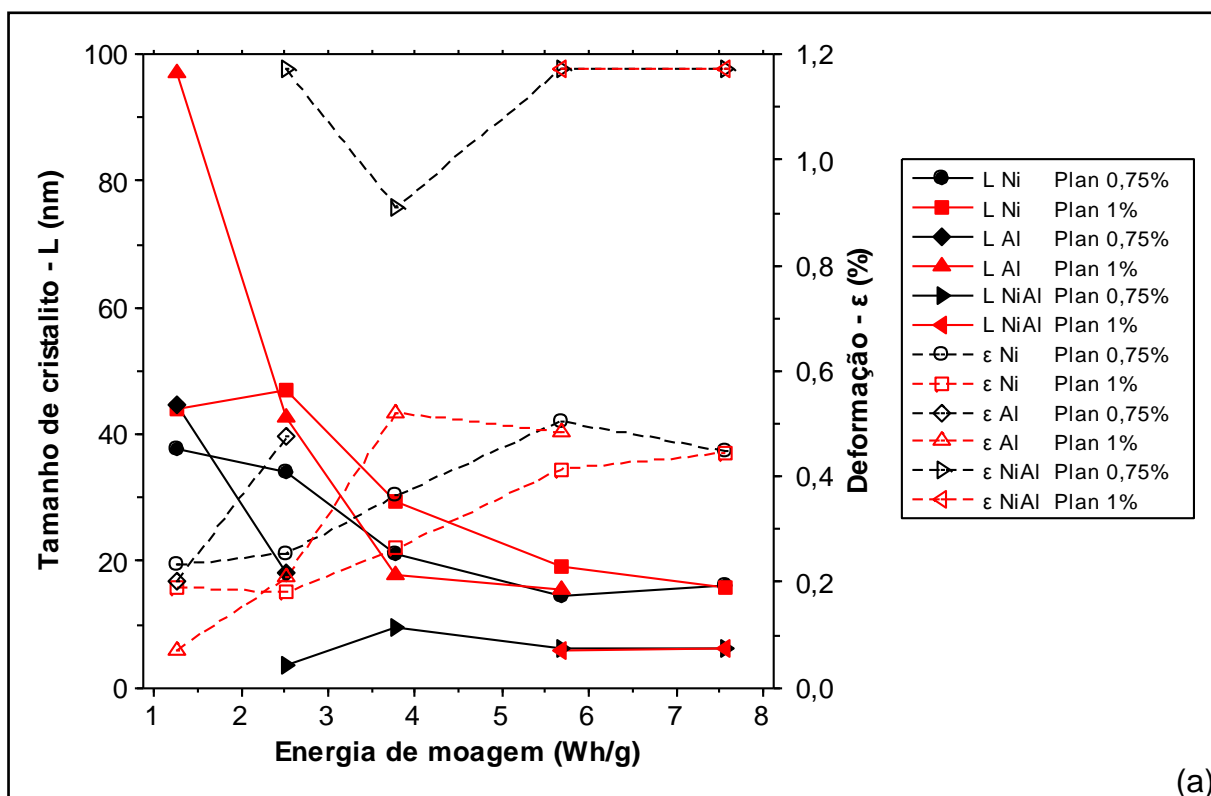


Figura 4.50 (a) Tamanho de cristalito e deformação da rede em função da energia de moagem no moinho planetário. (b) Tamanho de cristalito e deformação da rede em função do tempo de moagem no moinho Attritor.

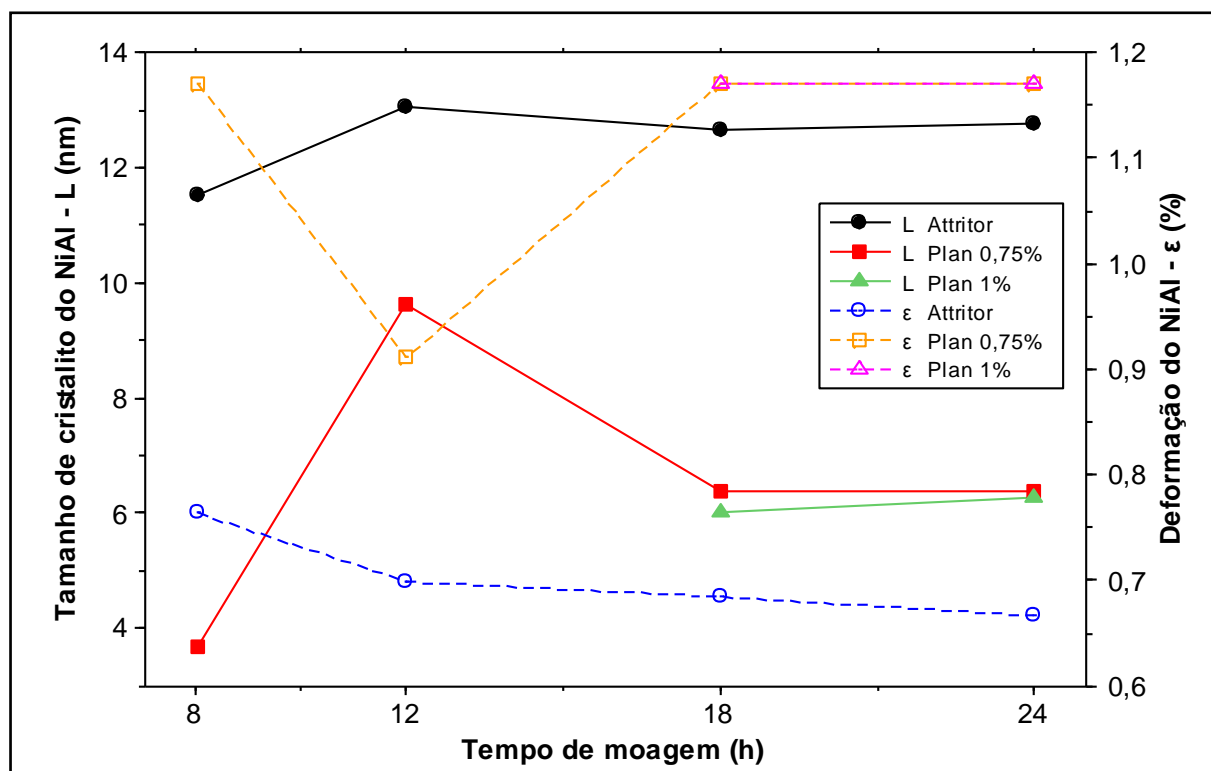


Figura 4.51 Tamanho de cristalito e deformação da rede do NiAl em função do tempo de moagem nos moinhos planetário e Attritor.

Os valores de tamanho de cristalito e deformação mostrados na Figura 4.50 e Figura 4.51 estão em concordância com outros relatos encontrados na literatura. Eckert e Börner [137] apresentaram valores de tamanho de cristalito e de deformação em função do teor de Ni de amostras de lingotes de NiAl processadas por 100 h em moinho planetário Fritsch P5; os valores do tamanho de cristalito variaram desde 12 nm para a composição Ni₄₆Al₅₄ até 5 nm para composições mais ricas em Ni. Por outro lado, a deformação aumentou desde 0,6% até aproximadamente 1,35% quando o teor de Ni passou de 54% para 60%. Murty *et al* [199], utilizando o mesmo tipo de moinho que Eckert e Börner [137], também relataram a variação do tamanho de cristalito e da deformação da rede com o teor de Ni durante a moagem de misturas de pós de Ni e Al; uma queda no tamanho de cristalito desde ao redor de 27 nm até valores inferiores a 19 nm foi registrada quando o teor de Ni foi alterado de 25% para 65%. No entanto, ao contrário de Eckert e Börner [137], uma diminuição da deformação da rede foi relatada por Murty *et al* [199] à medida que o teor de Ni aumentou; a deformação diminuiu de valores superiores a 1,2% para valores próximos a 0,4%. Outro estudo conduzido por Murty *et al* [197] relataram a influência da presença de Fe e Cr no tamanho de cristalito e na deformação da rede do NiAl; os autores demonstraram que, após 20 h de

moagem, o tamanho de cristalito e a deformação da rede apresentaram, respectivamente, um valor mínimo e um valor máximo para as composições Ni₄₆Al₄₆Fe₈ (aproximadamente 15 nm e 0,65%) e Ni₄₇Al₄₇Cr₆ (ao redor de 11 nm e 0,95%). Além disso, Murty *et al* [197] mostraram que sem a adição de Fe e Cr o composto NiAl apresentou um tamanho de cristalito pouco superior a 20 nm e uma deformação aproximadamente igual a 0,55%. Moshksar e Mirzaee [206] mostraram a variação do tamanho de cristalito do Ni e Al durante a moagem da composição Ni₅₀Al₅₀ em um moinho vibratório; os autores encontraram, após 6 h de moagem, valores de 45 nm e 20 nm para o Ni e Al, respectivamente. Ainda, o estudo de Moshksar e Mirzaee [206] mostrou um refino do NiAl desde 50 nm (12 h de moagem) até valores próximos a 20 nm (24 h) e um aumento da deformação desde aproximadamente 0,7% até 1,6%. Finalmente, Chen *et al* [210] apresentaram um refino de cristalito para o NiAl desde aproximadamente 50 nm até 10 nm com o aumento de tempo de moagem de 8 h para 48 h em um moinho Spex.

A morfologia das partículas obtidas após o processamento nos moinhos planetário e Attritor está mostrada na Figura 4.52; durante a descrição morfológica adotou-se a terminologia proposta por German [221]. Observando-se as amostras processadas no moinho planetário com 1% de ACP, após 4 h de moagem, verifica-se que nesta fase mais inicial do processo as partículas apresentam a morfologia conhecida como “*flakes*”. Após 8 h de moagem não ocorre uma mudança morfológica muito significativa nas partículas em relação à amostra processada por 4 h e ainda verifica-se a presença de partículas achatadas (“*flakes*”). No entanto, para a amostra processada por 8 h com 0,75% de ACP, a existência de partículas achatadas não é mais observada e passa a ocorrer a predominância de partículas que apresentam uma forma mais arredondada. Novamente, o estudo morfológico qualitativo e comparativo entre as amostras processadas no planetário com 0,75% e 1% de ACP corrobora com os resultados anteriores, onde foi afirmado que uma maior quantidade de ACP atrasa os mecanismos de moagem e também previne a ocorrência de soldagem a frio das partículas. Assim, uma maior quantidade de ACP impediu que ocorressem eventos de soldagem suficientes na amostra com 1% de ACP que permitissem a formação de partículas mais arredondadas. Imagens com maior aumento das amostras processadas por 8 h estão mostradas na Figura 4.53(a) e Figura 4.53(b). Por outro lado, após 12 h de moagem e para tempos superiores, não são destacadas diferenças morfológicas significativas em função da

diferença da quantidade de ácido esteárico presente nas amostras processadas. Similarmente ao demonstrado para o moinho planetário, na amostra processada no moinho Attritor por 4 h, percebe-se a existência de partículas achatadas, sugerindo que nos estágios iniciais da moagem nos moinhos e condições empregadas há a predominância da morfologia conhecida com “*flakes*”. A formação do composto NiAl no moinho se deu através de uma reação exotérmica que ocorreu a aproximadamente 5 h de moagem e, portanto, a morfologia das partículas após 8 h de processamento (Figura 4.52(c)) neste moinho apresentou um aspecto o distinto em relação às amostras obtidas no moinho planetário após o mesmo tempo de moagem; ainda, esta morfologia é semelhante às encontradas na literatura para o NiAl obtido através de reações exotérmicas [206, 207]. Para uma melhor caracterização morfológica dos produtos obtidos, a Figura 4.54 mostra imagens em maiores aumentos das amostras moídas nos moinhos planetário e Attritor por 18 h e 24 h, destacando a existência de partículas com dimensões inferiores a 1 μm (Figura 4.54(b) e Figura 4.54(d)) e também a presença de agregados.

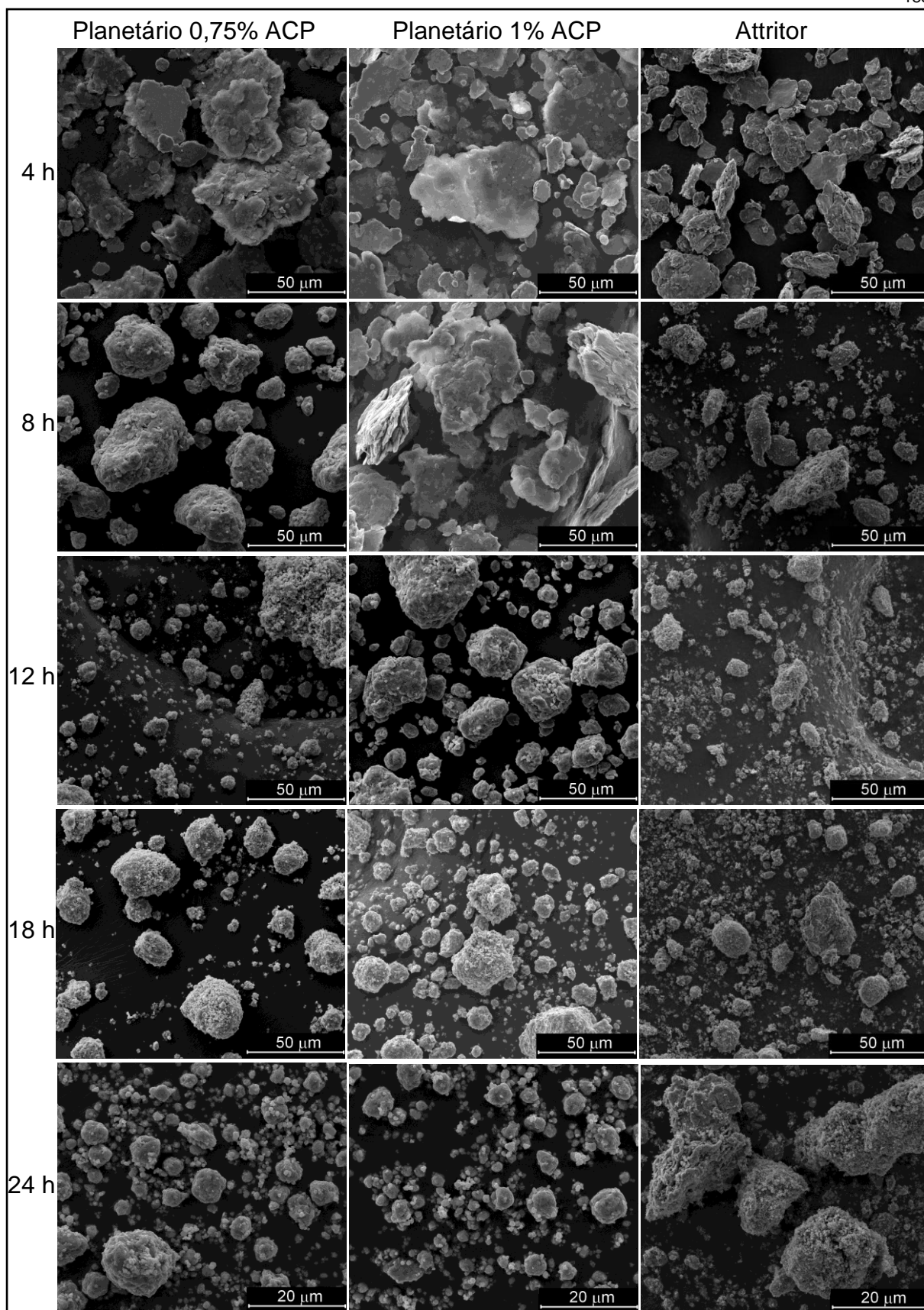


Figura 4.52 Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons secundários) das amostras processadas nos moinhos planetário (0,75% e 1% de ACP) e Attritor em diversos tempos de moagem.

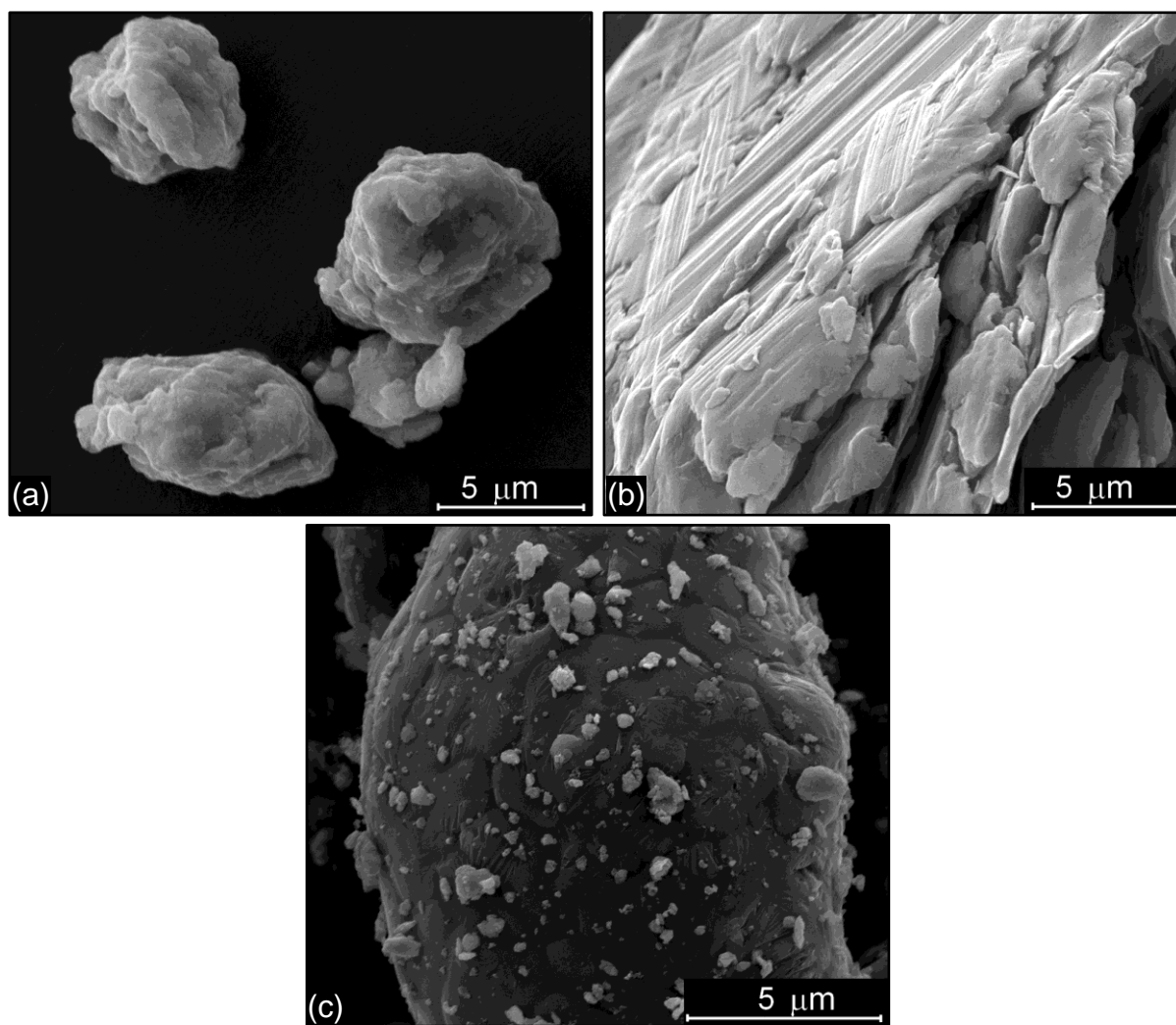


Figura 4.53 Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons secundários) das amostras processadas nos moinhos planetário Attritor por 8 h. (a) Planetário 0,75% ACP; (b) Planetário 1% ACP; (c) Attritor.

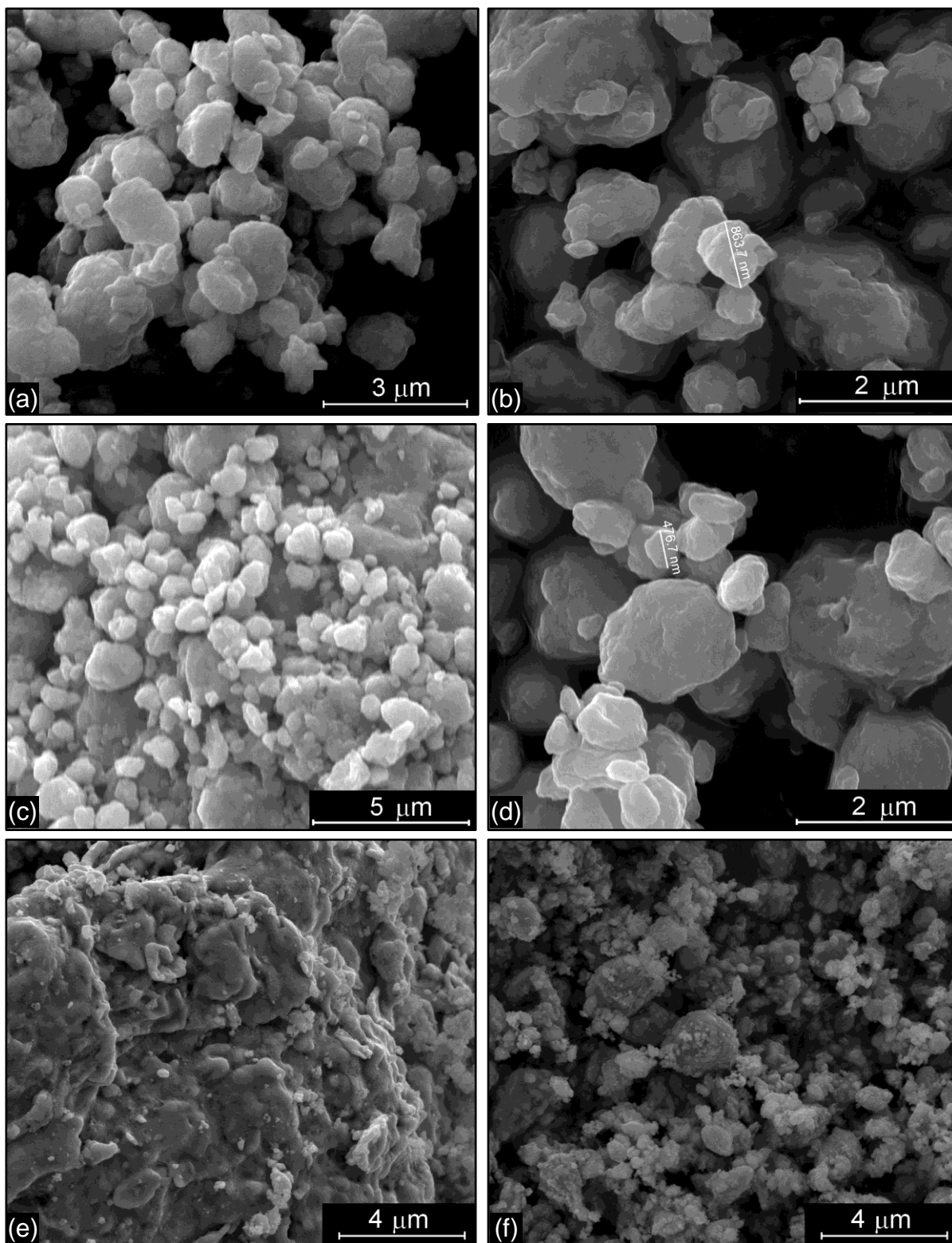


Figura 4.54 Detalhes da morfologia do material obtido após o processamento nos moinhos planetário e Attritor. (a) Planetário 0,75% ACP, 18 h; (b) Planetário 0,75% ACP, 24 h; (c) Planetário 1% ACP, 18 h; (d) Planetário 1% ACP, 24 h; (e) Attritor, 18 h; (f) Attritor, 24 h.

5 CONCLUSÕES

As mudanças nas variáveis de moagem podem alterar significativamente o processo de síntese do composto intermetálico NiAl. Como esperado, o poder de moagem é uma variável de grande importância no processo, além disso, o agente controlador de processo também deve ser considerado como um parâmetro que influencia substancialmente a moagem de alta energia. De um modo geral, verificou-se que o agente controlador de processo tende a retardar a ação dos mecanismos de moagem, atrasando a ocorrência das transformações que são esperadas. Assim, os resultados experimentais e as discussões realizadas permitiram a obtenção das seguintes conclusões:

- 1) Utilizando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura e nas condições de análise empregadas, foi possível a determinação experimental da entalpia de formação dos compostos intermetálicos Ni_2Al_3 e Ni_3Al . O valor obtido para o primeiro composto foi 167 kJ/mol a 914,7 K, que é 18% inferior à entalpia de formação encontrada na literatura. Para o composto Ni_3Al obteve-se 93 kJ/mol a 908,3 K, sendo 6,5% superior ao valor da literatura.
- 2) O rendimento (razão entre a massa de pó obtida e massa de pó inicial) do moinho Attritor é função da interação entre o poder de moagem (P) e a quantidade de ACP adicionada ao processo (interação P x ACP). Neste caso, a presença de uma maior quantidade de ACP levou a uma redução significativa no rendimento quando o poder de moagem foi aumentado de 20:1 para 40:1.
- 3) As amostras processadas no moinho Attritor e submetidas ao processo CS a 620°C apresentaram os compostos NiAl_3 , Ni_2Al_3 e NiAl enquanto NiAl monofásico foi encontrado naquelas cuja CS foi realizada a 1200°C. Após a combustão simultânea, as amostras apresentaram inchamento, isto é, diminuição de suas densidades em relação às suas densidades à verde.
- 4) Os corpos de prova consolidados e sinterizados a 1300°C não apresentaram densificação satisfatória (máximo de 70% da densidade teórica do NiAl) e também tiveram um comportamento frágil no ensaio de flexão. Além disso, a microdureza Vickers destas amostras foi inferior ao valor encontrado na literatura para este composto (até 80% inferior).

- 5) Nos experimentos conduzidos no moinho Spex utilizando-se um planejamento fatorial, pôde-se concluir que o poder de moagem (P), o tamanho inicial de partícula do Ni utilizado (d_{Ni}) e a presença do agente controlador de processo (ACP) influenciaram no tempo de ignição da reação de formação do composto intermetálico NiAl, sendo o efeito da primeira variável destacadamente mais pronunciado que o das demais. Por outro lado, quando se considerou o tamanho médio de partículas dos produtos das moagens encontrou-se uma interação entre as variáveis poder de moagem (P), agente controlador de processo (ACP) e conjunto de esferas utilizado (CJ), denominada de interação P x ACP x CJ, ou seja, uma variável interfere no efeito das outras variáveis sobre a resposta estudada.
- 6) O poder de moagem é uma variável de grande importância no processo de moagem de alta energia, pois está diretamente relacionada com a quantidade de energia fornecida pelo dispositivo de moagem ao material processado. No entanto, a utilização desta variável para a comparação de resultados obtidos em moinhos distintos torna-se insatisfatória. Seria mais conveniente a utilização dos valores de energia fornecidos pelos diferentes dispositivos de moagem, porém, a obtenção desta informação pode ser, na maioria das vezes, complexa.
- 7) Para o moinho planetário utilizado calculou-se a energia total fornecida pelo dispositivo para o material em processamento. Nas condições de processamento empregadas e para 300 rpm de rotação do prato, a energia fornecida variou desde 1,262 Wh/g (4 h de moagem) até 7,573 Wh/g (24 h de moagem). As energias calculadas estão em concordância com valores encontrados na literatura.
- 8) Estimou-se a energia de moagem fornecida pelo moinho Attritor, porém, ao contrário do moinho planetário, os valores obtidos estão subestimados e não correspondem à situação real de operação desse dispositivo. Para o moinho Attritor, os valores de energia estiveram na faixa de 0,0088 Wh/g a 0,0527 Wh/g.
- 9) Nas condições de moagem utilizadas, a formação do composto NiAl ocorreu através de uma reação exotérmica (síntese por combustão) nos moinhos Spex e Attritor, por outro lado, no moinho planetário este composto se formou de maneira gradual ao longo do processo. O tempo de ignição da reação no Spex foi substancialmente menor que o tempo de ignição no moinho Attritor. O tempo de ignição variou desde aproximadamente 40 min até 73 min no moinho Spex

enquanto que este tempo foi de 3 h ou 5 h, dependendo das condições de processamento empregadas.

- 10) A formação do composto NiAl no moinho planetário é retardada quando se aumenta o teor de ACP de 0,75% para 1%. Além disso, uma maior quantidade de ACP levou à uma menor deformação da rede e a maiores tamanhos de cristalito do Ni e Al durante a moagem de alta energia.
- 11) O composto NiAl obtido através da moagem de alta energia nos moinhos planetário e Attritor é parcialmente ordenado, com parâmetro de ordem a longo alcance não inferior a 0,66.
- 12) A quantificação de NiAl formado, utilizando o método de Rietveld, indicou, para o moinho planetário a formação de aproximadamente 80% (massa) de NiAl e, para o moinho Attritor, foi obtido 100% de NiAl após o processamento por 24 h.
- 13) O agente controlador de processo utilizado na moagem de alta energia é uma variável importante, uma vez que, dependendo da quantidade utilizada, pode aumentar o tempo de ignição da reação, levar a um menor rendimento no moinho Attritor e também atrasar o processo de elaboração mecânica de ligas.

REFERÊNCIAS

- [1] TAKACS, L. Quicksilver from cinnabar: the first documented mechanochemical reaction? **JOM**, v.52, n.1, p.12-13, jan. 2000.
- [2] TAKACS, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling. **Progress in Materials Science**, v.47, n.4, p.355-414, 2002.
- [3] FROES, F. H.; TRINDADE, B. The mechanochemical processing of aerospace metals. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5019-5022, ago. 2004.
- [4] MCCORMICK, P. G.; FROES, F. H. The fundamentals of mechanochemical processing. **JOM**, v.50, n.11, p.61-65, nov. 1998.
- [5] TAKACS, L. M. Carey Lea, the first mechanochemist. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.4987-4993, ago. 2004.
- [6] BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. **Russian Chemical Reviews**, v.75, n.3, p.177-189, mar. 2006.
- [7] ROCHA, C. J. **Mecanismos de ativação mecânica de misturas de nióbio e alumínio para a síntese por reação do NbAl₃**. 2008, 147 f. Doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2008.
- [8] GONÇALVES, V. S. **Influência de agentes controladores de processo na síntese por combustão mecanicamente ativada do NbAl₃**. 2008, 133 f. Doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2008.
- [9] PANELLI, R.; ARAÚJO, E. G.; AMBRÓZIO FILHO, F. Estudo do efeito de variáveis de processo na mecano-síntese. **Metalurgia & Materiais**, p.676-680, nov./dez. 1997.
- [10] BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation. **Materials Science Forum**, v.225-227, n.1, p.511-520, 1996.
- [11] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, jan. 2001.
- [12] GAUTHIER, V.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; VREL, D.; GAILHANOU, M.; LARPIN, J. P. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction. **Intermetallics**, v.10, n.4, p.377-389, abr. 2002.
- [13] GAUTHIER, V.; JOSSE, C.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; LARPIN, J. P. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. **Materials Science and Engineering A**, v.265, n.1-2, p.117-128, jun. 1999.
- [14] GAUTHIER, V.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; JOSSE, C.; LARPIN, J. P. *In-situ*

time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl₃ phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction. **Materials Science and Engineering A**, v.272, n.2, p.334-341, nov. 1999.

[15] CHARLOT, F.; GAFFET, E.; ZEGHMATI, B.; BERNARD, F.; NIEPCE, J. C. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. **Materials Science and Engineering A**, v.262, n.1-2, p.279-288, abr. 1999.

[16] GAFFET, E.; TILLEMENT, O. Mécanochimie et activation mécanique. **Annales de Chimie: Science des Matériaux**, v.22, n.6, p.417-422, 1997.

[17] LEVASHOV, E.; KURBATKINA, V.; ROGACHEV, A.; KOCHETOV, N. Mechanoactivation of SHS systems and processes. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v.16, n.1, p.46-50, 2007.

[18] ITIN, V. I.; MONASEVICH, T. V.; BRATCHIKOV, A. D. Effect of mechanical activation on the regularities of self-propagating high-temperature synthesis in the titanium-nickel system. **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v.33, n.5, p.553-555, 1997.

[19] MONASEVICH, T. V.; ITIN, V. I. Effect of Mechanical Activation on the Combustion of Systems with Brittle Components (Using Mn-Si as an Example). **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v.39, n.6, p.656-658, 2003.

[20] ROCHA, C. J.; GONÇALVES, V. S.; LEAL NETO, R. M. Mechanical activation of Nb75Al mixtures using shaker and planetary ball mills. **Materials Science Forum**, v.530-531, p.203-210, 2006.

[21] BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical transactions**, v.1, n.10, p.2943-2951, out. 1970.

[22] HOYT, S. L. Hard Metal Carbides and Cemented Tungsten Carbide (Annual Lecture). **AIME Transactions**, v.89, p.9-58, 1930.

[23] YERMAKOV, A. Y.; YURCHIKOV, Y. Y.; BARINOV, V. A. Magnetic properties of amorphous powders of Y-Co alloys produced by grinding. **Physics of Metals and Metallography**, v.52, n.6, p.50-58, 1981.

[24] YERMAKOV, A. Y.; BARINOV, V. A.; YURCHIKOV, Y. Y. Variation of the magnetic properties of powders of Gd-Co alloys after refinement resulting in amorphism. **Physics of Metals and Metallography**, v.54, n.5, p.90-96, 1982.

[25] KOCH, C. C.; CAVIN, O. B.; MCKAMEY, C. G.; SCARBROUGH, J. O. Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, v.43, n.11, p.1017-1019, 1983.

[26] FOROUZANMEHR, N.; KARIMZADEH, F.; ENAYATI, M. H. Study on solid-state reactions of nanocrystalline TiAl synthesized by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.471, n.1-2, p.93-97, 2009.

[27] BHATIA, M. L.; CAHN, R. W. Lattice parameter and volume changes on disordering. **Intermetallics**, v.13, n.5, p.474-483, 2005.

- [28] GRIGORIEVA, T. F.; BARINOVA, A. P.; LYAKHOV, N. Z. Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds. **Russian Chemical Reviews**, v.70, n.1, p.45-63, 2001.
- [29] CHEN, G.; NI, X.; NSONGO, T. Lattice parameter dependence on long-range ordered degree during order-disorder transformation. **Intermetallics**, v.12, n.7-9, p.733-739, 2004.
- [30] ORBAN, R. L.; LUCACI, M. Ni₃Al-Fe-Cr alloy processed by combined mechanical alloying - Reactive synthesis. **Materials Science Forum**, v.534-536, p.1581-1584, 2007.
- [31] D'ANGELO, L.; GONZALEZ, G.; OCHOA, J. Phase transformations study on Ni₇₅Al₂₅ and Ni₅₀Al₅₀ during mechanical alloying and sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v.434-435, p.348-353, 2007.
- [32] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Anomalous combustion effects during mechanical alloying. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.22 A, n.12, p.3019-3024, 1991.
- [33] TAKACS, L. Metal-metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling. **Nanostructured Materials**, v.2, n.3, p.241-249, 1993.
- [34] OSSO, D.; TILLEMENT, O.; MOCELLIN, A.; LE CAER, G.; BABUSHKIN, O.; LINDBÄCK, T. Mechanical-thermal synthesis of Al₂O₃-Cr composite powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v.15, n.12, p.1207-1212, 1995.
- [35] SHENGQI, X.; JINGEN, Z.; XIAOTIAN, W.; DONGWEN, Z. The reduction of CuO by Si during ball milling. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, n.7, p.634-635, jan. 1996.
- [36] TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA F, W. J. Reactivity in high-energy ball milling induced self-sustaining reactions. **Materials Science Forum**, v.312, p.333-338, 1999.
- [37] CINTHO, O. M. **Obtenção de cromo e de carbetos de cromo utilizando moagem de alta energia**. 2003, 163 f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [38] DE LAZZARI, C. P.; SIMÕES, D. G.; CAPOCCHI, J. D. T. Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing. **Materials Research**, v.10, n.2, p.215-218, abr. 2007.
- [39] DE LAZZARI, C. P.; SIMÕES, D. G.; CAPOCCHI, J. D. T. Efeito do processamento por moagem de alta energia na redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62. 2007, Vitória. **Anais...** v.62. São Paulo: ABM, 2007, p.1376-1381. 1 CD ROM.
- [40] MARASHI, M. S.; KHAKI, J. V. The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v.482, n.1-2, p.522-525, 2009.

- [41] CINTHO, O. M.; FAVILLA, E. A. P.; CAPOCCHI, J. D. T. Mechanical-thermal synthesis of chromium carbides. **Journal of Alloys and Compounds**, v.439, n.1-2, p.189-195, jul. 2007.
- [42] MAGLIA, F.; ANSEMI-TAMBURINI, U.; DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G.; MUNIR, Z. A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16, p.5227-5230, ago. 2004.
- [43] PABI, S. K.; MURTY, B. S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering A**, v.214, n.1-2, p.146-152, ago. 1996.
- [44] SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A**, v.304-306, p.151-158, maio 2001.
- [45] LIU, X.; LIU, Y.; RAN, X.; AN, J.; CAO, Z. Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying. **Materials Characterization**, v.58, n.6, p.504-508, jun. 2007.
- [46] XI, S.; ZUO, K.; LI, X.; RAN, G.; ZHOU, J. Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by mechanical alloying Cu with amorphous Cr(Mo). **Acta Materialia**, v.56, n.20, p.6050-6060, dez. 2008.
- [47] AGUILAR, C.; MARTÍNEZ, V.; NAVEA, L.; PAVEZ, O.; SANTANDER, M. Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.471, n.1-2, p.336-340, mar. 2009.
- [48] ALMEIDA, A. F. L.; DE OLIVEIRA, R. S.; GÓES, J. C.; SASAKI, J. M.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; SOMBRA, A. S. B. Structural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtained by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering B**, v.96, n.3, p.275-283, dez. 2002.
- [49] POZO-LÓPEZ, G.; SILVETTI, S. P.; CABRERA, A. F.; CONDÓ, A. M. Structural and magnetic studies of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ granular nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v.404, n.18, p.2777-2779, out. 2009.
- [50] ZAKERI, M.; RAHIMIPOUR, M. R.; SADRNEZHAD, S. K.; YAZDANI-RAD, R. Preparation of Al_2O_3 -TiC nanocomposite by mechano-chemical reduction of TiO_2 with aluminum and graphite. **Journal of Alloys and Compounds**, v.481, n.1-2, p.320-325, jul. 2009.
- [51] BILOVOL, V.; MUDARRA NAVARRO, A. M.; RODRÍGUEZ TORRES, C. E.; SÁNCHEZ, F. H.; CABRERA, A. F. Magnetic and structural study of Fe doped tin dioxide. **Physica B: Condensed Matter**, v.404, n.18, p.2834-2837, out. 2009.
- [52] CASTRICUM, H. L.; YANG, H.; BAKKER, H.; VAN DEURSEN, J. H. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. **Materials Science Forum**, v.235-238, p.211-216, 1997.
- [53] FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Amorphization of organic compounds by

ball milling. **Materials Research Bulletin**, v.32, n.12, p.1691-1696, dez. 1997.

[54] SHAW, W. J. D. Current understanding of mechanically alloyed polymers. **Materials Science Forum**, v.269-272, p.19-30, 1998.

[55] SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; ADE, H.; SMITH, S. D.; KOCH, C. C. High-energy cryogenic blending and compatibilizing of immiscible polymers. **Advanced Materials**, v.11, n.15, p.1277-1281, out. 1999.

[56] KOCH, C. C.; SMITH, A. P.; BAI, C.; SPONTAK, R. J.; BALIK, C. M. Nonequilibrium processing of polymeric materials by mechanical attrition. **Materials Science Forum**, v.343-346, p.49-56, 2000.

[57] MENDES, L. B.; KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Caracterização do polietileno de ultra-alto peso molecular processado em moinho planetário. **Revista Analytica (São Paulo)**, v.6, n.36, p.88-94, ago.-set. 2008.

[58] ECKERT, J.; SCHULTZ, L.; URBAN, K. Formation of quasicrystals by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, v.55, n.2, p.117-119, 1989.

[59] LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; INOUE, A. Formation and Properties of Quasicrystals. **Annual Review of Materials Research**, v.38, n.1, p.403-423, ago. 2008.

[60] PADILHA, A. F. Estrutura Cristalina. In: _____. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades**. 1. ed. São Paulo: Hemus, 1997. cap.4. p. 59-75.

[61] GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Annual Review of Materials Science**, v.13, p.279-300, ago. 1983.

[62] BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A**, v.5, n.8, p.1929-1934, ago. 1974.

[63] BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Scientific American**, v.234, n.5, p.40-48, maio 1976.

[64] SURYANARAYANA, C. Recent developments in mechanical alloying. **Reviews on Advanced Materials Science**, v.18, n.3, p.203-211, 2008.

[65] MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Physics of mechanical alloying. A first report. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.21 A, p.289-303, Fev. 1990.

[66] AIKIN, B. J. M.; COURTNEY, T. H. The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A**, v.24, n.3, p.647-657, 1993.

[67] DAVIS, R. M.; MCDERMOTT, B.; KOCH, C. C. Mechanical alloying of brittle materials. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.19 A, n.12, p.2867-2874, 1988.

[68] DAVIS, R. M.; KOCH, C. C. Mechanical alloying of brittle components: silicon

and germanium. **Scripta metallurgica**, v.21, n.3, p.305-310, 1987.

[69] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of the mechanical alloying process. **JOM**, v.44, n.8, p.10-14, 1992.

[70] COURTNEY, T. H. Process modeling of mechanical alloying (overview). **Materials Transactions, JIM**, v.36, n.2, p.110-122, 1995.

[71] COURTNEY, T. H.; MAURICE, D. Process modeling of the mechanics of mechanical alloying. **Scripta Materialia**, v.34, n.1, p.5-11, jan. 1996.

[72] LOVE, A. E. H. Hertz's theory of impact. In: _____. **A treatise on the mathematical theory of elasticity**. 4. ed. Mineola: Dover Publications, 1944. cap.VIII. p. 198-200.

[73] SCHAFFER, G.; MCCORMICK, P. On the kinetics of mechanical alloying. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.23, n.4, p.1285-1290, set. 1992.

[74] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: part I. deformation coalescence, and fragmentation mechanisms. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.25 A, n.1, p.147-158, 1994.

[75] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.26 A, n.9, p.2431-2435, 1995.

[76] RYDIN, R. W.; MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: part I. Attritor dynamics: results of a cinematographic study. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.24 A, n.1, p.175-185, jan. 1993.

[77] COOK, T. M.; COURTNEY, T. H. Effects of ball size distribution on attritor efficiency. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.26 A, n.9, p.2389-2397, 1995.

[78] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: Part. II. dynamics of a SPEX mill and a one-dimensional mill. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.27, n.7, p.1973-1979, julho 1996.

[79] ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.43, n.3, p.1087-1098, 1995.

[80] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. **Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.26, n.9, p.2437-2444, 1995.

[81] MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: Part. III. integration of local and global modeling of mechanical alloying devices. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.27, n.7, p.1981-1986, jul. 1996.

- [82] COMSTOCK, R. J.; COURTNEY, T. H. Elevated-temperature stability of mechanically alloyed Cu-Nb powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.25, n.10, p.2091-2099, 1994.
- [83] ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇. **Journal of Alloys and Compounds**, v.209, n.1-2, p.351-361, jul. 1994.
- [84] GAFFET, E.; YOUSFI, L. Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball-Milling. **Materials Science Forum**, v.88-90, p.51-58, 1992.
- [85] BURGIO, N.; IASONNA, A.; MAGINI, M.; MARTELLI, S.; PADELLA, F. Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products. **Il Nuovo Cimento D**, v.13, n.4, p.459-476, abr. 1991.
- [86] MURTY, B. S.; MOHAN RAO, M.; RANGANATHAN, S. Milling maps and amorphization during mechanical alloying. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.43, n.6, p.2443-2450, jun. 1995.
- [87] DELOGU, F.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. The invariant laws of the amorphization processes by mechanical alloying I. Experimental findings. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties**, v.81, n.8, p.1917-1937, ago. 2001.
- [88] COCCO, G.; DELOGU, F.; SCHIFFINI, L. Toward a quantitative understanding of the mechanical alloying process. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v.8, n.3-4, p.167-180, jul. 2000.
- [89] DELOGU, F.; DEIDDA, C.; MULAS, G.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. A quantitative approach to mechanochemical processes. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5121-5124, ago. 2004.
- [90] RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v.14, n.11, p.1180-1185, nov. 1961.
- [91] DELOGU, F.; MULAS, G.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes. **Materials Science and Engineering A**, v.382, n.1-2, p.280-287, set. 2004.
- [92] WARD, T. S.; CHEN, W.; SCHOENITZ, M.; DAVE, R. N.; DREIZIN, E. L. A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling. **Acta Materialia**, v.53, n.10, p.2909-2918, jun. 2005.
- [93] CHEN, W.; SCHOENITZ, M.; WARD, T. S.; DAVE, R. N.; DREIZIN, E. L. Numerical Simulation of Mechanical Alloying in a Shaker Mill by Discrete Element Method. **KONA Powder and Particle**, n.23, p.152-162, 2005.
- [94] JIANG, X.; TRUNOV, M. A.; SCHOENITZ, M.; DAVE, R. N.; DREIZIN, E. L. Mechanical alloying and reactive milling in a high energy planetary mill. **Journal of Alloys and Compounds**, v.478, n.1-2, p.246-251, jun. 2009.
- [95] TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine**

Interactions, v.111, n.1-4, p.245-250, dez. 1998.

[96] SCHULTZ, L.; SIEMENS, A. G. Basic phenomena of glass formation by mechanical alloying. In: **NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES**. 1988, Calw-Hirsau. **Proceedings...** Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p.53-72.

[97] BORMANN, R.; BUSCH, R. Amorphous phase formation by mechanical alloying: thermodynamic and kinetic requirements. In: **NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES**. 1988, Calw-Hirsau. **Proceedings...** Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p.73-78.

[98] GAFFET, E.; MERK, N.; MARTIN, G.; BIGOT, J. An Electron Microscopy Study of the Formation of Amorphous Alloys by Mechanical Alloying in the Ni-Zr System. In: **NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES**. 1988, Calw-Hirsau. **Proceedings...** Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p.95-100.

[99] KOCH, C. C.; JANG, J. S. C.; LEE, P. Y. Amorphization of Intermediate Phases by Mechanical Alloying/Milling. In: **NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES**. 1988, Calw-Hirsau. **Proceedings...** Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p.101-110.

[100] PETZOLDT, F.; SCHOLZ, B.; KUNZE, H. D. Amorphization and Phase Transformations During Mechanical Alloying of Nickel-Zirconium. In: **NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES**. 1988, Calw-Hirsau. **Proceedings...** Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p.111-118.

[101] JANG, J. S. C.; KOCH, C. C. Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical milling. **Journal of Materials Research**, v.5, n.3, p.498-510, mar. 1990.

[102] KOCH, C. C. Amorphization by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.117/118, p.670-678, 1990.

[103] KOCH, C. C. Amorphization of single composition powders by mechanical milling. **Scripta Materialia**, v.34, n.1, p.21-27, 1996.

[104] KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v.4, n.5, p.339-355, 1996.

[105] SCHWARZ, R. B.; JOHNSON, W. L. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals. **Physical Review Letters**, v.51, n.5, p.415, 1983.

[106] CHO, Y. S.; KOCH, C. C. Structural evolution in Nb₃Sn during mechanical attrition. **Materials Science and Engineering A**, v.141, n.1, p.139-148, 1991.

[107] STRELETSKII, A. N.; COURTNEY, T. H. Kinetic, chemical and mechanical factors affecting mechanical alloying of Ni-bcc transition metal mixtures. **Materials Science and Engineering A**, v.282, n.1-2, p.213-222, abr. 2000.

[108] SHARMA, S.; VAIDYANATHAN, R.; SURYANARAYANA, C. Criterion for

predicting the glass-forming ability of alloys. **Applied Physics Letters**, v.90, n.11, p.111915-3, mar. 2007.

[109] SWANSON, M. L.; PARSONS, J. R.; HOELKE, C. W. Damaged regions in neutron-irradiated and ion-bombarded Ge and Si. **Radiation Effects**, v.9, p.249-256, 1971.

[110] KOCH, C. C.; KIM, M. S. The structure of amorphous alloys synthesized by mechanical alloying-non glass forming systems. **Journal de physique. Colloque C8**, v.46, n.12 (suplemento), p.573-577, 1985.

[111] BEVER, M. B.; HOLT, D. L.; TITCHENER, A. L. The stored energy of cold work. **Progress in Materials Science**, v.17, p.5-177, 1973.

[112] BAKKER, H.; DI, L. M. Atomic Disorder and Phase Transitions in Intermetallic Compounds by High-Energy Ball Milling. **Materials Science Forum**, v.88-90, p.27-34, 1992.

[113] SCARDI, P.; LEONI, M.; D'INCAU, M. Whole Powder Pattern Modelling of cubic metal powders deformed by high energy milling. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v.222, n.3-4, p.129-135, mar. 2007.

[114] SCARDI, P.; LEONI, M. Whole powder pattern modelling. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v.58, n.2, p.190-200, 2002.

[115] SCARDI, P.; LEONI, M. Line profile analysis: Pattern modelling versus profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v.39, n.1, p.24-31, 2006.

[116] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Combustion synthesis by mechanical alloying. **Scripta Metallurgica**, v.23, n.6, p.835-838, jun. 1989.

[117] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying. **Journal of Materials Science Letters**, v.9, n.9, p.1014-1016, set. 1990.

[118] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.21 A, n.10, p.2789-2794, out. 1990.

[119] KUBASKI, E. T.; SIMÕES, D. G.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. A Route for Obtaining NiCrAl-Al₂O₃ Composite Powders. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (MS&T) 2008. 2008, Pittsburgh. **Proceedings...** Washington: MS&T Partner Societies, 2008, p.2633-2640. 1 CD ROM.

[120] CÓRDOBA, J. M.; AVILÉS, M. A.; SAYAGUÉS, M. J.; ALCALÁ, M. D.; GOTOR, F. J. Synthesis of complex carbonitride powders Ti_yMT_{1-y}C_xN_{1-x} (MT: Zr, V, Ta, Hf) via a mechanically induced self-sustaining reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.482, n.1-2, p.349-355, ago. 2009.

[121] FOGAGNOLO, J. B.; PALLONE, E. M. J. A.; MARTIN, D. R.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J. Processing of Al matrix composites reinforced with Al-

Ni compounds and Al_2O_3 by reactive milling and reactive sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v.471, n.1-2, p.448-452, mar. 2009.

[122] LEAL NETO, R. M.; DA ROCHA, C. J.; AMBROZIO FILHO, F. Combustion synthesis of high-energy ball-milled Nb + 3Al powder mixtures. **Materials Science Forum**, v.416-418, n.1, p.156-161, 2003.

[123] GONÇALVES, V. S.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. Mechanical activation of Nb75Al powder mixtures with different process control agents. **Materials Science Forum**, v.591-593, p.160-167, 2008.

[124] MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v.39, n.4-5, p.243-273, 1995.

[125] MAGLIA, F.; MILANESE, C.; ANSELMITAMBURINI, U.; DOPPIU, S.; COCCO, G.; MUNIR, Z. A. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta-Si system. **Journal of Alloys and Compounds**, v.385, n.1-2, p.269-275, dez. 2004.

[126] TAKACS, L. Combustion phenomena induced by ball milling. **Materials Science Forum**, v.269-272, n.2, p.513-522, 1998.

[127] TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALAZ, P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. **Solid State Ionics**, v.141-142, p.641-647, maio 2001.

[128] KOCHETOV, N. A.; SHKODICH, N. F.; ROGACHEV, A. S. Effect of some mechanical activation parameters on the SHS characteristics. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**, v.72, n.8, p.1059-1061, ago. 2008.

[129] MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling. **Progress in Materials Science**, v.39, n.4-5, p.275-316, 1995.

[130] MUNIR, Z. A. Reaction synthesis processes: Mechanisms and characteristics. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.23 A, n.1, p.7-13, jan. 1992.

[131] MUNIR, Z. A.; ANSELMITAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. **Materials Science Reports**, v.3, n.7-8, p.277-365, maio 1989.

[132] SCHWARZ, R. B.; KOCH, C. C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. **Applied Physics Letters**, v.49, n.3, p.146-148, jul. 1986.

[133] KWON, Y.-S.; GERASIMOV, K. B.; YOON, S.-K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. **Journal of Alloys and Compounds**, v.346, n.1-2, p.276-281, nov. 2002.

[134] TAKACS, L.; MCHENRY, J. S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. **Journal of Materials Science**, v.41, n.16, p.5246-5249, ago. 2006.

- [135] MAGINI, M.; IASONNA, A. Energy transfer in mechanical alloying (overview). **Materials Transactions, JIM**, v.36, n.2, p.123-133, 1995.
- [136] MARIC, R.; ISHIHARA, K. N.; SHINGU, P. H. Structure formation and deformation behaviour of multilayer composite prepared by ball milling and repeated pressing. **Materials Science Forum**, v.179-181, p.801-806, 1995.
- [137] ECKERT, J.; BORNER, I. Nanostructure formation and properties of ball-milled NiAl intermetallic compound. **Materials Science and Engineering A**, v.239-240, p.619-624, dez. 1997.
- [138] VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**, v.366, n.2, p.229-238, fev. 2004.
- [139] SHI, H.; GUO, D.; OUYANG, Y. Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline FeAl intermetallics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.455, n.1-2, p.207-209, maio 2008.
- [140] BOLDYREV, V. V. Mechanical activation and its application in technology. **Materials Science Forum**, v.269-272, n.1, p.227-234, 1998.
- [141] ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v.49, n.3-4, p.537-560, 2004.
- [142] DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G. *In situ* characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5315-5318, ago. 2004.
- [143] MANAI, G.; DELOGU, F.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. Mechanically induced self-propagating combustions: Experimental findings and numerical simulation results. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5319-5324, ago. 2004.
- [144] MORSI, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. **Materials Science and Engineering A**, v.299, n.1-2, p.1-15, fev. 2001.
- [145] HANSEN, M. Al-Ni: Aluminum-Nickel. In: _____. **Constitution of Binary Alloys**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1958. p. 118-121.
- [146] LITVINOV, V. S.; ARKHANGEL'SKAYA, A. A. Ordering of nickel-aluminium martensite. **Physics of Metals and Metallography**, v.43, n.5, p.127-133, 1977.
- [147] ENAMI, K.; NENNO, S. New ordered phase in tempered 63. 8Ni-1Co-Al martensite. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v.19, n.10, p.571-580, 1978.
- [148] ROBERTSON, I. M.; WAYMAN, C. M. Ni₅Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram. **Metallography**, v.17, n.1, p.43-55, 1984.
- [149] KHADKIKAR, P. S.; VEDULA, K. An investigation of the Ni₅Al₃ phase. **Journal of Materials Research**, v.2, n.2, p.163-167, mar./abr. 1987.

- [150] KHADKIKAR, P. S.; LOCCI, I. E.; VEDULA, K.; MICHAL, G. M. Transformation to Ni_5Al_3 in a 63.0 At. Pct Ni-Al alloy. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.24 A, n.1, p.83-94, jan. 1993.
- [151] NASH, P.; SINGLETON, M. F.; MURRAY, J. L. Al-Ni (Aluminum-Nickel). In: **ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams**. v.3. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1992. p. 2.49.
- [152] OKAMOTO, H. Al-Ni (aluminum-nickel). **Journal of Phase Equilibria**, v.14, n.2, p.257-259, abr. 1993.
- [153] OKAMOTO, H. Al-Ni (aluminum-nickel). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.25, n.4, p.394, out. 2004.
- [154] OOTOSHI, Y.; FUJIWARA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M. Formation of Ni_5Al_3 phase in $Ni_3Al/NiAl$ diffusion couples. **Materials Transactions, JIM**, v.39, n.1, p.225-229, 1998.
- [155] **Basic Database for Crystal Structures - Pauling File**. Disponível em: <<http://crystdb.nims.go.jp/>>. Acesso em: 12 ago. 2009.
- [156] LIU, C. T.; STIEGLER, J. O.; FROES, F. H. Ordered intermetallics. In: **ASM Handbook - Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials**. v.2. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1990. cap.12. p. 913-942.
- [157] SENDELHOFF, D.; KÖSTER, U. On the peritectoid formation of Ni_5Al_3 . **Intermetallics**, v.5, n.8, p.633-640, 1997.
- [158] NOEBE, R. D.; BOWMAN, R. R.; NATHAL, M. V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. **International Materials Reviews**, v.38, n.4, p.193-232, 1993.
- [159] MIRACLE, D. B. Physical and mechanical properties of NiAl. **Acta metallurgica et materialia**, v.41, n.3, p.649-684, 1993.
- [160] UR, S. C. **A study of normal grain growth, secondary recrystallization, and high temperature properties in mechanically alloyed nickel-aluminum**. 1994, 233 f. Tese (Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering), Illinois Institute of Technology, Chicago, 1994.
- [161] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. Special Materials: Intermetallics and Foams. In: _____. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009. cap.12. p. 621-638.
- [162] JACOBI, H.; VASSOS, B.; ENGELL, H. J. Electrical properties of β -phase NiAl. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.30, n.5, p.1261-1271, maio 1969.
- [163] JACOBI, H.; ENGELL, H. J. Defect structure in non-stoichiometric β -(Ni, Cu)Al. **Acta Metallurgica**, v.19, n.7, p.701-711, jul. 1971.
- [164] LASALMONIE, A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? **Intermetallics**, v.14, n.10-11, p.1123-1129, out./nov. 2006.

- [165] HAHN, K. H.; VEDULA, K. Room temperature tensile ductility in polycrystalline B2 NiAl. **Scripta metallurgica**, v.23, n.1, p.7-12, jan. 1989.
- [166] PASCOE, R. T.; NEWAY, C. W. A. The mechanical behavior of the intermediate phase NiAl. **Metal Science Journal**, v.2, p.138-143, 1968.
- [167] YAMAGUCHI, M.; UMAKOSHI, Y. The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds. **Progress in Materials Science**, v.34, n.1, p.1-148, 1990.
- [168] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. Imperfections: Interfacial and Volumetric Defects. In: _____. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009. cap.5. p. 321-368.
- [169] SCHULSON, E. M.; BARKER, D. R. Brittle to ductile transition in NiAl of a critical grain size. **Scripta metallurgica**, v.17, n.4, p.519-522, 1983.
- [170] BOHN, R.; HAUBOLD, T.; BIRINGER, R.; GLEITER, H. Nanocrystalline intermetallic compounds - An approach to ductility? **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.25, n.4, p.811-816, abr. 1991.
- [171] IVANOV, E.; GRIGORIEVA, T.; GOLUBKOVA, G.; BOLDYREV, V.; FASMAN, A. B.; MIKHAILENKO, S. D.; KALININA, O. T. Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying. **Materials Letters**, v.7, n.1-2, p.51-54, 1988.
- [172] NASH, P.; HIGGINS, G. T.; DILLINGER, N.; HWANG, S. J.; KIM, H. 1989 Mechanical alloying, characterization and consolidation of Ti-Al-Ni alloys. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY, 2. 1989, San Diego. **Proceedings of the 1989 Powder Metallurgy Conference & Exhibition**. Princeton: MPIF Metal Powder Industries Federation, 1989, p.473-479.
- [173] HWANG, S. J.; NASH, P.; DOLLAR, M.; DYMEK, S. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed NiAl. In: MATERIALS RESEARCH SYMPOSIUM, 213. 1990, Boston. **High-temperature ordered intermetallic alloys**. v.4. Pittsburgh: Materials Research Society, 1991, p.661-666.
- [174] DOLLAR, M.; DYMEK, S.; HWANG, S. J.; NASH, P. The occurrence of slip in NiAl. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.26, n.1, p.29-34, 1992.
- [175] DYMEK, S.; DOLLAR, M.; HWANG, S. J.; NASH, P. Deformation mechanisms and ductility of mechanically alloyed NiAl. **Materials Science and Engineering A**, v.A152, n.1-2, p.160-165, maio 1992.
- [176] DYMEK, S.; HWANG, S. J.; DOLLAR, M.; KALLEND, J. S.; NASH, P. Microstructure and texture in hot-extruded NiAl. **Scripta metallurgica et materialia**, v.27, n.2, p.161-166, 1992.
- [177] DYMEK, S.; DOLLAR, M.; HWANG, S. J.; NASH, P. The role of dispersoids in mechanically alloyed NiAl. In: MATERIALS RESEARCH SYMPOSIUM, 288. 1992, Boston. **High-temperature ordered intermetallic alloys**. v.5. Pittsburgh: Materials Research Society, 1993, p.1117-1122.
- [178] HWANG, S. J.; NASH, P.; DOLLAR, M.; DYMEK, S. The production of

intermetallics based on NiAl by mechanical alloying. **Materials Science Forum**, v.88-90, p.611-618, 1992.

[179] NASH, P.; KIM, H.; CHOO, H.; ARDY, H.; HWANG, S. J.; NASH, A. S. Metastable phases in the design of structural intermetallics. **Materials Science Forum**, v.88-90, p.603-610, 1992.

[180] HWANG, S. J. **The microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed nickel aluminide based alloys**. 1992, 223 f. Tese (Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering), Illinois Institute of Technology, Chicago, 1992.

[181] DOLLAR, M.; DYMEK, S.; HWANG, S. J.; NASH, P. The role of microstructure on strength and ductility of hot-extruded mechanically alloyed NiAl. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.24, n.9, p.1993-2000, 1993.

[182] DOLLAR, M.; NASH, P. Mechanical alloying as a processing route for NiAl-based intermetallics. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROCESSING MATERIALS FOR PROPERTIES. 1993, Honolulu. **Proceedings...** Warrendale: TMS, 1993, p.663-666.

[183] PYO, S. G.; KIM, N. J.; NASH, P. Transmission electron microscopy characterization of mechanically alloyed NiAl powder and hot-pressed product. **Materials Science and Engineering A**, v.181-182, p.1169-1173, maio 1994.

[184] PYO, S. G.; NASH, P.; KIM, N. J. Origin of heterogeneous microstructure in mechanically alloyed NiAl. **Scripta Materialia**, v.34, n.8, p.1231-1235, 1996.

[185] UR, S. C.; NASH, P.; HIGGINS, G. T. Grain growth and secondary recrystallization in mechanically alloyed NiAl. **Scripta Materialia**, v.34, n.1, p.53-59, 1996.

[186] NASH, P.; WU, S. H.; UR, S. C.; DOLLAR, M. Design of dispersion strengthened NiAl. **Materials Transactions, JIM**, v.36, n.2, p.351-356, 1995.

[187] WU, S. H. **Synthesis of NiAl-AlN composite by mechanical alloying**. 1996, 180 f. Tese (Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering), Illinois Institute of Technology, Chicago, 1996.

[188] CHOO, H.; NASH, P.; DOLLAR, M. Mechanical properties of NiAl-AlN-Al₂O₃ composites. **Materials Science and Engineering A**, v.239-240, p.464-471, 1997.

[189] CHOO, H. **Synthesis, processing and characterization of NiAl-AlN-Al₂O₃ composites**. 1998, 223 f. Tese (Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering), Illinois Institute of Technology, Chicago, 1998.

[190] CHOO, H.; BOURKE, M.; NASH, P.; DAYMOND, M.; SHI, N. Thermal residual stresses in NiAl-AlN-Al₂O₃ composites measured by neutron diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v.264, n.1-2, p.108-121, maio 1999.

[191] UR, S.-C.; NASH, P. Secondary recrystallization and high temperature

compressive properties of ODS MA NiAl. **Scripta Materialia**, v.47, n.6, p.405-409, 2002.

[192] HUANG, B. L.; VALLONE, J.; LUTON, M. J. Formation of nanocrystalline B2 NiAl through cryomilling of Ni-50 at.%Al at 87 K. **Nanostructured Materials**, v.5, n.4, p.411-424, 1995.

[193] HUANG, B. L.; PEREZ, R. J.; LAVERNIA, E. J.; LUTON, M. J. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying. **Nanostructured Materials**, v.7, n.1-2, p.67-79, 1996.

[194] OCHIAI, S.; SHIROKURA, T.; DOI, Y.; KOJIMA, Y. Microstructures and mechanical properties of Ni-Nb aluminides produced by MA process. **ISIJ International**, v.31, n.10, p.1106-1112, 1991.

[195] MURTY, B. S.; SINGH, K. H. S.; PABI, S. K. Synthesis of nanocrystalline NiAl over a wide composition range by mechanical alloying. **Bulletin of Materials Science**, v.19, n.3, p.565-571, 1996.

[196] PABI, S. K.; JOARDAR, J.; MANNA, I.; MURTY, B. S. Nanocrystalline phases in Cu-Ni, Cu-Zn and Ni-Al systems by mechanical alloying. **Nanostructured Materials**, v.9, n.1-8, p.149-152, 1997.

[197] MURTY, B. S.; JOARDAR, J.; PABI, S. K. Influence of Fe and Cr on the disordering behavior of mechanically alloyed NiAl. **Nanostructured Materials**, v.7, n.6, p.691-697, 1996.

[198] JOARDAR, J.; PABI, S. K.; MURTY, B. S. Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.429, n.1-2, p.204-210, fev. 2007.

[199] MURTY, B. S.; JOARDAR, J.; PABI, S. K. Effect of non-stoichiometry on the ordering behaviour of nanocrystalline NiAl produced by mechanical alloying. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, n.24, p.2171-2172, dez. 1996.

[200] JOARDAR, J.; PABI, S. K.; FECHT, H. J.; MURTY, B. S. Stability of nanocrystalline disordered NiAl synthesized by mechanical alloying. **Philosophical Magazine Letters**, v.82, n.9, p.469 - 475, 2002.

[201] PABI, S. K.; MURTY, B. S. Synthesis of nanocrystalline alloys and intermetallics by mechanical alloying. **Bulletin of Materials Science**, v.19, n.6, p.939-956, 1996.

[202] ATZMON, M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. **Physical Review Letters**, v.64, n.4, p.487, 1990.

[203] KUBASKI, E. T.; CAPOCCHI, J. D. T.; FARIAS, F. A.; MENDES, L. B.; CINTHO, O. M. Effect of the nickel particle size on the high-energy milled mixtures of nickel and aluminum powders. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (MS&T) 2008. 2008, Pittsburgh. **Proceedings...** Washington: MS&T Partner Societies, 2008, p.2474-2482. 1 CD ROM.

- [204] CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; VITTORI ANTISARI, M. Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation. **Acta metallurgica et materialia**, v.42, n.7, p.2445-2451, jul. 1994.
- [205] CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; ANTISARI, M. V. Solid state reactions and microstructural evolution of Al-Ni powders during high-energy ball milling. **Acta Materialia**, v.44, n.4, p.1511-1517, 1996.
- [206] MOSHKARSAR, M. M.; MIRZAEI, M. Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling. **Intermetallics**, v.12, n.12, p.1361-1366, dez. 2004.
- [207] MARIC, R.; ISHIHARA, K. N.; SHINGU, P. H. Structural changes during low energy ball milling in the Al-Ni system. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, n.13, p.1180-1183, jan. 1996.
- [208] KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Síntese do intermetálico NiAl por moagem de alta energia em moinho *Attritor*. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)**, v.5, n.3, p.173-178, jan.-mar. 2009.
- [209] KUBASKI, E. T. **Síntese de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al utilizando moagem de alta energia**. 2005, 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- [210] CHEN, T.; HAMPIKIAN, J. M.; THADHANI, N. N. Synthesis and characterization of mechanically alloyed and shock-consolidated nanocrystalline NiAl intermetallic. **Acta Materialia**, v.47, n.8, p.2567-2579, jun. 1999.
- [211] ZHOU, L. Z.; GUO, J. T.; FAN, G. J. Synthesis of NiAl-TiC nanocomposite by mechanical alloying elemental powders. **Materials Science and Engineering A**, v.249, n.1-2, p.103-108, 1998.
- [212] PORTNOY, V. K.; BLINOV, A. M.; TOMILIN, I. A.; KUZNETSOV, V. N.; KULIK, T. Formation of nickel aluminides by mechanical alloying and thermodynamics of interaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.336, n.1-2, p.196-201, 2002.
- [213] ITSUKAICHI, T.; SHIGA, S.; MASUYAMA, K. Consolidation of mechanically alloyed Al-Ni and Al-Ti powders. **Materials Science Forum**, v.88-90, p.631-638, 1992.
- [214] KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Formação de NiAl promovida por meio de moagem de alta energia. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)**, v.4, n.4, p.27-31, abr.-jun. 2008.
- [215] KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Processamento de uma mistura de pós com composição Ni_{62,5}Al_{37,5} por moagem de alta energia e tratamentos térmicos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61. 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006, p.1076-1083. 1 CD ROM.
- [216] **DuPont™ Tefzel® ETFE Fluoropolymer Resin**. Disponível em: <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/tefel

_etfe/index.html#>. Acesso em: 23 fev. 2008.

[217] **Colmonoy Nickel Alloys and Cobalt Alloys for Hard Surfacing, Coating.** Disponível em: <<http://www.wallcolmonoy.com/Products/Coating/index.htm>>. Acesso em: 25 fev. 2008.

[218] **Stainless steel balls AISI420b/420c - Products Precision Ball RGP.** Disponível em: <<http://www.rgpballs.com/english/products/precision13.htm>>. Acesso em: 22 fev. 2008.

[219] **NETZSCH.** Simultaneous Thermal Analysis STA409C - Instrument Manual. 2000.

[220] CINTHO, O. M.; LAZZARI, C. P.; CAPOCCHI, J. D. T. Aspectos de calibração e utilização de um equipamento de análise térmica diferencial. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 2. 2002, Joinville. **Anais...** Joinville: UDESC, 2002, p.1142-1149. 1 CD ROM.

[221] GERMAN, R. M. Powder Characterization. In: _____. **Powder Metallurgy Science.** Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1984. cap.2. p. 9-58.

[222] **White Martins, catálogo de produtos: gases especiais.** Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br/site/catalogo/inicio.html>>. Acesso em: 19 out. 2007.

[223] **Gases especiais - catálogos.** Disponível em: <[http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/likegspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_tech_solicitenos/\\$file/BR_Solicitenos.pdf](http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/likegspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_tech_solicitenos/$file/BR_Solicitenos.pdf)>. Acesso em: 09 set. 2009.

[224] **U. S. Liquid and Bulk Gas Specification.** Disponível em: <http://www.airproducts.com/Products/fastfacts/us-lb_spec.htm>. Acesso em: 10 set. 2009.

[225] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building.** 1 ed. New York: John Willey & Sons, 1978. 652 p.

[226] ZILNYK, K. D.; CINTHO, O. M. Avaliação do processo de compactação uniaxial de pós metálicos por meio de ensaios de compressibilidades de alta resolução. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 63. 2008, Santos. **Anais...** v.63. São Paulo: ABM, 2008, p.3020-3028. 1 CD ROM.

[227] RAWLE, A. **Basic Principles of Particle Size Analysis: Technical Paper MRK043.** Disponível em: <[http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000021/\\$file/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034-low_res.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000021/$file/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034-low_res.pdf)>. Acesso em: 09 out. 2009.

[228] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, n.2, p.65-71, jun. 1969.

[229] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** Oxford: Oxford University Press, 2002. 298 p.

- [230] TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, v.5, n.2, p.99-114, 1949.
- [231] GASPARYAN, A. G.; SHTEINBERG, A. S. Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder mixtures. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.24, n.3, p.324-330, 1988.
- [232] PHILPOT, K. A.; MUNIR, Z. A.; HOLT, J. B. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion. **Journal of Materials Science**, v.22, n.1, p.159-169, 1987.
- [233] PLAZANET, L.; NARDOU, F. Reaction process during relative sintering of NiAl. **Journal of Materials Science**, v.33, n.8, p.2129-2136, 1998.
- [234] BISWAS, A.; ROY, S. K.; GURUMURTHY, K. R.; PRABHU, N.; BANERJEE, S. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode. **Acta Materialia**, v.50, n.4, p.757-773, 2002.
- [235] MUNIR, Z. A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. **American Ceramic Society Bulletin**, v.67, n.2, p.342-349, 1988.
- [236] NOVIKOV, N. P.; BOROVINSKAYA, I. P.; MERZHANOV, A. G. Dependence of the composition of the products and the combustion rate in metal - boron systems on the ratio of the reagents. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.10, n.2, p.175-178, 1975.
- [237] HOLT, J. B.; KINGMAN, D. D.; BIANCHINI, G. M. Kinetics of the combustion synthesis of TiB₂. **Materials Science and Engineering**, v.71, n.C, p.321-327, 1985.
- [238] NAIBORODENKO, Y. S.; ITIN, V. I. Gasless combustion of mixtures of metal powders - II. Effect of mixture composition on the combustion rate and the phase composition of the products. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.11, n.5, p.626-629, 1975.
- [239] NAIBORODENKO, Y. S.; ITIN, V. I. Gasless combustion of metal powder mixtures - 1. Mechanism and details. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.11, n.3, p.293-300, 1975.
- [240] GENNARI, S.; MAGLIA, F.; ANSELMITAMBURINI, U.; SPINOLO, G. SHS (Self-sustained high-temperature synthesis) of intermetallic compounds: effect of process parameters by computer simulation. **Intermetallics**, v.11, n.11-12, p.1355-1359, 2003.
- [241] KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B.; SPENCER, P. J. Thermochemical Data. In: _____. **Materials Thermochemistry**. 6. ed. Oxford: Pergamon Press, 1993. p. 299.
- [242] KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; MOINHOS, C.; YOKENURA, R. C.; MONLEVADE, E. F.; CAPOCCHI, J. D. T. Study of Ni-Al intermetallic synthesis mechanisms by temperature evaluation during high-energy milling. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 3. 2004, Foz do

Iguaçu. **Resumos...** v.3. Foz do Iguaçu: SBPMat, 2004, p.337.

[243] KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MONLEVADE, E. F.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Síntese de intermetálicos do sistema Ni-Al por meio de moagem de alta energia. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. **Anais...** v.60. São Paulo: ABM, 2005, p.2168-2177. 1 CD ROM.

[244] KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MOTOYAMA, V.; CAPOCCHI, J. D. T.; MONLEVADE, E. F.; CINTHO, O. M. Morphology evolution of a Ni50%-Al50% blend during high-energy milling. **Brazilian Journal of Morphological Sciences**, v.22 (suplemento), p.361-362, suplemento 2005.

[245] BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; YAVARI, A. R. Nanostructured composites obtained by reactive milling. **Scripta Materialia**, v.44, n.8-9, p.1735-1740, maio 2001.

[246] MARTIM, D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R. Síntese de pós compósitos do sistema Al_2O_3 -AlNi usando moagem reativa de alta energia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 16. 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2004, p.1-9. 1 CD ROM.

[247] BABURAJ, E. G.; HUBERT, K. T.; FROES, F. H. Preparation of Ni powder by mechanochemical process. **Journal of Alloys and Compounds**, v.257, n.1-2, p.146-149, 1997.

[248] MULAS, G.; LOISELLE, S.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. The Mechanochemical Self-Propagating Reaction between Hexachlorobenzene and Calcium Hydride. **Journal of Solid State Chemistry**, v.129, n.2, p.263-270, 1997.

[249] MORSI, 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**, v.41, n.17, p.5699-5703, maio 2006.

[250] HORIE, Y.; GRAHAM, R. A.; SIMONSEN, I. K. Synthesis of nickel aluminides under high-pressure shock loading. **Materials Letters**, v.3, n.9-10, p.354-359, 1985.

[251] ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. Two-level Factorial Design. In: _____. **Doe Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation**. New York: Productivity Press, 2000. cap.3. p. 3.1-3.30.

[252] ROCHA, C. J.; DE ARAÚJO, E. G.; NOGUEIRA, R. A.; AMBROZIO FILHO, F. Effect of wax addition on monel synthesis by high energy milling. **Materials Science Forum**, v.299-300, p.457-462, 1999.

[253] 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, n.1-2, p.193-199, jul. 1996.

[254] SURYANARAYANA, C. Mechanochemical Processing. In: _____. **Mechanical Alloying and Milling**. New York: Marcel Dekker, 2004. cap.14. p. 359-383.

[255] LU, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Thermodynamic properties of mechanically

alloyed nickel and aluminum powders. **Materials Research Bulletin**, v.29, n.8, p.889-894, 1994.

[256] SIMÕES, D. G.; DE LAZZARI, C. P.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Moagem de alta energia de misturas de pentóxido de nióbio e alumínio em pó. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61. 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** v.61. São Paulo: ABM, 2006, p.1168-1176. 1 CD ROM.

[257] KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M. Redução Aluminotérmica do Nb_2O_5 utilizando moagem de alta energia. In: 11º SEMINÁRIO DE METAIS NÃO-FERROSOS. 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2009, p.45-53. 1 CD ROM.

[258] TAKACS, L.; ŠEPELÁK, V. Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16, p.5487-5489, ago. 2004.

[259] SURYANARAYANA, C. Equipament for mechanical alloying. In: _____. **Mechanical Alloying and Milling**. New York: Marcel Dekker, 2004. cap.4. p. 35-58.

[260] 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 A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v.34, n.1, p.159-170, 2003.

[261] SURYANARAYANA, C. Disordering of intermetallics. In: _____. **Mechanical Alloying and Milling**. New York: Marcel Dekker, 2004. cap.11. p. 243-267.

APÊNDICE A – Equações para determinação do tamanho de cristalito e da deformação da rede.

A largura e forma dos picos difratados são função do alargamento devido ao instrumental e do alargamento originado pela amostra que, neste caso é função da deformação e do tamanho de cristalito do material analisado. A deformação e o tamanho de cristalito podem ser calculados a partir da diferença entre o alargamento do pico da amostra em relação a uma amostra padrão. Os refinamentos pelo método de Rietveld no programa “PANanalytical X’Pert HighScore Plus, versão 2.2a (2.2.1)” utilizaram uma função de perfil Pseudo-Voigt. Para estas condições de análise o tamanho de cristalito (L) é dado pela Equação A.1,

$$L = \left(\frac{180}{\pi} \right) \frac{\lambda}{(W_i - W_{\text{padrão}})^{1/2}} \quad \text{A.1}$$

da mesma forma, para a deformação da rede, ϵ , (Equação A.2):

$$\epsilon = \frac{[(U_i - U_{\text{padrão}}) - (W_i - W_{\text{padrão}})]^{1/2}}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi} \right) 4(2\ln 2)^{1/2}} \quad \text{A.2}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, $(W_i - W_{\text{padrão}})$ fornece informações sobre a diferença de alargamento de pico entre amostra e padrão devido ao tamanho de cristalito e $(U_i - U_{\text{padrão}})$ contém informações sobre o alargamento de pico devido à deformação da rede.

APÊNDICE B – Refinamentos pelo método de Rietveld

Os refinamentos pelo método de Rietveld realizados estão mostrados nas Figuras B.1 a B.15.

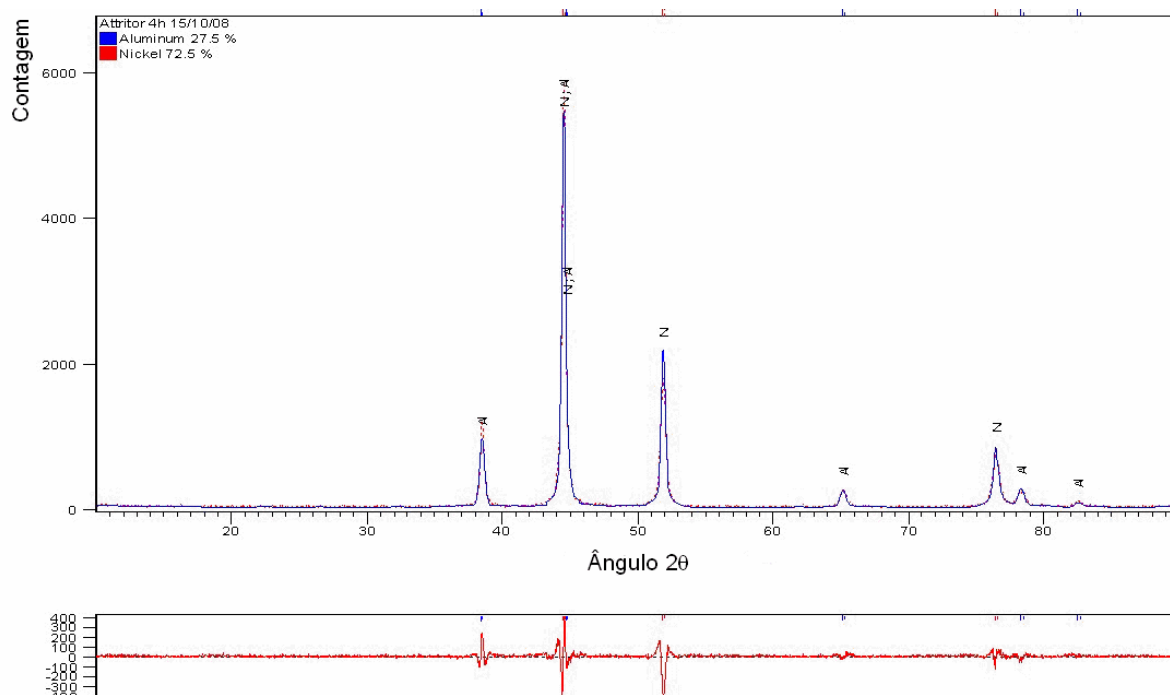


Figura B.1 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 4 h de moagem. $R_{wp} = 13,7$. Qualidade do ajuste: 5,14.

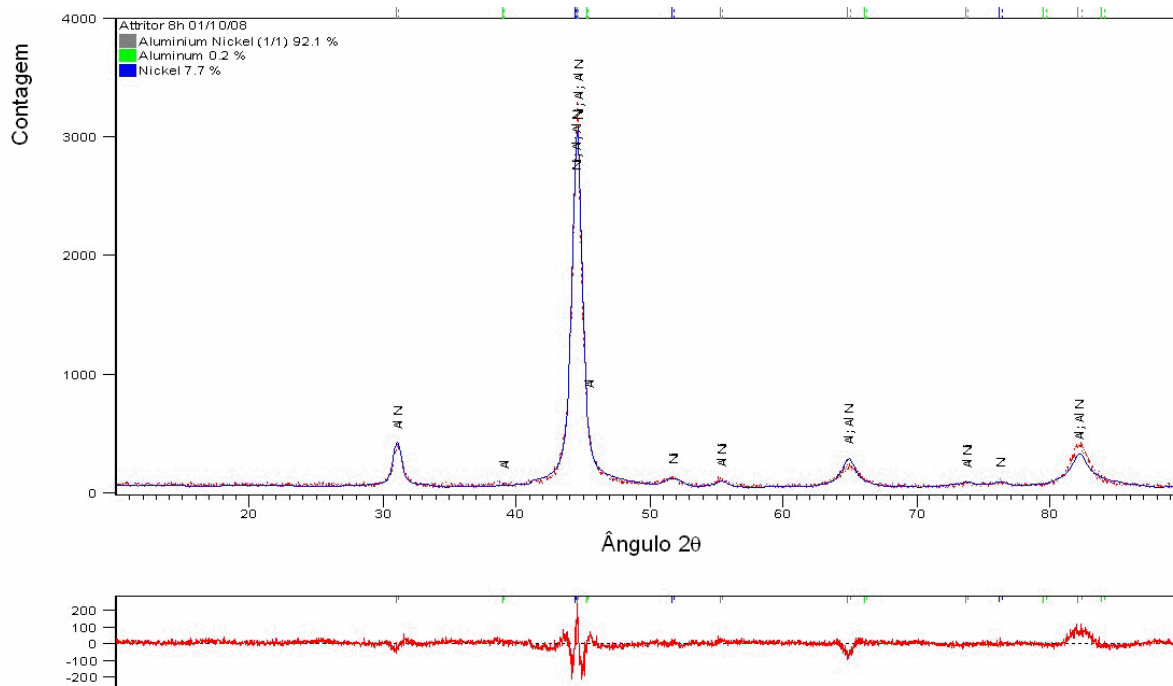


Figura B.2 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 8 h de moagem. $R_{wp} = 12,5$. Qualidade do ajuste: 2,43.

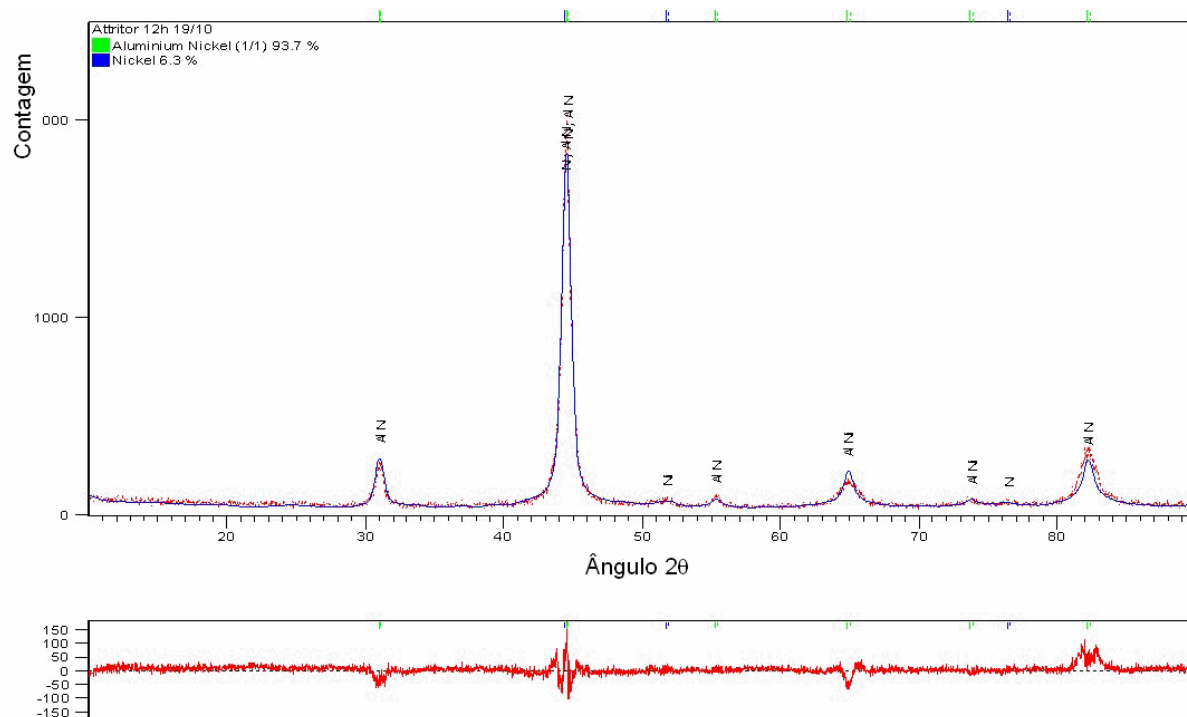


Figura B.3 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 12 h de moagem. $R_{wp} = 14,3$. Qualidade do ajuste: 2,15.

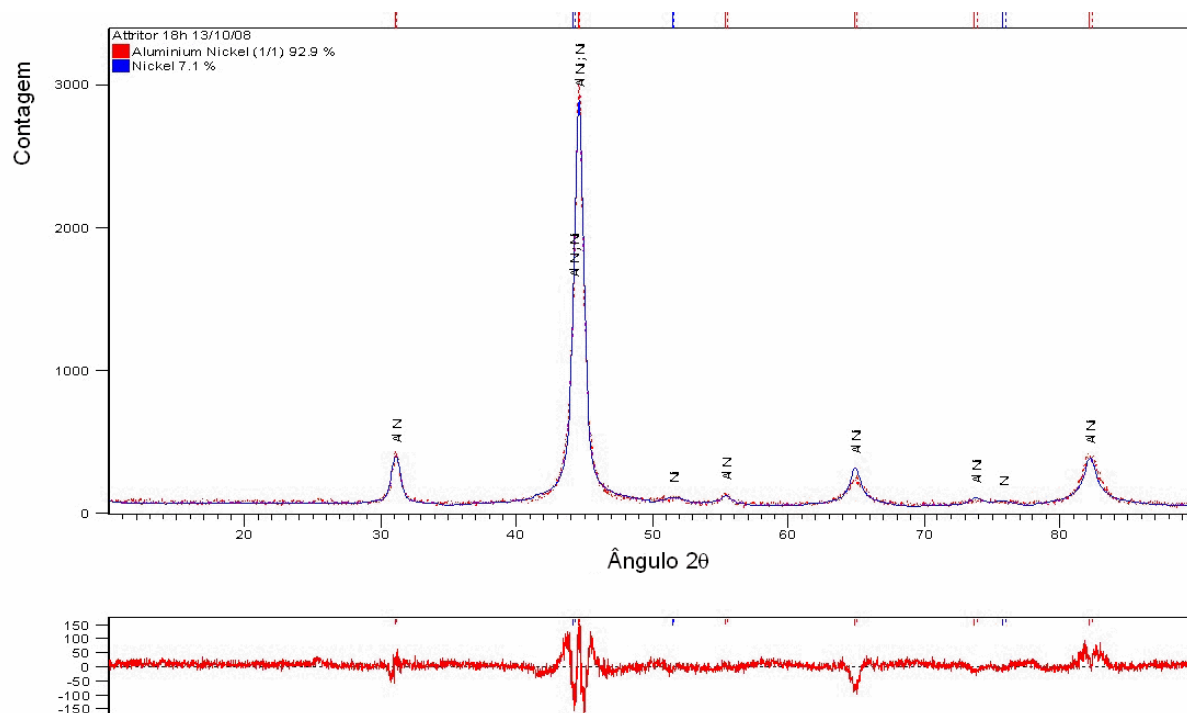


Figura B.4 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 18 h de moagem. $R_{wp} = 12,1$. Qualidade do ajuste: 2,30.

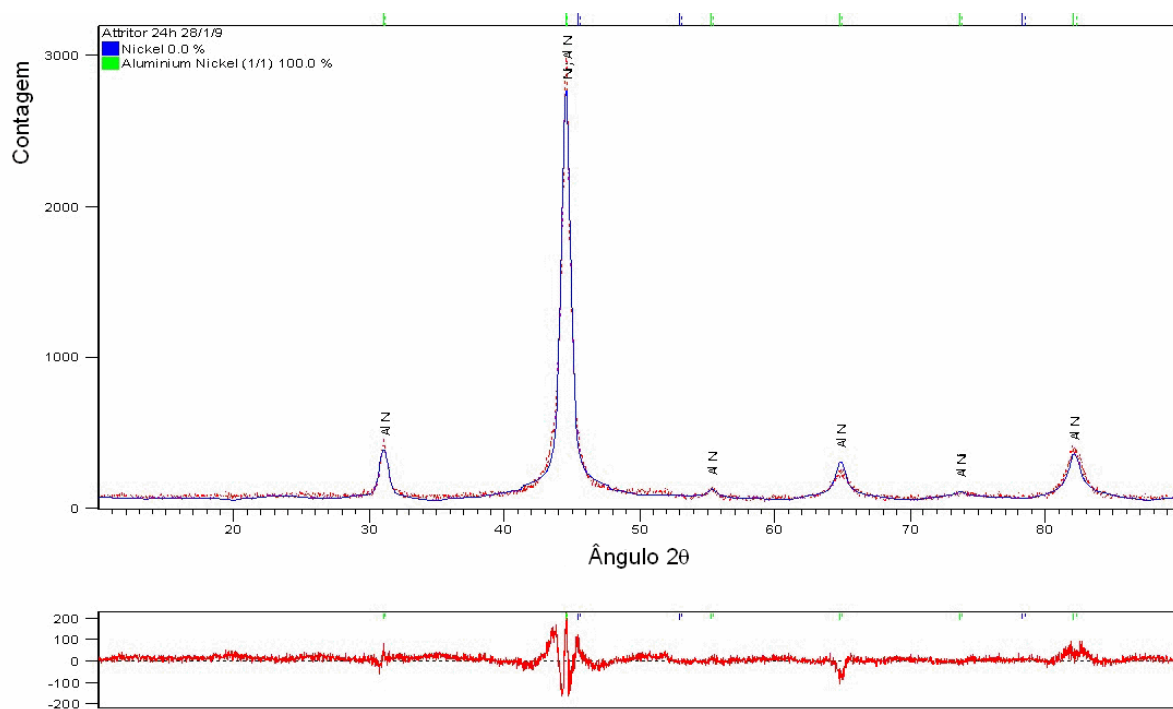


Figura B.5 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Attritor, 24 h de moagem. $R_{wp} = 12,3$. Qualidade do ajuste: 2,73.

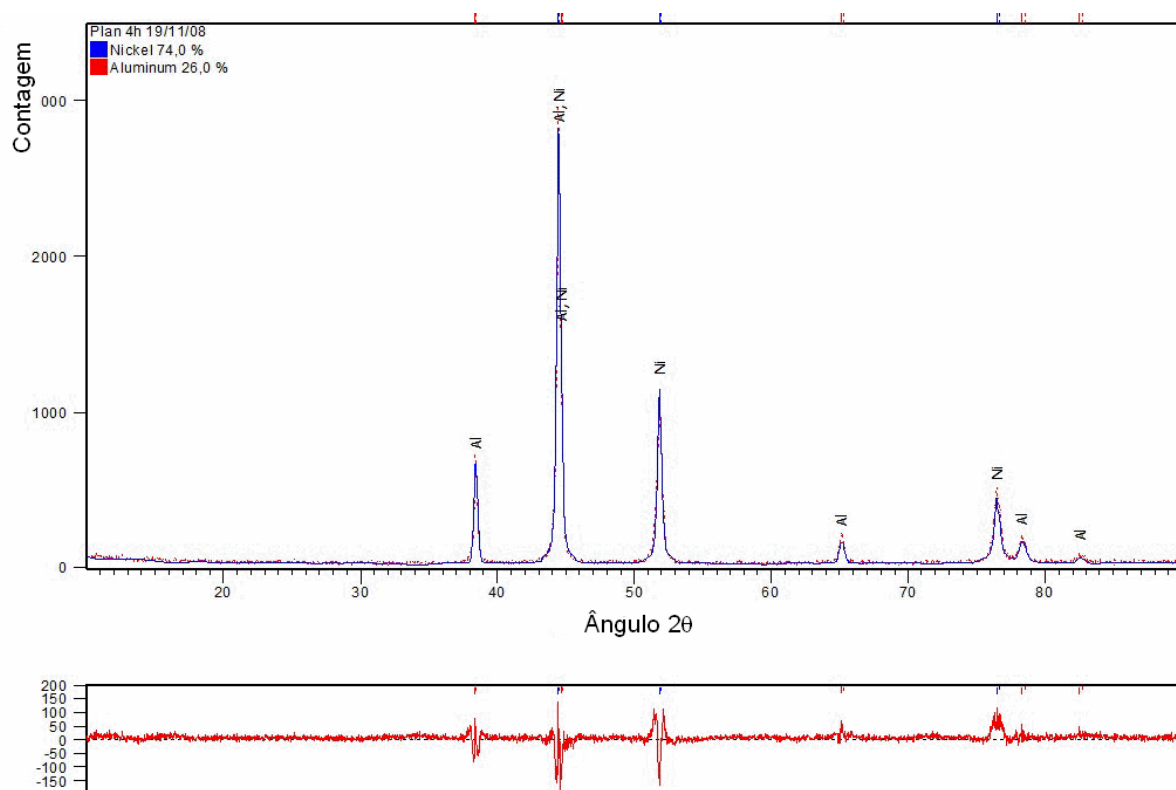


Figura B.6 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 4 h de moagem. $R_{wp} = 16,2$. Qualidade do ajuste: 4,13.

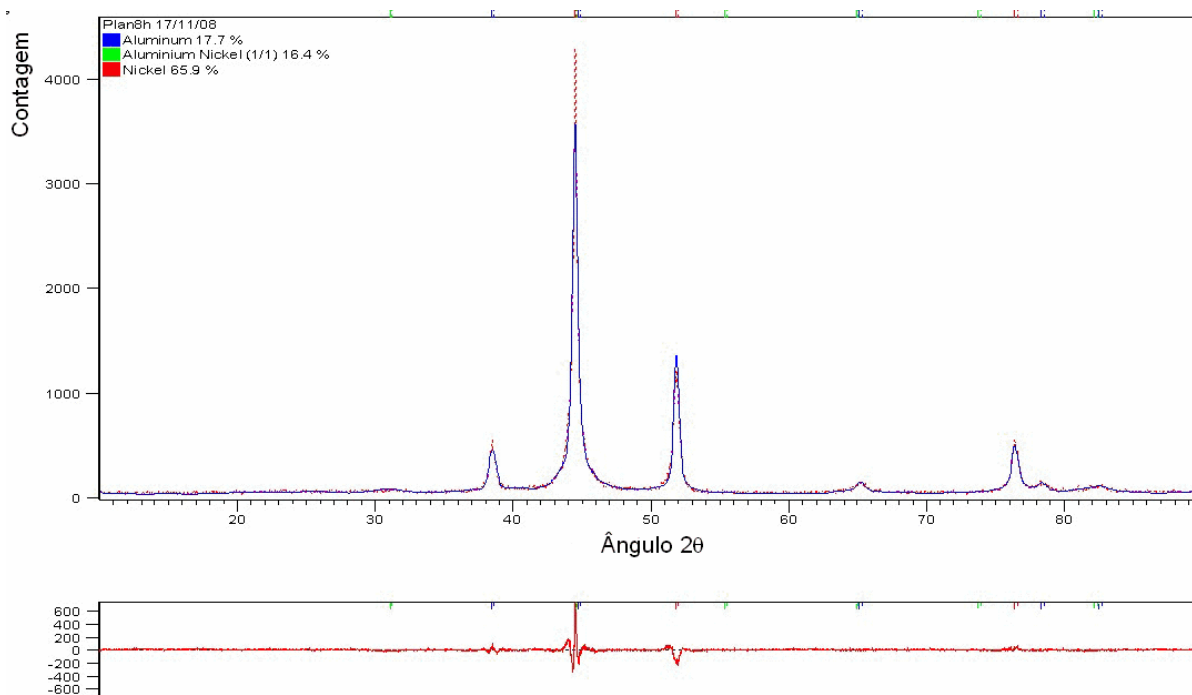


Figura B.7 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 8 h de moagem. $R_{wp} = 13,2$. Qualidade do ajuste: 2,26.

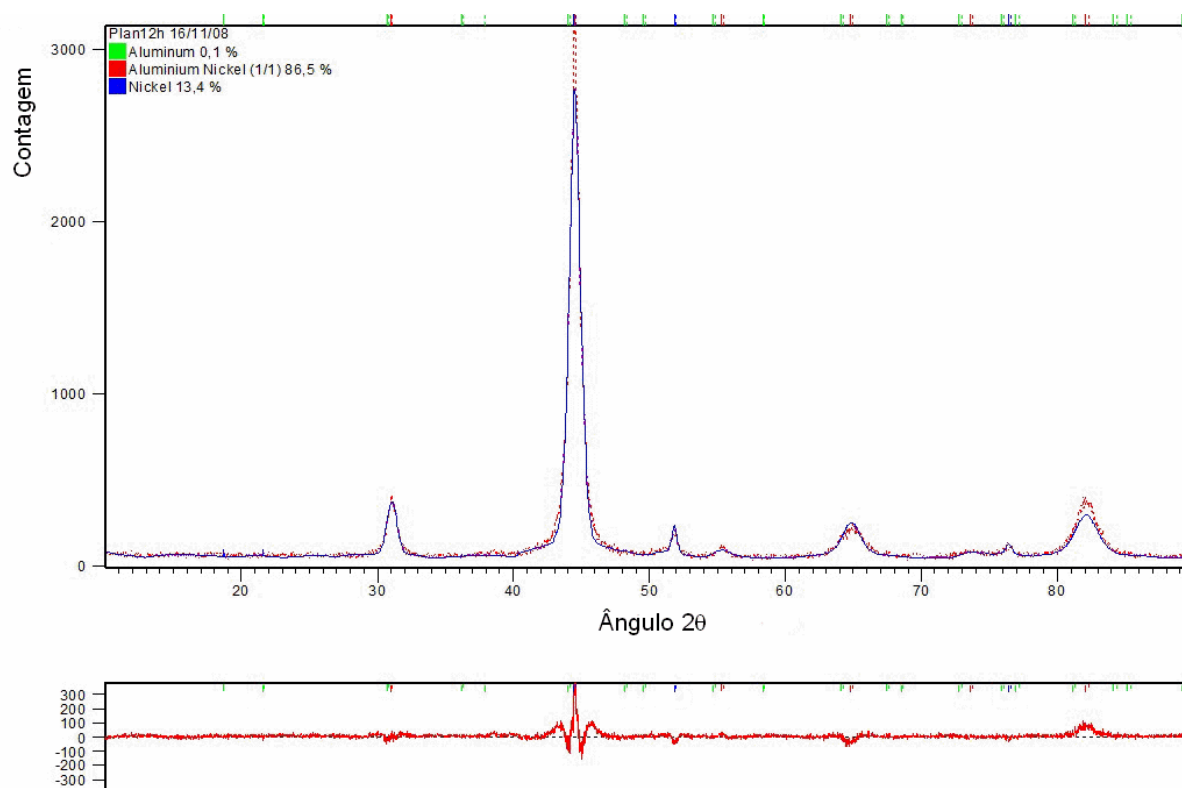


Figura B.8 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 12 h de moagem. $R_{wp} = 13,4$. Qualidade do ajuste: 2,74.

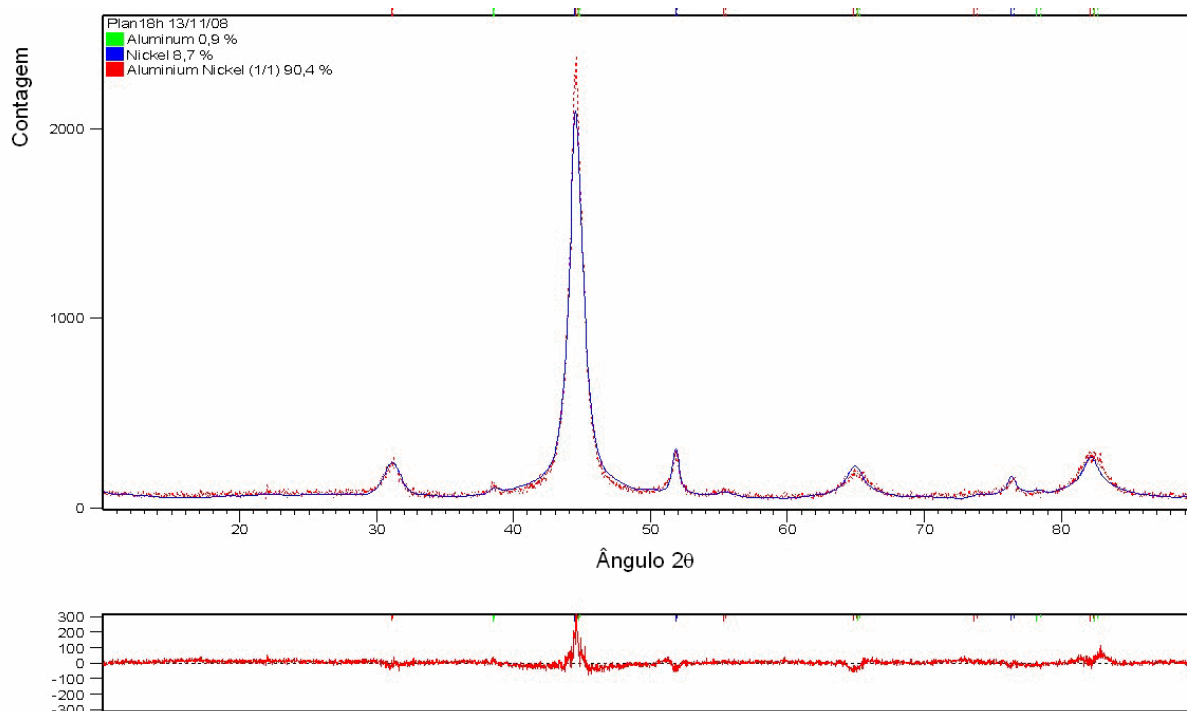


Figura B.9 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 18 h de moagem. $R_{wp} = 12,7$. Qualidade do ajuste: 2,32.

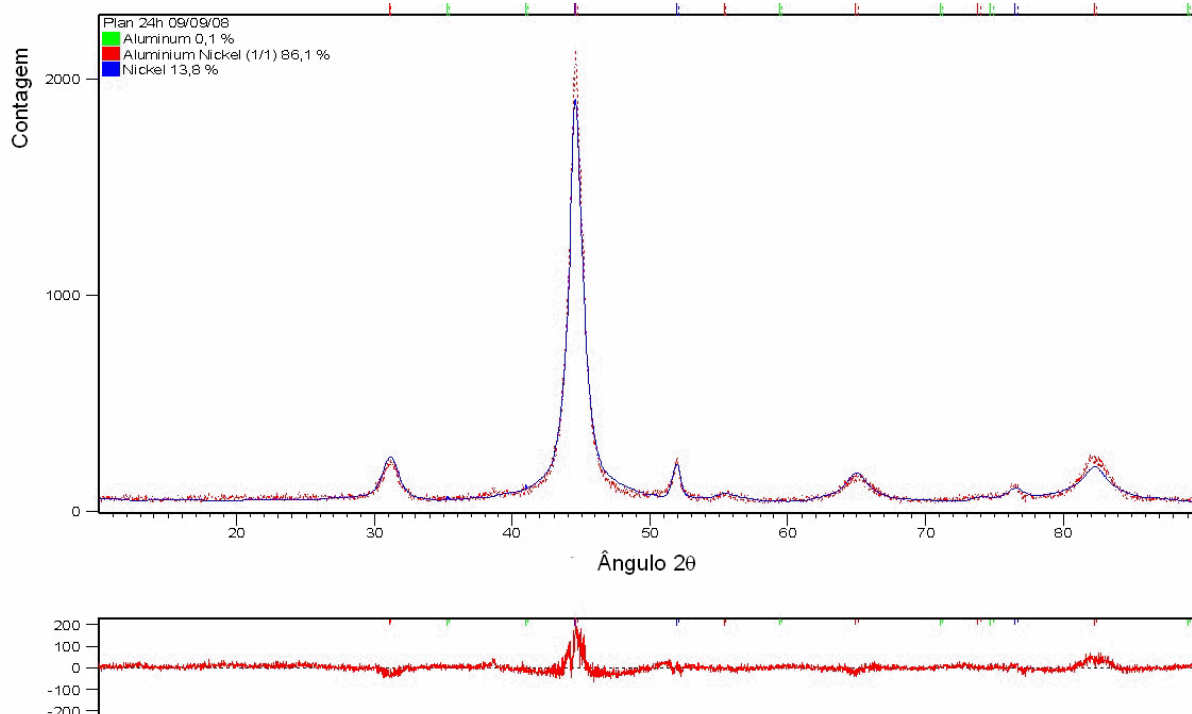


Figura B.10 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 0,75% de ACP, 24 h de moagem. $R_{wp} = 13,3$. Qualidade do ajuste: 2,27.

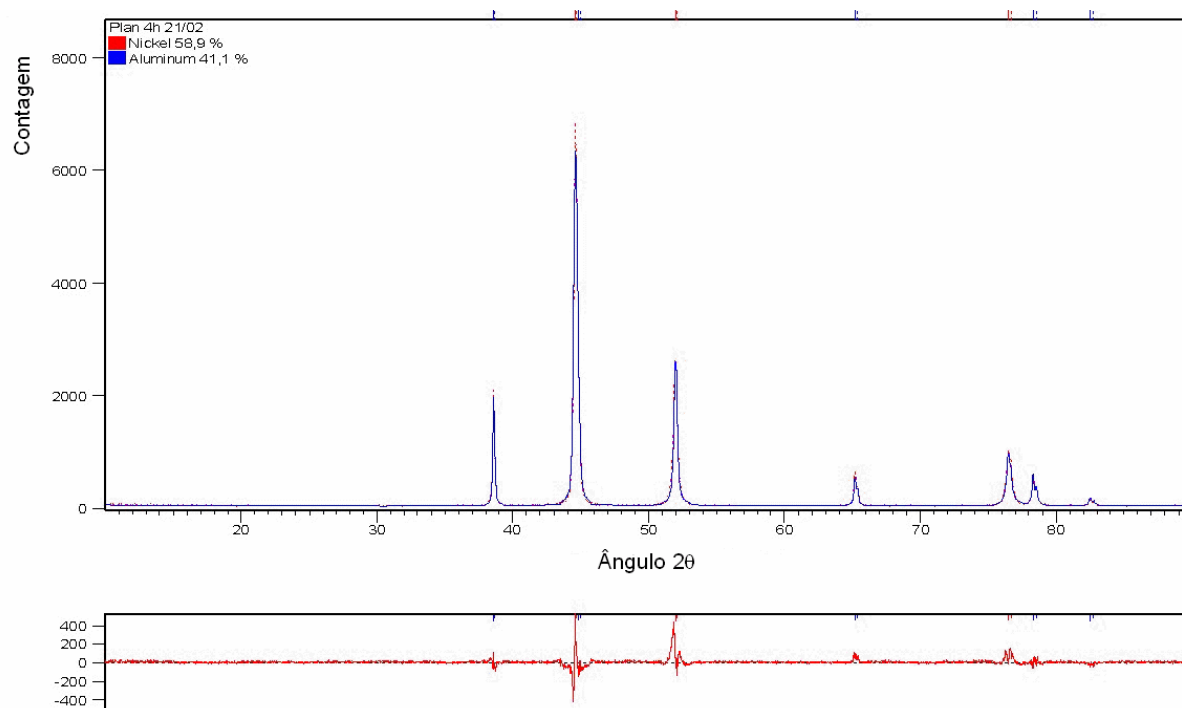


Figura B.11 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 4 h de moagem. $R_{wp} = 12,3$. Qualidade do ajuste: 7,06.

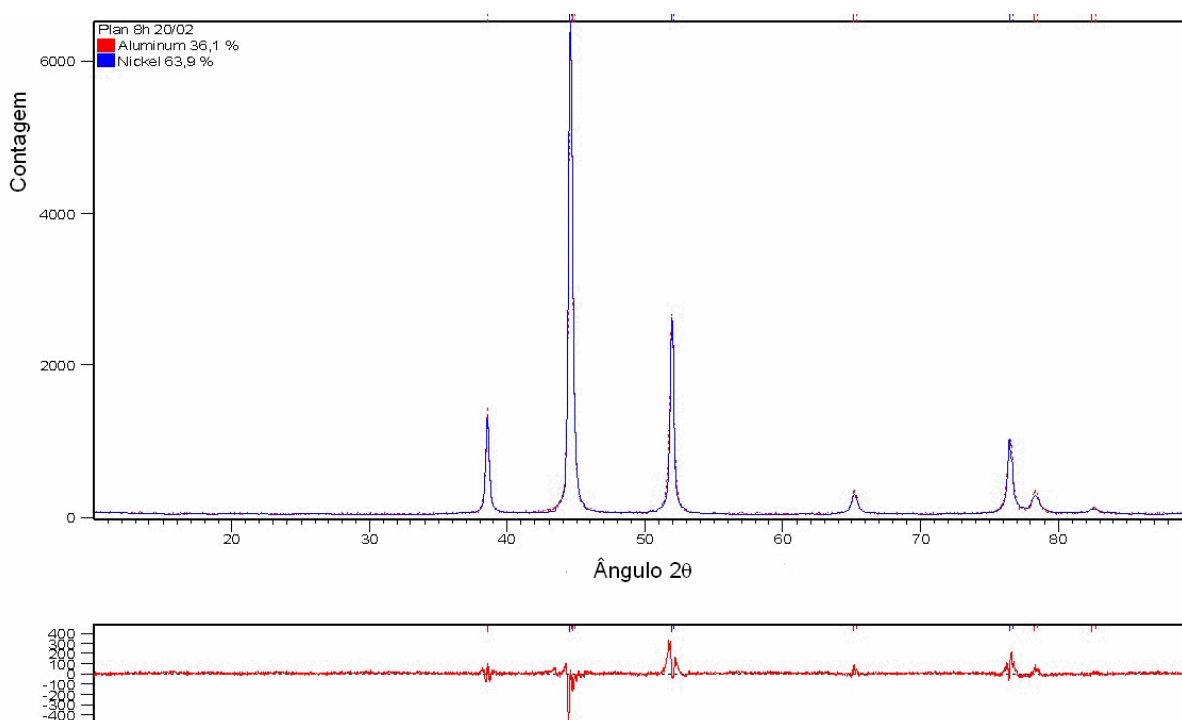


Figura B.12 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 8 h de moagem. $R_{wp} = 11,6$. Qualidade do ajuste: 4,30.

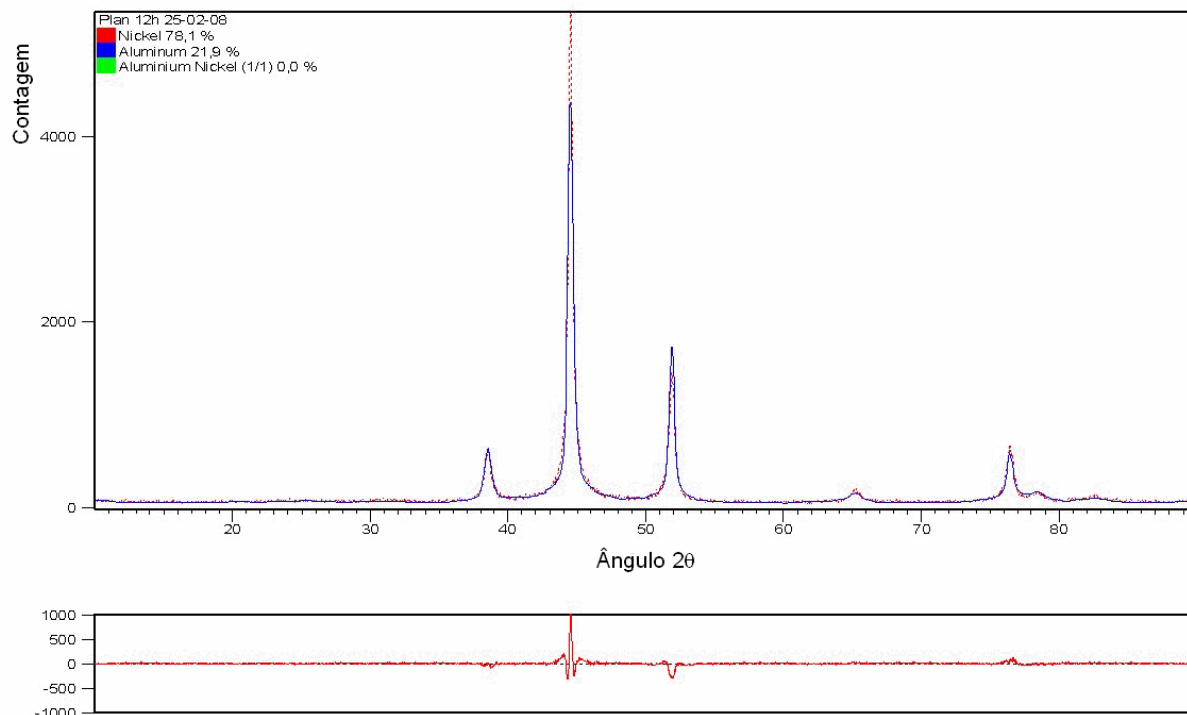


Figura B.13 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 12 h de moagem. $R_{wp} = 14,2$. Qualidade do ajuste: 4,79.

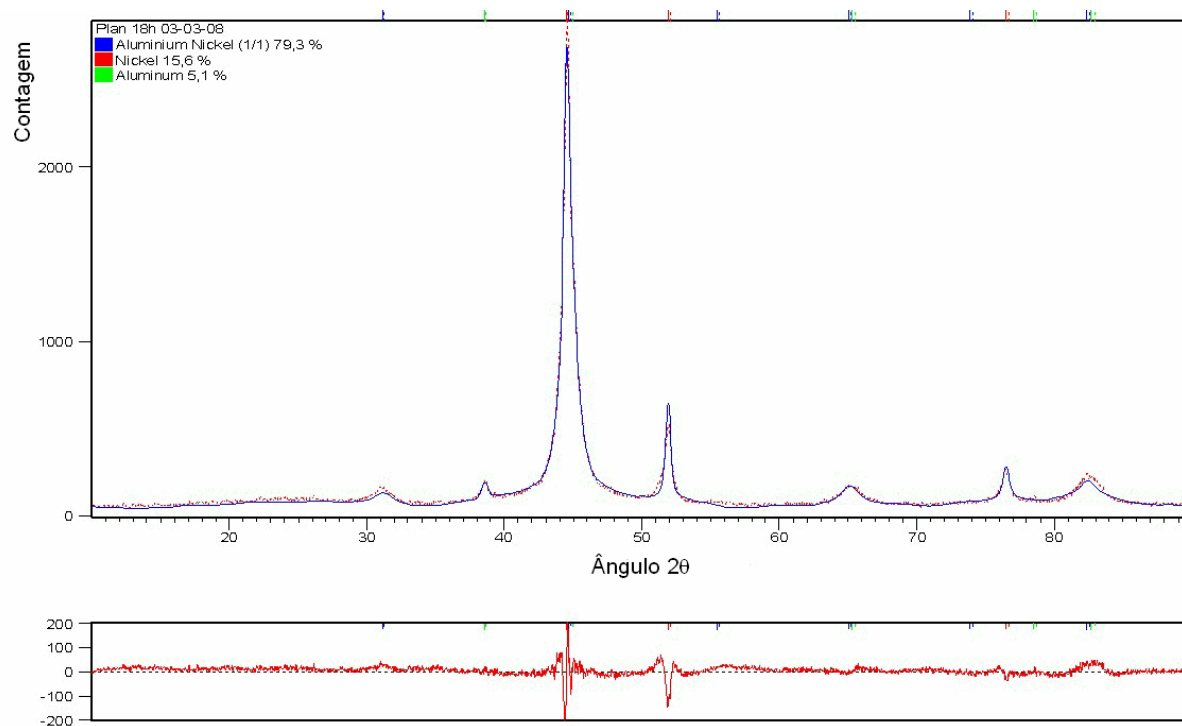


Figura B.14 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 18 h de moagem. $R_{wp} = 10,9$. Qualidade do ajuste: 1,79.

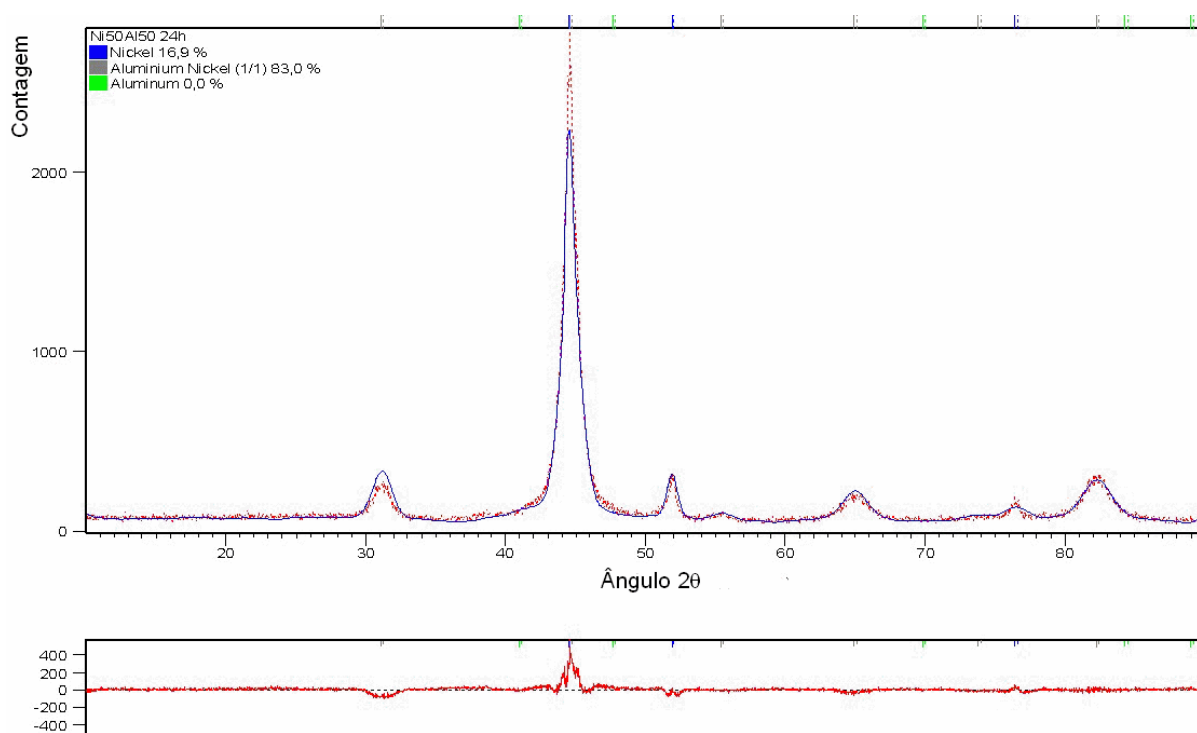


Figura B.15 Refinamento pelo método de Rietveld. Amostra: Planetário, 1% de ACP, 24 h de moagem. $R_{wp} = 15,8$. Qualidade do ajuste: 3,82.