



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado - Doutorado

LIGAS DO SISTEMA Ni-Nb PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Por

MARCUS TÚLIO MAGALHÃES ANDRADE PEDROSA

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do grau de MESTRE.

MARCUS TÚLIO MAGALHÃES ANDRADE PEDROSA

**LIGAS DO SISTEMA Ni-Nb PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA
ENERGIA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Orientador : Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

João Pessoa – PB

novembro, 2007

LIGAS DO SISTEMA Ni-Nb PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Por

MARCUS TÚLIO MAGALHÃES ANDRADE PEDROSA

Dissertação aprovada em 30 de novembro de 2007

Período letivo 2007.2

Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE PASSOS
Examinador Externo

Prof. Dr. ANTÔNIO TADEU AZEVÊDO MELO
Examinador Interno

Prof. Dr. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA
Examinador Interno

Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha amada esposa Telma Regina e as minhas queridas filhas, Ingrid e Maria Cecília pelo incentivo e paciência da distância.

AGRADECIMENTOS

A DEUS,

Senhor de tudo, que me deu a vida e coragem para vencer os desafios que ela impõe.

Aos meus pais, Aldenor (inmemoriam) e Cecília pelo exemplo e apoio nas horas difíceis, sem os quais não me permitiriam chegar nesta conquista. Minha eterna gratidão.

Aos meus irmãos Ludmila (Mila), Alana (Laninha), Aldenor Filho (Norfilo), Afrânio (Fandin) e Sandro (Sandrin) pelo amor fraterno.

Ao Prof.Dr. Rodnei Medeiros Gomes pela orientação e confiança na realização da proposta da dissertação.

Aos demais professores do curso de pós-graduação.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará na pessoa do Diretor Geral, prof. Cláudio Ricardo de Lima pela liberação e apoio financeiro.

Aos amigos Laurivam da Silva Diniz e sua esposa Raísa Guedes Diniz pela acolhida em João Pessoa no início do curso.

Aos amigos da Uned-Cedro Nildo e Eloy pelo incentivo para realizar o mestrado.

Ao amigo João Lohoca pelo apoio na execução do trabalho e pela amizade.

À amiga Sônia (Cefet-Ba) pela amizade fraterna.

Aos professores e funcionários da Uned-Cedro.

Aos colegas do LSR, Emanuel, Pedro, Nilmário, Dorinha, Silvânia, Daniele, Quirino, Riccelly, Bernardo, Rafael e Daniel pelo companheirismo.

Ao funcionário do LSR, Itânio pela realização dos ensaios de difração de raio-X.

À funcionária, Elizabete pela limpeza dos ambientes de trabalho.

A CAPES pelo financiamento da bolsa de estudos para execução deste trabalho.

Finalmente a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta, no anonimato ou não, contribuíram para a realização deste sonho.

“... não importa tanto o tema da tese quanto a
experiência de trabalho que ele comporta.”

Umberto Eco

LIGAS DO SISTEMA Ni-Nb PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

RESUMO

A presente pesquisa visa estudar o efeito do Boro, como amorfizador, na liga Níquel-Nióbio, utilizando a técnica de Moagem de Alta Energia (MAE) para utilizá-la como liga mãe ou master alloy para preparação de ligas Cu-Al-Ni passíveis do efeito memória de forma. Utilizando a moagem de alta energia é possível estender o limite de solubilidade de alguns elementos de liga dentro da matriz. Em materiais cujos componentes apresentam diferenças acentuadas nos seus pontos de fusão, a MAE pode ser utilizada, com resultados satisfatórios. Para este trabalho foram realizadas duas séries de moagem, uma para liga NiNb e outra série para a liga NiNbB, com os mesmos tempos de moagem (1, 5, 10, 20 e 40h). Após as etapas de moagem foram feitos ensaios de difração de raios-X, para identificar as fases presentes nos pós e sua evolução com os tempos de moagem e análise térmica para identificar as temperaturas de transformação das fases presentes. Liga do sistema NiNb com concentrações de Nb em torno de 24% (em peso) são facilmente amorfizáveis, bastando tempos de moagem de 40h. A adição de B tende a acelerar o processo de dissolução do Nb no Ni aumentando a cinética de amorfização. As análises de difração de raios-x coletados em diversas temperaturas para os pós amorfos nos possibilitaram investigar com mais exatidão a influência do B. Quando este elemento é adicionado à liga binária Ni-Nb, as temperaturas de recristalização, as quais estão associadas à formação da fase de equilíbrio Ni_3Nb , são reduzidas. Os difratogramas de raios-x também indicam que esta fase começa sua formação em temperaturas mais baixas, quando o B é adicionado. Desta forma, conclui-se que o B acelera a decomposição da fase amorfa em virtude da alta intensidade de defeitos introduzidos durante a moagem.

SYSTEM ALLOY Ni-Nb PROCESSED VIA HIGH ENERGY MILLING

ABSTRACT

The present investigation, aim studying the Boron effect as amorphizing agent, in the Nickel-Niobium alloy, using the technique of High Energy Milling to using as master alloy for preparation of alloys Cu-Al-Ni susceptible to the shape memory effect. Using the milling of high energy is possible to extend the solubility limit of some alloy elements in the matrix. In materials whose components present remarkable gap differential in their fusing points, the master alloy can be used, with satisfactory results. For this work two milling series were accomplished, one for NiNb alloy and other series for the NiNbB alloy, with the same times of milling (1, 5, 10, 20 and 40 h). After the milling stages they were made rehearsals of x-ray diffraction, to identify the formed phases in the powders and his evolution with the milling times and thermal analysis to identify the temperatures of transformation of the present phases. System NiNb alloy with concentrations of Nb around 24% (in weight) they are easily amorphizing, being enough times of milling of 40 h. The B addition tends to accelerate the process of dissolution of Nb into Ni increasing the amorphization kinetics. The diffraction analyses XRD patterns collected in several temperatures for the amorphous powders made possible to investigate with more accuracy the B influence. When this element is added to the binary Ni-Nb alloy, the recrystallization temperatures, which they are associated to the formation of the equilibrium phase Ni_3Nb , are reduced. The XRD patterns indicate also that this phase begins her formation in lower temperatures, when B is added. Therefore, was concluded that B accelerates the decomposition of the amorphous phase because of the high intensity of defects introduced during the milling process.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Processamento por MAE	3
2.2 Equipamentos utilizados na MAE	5
2.3 Mecanismo de formação da liga por MAE	8
2.4 Materiais obtidos por MAE	13
2.5 O efeito memória de forma	13
2.6 Amorfização do estado sólido	15
2.6.1 Mecanismo de amorfização	19
2.7 Compostos intermetálicos do sistema NiNb	20
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1 Moagem dos pós	22
3.2 Difractometria de raios-X	25
3.3 Cristalização das ligas amorfas	25
3.4 Análise térmica	26
3.5 Compactação dos pós e tratamento térmico	26
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCURSÃO	

4.1	Evolução microestrutural durante a moagem	27
4.1.1	Sistema NiNb	27
4.1.2	Sistema NiNbB: O efeito da adição do Boro	29
4.2	Análise térmica diferencial	30
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES		37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		38

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Moinho Fritsch Pulverisette P5.	7
Figura 2.2	Esquemas representativos dos principais moinhos utilizados na moagem de pós, (a) "spex" (Magini; Iasonna, 1995), (b) planetário, (c) atritor vertical, (d) atritor horizontal (Zoz, 1998), (e) "anutech" uniball (Calka; Radlinski, 1991b), (f) vibratório (Basset; Matteazzi; Miani, 1993-4).	8
Figura 2.3	Eventos básicos que acontecem durante o processo de MAE	9
Figura 2.4	Mecanismo básico da MAE.	12
Figura 2.5	Diagrama de fase do sistema NiNb.	20
Figura 3.1	Moinho Fritsch Pulverisette 5 com as jarras instaladas.	23
Figura 3.2	(a) e (b) mostra detalhes da jarra usada na moagem dos pós.	24
Figura 3.3	Detalhe da câmara de vácuo do sistema usado para controle da atmosfera.	24
Figura 4.1	Difratogramas da liga NiNb.	27
Figura 4.2	Difratogramas da liga NiNbB.	29
Figura 4.3	Termograma 20 h da liga NiNb.	32
Figura 4.4	Termograma 40 h da liga NiNb.	32
Figura 4.5	Termograma 20h da liga NiNbB.	33
Figura 4.6	Termograma 40h da liga NiNbB.	33
Figura 4.7	Difratogramas em câmara quente da liga NiNb.	34
Figura 4.8	Difratogramas em câmara quente da liga NiNbB.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Capacidade e as velocidades lineares das bolas em alguns tipos de moinhos	06
Tabela 3.1	Parâmetros utilizados na execução das moagens para as duas ligas selecionadas.	23
Tabela 4.1	Temperaturas das reações exotérmicas para pós moídos por 20h (erro $\pm 3^\circ \text{C}$)	30
Tabela 4.2	Temperaturas das reações exotérmicas para pós moídos por 40h (erro $\pm 3^\circ \text{C}$)	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α - alfa

λ - Lambda

τ - Tensão de compressão do material em pó

ρ -Densidade

σ_c - Tensão de compressão

$^{\circ}\text{C}$ - Grau Centígrado

$\text{\AA}$ - Ângstron

Al - Alumínio

Ar - Argônio

C - Carbono

CFC - Cúbica de face centrada

cm^3 - Centímetros cúbicos

CMM - Compósito de matriz metálica

Cr - Cromo

Cu - Cobre

DSC - Differential scanning calorimetry

DTA - Differential thermal analysis

E - Módulo de elasticidade

Fe - Ferro

g - grama

Ge - Germânio

h - Hora

He - Helio

Hz - Hertz

INCO - International Nickel Company

JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Standards

m/s - Unidade de medida de velocidade
MA - Mechanical Alloying
MAE - Moagem de Alta Energia
mbar - Unidade de medida de pressão
Mg – Magnésio
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
min - Minuto
mm - milímetro
MPa - Mega Pascal
Nb - Nióbio
Ni - Níquel
O - Oxigênio
ODS- Oxide-dispersion Strengthened
PSR - Processo de solidificação rápida
RBP - Razão Bola Pó
RPM - Rotações por minuto
Si - Silício
Sn - Estanho
SSS - Solução sólida supersaturada
t - tonelada
Ta - Tântalo
Ti - Titânio
UFPB - Universidade Federal da Paraíba
 V_{at} - Volume atômico
Win-index - Professional Powder Indexing
Win-metrics - Robust Metric Refinement
Zn - Zinco
Zr - Zircônio

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A proposta aqui apresentada visa estudar o efeito adição do B na liga Ni-Nb como amorfizador, processada por moagem de alta energia, para ser utilizada como liga mãe ou “*master alloy*” para fabricação de ligas Cu-Al-Ni.

O processo por moagem de alta energia (MAE), denominada também por “*mechanical-alloying*” (MA), foi desenvolvido na década de 60 (Benjamin, 1970). Utilizado de início para produzir compósitos metálicos em pó, em 1980 foram obtidos materiais com estrutura cristalina estável ou metaestável, quasicristalina, nanocristalina e amorfa (Benjamim, 1988). Nos anos 90 vários materiais foram processados por MAE, dos quais, aços ferramenta, ligas à base de alumínio, carbonetos, hidretos e nitretos, materiais cerâmicos, compósitos, compostos intermetálicos, materiais nanocristalinos, materiais magnéticos e soluções sólidas supersaturadas (Murty, Ranganathan, 1998).

Utilizando a moagem de alta energia é possível estender o limite de solubilidade de alguns elementos de liga dentro da matriz. Em materiais cujos componentes apresentam diferenças acentuadas nos seus pontos de fusão, a MAE pode ser utilizada, com resultados satisfatórios. Pela ação das colisões das esferas com as partículas de pó dentro de um recipiente de moagem “soldagem” e “fratura” acontece na mistura de pós- elementares simultaneamente. As reações envolvidas nesse processo ocorrem no estado sólido, assim, mostra-se como um excelente caminho para a obtenção de ligas cujos elementos são imiscíveis na fusão convencional (Benjamin, 1988, Matteazzi, et al., 1997, Portnov, et al., 1998).

As ligas Cu-Al-Ni, passíveis do efeito memória de forma (EMF) possuem uma tendência à fratura intergranular devido à alta anisotropia elástica das fases austenítica e martensítica (Otsuka e Wayman, 1998). Do ponto de vista físico metalúrgico é sabido que um dos principais mecanismos para reduzir a tendência à fratura intergranular está na redução do

tamanho médio de grão. Isto pode ser alcançado através da introdução de elementos quaternários altamente formadores de intermetálicos que atuam como pontos de nucleação durante o processo de solidificação e também como barreiras ao crescimento de grão na etapa de betatização. Dentre os elementos refinadores de grão o Nb, Zr, Ti e V são dos mais eficazes visto que estes formam intermetálicos de alta estabilidade térmica, e ainda possuem baixíssima solubilidade no Cu, desta forma torna-se possível a formação de precipitados que possam atuar como bloqueadores ao crescimento do grão sem comprometimento de formação de uma eventual fase que possa intervir nas propriedades termo elásticas das ligas com EMF.

O procedimento eficaz para dissolução destes elementos em ligas de Cu é a fabricação de uma liga mãe (*master alloy*). Contudo, a preparação destas ligas, com teores entre 5% e 10%, é de difícil obtenção em virtude do alto ponto de fusão dos elementos da liga e também a grande afinidade química com o oxigênio. A técnica de moagem de alta energia mostra-se como uma alternativa viável para a dissolução de elementos que possuem uma energia livre de mistura positiva, que dizer sistemas de ligas onde o elemento soluto, de acordo com o diagrama de equilíbrio, possui uma solubilidade baixa no elemento solvente (Suryanarayana, 2001, Amorim, 2002)

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSAMENTO POR MAE

O processo de moagem de alta energia (MAE) (Araújo, 2000), também conhecido por "*mechanical-alloying*" (MA), pode estabelecer, em uma mistura de pós-elementares, um mecanismo simultâneo de “soldagem” e de “fratura” pela ação das colisões das esferas com as partículas de pós dentro de um recipiente, mantendo as partículas no estado sólido (Benjamin, 1970).

Esta técnica foi desenvolvida no ano de 1966, no laboratório de pesquisa Paul D. Merica na INCO, integrante que era do programa de produção de superligas à base de níquel. Na fabricação de componentes de motores de propulsão a jato foram utilizadas partículas de níquel reforçadas com dispersão de óxidos (ODS), que endureciam por precipitação (Benjamin, 1970, Id., 1977, Id., 1988).

De início a MAE foi usada para produzir compósitos metálicos em pó. Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, com conseqüente elevação da temperatura de aplicação de certos elementos, onde o alumínio, o cobre e níquel destacavam-se, as pesquisas direcionaram-se neste sentido (Benjamin, 1970).

O ponto de fusão da matriz alumínio eleva-se com o aumento da resistência com dispersão de óxido de alumínio no alumínio. Em pesquisa anteriormente desenvolvida verificou-se que a resistência do material aumentava com o aumento da fração volumétrica do óxido e com a diminuição do espaçamento entre partículas (Gregory; Grant, 1954, Lenel et al., 1957). Para uso a temperaturas elevadas o ponto de fusão relativamente baixo do alumínio representava um problema. O crescimento do tamanho de grão a temperaturas mais elevadas não era impedido no processo convencional com a adição de óxido no cobre e no níquel. Verificou-se que este problema do crescimento de grão a altas temperaturas, mesmo com a

adição de óxido, seria minimizado utilizando-se a MAE para estabelecer a formação de dispersóides extremamente finos, assim o composto ficaria mais estável termicamente (Benjamin, 1970).

Em 1980, foram obtidos materiais com estrutura cristalina estável ou metaestável, quasicristalina, nanocristalina e amorfa. Verificaram que, através da MAE, é possível estender o limite de solubilidade de alguns elementos de liga dentro da matriz. Após as primeiras experiências foram obtidos outros compostos utilizando-se carbonetos de tungstênio e cobalto e metais com carbonetos (Benjamin, 1988, Matteazzi et al., 1997; Portnov et al., 1998).

Até com baixa quantidade de partículas dispersas na matriz, o reforço por dispersão em alumínio eleva em muito a resistência mecânica do material utilizando-se a MAE. A baixa quantidade de dispersóide em uma liga de alumínio é fator fundamental para não diminuir a condutividade elétrica do material. A utilização da MAE para dispersão em alumínio resulta em maior resistência e ductilidade que no processo convencional (SAP- pó de alumínio sinterizado) (Benjamin; Bonford, 1977).

O limite de resistência do alumínio puro pode aumentar em cerca de cinco (5) vezes com adição de óxido ou carboneto. Através da MAE pode ocorrer, com o uso de aditivos e/ ou com a atmosfera interna do recipiente de moagem, formação de carboneto e óxido no alumínio. A quantidade de carbono devido ao aditivo no pó processado e ao oxigênio residual na atmosfera do sistema não pode ser eliminada nem tão pouco reduzida. O uso de metanol em vez de cera ou ácido esteárico resulta em menor quantidade de carbono no pó processado. Como foi observado, o carbono fica na forma do composto Al_4C_3 e o oxigênio na forma do composto Al_2O_3 (Benjamin e Bonford, 1977, Rodriguez et al., 1997, Singer et al., 1980).

Foram utilizadas baixas temperaturas (aproximadamente 40 °C negativo) com o intuito de minimizar o excesso de soldagem no processamento de alumínio através da MAE, sem uso de lubrificante. O processamento pode realizado em recipiente de polietileno em moinhos *atritor* ou "*spex*" o processamento de pó de alumínio ou ligas de alumínio. Não há necessidade de aditivos e/ ou baixa temperatura para evitar o excesso de soldagem, utilizando-se recipiente de polietileno no processo. No caso do atritor, o uso de água de refrigeração e atmosfera protetora de nitrogênio, argônio ou hélio, consegue evitar o excesso de formação de óxido (Coelho; Ambrozio, 1999a, Id. 199b, Id. 2001).

Koch e colaboradores em 1983, com o objetivo de produzir materiais amorfos com pós de níquel e nióbio utilizaram a MAE no Laboratório Nacional de *Oak Ridge* da Universidade da Califórnia do Norte. Para comparar os resultados do material processado na

MAE, foi obtido amorfo $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at.%) pelo processo de resfriamento rápido. A mistura de pó na MAE foi processada em moinho *Spex* 8000 na composição inicial $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at.%). Utilizaram uma jarra e esferas de aço ferramenta com diâmetro de 9,5 mm. O material foi processado ao ar atmosférico e sob atmosfera de hélio, com uma razão bola/pó (RBP) de 3:1 (30g : 10g). A jarra, selada ao ar atmosférico foi aberta a cada hora de processamento para retirada de amostra do pó para difração de raios-X. A cada abertura foi observada a formação de pressão parcial, ou seja, aumento da pressão interna, devido às reações com o material em processamento, indicando a reação do ar contido na jarra. A difração de raios-X sobre a amostra de pó processado por 11 horas (material carregado sob hélio) e 14 horas (material carregado ao ar atmosférico) revelou um material tipicamente amorfo. No material processado foi feito análise térmica sob atmosfera de hélio apresentando um pico exotérmico de cristalização em 647° C, já no material processado ao ar, o pico exotérmico de cristalização ocorreu em torno de 577° C. A temperatura de cristalização do amorfo obtido ao ar atmosférico foi mais baixa devido à presença de oxigênio durante o processo de moagem (Koch et al., 1983).

2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA MAE

A MAE é realizada em moinhos vibratórios (*Spex*® 8000), moinhos planetários (*Fritsch*® e *Retsch*®) e moinhos *atritores* (*Netzsch*® e *Szegvari*®) (Murty; Ranganathan, 1998). Todos esses moinhos possuem um recipiente em que atuarão os meios de moagem (esferas, barras e aletas).

Nos moinhos de esferas rotativos a energia cinética transferida para as esferas é muito pequena. Neste caso as partículas de pó quando recebem o impacto das esferas podem ser fraturadas, no entanto a pressão máxima durante a colisão é insuficiente para produzir deformação plástica no material. Ao contrário na moagem de alta energia, durante o processamento as partículas de pó não são somente fraturadas, mas também são plasticamente deformadas e "soldadas" a frio (Schwarz, 1996).

O primeiro moinho de bolas de alta energia usado para a MAE por Benjamin foi um *atritor*. Este tipo de equipamento tem um tanque vertical cilíndrico, onde o pó e as esferas são carregados. O movimento das esferas e do pó é conseguido por uma haste aletada ligada a um motor. Os moinhos *atritores* são usados em laboratórios de pesquisa para processar pequena quantidade de material, e também na indústria, já que alguns modelos podem processar quantidades maiores.

Os moinhos *atritores* horizontais proporcionam trabalhos com velocidades variáveis durante o processo de MAE, com boa capacidade de carga. Podem ser usados para produção semi-contínua e mostram-se como alternativa para sintetizar alguns sistemas de ligas em escala comercial (Zoz et al., 1996-97).

Moinhos vibratórios tubulares também são usados para produção em escala piloto, nestes equipamentos um recipiente cilíndrico é carregado com esferas e pó e colocado a vibrar.

A capacidade e as velocidades lineares das bolas em alguns tipos de moinhos estão apresentadas na Tabela 2.1 (Basset et al., 1994, Magini; Iasonna, 1995, Murty; Ranganathan, 1998).

Tabela 2.1 Capacidade e as velocidades lineares das bolas em alguns tipos de moinhos

Tipo de moinho	Capacidade	Velocidade das esferas (m/s)
"Spex" 8000	Até 2 x 20 g	< 3,9
Planetário	Até 4 x 250 g	< 11,24
Atritor	0,5 – 100 kg	<0,8
"Anutech Uniball"	4 x 2000 g	-
Vibratório Matteazzi	Até 250 g	< 3,5

Os moinhos de laboratório apesar da pequena capacidade imprimem alta velocidade às esferas. O "Spex" 8000 e o "Fritsch Pulverisette" são os mais empregados. No "Spex", o recipiente de carga das bolas e do pó vibra em três direções mutuamente perpendiculares, com amplitude de 50 mm e frequência de 20 Hz. No moinho planetário Fritsch, o disco sobre o qual o recipiente é montado gira no sentido oposto a este, fornecendo a necessária força centrífuga às esferas (Watanabe et al., 1995). A figura 2.1 mostra o moinho *Fritsch Pulverisett P5* do LSR da UFPB.



Figura 2.1 – Moinho *Fritsch Pulverisette P5*.

Existem dois outros tipos de moinho de alta energia de laboratório descritos na literatura, o "*Anutech uniball mill®*" criado pelo grupo de Calka, (1991a) na Austrália, e o moinho vibratório produzido pelo grupo italiano coordenado por Matteazzi, (1997).

O "*Anutech mill*" consiste de um recipiente horizontal de aço inoxidável com bolas de aço temperado. O movimento das bolas é confinado ao plano vertical das paredes do recipiente e é controlado por um campo magnético externo, cuja direção e intensidade podem ser ajustadas. Dependendo da posição do campo o moinho pode trabalhar tanto no modo de alta energia (predomina o impacto), quanto no modo de baixa energia (predomina o cisalhamento) (Calka; Radlinski, 1991b, Radlinski et al., 1991).

Matteazzi construiu um moinho vibratório para produzir materiais com tamanho de grão nanométrico. O equipamento oscila a uma frequência de 17 Hz e a uma amplitude de 30 mm. O volume do recipiente de 1.100 cm³ pode fornecer até 250 g de material por batelada. Um aspecto interessante deste moinho é a possibilidade de se construir equipamentos de maior porte, utilizando-se os mesmos conceitos, para produção em escala industrial (Basset et al., 1993-4). A figura 2.2 apresenta um esquema representativo dos principais moinhos utilizados no processamento de pós.

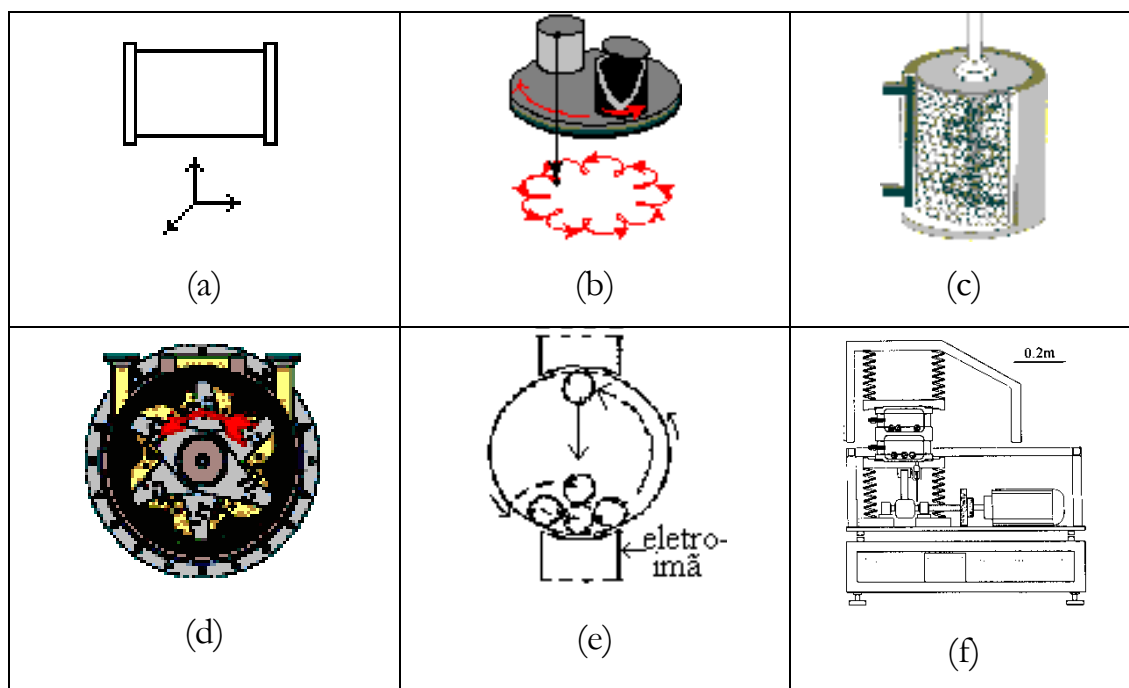


Figura 2.2: Esquemas representativos dos principais moinhos utilizados na moagem de pós, (a) "spex" (Magini; Iasonna, 1995), (b) planetário, (c) *atritor* vertical, (d) *atritor* horizontal (Zoz, 1998), (e) "anutech" *uniball* (Calka; Radlinski, 1991b), (f) vibratório (Basset; Matteazzi; Miani, 1993-4).

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DA LIGA NA MAE

A obtenção de materiais com microestruturas semelhantes às da solidificação rápida é possível por MAE, já que a mesma leva a formação de fase metaestável em muitos sistemas de ligas. Os dois processos distinguem-se no fato de que, na solidificação rápida envolve transformação do estado líquido para o sólido, enquanto que a transformação por MAE ocorre totalmente no estado sólido (Suryanarayana et al., 1992).

Os componentes iniciais de uma mistura de pós processados por MAE pode influenciar na síntese da liga (Itsukaichi et. al., 1993, Portnov et al., 1998). Na obtenção de ligas de alumínio por processos convencionais a MAE apresenta vantagens sobre estes, principalmente em materiais com estrutura apresentando alta fração volumétrica de dispersóides termicamente estáveis e distribuídos homogeneamente na matriz (Niu et al., 1993).

Os resultados da competição entre o surgimento e a recuperação dos defeitos na rede cristalina explicam a formação de microestrutura nanocristalina em alguns materiais processados por MAE (Eckert et al., 1992). Na obtenção de materiais com estas características é necessário que a energia cinética atinja um determinado valor durante a operação de moagem. Para atingir este "valor", alguns parâmetros são fundamentais, como por exemplo: o tipo de equipamento, o diâmetro e o movimento das bolas, a razão massa de bolas e massa de material (RBP), os aditivos e a atmosfera do sistema (Fadeeva; Lenov, 1996, Costa et al., 1996).

A energia livre de Gibbs é aumentada para altos níveis durante a moagem, resultando em reações que favorecem as mudanças microestruturais (Zoz et al., 1996). Com a entrada em funcionamento do equipamento ocorre o movimento promovendo impactos entre as esferas, o recipiente e as partículas de pó (Calka et al., 1994). Destes impactos originam-se vários fenômenos, dentre os quais a deformação plástica, com modificação da morfologia, soldagem e/ ou fratura das partículas de pó. Na Figura 2.3 é mostrado o esquema dos eventos básicos que acontecem durante o processo de MAE de pós-metálicos com ductilidades diferentes (Basset et al., 1993, Maurice; Courtney, 1995).



Figura 2.3 Eventos básicos que acontecem durante o processo de MAE

O processo pode ser subdividido em diversas etapas. Inicialmente, ocorre a mistura e, paralelamente, a deformação do material seguida de fratura e soldagem das partículas. O mecanismo de deformação e soldagem dá origem à formação de partículas achatadas contendo camadas dos componentes da liga. Em seguida, o processo de soldagem é

predominante, de maneira que há um aumento do tamanho de partícula e diminuição na sua quantidade. As duas etapas seguintes caracterizam-se pela formação de partículas equiaxiais e pela soldagem das partículas em camadas, produzindo orientações aleatórias. Nestas etapas ocorre diminuição da quantidade de partículas na forma de escamas, além da estrutura lamelar não somente tornar-se mais fina como também marmorizada. A tendência à fratura das partículas eleva-se com o continuado aumento de dureza. A etapa final corresponde a um estado estacionário de processamento, aonde a composição de cada partícula converge para a do material como um todo. Um equilíbrio entre as frequências de fratura e soldagem é atingido nesta etapa (Courtney, 1995).

Em função da repetição de soldagem/ fratura e, conseqüentemente, o refinamento microestrutural, a distância de difusão entre interfaces é reduzida consideravelmente aumentando a velocidade de formação de fase, que depende do tempo de moagem, do equipamento utilizado e da razão de carga bola/pó (Suryanarayana et al., 1992).

A MAE necessita de velocidades das esferas da ordem de metros por segundo. Durante a colisão elástica entre duas esferas com velocidade relativa V , a tensão de compressão no ponto de contato é aproximadamente igual a:

$$\sigma_c = (\rho_B E_B)^{1/2} \times V$$

, onde ρ_B é a densidade e E_B é o módulo de Young do material. Então, para que haja deformação plástica, V deve ser maior que $\tau / (\rho_B E_B)^{1/2}$, sendo τ a tensão de compressão do material em pó.

Em moinhos rotatórios convencionais a velocidade das esferas é determinada pela altura de queda livre das mesmas. Assim, para produzir em um moinho convencional energia cinética suficiente para desencadear o processo de MAE, é necessário que o diâmetro do recipiente seja da ordem de metros (Schwarz, 1996).

O choque entre as esferas influencia a cinética de transformação da fase induzida pela MAE que é dependente da quantidade de energia transferida para o material em processamento. Se o choque entre esferas for plástico a transferência de energia é total, se o choque for elástico é nulo. A energia cinética acumulada pode ser toda consumida em um único choque ou em uma sucessão de choques. Quanto maior for o grau de enchimento da jarra contendo o pó e esferas, mais comum é a sucessão de choques. Para um dado grau de enchimento, maior deverá ser o diâmetro e a quantidade de esferas para obter-se o mesmo rendimento.

A energia de ativação necessária para a ocorrência da reação de formação do composto é obtida por liberação nos choques entre o material e as bolas. A frequência de choques é controlada por diversos fatores, entre os quais: razão entre a carga de bolas e o material, diâmetro das bolas e do recipiente. A carga de bolas é um fator crítico na determinação da velocidade da reação. Por meio dela é que se define a quantidade de material a ser processada e o número de choques efetivos por unidade de tempo. A quantidade de energia transferida em cada choque para cada partícula de pó depende da energia cinética das bolas antes do impacto, e da quantidade de material envolvida.

A velocidade de reação varia exponencialmente com a taxa de acúmulo de deformação, igualmente ao que ocorre em reações químicas induzidas termicamente, em que o mesmo tipo de relação ocorre entre a velocidade de reação e a temperatura. A taxa de acúmulo de deformação varia de acordo com a energia cinética das bolas. A formação de partículas nanocristalinas auxilia o processo, pois minimiza o comprimento dos caminhos de difusão. Acontecendo também em função da taxa de defeitos induzidos pela deformação (Basset et al., 1994, Magini; Iasonna, 1995, Magini et al., 1996, Murty; Ranganathan, 1998; Wolski et. al., 1996).

A intensa deformação plástica na MAE resulta na formação de fases cristalinas ou amorfas. Dependendo do tempo de processamento, da energia do sistema e da temperatura, ocorre um elevado nível de defeitos que induz à amorfização dos materiais cristalinos. A transformação de materiais cristalinos para amorfos ou a estabilidade das fases amorfas é influenciada também pela contaminação dos meios de moagem e da atmosfera utilizada no sistema. A contaminação é proveniente dos meios de moagem (esferas e recipiente) e da atmosfera do sistema (oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio). Sendo proveniente da atmosfera, a contaminação, pode ser introduzida durante o processo ou na manipulação do pó após o processamento (Aoki, et al., 1998).

Para amenizar o efeito da contaminação (quando esta deteriora as propriedades do material processado), deve-se mudar os meios de moagem por meios mais resistentes ao desgaste, e proteger o sistema com atmosfera inerte (Koch, 1996, Suzuki; Sumiyama, 1995). A contaminação é minimizada, diminuindo também o tempo de processamento ou a razão de carga-bola/ pó, desde que não ocorra diminuição de energia para realizar a transformação do material (Suryanarayana et al., 1992).

A Fig. 2.4 representa o mecanismo básico da MAE. A sequência de ciclos deformação/soldagem/fragmentação é repetida até se conseguir um estado de equilíbrio no sistema.

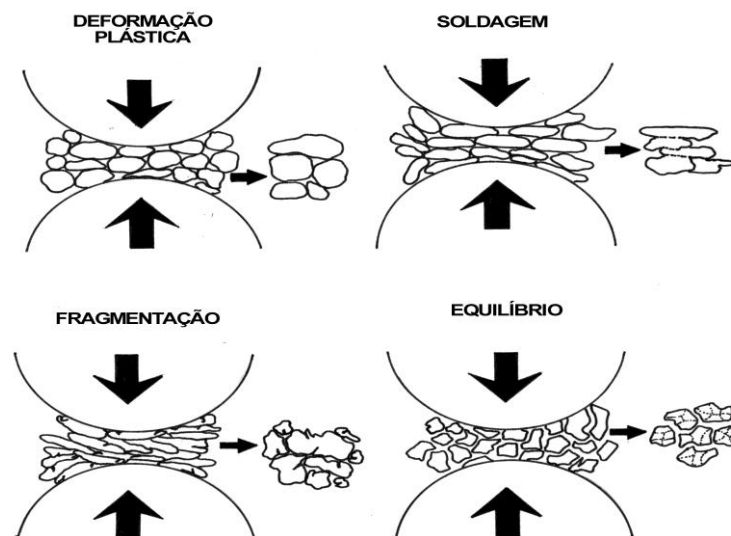


Figura 2.4 Mecanismo básico da MAE

A energia é absorvida pelo material, obtendo-se características diferentes, dependendo de cada sistema. A ação da MAE pode ser classificada em dois grupos, de acordo com a presença ou não de reações químicas.

As reações químicas podem ocorrer pela troca de átomos vizinhos e/ou pela modificação do tipo de ligação. Assim, quando ocorre a quebra de ligações do tipo metálica entre átomos similares (A-A) e formação de novas ligações, também metálicas, entre átomos dissimilares (A-B), obtém-se uma liga por solução sólida substitucional.

As reações químicas induzidas pela ação da energia mecânica promovem a formação de um novo produto, caracterizado por mudanças no tipo de ligação, como, por exemplo, a troca de ligações do tipo metálica por ligações de caráter covalente ou iônico. Isto engloba materiais como intermetálicos, cerâmicos e compósitos.

Quando não ocorrem reações químicas durante o processo, mas apenas deformação, soldagem e fratura, a característica básica dos materiais obtidos é uma estrutura refinada, composta de interfaces que propiciam a formação de materiais nanocristalinos ou até mesmos amorfos. No caso de dispersões de óxidos, a MAE proporciona um íntimo contato físico entre a matriz e a fase cerâmica a ser dispersa. A energia contida nesses materiais, decorrente do processamento, pode ser liberada por meio de aquecimento, podendo ocorrer ou não a formação de novas fases (Koch, 1995).

2.4 MATERIAIS OBTIDOS POR MAE

São inúmeras as potencialidades de aplicação dos materiais produzidos por MAE, dentre as quais podem ser citadas (Calka; Radlinski, 1991b, Matteazzi; et al., 1997):

- Aços ferramenta
- Ligas à base de alumínio;
- Carbonetos, hidretos e nitretos;
- Cerâmicos;
- Compósitos;
- Compostos intermetálicos;
- Materiais nanocristalinos;
- Materiais magnéticos;
- Soluções sólidas supersaturadas;
- Obtenção de quasicristais.

As aplicações incluem síntese e processamento de materiais avançados como: materiais magnéticos, supercondutores, cerâmica funcional, catalisadores, materiais de armazenamento de hidrogênio, aquecedores de comida, absorventes de gás, e também na modificação de solubilidade de combinações orgânicas, e produção de fertilizantes (Suryanarayana, 2001). Entretanto as principais aplicações industriais de materiais produzidos pela MAE estão nas áreas de processos térmicos, produção de energia, indústrias aeroespaciais, e outras. O fortalecimento por dispersão de óxido é a base para a utilização desses materiais.

2.5 O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O efeito memória de forma (EMF) consiste, fundamentalmente, na capacidade que certas ligas metálicas têm de “memorizar” sua forma original. A força motora para o efeito memória de forma é a transformação martensítica termoelástica. Os materiais com memória de forma são deformados em uma temperatura e, quando aquecidos ou resfriados, retornam à sua forma original. Um fator a ser observado nessas ligas é as temperaturas de

transformação, pois o material pode apresentar o EMF, apresentar boas propriedades mecânicas e, no entanto, ter as temperaturas de transformação inviáveis ao uso proposto (Patoor, 1994).

Dentre as ligas com memória de forma mais utilizadas, destacam-se as de Ni-Ti, Cu-Al-Zn e Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be.

As ligas da família Ni-Ti, também denominadas nitinol, com transformações de fase em uma estreita faixa de temperatura, de aproximadamente 15° C, e elevada recuperação elástica, em torno de 20%, destacam-se entre as demais (Otsuka e Wayman, 1998).

As ligas de Cu-Al, embora com custo de fabricação relativamente baixo, apresentam fragilidade e temperaturas de transformação maiores que as apresentadas pelas ligas Ni-Ti. Estudos, visando melhorar as propriedades das ligas de Cu-Al por meio de adição de outros elementos estão em curso. O níquel, por exemplo, quando adicionado a ligas de Cu-Al, permite obter temperaturas de transformação inferiores a 150° C, semelhante às Ni-Ti; no entanto, não contribui para melhorar as propriedades das ligas de Cu-Al, sobretudo no que diz respeito à questão da fragilidade.

Dentre os fatores que influenciam as temperaturas de transformações martensíticas podem ser destacados: composição química, estado de tensão, tratamento térmico, tamanho de grão e número de ciclos de transformação (Otsuka e Wayman, 1998)

A composição química tem uma importância grande no controle da temperatura de transformação (Otsuka e Wayman, 1998, Reed-Hill, 1982). Em ligas à base de cobre, a concentração de alumínio exerce uma forte influência na temperatura de transformação (Otsuka e Wayman, 1998).

Com respeito à influência do tamanho de grão na temperatura de transformação observa-se, geralmente, que pequenos tamanhos de grão baixam a temperatura Martensita inicial (M_i) (Otsuka e Wayman, 1998).

O efeito memória de forma é plenamente justificado em razão da transformação da fase martensítica em austenítica, uma vez que a fase austenítica possui apenas uma orientação possível, razão pela qual o ordenamento da fase mãe é importante, pois se a liga é desordenada, haverá vários possíveis caminhos para a fase mãe, mas se ela é ordenada, só haverá um único caminho, fator que é responsável pela reversibilidade cristalográfica.

As ligas com o efeito memória de forma também exibem o comportamento superelástico. Neste caso, a deformação é induzida por uma pequena força, capaz de provocar grandes deformações, e, quando a força é retirada, o material recupera automaticamente sua forma original sem a necessidade de aquecimento.

Um dos problemas das ligas binárias cobre-alumínio são a fragilidade e a elevada temperatura de transformação, o que inviabilizam aplicações práticas. Para contornar esses problemas, são adicionados elementos de liga, como Ni, Nb e Ti. As ligas Cu-Al-Ni têm tipicamente 11-14% de Al e 3-5% de Ni.

Segundo Lelatto e Morawiec (2000), a fragilidade característica das ligas Cu-Al-Ni ocorre devido a um grande tamanho médio de grão, grande anisotropia elástica e segregação de impurezas para o contorno de grão. De acordo com Otsuka (1998), esta fragilidade torna as ligas Cu-Al-Ni susceptíveis à fratura intergranular e, ao contrário do que preconiza Letako, esta fratura não se deve à segregação de impurezas para o contorno de grão.

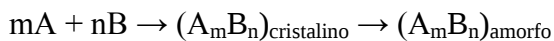
2.6 AMORFIZAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO

Uma liga sólida com um arranjo atômico como de líquido (não cristalino) é chamado de vidro metálico ou liga amorfa. O vidro é obtido quando um líquido é resfriado em um estado de rigidez sem cristalizar, tal liga apresentará uma temperatura de transição do vidro. No entanto, se um material com estrutura semelhante é feito por algum processo diferente isto é chamada de liga amorfa.

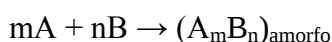
Cahn et. al., (1991) e Suryanarayana, (2001) definem liga amorfa como sendo ligas não cristalinas formadas em sistemas de processamentos apropriados como técnicas de solidificação rápida do estado sólido, deposição de vapor e processamento a plasma e laser. Nestas técnicas há uma mudança no estado da matéria, i.e., uma fase sólida é formada do líquido ou da fase de vapor e uma alta taxa efetiva de resfriamento brusco, associada ao subresfriamento, mostrou ser responsáveis pelo processo de amorfização. Existem também outros métodos de amorfização de um sólido sem passar pelo estado líquido em qualquer fase. São conhecidos como reações de amorfização do estado sólido que incluem irradiação, amorfização assistida por hidrogênio, interdifusão de metais elementares, vitrificação por pressão induzida e deformação mecânica.

Ligas amorfas inicialmente foram sintetizadas através de deposição de vapor na forma de filmes finos por Buckel e Hirsch, (1990). No entanto Duwez (1960) e associados sintetizaram uma fase não cristalina por solidificação rápida do estado líquido no ano de 1960. As ligas amorfas têm uma associação de propriedades mecânicas relevantes como alta resistência, boa ductilidade, alta dureza, boa resistência a corrosão e propriedades magnéticas. Lâminas para núcleo de transformadores para distribuição de energia elétrica são aplicações industriais para essas ligas.

A formação da fase amorfa é conhecida por ser criticamente dependente das condições de moagem. Outro ponto a ser levado em consideração é que existe uma diferença de caminho para formação da fase amorfa por MAE de uma mistura de pós (A e B) e por moagem mecânica de um composto intermetálico (A_mB_n). Duas reações são possíveis:



ou



Ocorrência de amorfização por ambos os caminhos podem ser encontrados na literatura.

Quando o material inicial é uma mistura de pós elementares, a MAE necessita de um tempo adicional para a ligação ocorrer desse modo somente uma fase amorfa irá se formar. Por outro lado quando o material inicial é um intermetálico, durante a moagem mecânica a ligação não ocorre, mas somente a amorfização. Assim intuitivamente alguém pode estimar que os tempos para amorfização são mais curtos na moagem mecânica. Também é interessante notar que a formação de uma fase intermetálica cristalina acontece antes da amorfização. Isto parece ser verdadeiro para os sistemas Cu-Ti (Hunt et al., 1995), Fe-Sn (Pan et al., 1994), Nb-Ge (Cho et al., 1993), Nb-Si (Li, 1993), Nb-Sn (Kim et al., 1987), Ni-Zr (Weeber et al., 1987), Ti-Ni-Fe-Si (Bahadur et al., 1996) e Zr-Al (Biswas et al., 1996), dentre outros. Em alguns casos foi dito também que primeiro se forma uma solução sólida e com a continuação da moagem esta solução se transforma em amorfo. Isto parece ser verdade segundo El-Eskandarany (1996) para o sistema Ta-Al, para o sistema Ti-Al diz Suryanarayana et al., (1992) e para o sistema Zr-Al informa Fecht et al., (1990). Para alguns sistemas foi dito que na MAE de pós elementares, a sequência de formação das fases com o tempo foi solução sólida, intermetálico e amorfo (Oleszak et al., 1993, Bonetti et al., 1993). Se um intermetálico ou uma fase de solução sólida se forma antes da amorfização, a formação da solução sólida e a da fase intermetálica dependem das energias livres relativas. A fase com mais baixa energia livre se formará. Em geral o produto final é o mesmo, independente se o material inicial é uma mistura de elementos, uma única fase intermetálica ou uma mistura de duas ou mais fases. Para o sistema Nb-Al isto parece ser verdadeiro, uma fase amorfa foi obtida quando o material inicial foi um intermetálico ou uma mistura de pós elementares. Todavia, no sistema Mg-Zn, foi dito que uma fase amorfa só poderia ser produzida partindo-se do intermetálico $Mg_{70}Zn_{30}$ e não por MAE de mistura de pós elementares de composição

Mg-30Zn Calka et al., (1991). Por outro lado, uma mistura de pó de Fe₃₃at%Ti poderia ser amorfizado por MAE enquanto o intermetálico Fe₂Ti não pôde ser amorfizado por moagem mecânica Enzo et al., (1993).

Segundo Jang et al., (1990) amorfização em ligas ordenadas parece seguir a seqüência:

Fase ordenada → fase desordenada (perda de ordem de longo alcance) → fase de granulação fina (nanocristalina) → fase amorfa.

A formação de uma fase amorfa pode acontecer, pelo menos em alguns casos, sem a perda de ordem de longo alcance. Embora possa parecer, não é verdade que qualquer liga pode torna-se amorfa sobre condições apropriadas de moagem. Isto é porque várias variáveis, as mais importantes delas são a energia de moagem, temperatura de moagem e contaminação de impurezas, controla a constituição final do produto. O efeito das variáveis de processamento no comportamento de amorfização foi estudado em vários sistemas de ligas. Entre as variáveis importantes estudadas estão a intensidade de moagem (incluindo a RBP) e a temperatura de moagem.

Com aumento da energia de moagem através da elevação da RBP e rotações mais altas é esperada a introdução de mais tensões e aumento na concentração de defeitos no pó levando então a amorfização mais facilmente. Contudo, energias de moagem mais elevadas geram mais calor conseqüentemente temperaturas mais altas que podem resultar na cristalização da fase amorfa. Assim, um equilíbrio entre esses dois efeitos determinará a natureza do produto final da fase.

Eckert e. al., (1988) informaram que no sistema Ni-Zr processado em moinho planetário de bolas, usando uma intensidade de 3, não há formação de fase amorfa, em razão da baixa intensidade a energia disponível é insuficiente para promover a mudança de fase. Aumentando a intensidade para o nível 5 a formação de fase amorfa foi detectada em uma larga faixa de composição (30 a 83% de Ni). Elevando a intensidade para o nível 7 essa faixa estreita-se (66 a 75% e Ni). Estas observações sugerem que com energia de moagem crescente, implica em geração de mais calor, maior temperatura, que pode cristalizar a fase amorfa.

Fukunaga et al., (1991), Calka et al., (1991), Trudeau et al., (1990) Trudeau, (1994) informam resultados semelhantes para outros sistemas. Então parece que a faixa de amorfização máxima é observada em valores de intensidade de moagem intermediária, intensidade baixa não fornece energia suficiente para amorfização enquanto intensidades elevadas cristalizam a fase amorfa formada.

Efeito semelhante pode ser atribuído ao aumento da RBP. El-Eskandarany et al., (1991) mostraram que no sistema Al-Ta uma fase totalmente amorfa foi alcançada com uma RBP de 36:1 ou 108:1. Uma fase cristalina foi obtida com uma RBP de 12:1 e uma mistura de fases amorfas e cristalinas foi obtida com uma RBP de 324:1. Também o uso de esferas de grande diâmetro pode inibir a formação de amorfo. (Guo et al., 1994, Gerasimov et al., 1991 e Padella et al., 1991).

Pode haver formação de fase amorfa em intensidades baixas e altas em alguns casos, mas a elevação da temperatura em intensidades altas não deve ser suficiente para causar a cristalização da fase amorfa formada. A diferença pode estar no tempo para a amorfização. Enquanto são necessária 60h de moagem, a intensidade alta, para amorfizar uma mistura de pós de Ni-38at%Zr em um moinho Uni-Ball, são requeridas mais de 240h em intensidades baixas e intermediárias e ainda não há formação total de fase amorfa, só parcial.

O efeito da temperatura de moagem na natureza das fases formadas mostrou resultados contraditórios segundo vários estudos. Koch et al. (1996) resumiram os resultados da variação da temperatura de moagem na cinética de amorfização em intermetálicos. Eles concluíram que em geral temperaturas mais baixas de processamento acelera a amorfização. Tendo em vista que materiais nanoestruturados podem ser produzidos facilmente em temperaturas baixas de processamento e a área do contorno de grão direciona a transformação cristalino/amorfo. Lee et al. (1990) informaram que as cinéticas de amorfização eram mais rápidas em temperaturas mais altas mostrando um comportamento inverso do anteriormente descrito. Eles mostraram que enquanto não ocorreu amorfização de NiZr e do intermetálico NiZr₂ após moagem por 15h a uma temperatura de -180°C, amorfização total ocorreu durante o mesmo tempo de moagem quando a temperatura usada foi de 200°C. A uma temperatura intermediária de 25°C só um fase parcialmente amorfa se formou. O aumento da taxa de interdifusão em temperaturas mais altas explicam estes fatos. Koch (1995) em suas pesquisas confirma que rápida amorfização foi alcançada com o composto NiZr₂ em baixas temperaturas.

MAE introduz contaminação nos pós moídos podendo alterar a constituição e estabilidade dos pós produzidos. Em geral a presença de elementos adicionais favorece o processo de amorfização. Por exemplo, Koyano et al. (1993) informaram a obtenção de uma fase amorfa na liga Fe-Cr, processada em moinho de bola, só com o oxigênio presente, na ausência deste um intermetálico se forma. Aumentos significativos de nitrogênio e oxigênio foram encontrados por Nash et al. (1989), podendo ser a razão da amorfização observada em pós de Ti-50%Al. Um controle maior da atmosfera de moagem previne amorfização para

tempos de moagem de até 100h. Contaminação pode afetar a estabilidade da fase amorfa formada. Suryanarayana (1995) informa a formação de uma fase cristalina em moagem contínua de pós de Ti-Al após a formação da fase amorfa. A análise química dos pós, análise da estrutura refinada através de técnicas de XPS e também medidas do parâmetro de rede sugerem fortemente que esta fase cristalina de reticulado CFC é devido ao aumento da contaminação do nitrogênio no pós moídos e a fase cristalina foi identificada como TiN. Resultados semelhantes foram informados para pós do sistema Zr-Al processados por MAE (Fecht et al., 1990)

2.6.1 MECANISMO DE AMORFIZAÇÃO

O mecanismo de amorfização através da MAE não é claramente entendido. Os primeiros pesquisadores, Ermakov et al. (1982), assumiram que as partículas de pó se fundem por causa da alta taxa de deformação plástica e a conseqüente elevação da temperatura do pó. Resfriamento subseqüente do líquido, menos deformado, através da condução de calor e conseqüentemente mais leves, nas regiões interiores das partículas, resultou na formação da fase amorfa (semelhante à PSR). Entretanto, cálculos da contribuição da energia e medidas de temperatura sugerem que a elevação da temperatura não seja suficientemente grande para as partículas dos pós se fundirem. Complementando, se este mecanismo fosse verdadeiro, as faixas de composição de formação do vidro em ligas mecanicamente ligadas e de solidificação rápida deveriam ser as mesmas, mas isso parece não ser verdadeiro. Os pesquisadores acreditam que amorfização durante MAE não é um processo puramente mecânico e que uma reação do estado sólido semelhante a isso foi observado acontecer em filmes finos durante MAE (Schwarz et al., 1983). Durante a moagem mecânica, entretanto, a destabilização da fase cristalina acontece pela acumulação de defeitos estruturais como, vazios discordâncias, contorno de grão e contorno de anti-fase. A diminuição contínua do tamanho do grão (e aumento conseqüentemente da área de contorno de grão) e ainda uma expansão da rede contribuem também para o aumento da energia livre do sistema (Gaffet et al., 1992). Eckert et al. (1988), informaram que a energia armazenada durante a MAE pode ser aproximadamente 50% da entalpia de fusão, considerando que por outros métodos é só uma pequena fração desta. Os defeitos aumentam a energia livre do sistema do intermetálico a um nível mais alto do que a da fase amorfa e conseqüentemente fica possível a formação da fase amorfa. Murty et al. (1998), informaram que amorfização acontece quando a tensão, em amostra de difusão lenta, alcança um máximo. Massobrio (1990) diz que em ligas ordenadas,

acontece amorfização quando o parâmetro de ordem de longo alcance é $< 0,6$ com um volume correspondente de expansão de cerca de 2%.

2.7 OS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DO SISTEMA NiNb

Estudos da formação de compostos intermetálicos de pós do sistema Ni-Nb, produzidos por moagem de alta energia, foram dedicados a compreender o mecanismo da transição da fase cristalina-amorfa e estudar a estrutura amorfa (Koch et al., 1983, Nasu et al., 1990). A fig. 2.5 apresenta o diagrama de fase do sistema NiNb.

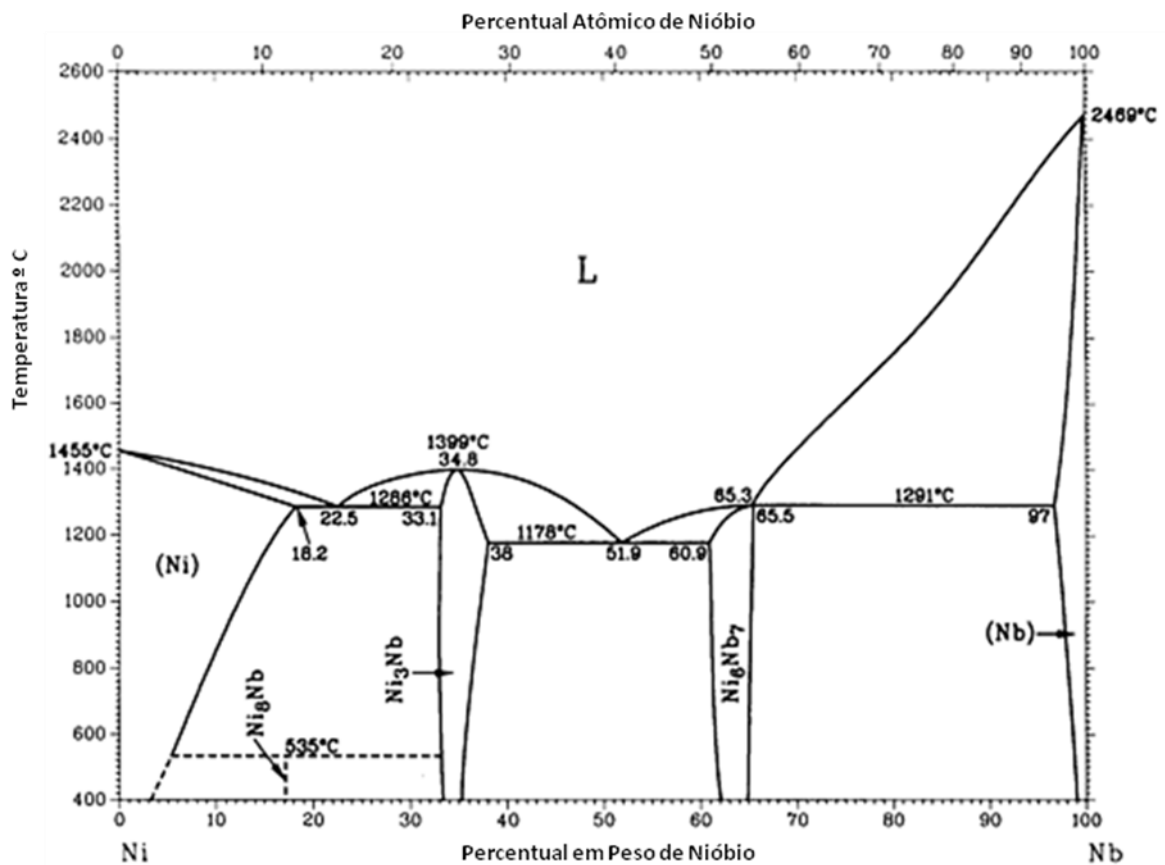


Figura 2.5 Diagrama de fase do sistema NiNb

Koch et al. (1983) informaram a preparação de amorfo de níquel e nióbio (Ni₆₀Nb₄₀) elementares em um ambiente controlado. Eles enfatizaram que os padrões de difração de raios-X (XRD) e o comportamento de cristalização mostram fortes semelhanças para líquidos resfriado amorfos de Ni₆₀Nb₄₀, determinaram também nesse mesmo estudo a temperatura de cristalização em 577 °C. Yu et al. (2006) em seu trabalho na preparação de

compósito de matrix metálica (CMM) com vidro metálico do sistema Ni-Nb, com composição $\text{Ni}_{70}\text{Nb}_{30}$, encontraram a temperatura de cristalização desta liga como sendo 543 °C. Que é muito mais baixa que da liga utilizada por Koch et al. (1983) indicando que para o sistema de vidro metálico de NiNb a temperatura de cristalização diminui com a elevação da concentração do Ni. Schwarz (1996) e Koch (1983) realizaram experiências semelhantes com $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$ e $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{55}$, eles estudaram a influência do calor negativo de mistura no processo de amorfização por moagem de alta energia.

A maioria dos estudos de moagem de alta energia são feitos sobre atmosfera estacionária Ar ou He e para composições específicas. Portnoy et al. (1995) revelam em seus estudos do sistema Ni-Nb, processados por MAE em diferentes atmosfera, que níquel dissolve até 15 at % Nb e forma uma solução sólida supersaturada em uma atmosfera de argônio. Estes estudos mostram a evolução do parâmetro de rede do Ni como uma função do tempo de moagem. O parâmetro de rede aumenta até 25 h e o subsequente tratamento de vibração diminui o parâmetro de rede. Um efeito semelhante foi observado depois de moagem de alta energia com um moinho de esferas planetário por 200 min.

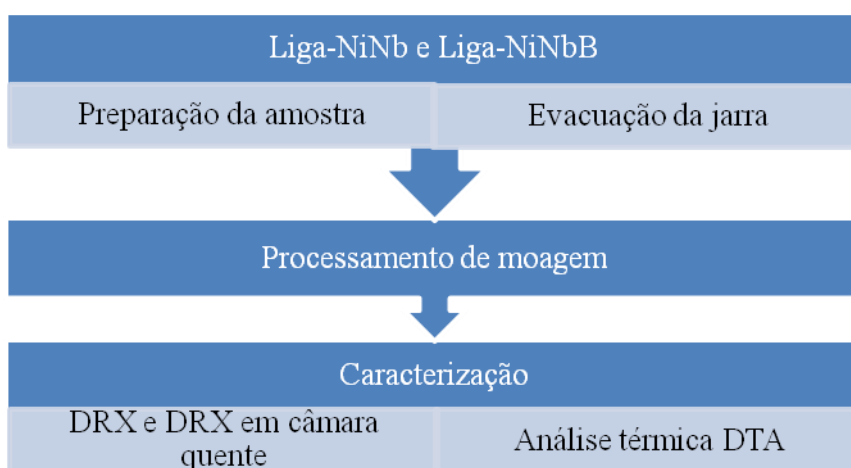
De acordo com Ruhl et al., os volumes atômicos das soluções sólidas baseado em Ni diferem na linha direta: $V_{\text{at}} = 10.99 + 0.057x$, onde x é o conteúdo atômico de Nb. Porém padrões de difração de raios-X não fixam as linhas de difração da fase inicial Nb. Então eles supõem que a saturação alcançada é de um grau até maior, e o acúmulo de vazios durante moagem de alta energia reduz o parâmetro de rede do Ni. Recozimento por 1 h a 1100 °C em vácuo resulta na formação de uma solução sólida de equilíbrio ($a=3.554\text{\AA}$).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MOAGEM DOS PÓS

Para este trabalho foram realizadas duas séries de moagem, uma para liga NiNb e outra série para a liga NiNbB, com os mesmos tempos de moagem (1, 5, 10, 20 e 40h).



Fluxograma indicando a seqüência de atividades desenvolvidas nesse trabalho

Pós-elementares de níquel (100 μ m; pureza de 99,99%) e nióbio (100 μ m; pureza de 99,96%) foram misturados para a composição desejada para a liga NiNb (24 wt % de Nb). Os componentes foram pesados em uma balança de precisão, Micronal B4000 com resolução de 10⁻²g obtendo-se as composições nominais. A relação bola/pó determinada foi de 15:1, indicando assim o peso total da amostra, 15g, como também o peso das esferas de aço cromo, com três tamanhos diferentes (6 esferas de 20mm, 4 esferas de 15mm e 6 esferas de 10mm), perfazendo um total de 225g de esferas. Este material foi colocado em uma jarra de aço de alta dureza, a qual foi selada para obtenção de vácuo de 5x10⁻² mbar, prevenindo possível

contaminação dos pós. A jarra com os a mistura dos pós elementares foi então colocada em um moinho planetário, modelo Fritsch Pluverisette P5 (Fig. 3.1) onde foi moído inicialmente por 1h, com rotação de 200 rpm.

Tabela 3.1 Parâmetros utilizados na execução das moagens para as duas ligas selecionadas.

Composição	Moinho	Tamanhos das esferas (mm)	Velocidade (rpm)	Relação Bolas/Pó	Massa dos Pós (g)	Vácuo (mbar)
NiNb	Planetário (Fritsch Pulveristte)	10,15 e 20	200	15:1	15	5×10^{-2}
NiNbB						

Para evitar a elevação da temperatura durante o processamento dos pós, acima de 1h, foram programadas paradas de 15 minutos do moinho a cada hora de funcionamento. O procedimento para preparação da amostra foi repetido para os outros tempos de moagens de 5, 10, 20 e 40h. Todas as moagens processadas não utilizaram nenhum tipo de lubrificante chamado aqui de agente de controle de processo ACP (Agente de controle de processo).

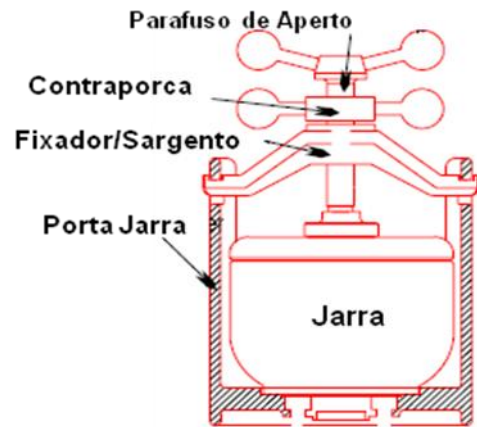


Figura 3.1 Moinho *Fritsch Pulverisette* P5 com as jarras instaladas.

Uma segunda série de moagem foi executada para a liga NiNbB (23,4 wt% de Nb e 0,3 wt% de B) usando os mesmos parâmetros da primeira série de moagem, repetindo também o mesmo procedimento para a preparação das amostras e mesmos tempos de processamento.



(a)



(b)

Figura-3.2 (a) e (b) mostra detalhes da jarra usada na moagem dos pós

O sistema de evacuação da jarra foi desenvolvido no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB e mostrou-se muito eficiente no controle da atmosfera de moagem, não evidenciando contaminação significativa dos produtos moídos.



Figura-3.3 Detalhes da câmara de vácuo do sistema usado para controle da atmosfera.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi feita para identificar as fases presentes nos pós e sua evolução com os tempos de moagem com e sem tratamento térmico. O difratômetro SIEMENS D5000 do Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB foi utilizado, sendo empregada a radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda $\lambda=1,5406\text{\AA}$. Condições de aquisição: $\Delta(2\theta) = 0^\circ$ e $\Delta t/\text{passo } (2\theta) = 4\text{s}$, abertura da fenda 6mm com duração total de 7:46:00 h.

As posições angulares 2θ e os valores da distância interplanar obtidos para cada material foram analisados usando as tabelas internacionais de cristalografia, JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). As fases elementares e os compostos intermetálicos das amostras foram identificados então, com os padrões encontrados no JCPDS.

Para o caso das fases não catalogadas foram utilizados os seguintes softwares da SIEMENS:

- Win-index (Professional Powder Indexing, versão 3.0): método que permite a indexação dos picos para o cálculo do parâmetro de rede;
- Win-metrics (Robust Metric Refinement, versão 3.0): permite o refino de dados do win-index;

3.3 CRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS AMORFAS

O estudo da cristalização das ligas NiNb e NiNbB processadas por 40 h, foi realizado no mesmo difratômetro de raios-X, descrito anteriormente, acoplado a um forno EUROTHERM – REP 1800 e câmara de controle de alta temperatura BÜLER protegendo o porta-amostra de platina. Foi utilizada, também, a radiação de $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,5406$ e filtro de níquel.

A análise segue o seguinte procedimento: coloca-se o pó a ser analisado no porta-amostra, põe-se a câmara de proteção, em seguida, faz-se o controle de atmosfera na câmara (vácuo 1×10^{-2} mbar e lavagem de argônio de pureza 99.999). Este procedimento é realizado por mais duas vezes de modo a reduzir a concentração de oxigênio ou de quaisquer outros contaminantes (umidade). O vácuo foi mantido durante o tratamento térmico e durante a medição. A taxa de aquecimento dos ciclos térmico foi também de 40K/min. Quando as

amostras atingiam as temperaturas desejadas, esperava-se por 1 hora de modo a efetuar o tratamento térmico sobre as amostras no próprio difratômetro, onde realizou-se a análise de difração de raios-X.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA

As temperaturas de transformação das ligas foram determinadas através de ensaios de DTA (Análise térmica diferencial). Foram selecionadas as amostras moídas por 20 e 40h das duas composições, utilizando o equipamento TMDSC TA 2920 Modulated DSC, TA Instruments, e os dados processados através do software “TA universal Analysis” no intervalo de temperatura de 30 °C a 1000 °C. As amostras foram ensaiadas a uma taxa constante de aquecimento/resfriamento de 5°C/min em recipiente de alumínio. O equipamento pertence ao laboratório de combustíveis do curso de Química da UFPB.

3.5. COMPACTAÇÃO DO PÓ E TRATAMENTO TÉRMICO

Os pós moídos por quarenta (40)h das ligas NiNb e NiNbB foram compactados em uma prensa hidráulica manual com capacidade de 16t. O diâmetro da matriz em aço inoxidável utilizada na compactação dos pós é 9,55 mm, foram feitas 3 pastilhas de 1g para cada liga perfazendo um total de 6 pastilhas. A tensão aplicada foi de 950 MPa. Essas pastilhas foram preparadas para a realização de tratamento térmico.

As pastilhas compactadas pesando cerca de 1g foram colocadas em um recipiente de aço inoxidável e foram recobertas com uma manta de alumina. O tratamento térmico de recozimento foi conduzido em forno de resistência do tipo Nabertherm mantendo a amostra por 1h a uma temperatura de 850 °C com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, sob atmosfera de gás, argônio. O resfriamento até a temperatura ambiente se deu no interior do forno.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCURSSÃO

4.1 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DURANTE A MOAGEM

4.1.1 SISTEMA NiNb

Os difratogramas de raios-X da liga NiNb para tempos de moagem de até 40h, estão apresentados na fig.4.1. Pode-se observar que para tempos de moagem até 5h, começa a ocorrer um pequeno desvio dos picos do Níquel (111) para esquerda, isto é, para ângulos mais baixos, indicando um aumento no seu parâmetro de rede. Isto indica que o átomo de Nb está formando uma solução sólida substitucional com o Ni.

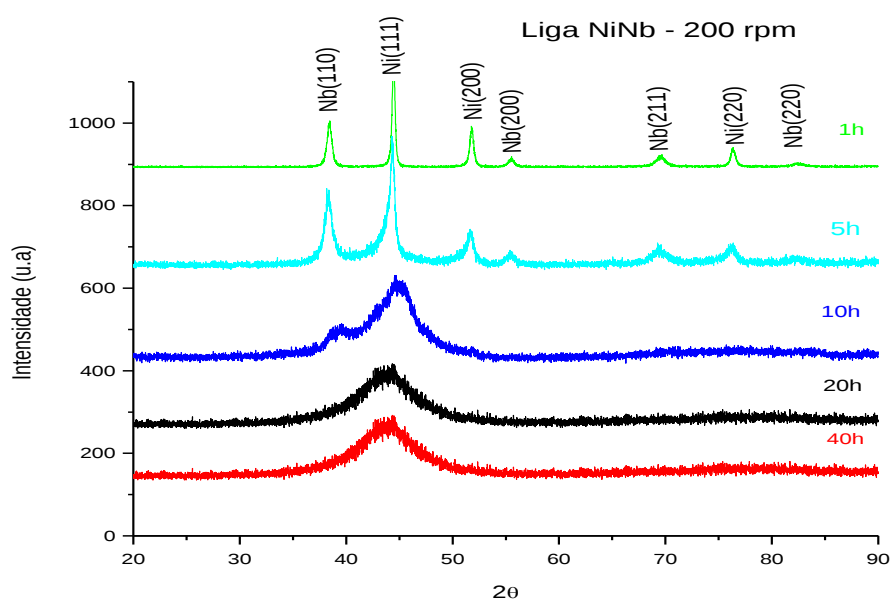


Figura 4.1 Difratogramas da liga NiNb

Os átomos de Nb estão ocupando sites substitucionais da célula CFC do Níquel. Como o raio atômico do Nb é maior do que o do Ni (Raio atômico Ni. = 0.162nm e raio atômico Nb = 0.208nm) isto provoca uma expansão da sua célula unitária. À medida que o tempo de moagem aumenta, por exemplo, para 10h, a intensidade dos picos de difração do Nb, principalmente (200 e 211), não são mais detectáveis. Exceto o pico de difração Nb (110) o qual ainda permanece, embora com intensidade muito reduzida. Tal fenômeno é tipicamente observado em diversos sistemas metálicos binários processados por MAE e é atribuído a formação de uma solução sólida supersaturada (SSS). Neste caso específico, tem-se a formação então, de uma solução sólida supersaturada de Nb no Ni. Nas condições de equilíbrio, através do diagrama binário NiNb, o limite de solubilidade do Nb no Ni é de aproximadamente, 3% a 300 °C. Para tempo de moagem de 10h, podemos supor que a concentração de Nb em solução no Níquel é muito maior que 3%, caracterizando a formação SSS. Quando o tempo de moagem é superior a 10 horas, ou seja, para tempos de moagem de 20 e 40 horas observa-se claramente um alargamento do pico de difração do Ni em torno de $2\theta = 43^\circ$, o qual é característico da formação de uma estrutura amorfa. Esta estrutura possui uma composição química correspondente a composição inicial da liga, $Ni_{76}Nb_{24}$. Destes resultados conclui-se que este sistema de liga é altamente amorfizável. Resultados similares foram também obtidos por Zaviyalova investigando um sistema NiNb com teores de até 50%at Nb. Zaviyalova et al., obtiveram um sistema amorfo com até 50%at Nb após 2 horas de moagem via moagem de alta energia (*ball milling*) com uma razão mássica Bolas/Pós de 20:1. Courtney também realizou uma série de investigações experimentais em ligas binárias do sistema NiNb, NiTa, NiFe, NiW e NiCr. Com relação ao NiNb, a cinética de amorfização foi determinada como segue: inicialmente obtém-se uma solução sólida supersaturada de Nb na estrutura CFC do Níquel com a progressão do tempo de moagem esta solução sólida torna-se frágil devida alta concentração de Nb produzindo uma estrutura nanocristalina, e finalmente para tempos de moagem superiores tem-se então a formação da fase amorfa. Neste trabalho o alargamento do pico, característico da fase amorfa, foi em $2\theta=43^\circ$, outros pesquisadores, investigaram uma liga binária $Ni_{60}Nb_{40}$ (percentual atômico) e o alargamento do pico da fase amorfa também se localizou em $2\theta=43^\circ$.

4.1.2 O SISTEMA NiNbB: EFEITO DA ADIÇÃO DO BORO

O Boro foi adicionado a fim de estudar seu efeito na amorfização da liga e conseqüentemente na sua estabilidade em função da temperatura. Os difratogramas das ligas contendo B estão mostrados na figura 4.2.

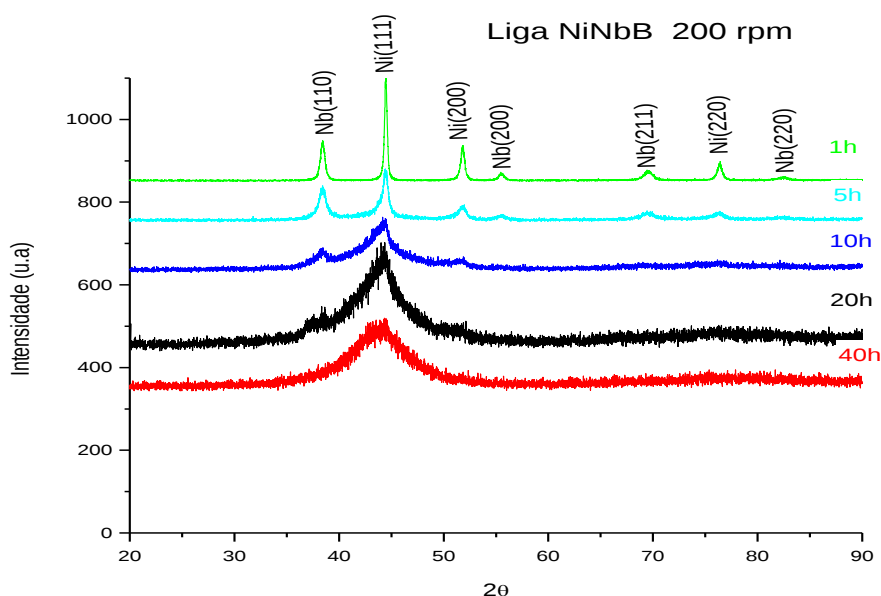


Figura 4.2 Difratogramas da liga NiNbB

A partir destes difratogramas observa-se claramente que o B influencia a cinética de amorfização da liga. Este efeito é mais evidenciado no difratograma após 20h de moagem. Na liga sem B o pico de reflexão Nb(110) ainda pode ser observado indicando que nestas condições a microestrutura é constituída por uma fração cristalina e amorfa. Nestas mesmas condições, o difratograma da liga NiNbB, a intensidade de difração do pico Nb(110) é muito menor. Neste estudo a concentração de Boro é muito pequena, 0.3%(wt%), mesmo assim seu efeito já é relevante. É de se esperar que para teores maiores este efeito seja muito mais pronunciado.

Em um sistema ternário NiNbB, a interação NiNb é preferencial, evidenciada pelo fato que o Nb possui uma larga extensão de solubilidade no Ni. Enquanto que nos sistemas NiB e NbB a solubilidade do B é insignificante. Portanto é de se esperar que o primeiro

mecanismo envolvido em reações no estado sólido induzidas durante a moagem é a difusão do Nb em direção ao reticulado cristalino do Ni e a introdução de defeitos e discordâncias na fase Ni<Nb>. Dado a alta densidade de defeitos na fase saturada Ni<Nb>, é então possível acomodar uma razoável concentração de B. Talvez a introdução do B na fase SSS promova a expansão do reticulado cristalino aumentando a cinética (taxa) de dissolução do Nb. Como resultado deste mecanismo a fase predominante no material preparado por moagem é uma solução sólida NiNbB.

Acima de 20h o material apresenta-se completamente na fase amorfa (veja fig.4.2) onde é observado um único pico alargado bem característico da fase amorfa.

Após a moagem e obtenção de uma estrutura amorfa foram realizadas análises térmicas com objetivo de investigar a cinética de recristalização da estrutura amorfa NiNb obtida durante a moagem. Os termogramas das análises térmicas para ligas NiNb e NiNbB estão mostrados nas figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 respectivamente.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Os gráficos das figuras abaixo mostram os termogramas diferenciais de temperatura para ligas NiNb e NiNbB. Basicamente, como era esperado, podem ser observadas três reações exotérmicas, indicadas no gráfico como A, B e C que certamente são oriundos da decomposição da fase amorfa em estruturas cristalinas mais estáveis. Na tabela abaixo, estão indicados as temperaturas das reações A, B e C para ambas as ligas.

Tabela 4.1. Temperaturas das reações exotérmicas para pós moídos por 20h (erro $\pm 3^\circ \text{C}$)

Reações	NiNb	NiNbB
Reação A	592° C	555 ° C
Reação B	-----	612 ° C
Reação C	715 ° C	745 ° C

Tabela 4.2 Temperaturas das reações exotérmicas para pós moídos por 40h (erro $\pm 3^\circ \text{C}$)

Reações	NiNb	NiNbB
Reação A	551° C	549 ° C
Reação B	650 ° C	612 ° C
Reação C	820 ° C	785 ° C

A partir destes resultados podemos apenas afirmar que ocorre a decomposição da estrutura amorfa em estruturas cristalinas mais estáveis. As fases formadas durante as reações não podem ser determinadas apenas com estes dados. Trabalhos semelhantes realizados por Koch et al., investigaram o fenômeno de recristalização empregando análise térmica diferencial (DTA) de uma liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at%) obtida também por moagem de alta energia. Dois picos de reações exotérmicas foram também observados, sendo um a $T = 685^\circ\text{C}$ e outro a $T = 650^\circ\text{C}$, ambos atribuídos a formação de fases cristalinas. Os resultados deste trabalho diferem dos dados do Koch. Estas diferenças nas temperaturas de recristalização são, provavelmente, em virtude da intensidade de defeitos introduzidos durante a moagem. Quanto maior a intensidade de defeitos menor será a temperatura de recristalização. Koch atribuiu estas reações a formação da fase cristalina de equilíbrio Ni_3Nb . Entretanto, a correlação das reações exotérmicas com a identificação da fase formada não está ainda claramente abordado na literatura. Quist et al., investigaram a seqüência de precipitação de ligas NiNb com até 12wt%Nb e concluíram que ocorre a formação de fases metaestáveis ordenada tipo Ni_3Nb com uma estrutura tipo DO22 ou L12, ambas consideradas como precursoras da fase ortorrômbica de equilíbrio Ni_3Nb . Entretanto estas fases são apenas detectáveis através de microscopia eletrônica de transmissão. Assim sendo os picos exotérmicos observados dos termogramas das análises térmicas podem ser talvez atribuídos a formação de precursores metaestáveis da fase de equilíbrio Ni_3Nb . Entretanto, isto só pode ser afirmando através de análise futuras via MET. Investigações muito mais detalhadas são necessárias para definir o mecanismo de formação da fase de equilíbrio Ni_3Nb .

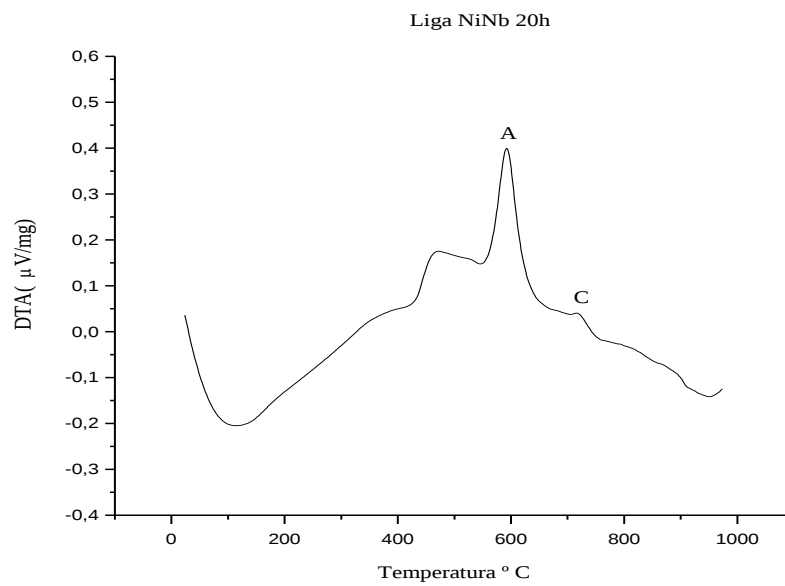


Figura 4.3 Termograma da liga NiNb processada por 20h

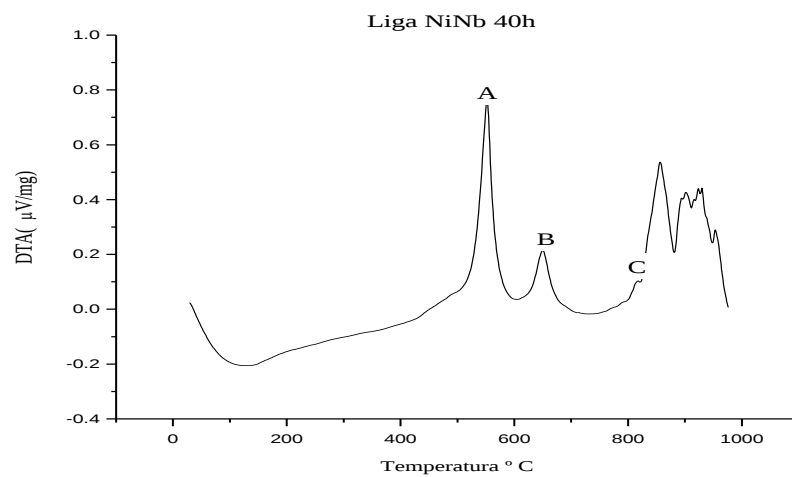


Figura 4.4 Termograma da liga NiNb processada por 40h

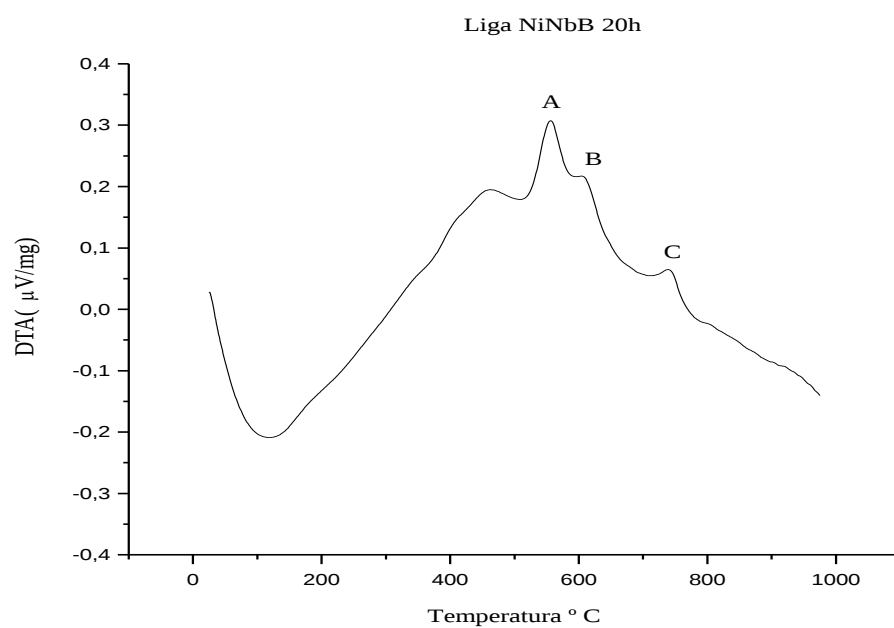


Figura 4.5 Termograma da liga NiNbB processada por 20h

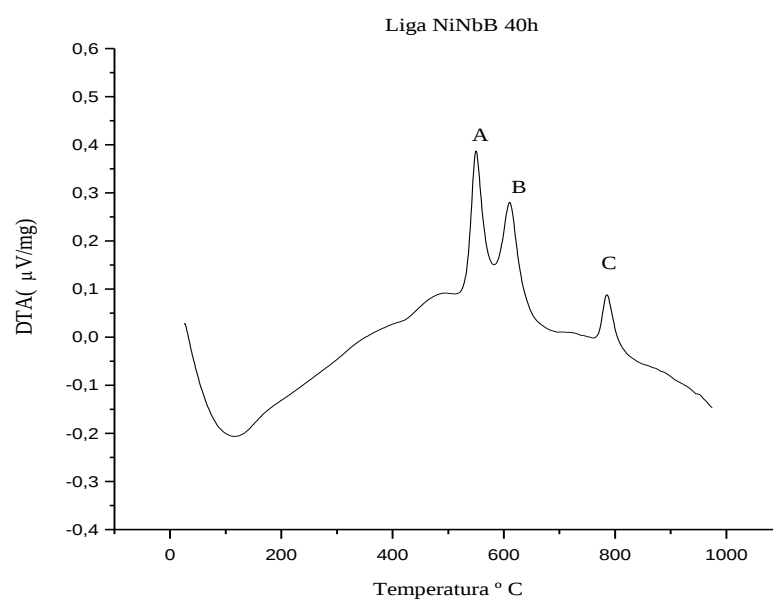


Figura 4.6 Termograma da liga NiNbB processada por 40h

Assim sendo, a determinação das fases durante o processo de cristalização foram determinadas através de difratometria de raios-X. Estas análises foram feitas na temperatura de ocorrência da reação conforme procedimento experimental descrito no capítulo III. Estes resultados estão mostrados nos difratogramas das figuras 4.7 e 4.8.

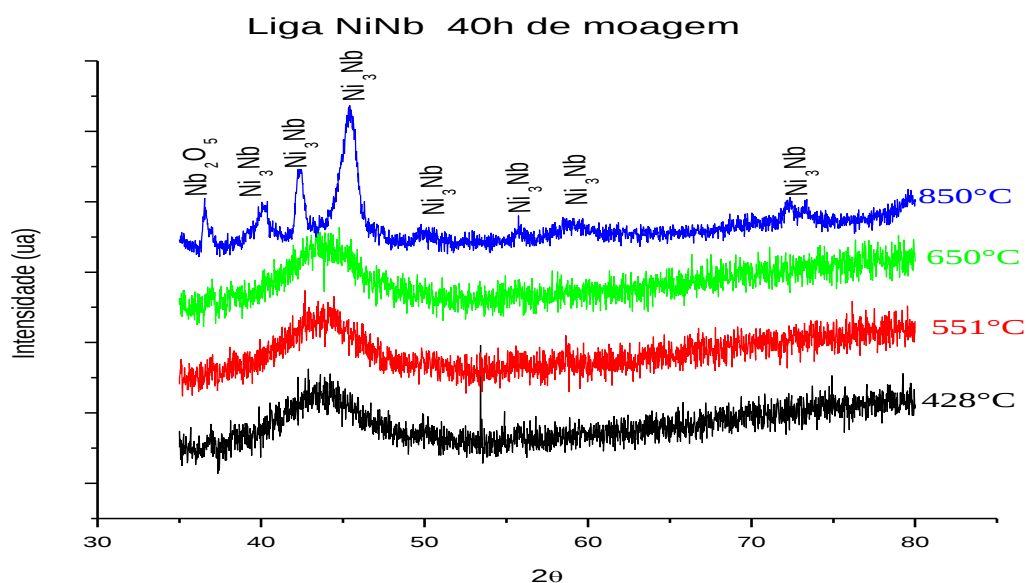


Figura 4.7 Difratogramas de raios-X coletados a temperatura constante de 428, 551, 650 e 850° C da liga NiNb.

Com exceção, do difratograma obtido a 850° C no qual a intensidades dos picos de reflexão são claramente observados, os outros, realizados em temperaturas mais baixas não revelam claramente a existência de fases com estrutura cristalina. A fase amorfa ainda é muito mais predominante. As reações exotérmicas detectadas nas análises térmicas mostram a formação de fases cristalinas, porém estas são irrelevantes, com tamanho médio de grão muito pequeno bem como sua fração volumétrica, de tal forma que torna-se difícil sua detecção via difratometria de raios-X. Por outro lado para temperaturas maiores, ou seja, 850° C, foi possível a detecção de uma estrutura cristalina a qual foi indexada como sendo Ni_3Nb de estrutura ortorrômbica. Resultado que está de acordo com o diagrama de equilíbrio de fase do sistema NiNb, e mostra que a 850° C a microestrutura é constituída unicamente por um intermetálico. Os picos em $2\theta=36^\circ$ foram indexados como sendo óxido Nb_2O_5 de estrutura cristalina monoclinica.

O efeito do B, como ilustra os difratogramas de raios-X da liga NiNbB mostrado na figura 4.8, coletados nas mesmas condições das ligas NiNb, provoca uma mudança bastante significativa na cinética de recristalização.

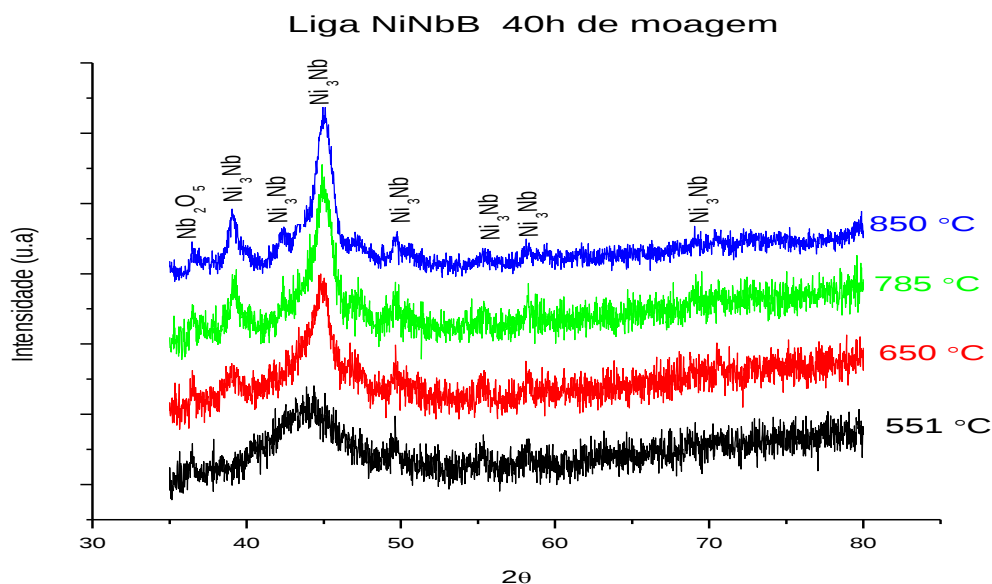


Figura 4.8 Difratogramas de raios-X coletados a temperatura constante de, 551, 650, 785 e 850° C da liga NiNbB.

A 650° C o alargamento do pico característico da região amorfa começa a sofrer um estreitamento e paralelamente a isto ocorre também à formação da fase cristalina ortorrômbica Ni_3Nb e aparecem os picos correspondentes ao óxido Nb_2O_5 . Este comportamento vai tornando-se mais pronunciado de tal modo que a 850° C o produto final da decomposição da fase amorfa é a mesma da liga NiNb. Deste modo, podemos afirmar que a adição do B aumenta a cinética de recristalização ou, de outra forma, que a adição do B diminui a estabilidade térmica da fase amorfa. Não foi detectado nenhum composto de Ni ou Nb contendo B. O mecanismo pelo qual o B acelera o processo de recristalização pode estar relacionado com a intensidade de defeitos da estrutura amorfa. Nas ligas com B a intensidade de defeitos deve ser muito superior, considerando que o processo recristalização envolve a difusão no estado sólido (e de vazios) e a alta intensidade de defeitos, conseqüentemente, acelera o processo de difusão e aumenta desta forma a cinética de recristalização das ligas.

Sistemas NiNb com adição de Boro são ainda muito pouco investigados. Recentemente, Kubalova et al., estudaram a presença de fases metaestáveis da liga

$\text{Ni}_{75}\text{Nb}_{12}\text{B}_{13}$ preparada através de *meltspinning* e moagem de alta energia. Neste caso em virtude da alta concentração de B foi detectada por difração de raios-X a presença de Ni_3B e de outras fases de equilíbrio.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho ligas amorfas do sistema $\text{Ni}_{76}\text{Nb}_{24}$ e $\text{Ni}_{76,3}\text{Nb}_{23,4}\text{B}_{0,3}$ foram obtidas empregando a técnica de moagem de alta energia com uso de um moinho planetário. As principais conclusões são:

Liga do sistema NiNb com concentrações de Nb em torno de 24% (em peso) são facilmente amorfizáveis, bastando tempos de moagem de 40h. A adição de B tende a acelerar o processo de dissolução do Nb no Ni aumentando a cinética de amorfização. As análises térmicas diferenciais juntamente com as análises de difração de raios-x coletados em diversas temperaturas para os pós amorfos nos possibilitaram investigar com mais exatidão a influência do B. Quando este elemento é adicionado à liga binária Ni-Nb, as temperaturas de recristalização, as quais estão associadas à formação da fase de equilíbrio Ni_3Nb , são reduzidas. Os difratogramas de raios-x também indicam que esta fase começa sua formação em temperaturas mais baixas, quando o B é adicionado. Desta forma podemos, no presente trabalho, concluir que o B acelera a formação da fase amorfa bem como a sua decomposição em virtude da alta intensidade de defeitos introduzidos durante a moagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, M. C. “Estudo da Viabilidade do Uso da Moagem de Alta Energia na Obtenção da Liga Cu-Al-Nb com Memória de Forma”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.
- AOKI, K.; ESKANDARANY, M. S.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. Mater. Sci. Forum. Cyclic crystalline-amorphous transformations by mechanical alloying. v.269-72, p.119-26, 1998.
- BAHADUR D, DUNLAP RA, FOLDEAKI M. J Alloys and Compounds; 240:278±84, 1996
- BASSET, D., MATTEAZZI, P., MIANI, F. Designing a high- energy ball-mill for synthesis of nanophase materials in large quantities. Mater. Sci. Eng., v. A168, n. 2, p. 149-52, 1993.
- BASSET, D., MATTEAZZI, P., MIANI, F. Measuring the impact velocities of balls in high-energy mills. Mater. Sci. Eng., v. A174, n. 1, p. 71-74, 1994.
- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metall. Trans., v.1, p. 2943-51, 1970.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying - A perspective. In: ARZT, E., SCHULTZ, L. (Eds.). New materials by mechanical alloying techniques. Calw- Hirsan (FRG),. p.3-18, 1988.
- BENJAMIN, J. S.; BOMFORD, M. J. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. Metall. Trans. v.8A, p.1301-05, 1977.
- BISWAS A, DEY GK, HAQ AJ, BOSE DK, BANERJEE S. J Mater Res; 11:599±607, 1996.
- BONETTI E, COCCO G, ENZO S, VALDRE G. Mater Sci and Tech;6:1258±62.
- BUCKEL W, HILSCH R. Z Phys 1952; 131-420,1990.

- CAHN RW, GREER AL, In: Cahn RW, Haasen P, editors. Physical metallurgy, 4th ed, vol.II. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science BV, P. 1723-830, 1996.
- CAHN RW, IN: ZARZYCKI J, editor. Glasses and amorphous materials, vol. 9 of Materials Science and Technology a comprehensive treatment. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, P. 493-548, 1991.
- CALKA A, RADLINSKI AP. Mater Sci and Engng; A118:131±5, 1989.
- CALKA, A., RADLINSKI, A. P. Formation of amorphous Fe-B alloys by mechanical alloying. Appl. Phys. Lett. v58, p. 119-21, 1991b.
- CALKA, A., RADLINSKI, A. P. Universal high performance ball- milling device and its application for mechanical alloying. Mater. Sci. Eng. A134, n. 10, p. 1350-3, 1991a.
- CALKA, A.; NIKOLOV, J. I.; WANTENAR, G. H. J. Low temperature synthesis of Al-AlN composites from a nanostructure made by controlled magneto-ball milling of Al in ammonia. J. Appl. Phys. v. 75, n. 10, p. 4953-5, 1994.
- CHO YS, KOCH CC. Mater Sci and Engng; A161:65±73, 1993.
- COELHO, R. E.; AMBROZIO, F. Microestrutura de ligas Al-Fe-Nb-Si produzidas por mechanical alloying e consolidadas por extrusão. 54º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 1999a.
- COELHO, R. E.; AMBROZIO, F. Microstructure of Al-Fe-Nb-Si prepared by mechanical alloying and vacuum hot pressing. Acta Microscopica, v.8, p.213-4, 1999b.
- COELHO, R. E.; AMBROZIO, F. Production of Al-Fe-Nb-Si alloys by mechanical alloying and hot extrusion. Key Eng. Mat., v. 189-91, p.555- 60, 2001.
- COSTA, C. E.; TORRALBA, J.M.; RUIZ-PRIETO, J.M.; BADIA, J.M.; AMIGÓ, V.; ZAPATA, W.C. P/M 2014 Aluminum Alloy Obtained by Mechanical Alloying, Adv. Powder Metall. Mater. v.1, p.2.23-2.31, 1996.
- COURTNEY, T. H. Process modelling of mechanical alloying (Overview). Mater. Trans., JIM. v.36, n.2, p.110-22, 1995.
- DUWEZ P, Nature; 187:869-71, 1960.

- ECKERT J, HOLZER JC, KRILL III CE, JOHNSON WL. Mater Sci Forum; 88±90, 1992:505±12, 1988.
- ECKERT J, SCHULTZ L, HELLSTERN E, URBAN K. J Appl Phys; 64:3224±8.
- ECKERT, J.; HOLZER, J. C.; KRILL III, C. E.; JOHNSON, W. L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical alloying J. Mater. Research. v. 7, n.7, p.1751-61, 1992.
- EL-ESKANDARANY MS, AOKI K, ITOH H, SUZUKI K. J Less-Common Metals; 169:235±44, 1991.
- EL-ESKANDARANY MS. Metall Mater Trans; A27:3267±78, 1996.
- ENZO S, MACRI P, ROSE P, COWLAM N. IN: DEBARBADILLO JJ, et al., editors. Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: ASM International, p.101±8, 1993.
- ERMAKOV AE, BARINOV VA, YURCHIKOV EE. Phys Met Metallogr; 54(5):90±6, 1982.
- ERMAKOV AE, YURCHIKOV EE, BARINOV VA. Phys Met Metallogr; 52(6):50±8, 1981.
- F. TON AND K. SUZUKI, J. Non-Cryst. Solids, 725; 117-118, 1990.
- FADEEVA, V. I.; LENOV, A. V. Amorphization and Crystallisation of Al-Fe by Mechanical Alloying. Mater. Sci. Eng., A206 p. 90-94, 1996.
- FECHELT HJ, HAN G, FU Z, JOHNSON WL. J Appl Phys; 67:1744±8, 1990.
- FUKUNAGA T, HOMMA Y, SUZUKI K, MISAWA M. Mater Sci and Engng; A134:987±91, 1991.
- GAFFET E, FAUDOT F, HARMELIN M. Mater Sci Forum; 88±90:375±82, 1992.
- GERASIMOV KB, GUSEV AA, IVANOV EY, BOLDYREV VV. J Mater Sci; 26:2495±500, 1991.
- GREGORY, E.; GRANT, N. J. High temperature strength of wrought aluminum powder products. AIME Trans, J. Metals, v.200, p.247-52, 1954.

- GUO W, IASONNA A, MAGINI M, MARTELLI S, PADELLA F. J Mater Sci; 29:2436±44, 1994.
- HUNT JA, SOLETTA I, ENZO S, MEIYA L, HAVILL RL, BATTEZZATI L, COCCO G. Mater Sci Forum; 179-181: 255-60, 1995.
- ITSUKAICHI, T.; MASUYAMA, K.; UMEMOTO, M.; OKANE, I.; CABAÑAS, J. G. Mechanical Alloying of Al-Ti Powder Mixtures and their Subsequent Consolidation. J. Mater. Research. v.8, n.8, p.1817-27, 1993.
- JANG JSC, KOCH CC. J Mater Res; 5:498±510, 1990.
- KIM MS, KOCH CC. J Appl Phys; 62:3450±3, 1987.
- KOCH CC. Mater Trans Japan Inst Metals; 36:85±95,1995.
- KOCH, C.C. Amorphization of single composition powders by mechanical alloying. Scr. Metal. v.34, p.21-7, 1996.
- KOCH, C.C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University. Mater. Trans., JIM. v.36, n.2, p.85-95, 1995.
- KOCH, C.C.; CAVIN, O. B.; MACKAMEY C. G.; SCARBROUGH, J. O. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. Appl. Phys. Lett. v.43, p.1017-19, 1983.
- KOYANO T, TAKIZAWA T, FUKUNAGA T, MIZUTANI U, KAMIZURU S, KITA E, TASAKI A. J Appl Phys; 73:429±33, 1993.
- KUBALOVA L. M., FADEEVA V. I., and SVIRIDOV I. A., Metastable Phases in the Ni₇₅Nb₁₂B₁₃Alloy Prepared under Nonequilibrium Conditions Inorganic Materials, , Vol. 43, No. 11, pp. 1192–1198, 2007.
- LEE CH, MORI M, FUKUNAGA T, MIZUTANI U. Japan J Appl Phys; 29:540±4, 1990.
- LELATKO, J., MORAWIEC, H., YU. KOVAL. V. KOLOMYTZEV “ High Temperature Cu-Al-Nb Shape Memory Alloys”, Materials Science Forum, vol. 327-328, pp. 291-294, 2000.

- LENEL, F. V.; BACKENSTO, A. B.; ROSE, M. V. AIME Trans. J. Metals. Properties of aluminum powders and of extrusions produced from them. v.209, p. 124-30, 1957.
- LI B, LIU L, MA XM, DONG YD. J Alloys and Compounds; 202:161±3, 1993.
- LUBORSKY FE, Editor. Amorphous metallic alloys. London: Butterworths, 1983.
- MAGINI, M.; IASONNA, A. Energy transfer in mechanical alloying (Overview). Mater. Trans. v.36, n.2, p.123-33, 1995.
- MAGINI, M.; IASONNA, A.; PADELLA, F. Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model. Scr. Materialia. v.34, n.1, p.13-9, 1996.
- MASSOBRIO C. J de Physique; 51(Colloq. 4, Suppl. 14):55±61, 1990.
- MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G.; MOCELIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. Ceram. Int. v.23, p. 39-44, 1997.
- MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modelling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. Metall. Mater. Trans. v.26A, p.2437-44, 1995.
- MURTY BS, NAIK MD, MOHAN RAO M, RANGANATHAN S. Mater Forum; 16:19±26, 1992.
- MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. Int. Mater. Rev., v. 43, n.3, p. 101-41, 1998.
- NASH P, HIGGINS GT, DILLINGER N, HWANG SJ, KIM H. IN: GASBARRE TG, JANDESKA WF, editors. Advances in powder metallurgy Ð 1989, vol. 2. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, p. 473±9, 1989.
- NIU, X.; BRUN, P.; FROYEN, L.; PEYTOUR, C.; DELAEY, L. High- strength and high-stiffness Al-Fe-Mn alloys fabricated by double mechanical alloying. Powder Metall. Int., v.25, n.3, p.118-24, 1993.
- OLESZAK D, BURZYNSKA-SZYSZKO M, MATYJA H. J Mater Sci Lett; 12:3±5, 1993.
- OTSUKA K., WAYMAN C.M. "Shape Memory Materials", Ed. Cambridge University Press, 1998.

- PADELLA F, PARADISO E, BURGIO N, MAGINI M, MARTELLI S, GUO W, IASONNA A. J Less-Common Metals;175:79±90, 1991
- PAN CW, HUNG MP, CHANG YH. Mater Sci and Engng; A185:147±52, 1994.
- PORTNOV, V. K.; LENOV, A. V.; FADEEVA, V. I.; MATYJA, H. The Formation of B2 Structure by Mechanical Alloying of $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Ni}_x$ Powder Mixtures. Mater. Sci. Forum. v. 269-72, p.69-74, 1998.
- PORTNOY, V.K., FADEEVA, V.I., ZAVIYALOVA, I.N. Mechanical alloying of Ni-Nb in different atmospheres. Journal of Alloys and Compounds. 224, 156-161, 1995.
- QUIST W. E. , TAGGART R. and POLONIS D. H. , Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 2, Number 3 / March, 1971, pp 825-832
- RADLINSKI, P., CALKA, A., NINHAM, B. W., KACZMAREK, W. A. Application of surface active substances in mechanical alloying. Mater. Sci. Eng., v. A 134, p. 1346-1349, 1991.
- REED-HILL, R.E., “Princípios da Metalurgia Física”, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.
- RODRIGUEZ, J. A.; GALLARDO, J. M.; HERRERA, E. J. Structure and properties of attrition- milled aluminum powder. J. Mater. Sci. 32, p. 3535- 39, 1997.
- SCHWARZ RB, JOHNSON WL. Phys Rev Lett; 51:415±8, 1983.
- SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying. Scr. Metall. Mater. v. 34, n.1, p. 1-4, 1996.
- SINGER, R. F.; OLIVER, W. C. & NIX, W. D. Identification of dispersoid phases created in aluminum during mechanical alloying. Metall. Trans. v.11A, p.1895-1901, 1980.
- SURYANARAYANA, C.; CHEN, G-H.; FROES F. H. Milling maps for phase identification during mechanical alloying. Scr. Metall. v.26, p.1727-32, 1992.
- SURYANARAYANA C, CHEN GH, FREFER A, FROES FH. Mater Sci and Engng; A158:93±101, 1992.

SURYANARAYANA C. Intermetallics; 3:153±60, 1995.

SURYANARAYANA C, editor. Non-equilibrium processing of materials. Oxford: Pergamon Press, 1999.

SURYANARAYAMA, C “Mechanical Alloying and milling”, Progress in Materials Science, pp. 1-184, 2001

SUZUKI, K.; SUMIYAMA, K. Control of structure and formation of amorphous and nonequilibrium crystalline metals by mechanical milling. Mater. Trans., JIM. V.36, n.2, p. 188-97, 1995.

T. NASU, K. NAGAOKA, T. SEKIUCHI, N. SAKURAI, T. FUKUNAGA,

TRUDEAU ML, SCHULZ R, DUSSAULT D, VAN NESTE A. Phys Rev Lett;64:99±102, 1990

TRUDEAU ML. Appl Phys Lett; 64:3661±3, 1994.

WATANABE, R.; HASHIMOTO, H.; LEE, G. G. Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (Overview). Mater. Trans., JIM v.36, n.2, p.102-9, 1995.

WEEBER AW, WESTER AJH, HAAG WJ, BAKKER H. Physica; B145: 349±52, 1987.

WOLSKI, K.; LE CAËR, G.; DELCROIX, P.; FILLIT, R.; THÉVENOT, F.; LE COZE, J. Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. Mater. Sci. Eng. A207, p.97-104, 1996.

ZOZ, H.; ERNST, D.; MIZUTANI, T.; OKOUCHI, H. Simoloyer CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using cycle operation - Part I. Adv. Powder Metall., v.2, p.35-42, 1997.

ZOZ, H.; ERNST, D.; WEISS, H.; MAGINI, M.; POWELL, C.; SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. Mechanical Alloying of Ti- 24Al- 11Nb (at%) Using the Simoloyer. Metall- Anwendung und Einsatzgebiete, 50, p.575-79, 1996.