



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

EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DE LIGAS Fe-Si PROCESSADAS ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

por

Thiago Araujo Simões

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção
do grau de Mestre*

THIAGO ARAUJO SIMÕES

**EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DE LIGAS Fe-Si PROCESSADAS
ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

S593e *Simões, Thiago Araujo.*

*Evolução estrutural de ligas Fe-Si processadas
através de moagem de alta energia / Thiago Araujo
Simões.- João Pessoa, 2011.*

68f. : il.

Orientador: Rodinei Medeiros Gomes

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT

1. Engenharia Mecânica. 2. Mecanosíntese. 3. Ligaas

EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DE LIGAS Fe-Si PROCESSADAS ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

por

Thiago Araujo Simões

Dissertação aprovada em 02 de Março de 2011

Período letivo 10.2

Rodinei Medeiros Gomes, Prof. Dr., UFPB-PPGEM
(Orientador)

Tibério Andrade dos Passos, Prof. Dr., UFPB-DEMAT
(Examinador Externo)

Severino Jackson Guedes de Lima, Prof. Dr., UFPB-PPGEM
(Examinador interno)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares Anselmo Simões, Ana Soré, Tatiana, Diogo, Bianca, Pedro, Terezinha e aos queridos agregados Vanessa, André e Maria que estiveram sempre ao meu lado e me incentivaram, cada um a sua maneira, no decorrer deste percurso.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores e amigos Professores Rodinei Medeiros Gomes e Severino Jackson Guedes de Lima, pela paciência, dedicação e confiança em mim depositada. Aos professores Sandro Marden, Izabel Lima e Tibério dos Passos pelo suporte acadêmico.

Aos amigos Bruno Guedes, Daniel, Roosevelt, Jandemarks, Primo, Fernando e João pelos dias de estudo compartilhado. Aos amigos Quirino e Danielle que me ajudaram repassando o conhecimento das técnicas do laboratório. A Itânio pela atenção e apoio durante realização dos trabalhos práticos, ao funcionário Jackson pela ajuda sempre que precisei.

A Capes pelo apoio financeiro ao longo do curso, sem o qual impossibilitaria a realização dos trabalhos.

Ao Departamento de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, pelo espaço destinado a pesquisa.

A todos os demais que de algum modo contribuíram para este trabalho.

EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DE LIGAS Fe-Si PROCESSADAS ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a evolução microestrutural de ligas nanocristalinas de Fe₅₀Si formadas através do processo de moagem de alta energia. Com o objetivo de ponderar sobre as variáveis do processo, um planejamento fatorial 2² com ponto central foi utilizado. O planejamento serviu de base para o desenvolvimento de um modelo semi-empírico de formação da fase Fe-Si que, posteriormente, originou a superfície de resposta da equação. As amostras foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectros de Mössbauer e Difração de Raios-X. As mudanças estruturais são discutidas com base nos difratogramas obtidos e utilizando o refinamento de Rietveld no programa TOPAS. Através do cálculo dos efeitos das variáveis, mostra-se que para as características do sistema utilizado, o tempo de moagem possui um efeito preponderante sobre as demais. O estudo sobre a evolução do parâmetro de rede realizado mostra a ocorrência de duas fases distintas com o incremento da velocidade de rotação e do tempo de moagem. Tal evolução revela a passagem da fase desordenada para ordenada do composto intermetálico Fe-Si.

Palavras-chave: *Mecanosíntese; Ligas de Fe-Si; Refinamento de Rietveld.*

STRUCTURAL EVOLUTION OF Fe-Si ALLOYS PROCESSED BY MILLING OF HIGH ENERGY

ABSTRACT

This work presents a study about microstructural evolution of nanocrystalline alloys Fe₅₀Si processed by milling of high energy. With the objective of pondering the process variables, a factorial design 2² with central point was used. The design formed the basis for the development of a semi-empirical model of Fe-Si phase formation, which subsequently led to the response surface equation. The samples were characterized by X-ray Fluorescence, Scanning Electron Microscope (SEM), Mössbauer Spectroscopy and X-ray diffraction. The structural changes are discussed based on obtained diffractograms and using the Rietveld refinement in the TOPAS software. By calculating the effects of variables, it's shown that for the characteristics of the used system, the milling time has a preponderant effect on the other ones. The study on the evolution of the performed lattice parameter shows the occurrence of two distinct phases with increasing rotation speed and milling time. This evolution demonstrates a transition from disordered to ordered phase of Fe-Si intermetallic compound.

Key-words: Mechanical alloying; Fe-Si alloy; Rietveld refinement.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
CAPÍTULO I.....	15
1.1. INTRODUÇÃO.....	15
1.2. OBJETIVOS	16
CAPÍTULO II.....	17
2.1. MECANOSÍNTESE.....	17
2.1.1. História.....	17
2.1.2. Vantagens.....	18
2.1.3. Descrição do processo	19
2.1.4. Tipos de Moinhos.....	20
2.1.5. Variáveis do Processo.....	21
2.1.6. Etapas do Processo	26
2.2. LIGAS DE Fe-Si	29

2.3.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	31
2.3.1.	Planejamento Fatorial.....	31
2.4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
2.4.1.	Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	33
2.4.2.	Difração de Raio X.....	35
2.4.3.	Espectros de Mössbauer	36
2.4.4.	Fluorescência de raios-X.....	37
2.4.5.	Modelo de Rietveld (Programa TOPAS)	37
CAPÍTULO III		39
3.1.	MÉTODOS E MATERIAIS	39
3.1.1.	Processos de obtenção da liga.....	39
3.1.2.	Fluxograma de processos	42
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.2.1.	Difração de raio-X	43
3.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
3.2.3.	Fluorescência de raio-X	45
3.2.4.	Espectroscopia Mössbauer.....	45
CAPÍTULO IV		46
4.1.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.1.2.	Análise de Fluorescência	49
4.1.3.	Difração de raio-X	49
4.1.4.	Análise por Rietveld (Programa TOPAS).....	55
4.1.5.	Modelo estatístico e efeito das variáveis.....	58
4.1.6.	Evolução do parâmetro de rede	62

4.1.7. Ensaios de Mössbauer.....	64
CAPITULO V	66
5.1. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de esforços na jarra	20
Figura 2 - Estágio inicial da mecanossíntese	26
Figura 3 - Pó após algumas horas de moagem	27
Figura 4 - Microforjamento resultante do aumento de temperatura	27
Figura 5 - Formação da solução sólida	28
Figura 6 - Diagrama de fase do Fe-Si (CRANGLE, 1954)	30
Figura 7 - Desenho esquemático da difração de raios-X	36
Figura 8 - Esquema de inserção de argônio na jarra	40
Figura 9 - Planejamento Fatorial 2^2 com ponto Central	41
Figura 10 - Moinho de esferas planetário FRITTSCH PULVERISETTE 5	41
Figura 11 - Fluxograma de fases para elaboração e caracterização da liga Fe-Si	42
Figura 12 - Difração de raio -X padrão do Ferro (OWEN, 1933)	43
Figura 13 - Difração de raio X padrão do Si, (KOHNO,1994)	44
Figura 14 - Difração de raio X padrão do Fe-Si, (WOOD,1996)	44
Figura 15 - MEV para amostra pré-moída	46
Figura 16 - MEV para amostra com tempo de moagem de 3h a 180rpm	47
Figura 17 - MEV para amostra com tempo de moagem de 5h a 180rpm	47
Figura 18 - MEV para amostra com tempo de moagem de 10h a 180rpm	48
Figura 19 - MEV para amostra com tempo de moagem de 20h a 180rpm	48
Figura 20 - DRX do Fe e Si utilizados, Fe+Si pré-moídos 0h	50
Figura 21 - DRX das amostras do planejamento fatorial a 180rpm	51
Figura 22 - DRX das amostras do planejamento fatorial a 240rpm	52
Figura 23 - DRX das amostras do ponto central a 210rpm com 12,5h	53
Figura 24 - Alargamento dos picos a velocidade de rotação de 180rpm	54
Figura 25 - Alargamento dos picos a velocidade de rotação de 240rpm	54
Figura 26 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 1h a 180rpm	55
Figura 27 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 5h a 180rpm	56
Figura 28 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 5h a 240rpm	56
Figura 29 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 20h a 180rpm	56
Figura 30 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 20h a 240rpm	57
Figura 31 - Variação de resíduos entre modelo e valores amostrais	59
Figura 32 - Superfície de resposta para a formação da liga Fe-Si	61
Figura 33 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 1h a 180rpm	62
Figura 34 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 10h a 180rpm	62
Figura 35 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 10h a 240rpm	63
Figura 36 - Evolução do parâmetro de rede do $\text{Fe}_x(\text{Si})$	63
Figura 37 - Evolução da fração volumétrica a 180rpm	64
Figura 38 - Espectro de Mössbauer para amostra de 20h a 240rpm	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de moagem e velocidade de rotação dos experimentos.....	40
Tabela 2 - Nível de contaminação das amostras do planejamento fatorial.....	49
Tabela 3 - Amostras do planejamento fatorial com valores codificados entre -1 e +1.....	57
Tabela 4 - Amostras repetidas do ponto central com valores codificados entre -1 e +1	57
Tabela 5 - Efeito do tempo de moagem, velocidade de rotação e interação	58
Tabela 6 - Análise de variância para modelo semi-empírico.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS

$\hat{y}$	–	valores amostrais;
$\bar{y}$	–	média;
b_0	–	estimador do valor populacional da média de todas as respostas do planejamento;
b_1	–	estimador do valor populacional dos efeitos principais do tempo de moagem;
b_{12}	–	estimador do valor populacional dos efeitos de interação;
b_2	–	estimador do valor populacional dos efeitos principais da velocidade de rotação;
d	–	distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina;
n	–	número inteiro (ordem de difração);
SQ_{ep}	–	soma quadrática do erro puro;
SQ_{fat}	–	soma quadrática da falta de ajuste;
SQ_R	–	soma quadrática da regressão;
SQ_r	–	soma quadrática dos resíduos;
t	–	tempo de moagem;
w	–	velocidade de rotação;
X	–	matriz com valores codificados
x_1	–	variável tempo de moagem;
x_2	–	variável velocidade de rotação;
β_0	–	valor populacional da média de todas as respostas do planejamento;
β_1	–	valor populacional dos efeitos principais do tempo de moagem;
β_{12}	–	valor populacional dos efeitos de interação;
β_2	–	valor populacional dos efeitos principais da velocidade de rotação;
ε	–	erro aleatório com que as respostas flutuam em torno da média populacional;
η	–	média populacional;
λ	–	comprimento de onda da radiação incidente;
θ	–	ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o plano incidente e os planos cristalinos);

CAPÍTULO I

1.1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais magnéticos nas mais diversas áreas de mercado tem impulsionado pesquisas objetivando o desenvolvimento de novos materiais ou melhora das propriedades mecânicas e magnéticas de materiais previamente conhecidos. Os principais fatores a impulsionar o crescimento rápido do mercado incluem os avanços tecnológicos nos metais de terras raras e magnéticas de materiais especiais.

Tal procura por material magnético é advinda de diversas áreas de mercados existentes, incluindo a eletrônica de consumo e industriais, armazenamento de dados, militar e aeroespacial, médica, geração de energia e telecomunicações. As aplicações vão desde fitas magnéticas até micromotores de alto desempenho.

Para suprir a demanda de mercado e projetando mercados futuros, os materiais magnéticos estão sendo alvo de grandes centros de pesquisa. Novas ligas foram pesquisadas, assim como novos processos de manufatura.

Dentro deste contexto, dá-se ênfase às ligas de terras raras com alto potencial magnético e processos de síntese dos materiais como a mecano-síntese, que produz uma estrutura muito fina com grãos por vezes na ordem nanométrica, que melhoram as propriedades magnéticas. Essas ligas ainda apresentam um custo muito elevado. Desta forma, o desenvolvimento de novas aplicações empregando Fe-Si torna-se uma alternativa econômica considerada.

A liga Fe-Si é uma das mais utilizadas em aplicações magnéticas macias, por se tratar de um material com boas propriedades magnéticas e um custo relativamente baixo. Utilizando a técnica adequada, a exemplo da mecano-síntese, a estrutura da liga Fe-Si pode ser obtida cristalina, amorfa ou nanocristalina.

1.2. OBJETIVOS

- Elaborar um planejamento fatorial para a obtenção da fração volumétrica de Fe-Si que permita obter uma estimativa da fase baseado nos parâmetros de controle da mecano síntese;
- Obtenção da fase Fe-Si através do processo de mecano síntese;
- Fazer refinamento estrutural via modelo de Rietveld no programa TOPAS;
- Estudo da influência das principais variáveis do processo;
- Estudar a evolução do parâmetro de rede conforme tempo moagem e velocidade de rotação do moinho.

CAPÍTULO II

2.1. MECANOSÍNTESE

A mecano síntese consiste na técnica de síntese por moagem de pó (estado sólido) onde ocorrem repetidas soldas, fratura do material e resolda das partículas no moinho de alta energia pela ação da colisão das esferas com o material e as paredes da jarra. A repetição desse fenômeno favorece reações no estado-sólido, conduzindo a formação de estruturas lamelares mais finas, obtendo-se um produto final macroscopicamente homogêneos que tem a composição da mistura inicial (BENJAMIN, 1970).

2.1.1. História

A técnica da mecano síntese é relativamente recente, tendo surgido nos EUA em 1970. Teve um desenvolvimento considerável a partir da descoberta da amorfização no estado-solido e nos últimos anos pelo interesse nas inúmeras aplicações dadas aos nanomateriais e aos materiais metaestáveis.

No início, a mecano síntese era utilizada na fabricação de componentes de motores de propulsão a jato, pois durante o processo de moagem, eram formadas ligas com alta resistência mecânica a temperaturas elevadas. Neste caso em particular, foram utilizadas partículas de níquel reforçadas com dispersão de óxidos (ODS), que endureciam por precipitação (BENJAMIN, 1970).

(YERMAKOV et al.,1981) fabricaram ligas amorfas por moagem de compósitos de pós intermetálicos: YCo_3 , Y_2Co_7 , YCo_5 e Y_2Co_{17} , em um moinho planetário utilizando esferas de carbeto de tungstênio. A caracterização estrutural foi efetuada por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. Eles explicaram a formação de ligas amorfas $Y_{1-x}Co_x$

pelo processo de mecanossíntese por uma combinação de fraturas e de deformação plástica, o qual provoca um aumento da temperatura local dos pós que seria então superior a temperatura de fusão.

Entretanto os autores (KOCH et al., 1983) desenvolveram a prova experimental mais clara da formação de uma liga amorfa por mecanossíntese. Em um moinho vibratório, eles misturaram pós de níquel e nióbio, na composição atômica $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, durante 14 horas. Uma etapa foi realizada sob atmosfera controlada e a outra sem controle da atmosfera. O difratograma de raios-x mostrou que a liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, elaborada sob as condições citadas, são semelhantes as ligas amorfas elaboradas por têmpera a partir do estado-liquido.

Este processo pode ser usado para produzir ligas que são difíceis ou impossíveis de serem obtidas pelos processos convencionais de técnicas fundição, encontra sua maior aplicação na produção de pós para superligas a base de Al, Ni e Fe, porém têm sido também usado para produzir pós com aplicações não estruturais, tais como: recobrimentos protetores e metais reativos (GEDWELL, 1982).

Nos anos 90 vários materiais foram processados por mecanossíntese, 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).

2.1.2. Vantagens

Este processo é usado para vários propósitos, a ação fundamental é a ocorrência e uma reação em estado-sólido entre os elementos moídos. A maioria das reações no estado-sólido envolve a formação de uma ou mais fases e a reação é continuamente reduzida a medida que os reagentes tornam-se menos disponíveis para a reação (SCHAFFER, 1992). As taxas de reações são influenciadas pela área inicial de contato, o tamanho da partícula e a difusão dos reagentes nas fases do produto. Os fatores que influenciam as taxas de difusão, tais como, defeitos estruturais, densidade, temperaturas locais e morfologia do produto, têm claramente um importante efeito nas cinéticas das reações (BOLDYREV, 1988).

Tem se mostrado que a Mecanosíntese aumenta significativamente as taxas de reações no estado-sólido, através da manutenção de altas áreas de interface e por criar simultaneamente as condições para rápida difusão. O processo ainda propicia as condições necessárias para continuidade da reação no estado-sólido em baixas temperaturas.

Esta técnica de processamento de pós no estado-sólido tem se estendido para síntese de várias fases estáveis e metaestáveis (soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias quasicristalinas e cristalinas e vidros metálicos) a partir da mistura de elementos ou pós combinados (KOCH,1991). Este processo é agora aplicado a todos os tipos de materiais: metais, cerâmicas e polímeros e esta sendo ativamente aplicado nas indústrias, academias e laboratórios de pesquisas em toda parte do mundo.

O que distingue a mecanosíntese dos outros processos de moagem é que neste ocorrem fraturas e soldagens das partículas. A fratura das partículas cria superfícies atômicamente limpa que proporcionam as reações químicas. Por esse motivo, o processo requer um ambiente inerte para a preparação das amostras antes da moagem. A soldagem das partículas pode ocorrer, quando estas superfícies se empacotam durante subseqüentes colisões. A partir daí, podem ocorrer reações ao longo desta nova superfície interna. Pode-se dizer que a energia mínima de colisão é aquela energia necessária para que ocorram estes eventos de fratura e soldagem. Qualquer energia adicional vai simplesmente acelerar o evento, o qual ocorre como uma consequência da crescente deformação plástica e aquecimento da partícula.

2.1.3. Descrição do processo

O processo consiste na síntese de mistura na proporção adequada de pós elementares puros ou combinados em um moinho de alta energia, por moagem a seco (BENJAMIN, 1970). Os elementos são dispostos em uma jarra contendo esferas. A jarra é preenchida com gás inerte, fechada e colocada no moinho.

Através da colisão entre as esferas, o material a ser moído e as paredes da jarra, acontece a quebra das partículas e a formação do composto devido a energia liberada durante o processo (**Figura 1**).

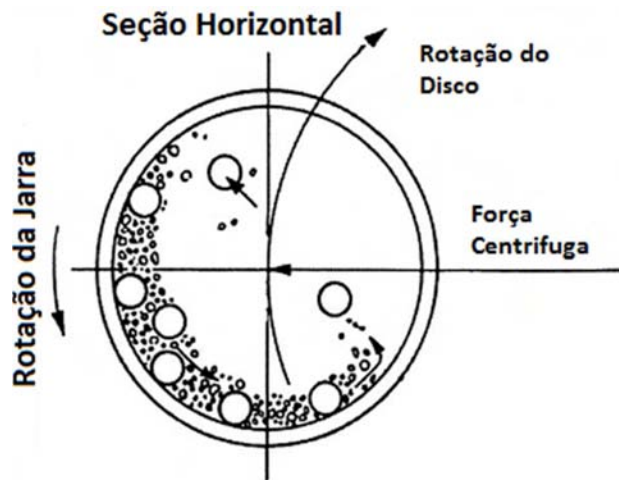


Figura 1 - Esquema de esforços na jarra

Assim, as principais componentes do processo de mecanosíntese são o tipo de moinho, a matéria prima e as variáveis inerentes do processo.

2.1.4. Tipos de Moinhos

Segundo (BENJAMIN, 1976), o processamento, quando executado em moinho de esferas, ocorre sob condição de alta energia:

a. Moinho de Esferas (atritor SZEGVARI)

Neste equipamento a carga de esferas é ativada pela rotação de uma hélice radial presa numa haste vertical central. A capacidade do ATRITOR usado para a mecanosíntese se estende desde dimensões de $3,8 \times 10^3 \text{ m}^3$ até $3,8 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ e a haste central pode girar a uma velocidade de 4,2 Hz (250 rpm).

b. Moinho Vibratório (Spex Shakel)

O moinho SPEX, originalmente desenvolvido para pulverizar amostras espectrográficas, funciona pelo movimento de pequenas hélices em três direções

perpendiculares, com uma velocidade aproximadamente de 20 Hz (1190 rpm), e tem capacidade de até $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.

c. Moinho de Esferas Convencional

Este moinho utiliza um movimento de rotação em torno de um eixo horizontal central. O moinho deve operar acima da velocidade crítica, para evitar que as esferas se fixem nas paredes internas do moinho, o que resultaria na redução do peso da carga do pó relativo a esfera.

A esfera utilizada no processo geralmente consiste de esfera de aço do tipo 52100. No entanto, esferas fabricadas com materiais similares ao processado podem ser usadas para evitar contaminação através do desgaste da esfera.

d. Moinho Planetário

O moinho de esferas planetário é um moinho de alta energia usado para moagem de materiais ultrafinos. Nesse sistema, um prato horizontal com as jaras é colocado em rotação. Como os sentidos de rota do prato e das jaras são opostos, a ação da força centrífuga contribui para criar dois efeitos sucessivos: o efeito de cisalhamento das esferas, que ficam coladas contra a parede antes de serem lançadas violentamente contra a parede oposta da jarra e choque.

2.1.5. Variáveis do Processo

No processo mecanosíntese muitas variáveis influenciam na constituição final do pó. Estas variáveis, doravante chamadas parâmetros externos são:

a. Tipo de moinho

Como descrito anteriormente, existem diferentes tipos de moinho utilizados na mecanosíntese. Os moinhos possuem diferentes capacidades, velocidade de operação e a

possibilidade de se controlar a temperatura da moagem, além de minimizar a contaminação do pó. O moinho deve ser escolhido de acordo com o tipo de pó, quantidade de pó e a quantidade final de solução requerida.

Segundo (SURYANARAYANA, 1992), em alguns trabalhos observados na literatura, verificou-se que as transformações ocorrem aproximadamente de 5 a 6 vezes mais rápido num moinho Sper Shaker do que no Atritor. Estudos similares dos efeitos das outras variáveis também podem ser observados. Trabalhos anteriores mostraram que esferas com diâmetros menores tendem a produzir fase amorfa, enquanto os de diâmetros maiores tendem a formar fases cristalinas (WATANABE, 1991).

b. Atmosfera de moagem

O maior efeito da atmosfera é a contaminação do pó. Consequentemente, o pó deve ser moído em um recipiente que tenha sido preenchido com gás inerte como o argônio ou hélio. O argônio em alta pureza é o ambiente mais comum para prevenir oxidação e contaminação do pó. Normalmente, o preenchimento e a evacuação do pó no recipiente é feita dentro de uma Glove Boxes. A mesma é preenchida com o gás inerte e o recipiente é manuseado sob a ação do gás dentro da glove boxes.

O tipo de atmosfera também afeta o resultado final da fase obtida. Por exemplo, (OGINO Y. et al., 1990) mostrou que quando aplicamos o processo de mecanossíntese na mistura dos pós elementares de Cr-Fe sob diferentes tipos de atmosfera, a constituição final da fase era diferente. Pós moídos com argônio não tinham fases amorfas formadas e picos padrões referentes ao Cr. Por outro lado, quando o pó foi moído com atmosfera de nitrogênio, foi encontrado uma fase completamente amorfa.

c. Jarra

O material usado na jarra de moagem é importante devido ao impacto das esferas com o pó nas paredes. Alguns materiais utilizados na jarra podem se desalojar das paredes e se incorporarem ao pó moído. Isto pode contaminar o pó ou alterar quimicamente o resultado final da moagem. Utilizando materiais diferentes na jarra e no pó, poderá ocorrer a contaminação. Já utilizando o mesmo material, poderá ocorrer a alteração química nos resultado final da moagem. Os mais comuns materiais utilizados na jarra são: aço

temperado, aço com cromo endurecido, aços temperados, aço inoxidável e WC-Co. A forma da jarra também é importante, especialmente a interna, sendo ela arredondada para que as forças sejam distribuídas uniformemente.

d. Velocidade de rotação

É fácil perceber que quanto mais rápido a velocidade de rotação do moinho, maior é a energia imposta ao pó. Mas, dependendo do tipo de moinho, existem certas limitações quanto a velocidade máxima possível a ser utilizada. Por exemplo, em um moinho de esferas convencional, aumentando a velocidade de rotação irá aumentar a velocidade a qual as esferas se movem na jarra. Acima da velocidade crítica, as esferas irão se fixar nas paredes da jarra sem cair, não exercendo nenhuma força de impacto. Consequentemente, a velocidade máxima de trabalho deve ser abaixo deste valor crítico de modo que as esferas caiam para baixo da altura máxima para produzir a energia máxima de colisão.

Outra limitação da velocidade máxima é que a altas velocidades, a temperatura seja bastante elevada dentro da jarra. Isto pode ser vantajoso para algumas situações como quando se requer a difusão para promover a homogeneização e/ ou formação de ligas nos pós. Porém, em alguns casos, este aumento de temperatura pode ser uma desvantagem porque a temperatura aumentada acelera o processo, sendo assim, resulta na transformação na decomposição continua do supersaturado ou de outras fases metaestáveis durante a moagem. No mais, as altas temperaturas também podem contribuir para o aumento da contaminação da amostra (KALOSHKIN S. D. et al., 1997).

e. Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante. Normalmente o tempo é escolhido de forma a se conseguir uma constante entre o estado de fratura e solda das partículas. O tempo requerido varia dependendo do tipo de moinho utilizado, velocidade de rotação, taxa de massa entre pó/esfera e a temperatura de moagem. Este tempo deve ser definido para cada combinação dos parâmetros citados e particularmente para cada sistema de pó utilizado.

Assim como o na velocidade de rotação, o pó exposto a longos períodos de tempos de moagem aumenta o nível de contaminação do sistema e pode vir a formar fases

indesejadas. Consequentemente, é desejável que a moagem seja otimizada para não se prolongar longos períodos de tempo.

f. Esferas

Os materiais comumente utilizados nas esferas são o aço temperado, aço com cromo endurecido, aços temperados, aço inoxidável e WC-Co. A densidade das esferas deve ser alta o suficiente para que haja força de impacto no pó. Para diminuir o nível de contaminação do pó, normalmente as esferas são formadas do mesmo material das jaras.

O tamanho médio das esferas também tem influencia na eficiência da moagem. Geralmente, como um tamanho médio das esferas grande (e com alta densidade), seu peso fará com que se produza uma maior energia de impacto ao pó. Estudos de caso sugerem que quando se utiliza um tamanho médio de esferas pequeno, é produzida uma ação de fricção, a qual propicia a formação de fases amorfas. De fato, moagens em condições de baixa energia com pequeno tamanho médio de esferas e baixa relação de pó-esferas, conduzem a produção de amorfização ou fases metaestáveis (GUO et al., 1994).

A utilização de esferas do mesmo tamanho na moagem produzem trilhas no interior da jarra. Consequentemente, as esferas seguem uma trajetória bem definida em vez de colidir com a superfície de forma aleatória. Desta forma, é necessário que se utilize esferas de diversos tamanhos para que se produzam trajetórias aleatórias, e as colisões que vão caracterizar as fraturas e soldas do processo.

g. Relação de massa esfera-pó

A taxa de peso esfera-pó é geralmente utilizada na razão de 10:1 quando se utiliza moinhos de baixa capacidade. Já para moinhos de alta capacidade são usuais as taxas de 50:1 e 100:1. Essa relação tem um efeito significativo no tempo requerido para se encontrar uma fase em particular. Quanto maior a taxa, menor o tempo de obtenção requerido.

h. Preenchimento da jarra

A transformação do pó em liga ocorre devido às forças do impacto exercido nela, logo, é necessário que haja espaço suficiente para que as esferas e as partículas do pó se movam livremente no recipiente da moagem. Consequentemente, o tamanho da jarra e das esferas é importante. Se a quantidade de esferas e de pó é muito pequena, a taxa de produção é muito pequena. Por outro lado, se a quantidade é grande, poderá não ter espaço suficiente para que as esferas movam-se na jarra e assim a energia do impacto é menor. Logo, aproximadamente 50% do espaço da jarra deve ser deixado em vazio.

i. Agente Controlador do Processo (PCA)

As partículas de pó se soldam umas com as outras, especialmente se são dúcteis, devido a alta deformação plástica durante a moagem. Mas, as ligas só se formam quando ocorre de forma balanceada a fratura e a solda das partículas. Um agente controlador do processo (lubrificante ou PCA) pode ser adicionado durante a moagem de forma a diminuir os efeitos da solda. Os PCAs podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. São na maioria, mas não necessariamente, orgânicos, e atuam ativamente na área de contato.

Benjamin verificou que o equilíbrio entre a fratura e a soldagem, para o sucesso da mecanossíntese, pode solicitar diferentes modificações no processo, dependendo da microfusão. Dois caminhos têm sido usados para reduzir a soldagem e promover a fratura: a primeira técnica é modificar a superfície das partículas deformadas pela inclusão de um agente de controle apropriado (PCA) que impede o contato puro metal/metal necessário para soldagem (GILMAN, 1981); o segundo caminho é modificar o método de deformação das partículas do pó para que eles quebrem a longa pressão compressiva necessária para nivelar a solda (WHITE, 1979).

j. Temperatura da moagem

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante e decisivo na constituição do pó moído. Porém, poucas pesquisas sobre moagem a temperatura intencionalmente variada foram realizadas.

(LEE et al., 1990) mostraram que quanto mais alta a temperatura de moagem mais rápida a amorfização se processa. Além disso, o tempo para se obter uma fase 100% amorfa foi menor quando os pós foram processados sem controle da atmosfera ao invés de

uma atmosfera controlada (argônio ou hélio) (GUO-HAO C. et al, 1991). A contaminação por oxigênio causou uma cristalização na fase amorfa da liga Ni-Ti(WANG et al., 1991).

Todas estas variáveis de processo não são completamente independentes. Por exemplo, o melhor tempo de moagem depende do tipo de moinho, da distribuição das esferas, da temperatura da moagem, da relação do esfera-pó, etc.

2.1.6. Etapas do Processo

a. Estagio Inicial

Num estagio inicial do processo as partículas do composto podem variar em tamanho de alguns micrometros até algumas centenas de micrometros. Neste estágio, o pó fragmentado e que não foi soldado pode também existir.

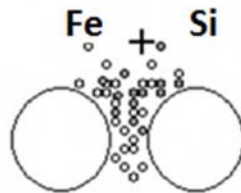


Figura 2 - Estágio inicial da mecano-síntese

Com algumas dezenas de minutos de processamento, as partículas apresentam maior reatividade química com o meio, podendo chegar a combustão espontânea, mostrando linhas de difração de raios-x típicas dos componentes.

b. Estagio Intermediário

Com algumas horas de processamento, o choque entre as esferas causará uma deformação na rede cristalina, que será responsável por um certo grau de encruamento, facilitando a fratura e a difusão atômica.



Figura 3 - Pó após algumas horas de moagem

A dispersão está exatamente disposta ao longo da solda, enquanto que os espaços entre as soldas são iguais a espessura lamelar. A composição química das partículas do composto varia significativamente dentro das partículas e de partícula a partícula (BENJAMIN, 1983).

Neste estágio intermediário do processo tem-se um rápido período de fratura e continuamente fraturas e microsoldagem, produzindo um refino das partículas, o qual consiste de camadas torcidas. Neste estágio do processo, inicia-se a dissolução dos elementos.

A formação de áreas de solução sólida da matriz da partícula do pó, que são facilitadas pelo aquecimento leve, defeitos da rede e pela difusão. O aquecimento ocorre durante o processamento, pois a energia cinética das esferas é absorvida pelo pó que está sendo processado.

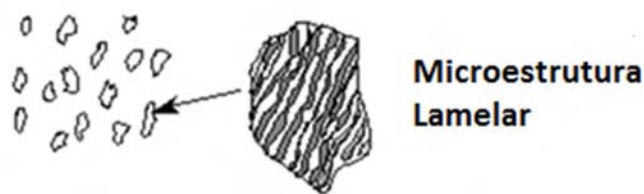


Figura 4 - Microforjamento resultante do aumento de temperatura

O trabalho a frio resultantes do processo mecanossíntese ajuda na difusão, devido a existência de vários pontos de baixa energia de ativação. Além do mais, a mistura íntima dos componentes do pó diminui a distancia de difusão na faixa de micrometros.

Nesse estágio podem ocorrer precipitações ou formação de fases metaestáveis, bem como partículas do pó. Quando as partículas compostas são quebradas e unidas, a

distribuição dos óxidos dispersóides se torna mais refinada. O espaço da dispersão ao longo da solda aumenta, enquanto a distancia entre as soldas diminuem, gradualmente, e a distribuição do óxido se torna mais uniforme (BENJAMIN, 1983).

c. Estagio Final

A camada se torna mais fina e mais torcida enquanto o processo se aproxima da conclusão. A composição de partículas individuais converge favoravelmente para a composição completa do inicio da mistura do pó. O espaço da camada é agora de um micrometro ou menos e se aproxima do espaço átomo de dispersão. As partículas do pó ainda contem pequenas áreas que são maiores em concentração de um componente de metal especifico ou contem um resíduo dispersos de intermetálicos.

A precipitação das fases de equilíbrio é agora possível por causa da mistura quase completa dos componentes. Neste momento a microdureza característica das partículas do pó atinge um nível de saturação. A deformação plástica que ocorre durante o processo faz com que o pó tenha uma alta dureza. A dureza aumenta linearmente durante o estagio inicial do processo mecanosíntese, alcançando um valor de saturação depois de algum tempo. Supõe-se que existe um balanço entre o amolecimento e endurecimento (BENJAMIN, 1983).

O estagio de conclusão é o período de reação no estado solido. Completado o tempo de processamento as partículas têm estruturas metaestáveis extremamente deformadas e contendo dispersóides. A distância entre as partículas de óxido durante a formação da solda é de aproximadamente 0,7 p.m (MORSE, 1976). Este espaço também coincide com o espaço entre as partículas. Além disso, a mecanosíntese depois deste ponto não pode melhorar a distribuição da dispersão. A composição final das partículas do pó da liga processada é agora equivalente ao começo da mistura do pó (WEBER,1980).



Figura 5 - Formação da solução sólida

Qualquer impureza introduzida no sistema inadvertidamente provenientes das esferas ou pela superfície interna de moinho, são refinados e uniformemente distribuídos. Consequentemente, as impurezas não estão na forma de grandes inclusões que podem estar presente em pó fabricado pelos processos como atomização. A microestrutura, extremamente deformada das partículas do pó, é transformada para a ordem de tamanho de um grão submicrômetro (HOTZIER, 1980).

2.2. LIGAS DE Fe-Si

Depois que Hadfield, no fim do século 19, verificou que a resistividade do Fe era extremamente aumentada pela adição do silício, o que contribuía para a redução das perdas causadas pelas correntes parasitas, ligas de Fe-Si tem sido extensivamente utilizada na indústria eletro eletrônica como material magnético macio.

A partir da descoberta de Hadfield, iniciou-se todo o desenvolvimento tecnológico da fabricação e utilização do aço silício. Preliminarmente, foram desenvolvidos os nos de grão não orientados (GNO), nos quais a estrutura cristalina não possui orientação definida, proporcionando facilidade de passagem do fluxo magnético em qualquer direção (anisotropia magnética). Esse tipo de aço é particularmente indicado para uso em estatores de máquinas elétricas rotativas.

Em 1934, Norman Goss desenvolveu um método de produção de chapas de aço silício de grãos orientados (GO), cuja estrutura cristalina possui uma direção preferencial de magnetização, o que potencializou a utilização em núcleos de transformadores.

Quando medidas na direção paralela a direção de magnetização, as perdas magnéticas dos aços silício GO são inferiores aquelas dos aços silício GNO.

Atualmente, são disponíveis comercialmente três grandes classes de aço GO:

- o Normal: (RGO — Regular Grain Oriented);
- o Alta Indução: (HGO — High permeability Grain Oriented, ou HiB);
- o Com refino de domínios: (DR — Domain Refined).

As ligas constituem uma combinação de duas ou mais variedades de átomos, resultando em uma substância que apresenta alterações por vezes muito profundas, tanto nas propriedades físicas como químicas, em relação aos elementos correspondentes.

As ligas de Fe-Si segundo (WOOD, 1996) possuem um sistema cubico com grupo espacial P213.

Um diagrama relativamente simples que permite descrever fenômenos como modificações estruturais que podem ocorrer a diversas temperaturas é o diagrama de fase (Figura 6). Esses diagramas - chamados “diagrama de equilíbrio”, “diagrama de constituição” ou “diagrama de fase” - são obtidos por método de raios-X, análise térmica (ou seja, “curvas de resfriamento”), medidas métricas, medida de condutibilidade elétrica, etc.

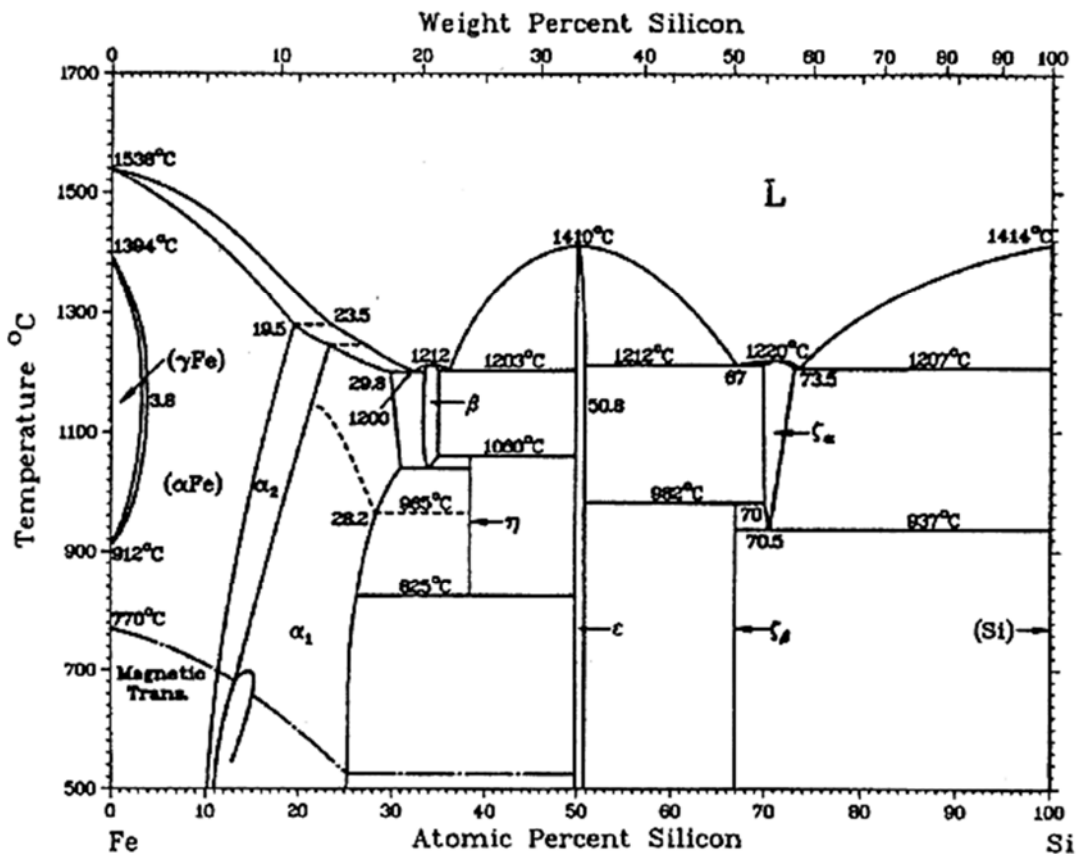


Figura 6 - Diagrama de fase do Fe-Si (CRANGLE, 1954)

2.3. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

As pesquisas realizadas muitas vezes tomam vários meses de trabalho de pesquisadores e técnicos. Uma otimização desses experimentos pode ser feita baseado em princípios estatísticos. Pode-se extrair o máximo de informação útil fazendo um numero mínimo de experimentos, poupando assim tempo e material, além de aperfeiçoar os resultados.

Como foi visto, a mecanosíntese infere um grande numero de variáveis. Um estudo através de um planejamento fatorial para a liga estudada é de fundamental importância, definindo no processo, os fatores mais influentes.

2.3.1. Planejamento Fatorial

Um planejamento fatorial é aquele no qual se investigam todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores em cada ensaio (BOX, 1978). O efeito de um fator pode ser visto como a mudança sofrida pela variável resposta quando se passa do nível baixo para o nível alto do fator. Normalmente, este é conhecido como o efeito principal, porque se refere aos fatores de interesse primordial do experimento. O efeito principal de um fator x_1 é a diferença da resposta média entre o primeiro e segundo nível desse fator. Se o efeito do fator x_1 depende do nível do fator x_2 , então existe uma interação entre os fatores x_1 e x_2 .

Os planejamentos fatoriais possuem distintas propriedades utilizadas (MARTINEZ, 2000):

- o Direcionar a pesquisa.
- o Indicar o tamanho da amostra a ser selecionada.
- o Permitir fazer múltiplas comparações, e consequentemente facilitar o desenvolvimento e crítica dos modelos.
- o Proporcionar estimadores de parâmetros altamente eficientes (estimadores de parâmetros com variância pequena).

Para se realizar um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos (por exemplo: temperatura fixada em 25°C e moinho do tipo planetário), é um ensaio experimental.

O modelo estatístico usado para descrever as respostas de um planejamento fatorial (BARROS, 2010) é formulado em termos dos efeitos por unidades de x_1 e x_2 , onde x_1 é o tempo de moagem e x_2 a velocidade de rotação. Para um planejamento 2^2 , a resposta observada no nível (x_1, x_2) é considerada como uma variável aleatória $y(x_1, x_2)$. Essa variável se distribui em torno de uma certa média populacional $\eta(x_1, x_2)$, com uma certa variância populacional $\sigma^2(x_1, x_2)$. Logo,

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \varepsilon(x_1, x_2)$$

Equação 1

Onde, $\varepsilon(x_1, x_2)$ representa o erro aleatório com que as respostas flutuam em torno da média populacional definida pelos valores de x_1 e x_2 . Esse erro é calculado com base nas 4 amostras repetidas no ponto central.

Planejamentos fatoriais de dois níveis (2^2) podem estimar os efeitos principais e interações do experimento. Tal modelo postula que a média populacional $\eta(x_1, x_2)$ é representada adequadamente pelo polinômio:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

Equação 2

Para determinar exatamente os valores dos β 's, é necessário realizar um numero infinito de experimentos, pois são valores populacionais. Sendo assim valores calculados a partir dos 8 experimentos (4 amostras do planejamento mais 4 amostras repetidas do ponto central) realizados servirão de estimativas desses valores. Logo,

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \hat{\eta}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

Equação 3

Pode-se encontrar o vetor de regressão b , que são os valores populacionais da equação, através do método dos quadrados mínimos utilizando estimadores populacionais encontrados nos experimentos, utilizando:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t \hat{y}$$

Equação 4

No caso do modelo não possuir um bom ajuste, adequa-se o polinômio da **Equação 2** com a adição de termos que propiciem um melhor ajuste, a exemplo de termos quadráticos.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

Em um MEV típico, os elétrons são emitidos a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6) e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo. O tungstênio é tipicamente usado por ser o metal com mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de vapor, permitindo que seja aquecido para a emissão de elétrons. O feixe de elétrons, o qual normalmente têm uma energia que vai desde as algumas centenas de eV até 100keV, é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm. Este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio.

Tipicamente as lentes objetivas, as quais defletem o feixe horizontal e verticalmente para que ele varra uma área retangular da superfície da amostra.

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5 μ m para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retro espalhados, elétrons Auger, raios-x Bremsstrahlung, raios-x característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, fônons além de causar aquecimento da amostra.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Preparação de amostras

Espécimes de metal não exigem nenhuma preparação especial, a não ser cortes para caber na câmara de amostras e algum seccionamento se necessário.

Espécimes sólidos não condutivos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo, exceto quando observados com Ambiente de Vácuo Variável. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutiva é depositada tanto por evaporação de alto vácuo quanto por sputter de baixo vácuo na amostra. Isto é feito para prevenir a

acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. Outra razão para a metalização, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste, esta situação é mais comum na operação de microscópios eletrônicos de varredura por emissão de campo (field emission SEM).

2.4.2. Difração de Raio X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinas, tendo diversas aplicações áreas de engenharia, ciência dos materiais, metalurgia, química, dentre outras.

Os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Logo, cada elétron atua como centro de emissão de raios-X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma mesma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (**Equação 5**), ou seja:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Equação 5

Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o

conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

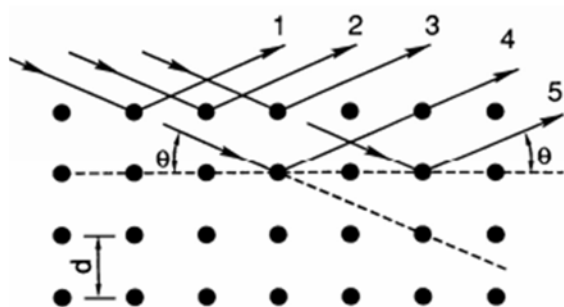


Figura 7 - Desenho esquemático da difração de raios-X

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

2.4.3. Espectros de Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer, que faz uso das energias emitidas em transições entre estados nucleares, é uma técnica experimental de grande precisão e é utilizada nos mais diversos campos da Ciência, desde a pesquisa fundamental em Física até o estudo de tecidos biológicos. O efeito de Mössbauer é um fenômeno de absorção ressonante de raios γ , sem recuo, pelo núcleo de átomos como ^{119}Sn e ^{57}Fe .

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica bem adaptada a caracterizações de produtos elaborados por mecano síntese, posto que, permite ao mesmo tempo uma análise estatística e local de amostras nanocristalinas, onde os grãos têm tamanho na ordem de alguns nanômetros e na qual uma fração importante dos átomos é influenciada pelo contorno de grão.

2.4.4. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios-X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando passa o período de excitação do átomo, podemos observar fótons X correspondentes às transições electrónicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação. O tipo de fonte excitadora depende da região do espectro que se pretende analisar.

2.4.5. Modelo de Rietveld (Programa TOPAS)

O padrão de difração de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. O programa TOPAS utiliza os padrões (disponíveis em banco de dados como ICDD¹, JCPDS² e PDF³) encontrar essas fases e quantifica-las.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld (YOUNG, 1995) inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

¹ International Centre for Diffraction Data

² Joint Committee on Powder Diffraction Standards

³ Powder Diffraction File

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristais. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta para análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Outro campo em que a aplicação do método de Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e micro-deformação por difração de raios-X.

Este método tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares (GOBBO,2003).

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases.

O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios-X, o método de Rietveld considera: o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência; o comprimento e a largura da fonte; as fendas Soller; o comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro.

CAPÍTULO III

3.1. MÉTODOS E MATERIAIS

3.1.1. Processos de obtenção da liga

Para o presente trabalho foram estudadas ligas de Fe-Si com a composição atômica 50% de Ferro e 50% de Silício. A massa total para composição da liga foi de 15 gramas, sendo 5,0194 gramas de Silício com grau de pureza de 99,9999% produzido pela Merck e 9,9806 gramas de Ferro com grau de pureza de 99,9999% produzido pela Riedel-de Haën.

A estequiometria da composição foi realizada em uma balança de precisão SHIMADZU aux220, com resolução de 0,1mg, capacidade máxima de 220g e mínima de 10mg.

Depois de realizada a estequiometria, os pós foram colocados em uma jarra de aço com 75ml. Esferas de aço de 10mm de diâmetro foram acrescentadas a jarra na sequencia. A proporção de peso entre as esferas e o composto Fe e Si foi de 10:1, logo, 15 gramas do composto Fe e Si para 150 gramas de esferas de aço.

As jarras foram fechadas e conectadas a uma bomba de vácuo e a um cilindro de argônio (conforme **Figura 8**). Através de uma válvula da tampa da jarra (composta por um pistão e uma mola) a bomba de vácuo succionou o ar dentro da jarra. Após alguns minutos, fechamos a válvula que liga a bomba à jarra e introduzimos na jarra o gás argônio. O processo é repetido mais uma vez, de forma que ao inserir o argônio, a pressão negativa dentro da jarra não seja totalmente quebrada, garantindo a presença do gás inerte argônio e o fechamento da jarra por sucção.

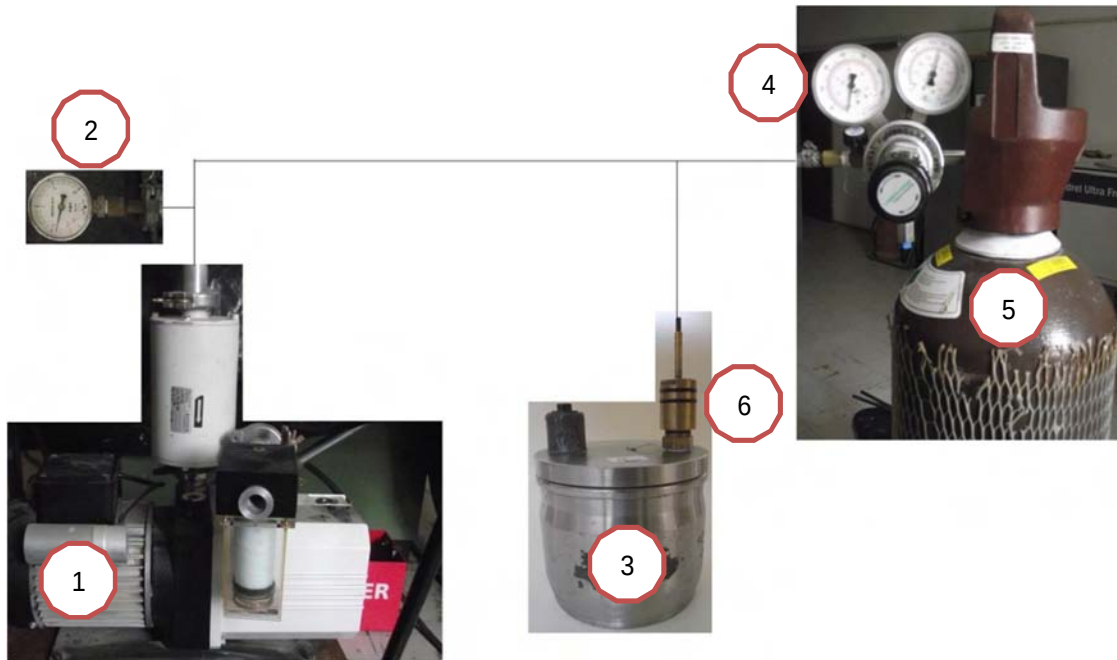


Figura 8 - Esquema de inserção de argônio na jarra

1. Bomba de vácuo;
2. Manômetro 1, para controle de pressão dentro da jarra;
3. Jarra;
4. Manômetro 2, para controle de da quantidade de argônio injetada;
5. Cilindro de argônio;
6. Válvula de entrada e saída da jarra.

As condições de moagem foram determinadas de modo a privilegiar o início da formação de fase Fe-Si. O planejamento fatorial 2^2 com ponto central foi utilizado para análise das variáveis rotação [rpm] e tempo de moagem [h].

Para se obter uma boa estimativa dos erros, quatro experimentos no ponto central foram realizados, sendo assim possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes para a metodologia de superfície de resposta, totalizando assim 8 ensaios.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Tempo [h]	5	20	5	20	12,5	12,5	12,5	12,5
Rotação [rpm]	180	180	240	240	210	210	210	210

Tabela 1 - Tempo de moagem e velocidade de rotação dos experimentos

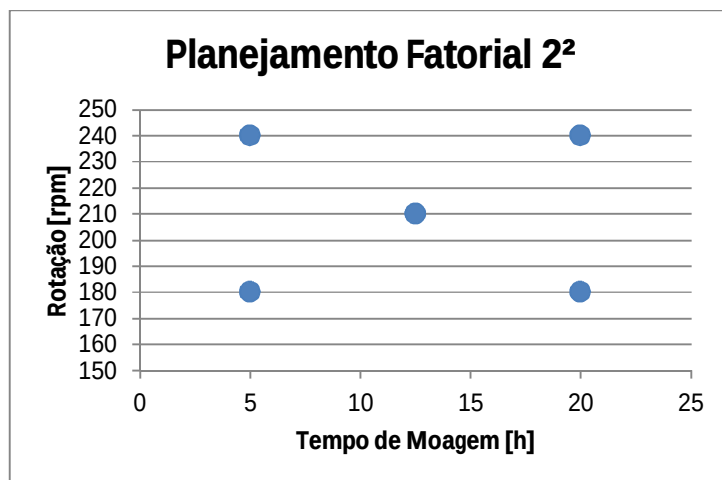


Figura 9 - Planejamento Fatorial 2² com ponto Central

O pó foi moído em um moinho de esferas planetário FRITTSCH PULVERISETTE 5 (**Figura 10**) com capacidade rotacional máxima de 360 rpm, comportando no máximo de quatro jarras dispostas de forma a balancear o prato giratório.



Figura 10 - Moinho de esferas planetário FRITTSCH PULVERISETTE 5

Neste tipo de moinho, o sentido de rotação do prato e das jarras é oposto. Este movimento faz com que a ação da força centrífuga contribua para criar o efeito de

cisalhamento das esferas, que são forçadas contra a parede da jarra antes de serem lançadas com grande energia contra a parede oposta da jarra, ocasionando o choque mecânico.

3.1.2. Fluxograma de processos

O fluxograma abaixo corresponde aos processos para obtenção e caracterização das amostras:

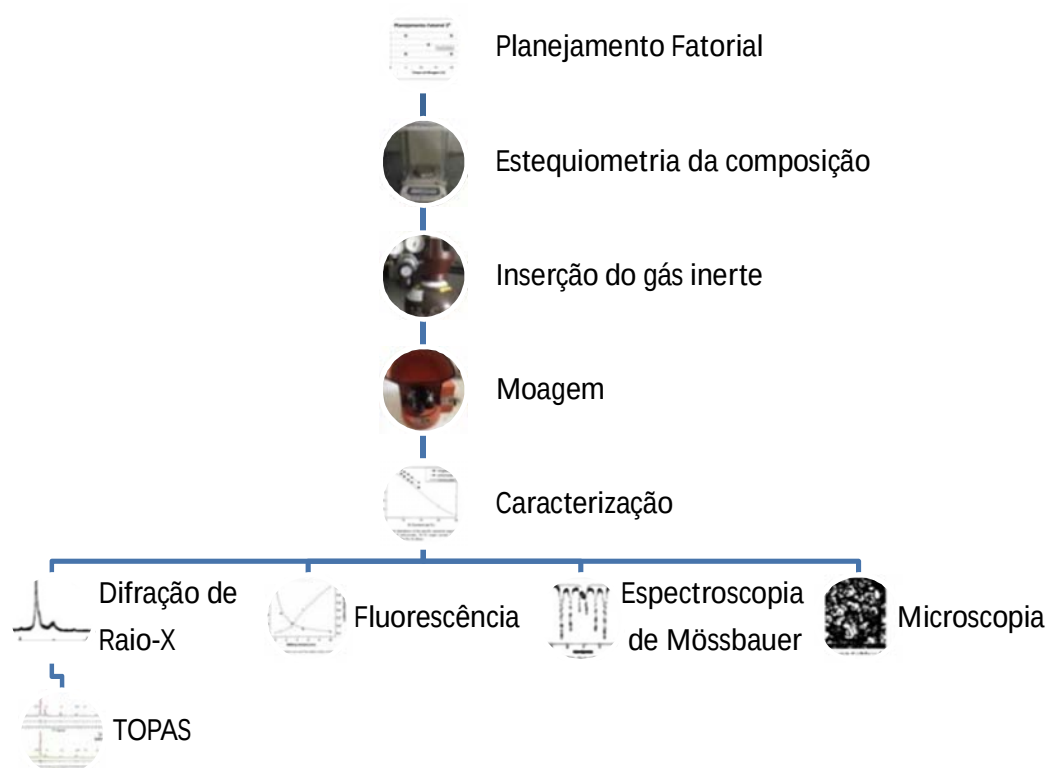


Figura 11 - Fluxograma de fases para elaboração e caracterização da liga Fe-Si

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1. Difração de raio-X

A difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada para acompanhar a evolução das fases, quantificar e estimar parâmetros de rede.

As amostras pós processadas foram dispostas no porta amostra e prensadas com um vidro de forma a não orientar os grãos. Utilizou-se um difratômetro de raios-X-SIEMENS D5000, sendo empregado a radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (298,15K), com tensão de 50kV, corrente de 40mA, passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 2s, ângulo 2θ (2-theta) variando de 25 a 85 graus e fenda 2mm.

a. Análise no programa TOPAS

O programa utiliza os arquivos RAW gerados pelo difratômetro de raio-X para ajustar suas curvas a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

O software foi programado para as condições as quais o difratograma foi obtido. Os difratogramas padrões do Fe, Si e Fe-Si que foram obtidos no banco de dados ICSD⁴ e utilizados na obtenção das fases são:

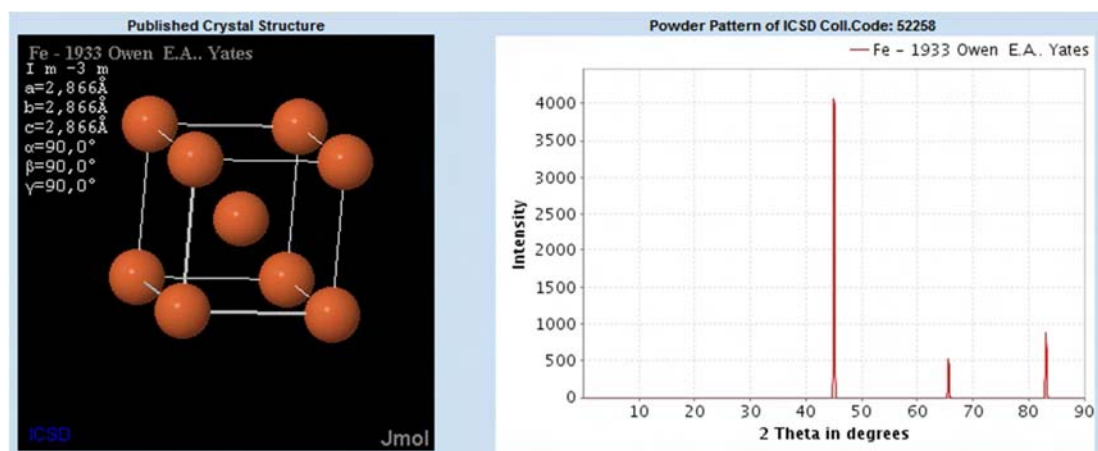


Figura 12 - Difração de raio -X padrão do Ferro (OWEN, 1933)

⁴ Inorganic Crystal Structure Database

A figura acima caracteriza o ferro α , que é o que se encontra na temperatura ambiente, até os 788 °C. O sistema cristalino é ferromagnético e possui uma rede cúbica de corpo centrado (CCC). Possui grupo espacial $Im\bar{3}m$.

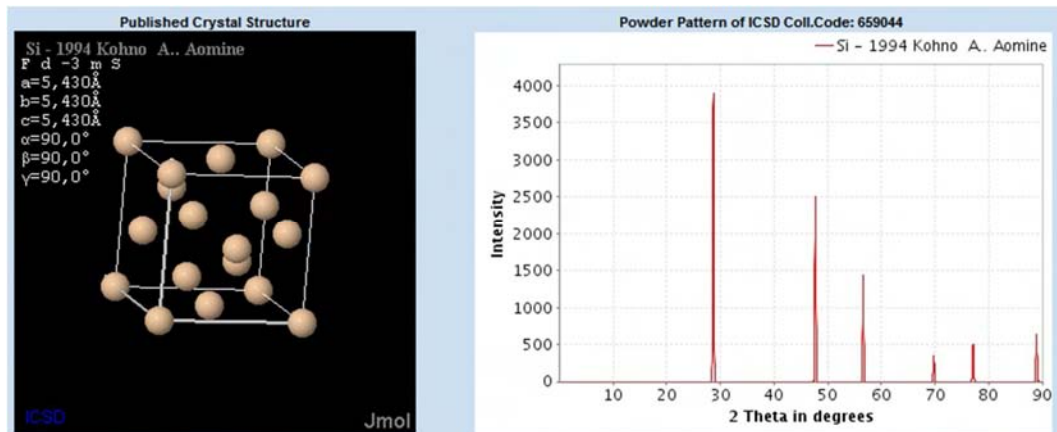


Figura 13 - Difração de raio X padrão do Si, (KOHNO,1994)

O silício comercial é obtido a partir da sílica de alta pureza em fornos de arco elétrico reduzindo o óxido com eletrodos de carbono numa temperatura superior a 1900 °C. Possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e uma estrutura cubica de face centrada (CFC).

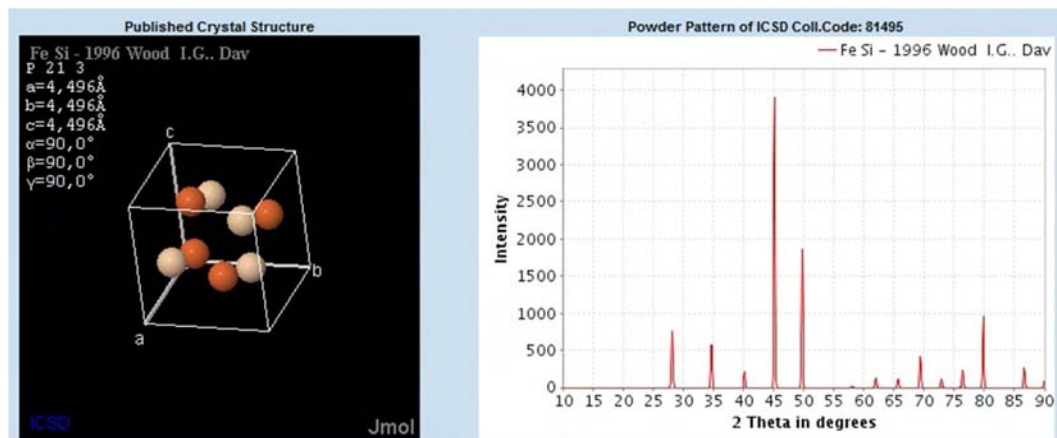


Figura 14 - Difração de raio X padrão do Fe-Si, (WOOD,1996)

Após a inserção das cartas dos elementos no programa, foi feita a otimização dos parâmetros para melhorar o *fitting* (diferença entre difratograma e curva teórica).

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós moídos foram postos em dispersão em solução de álcool isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), posteriormente a solução foi colocada em um aparelho ultrassom para desaglomerar o máximo possível os pós. Em seguida, foi retirada uma gota da solução, colocada no porta-amostra e levada para secagem na estufa. Para finalizar a preparação da amostra, foi utilizada uma máquina EMITECH K550x para recobrir com ouro a mesma, dando a condutividade necessária para amostra poder ser lida pelo MEV.

3.2.3. Fluorescência de raio-X

Através da técnica de fluorescência de raio-X, foi possível mensurar a contaminação por outras materiais nas amostras de Fe-Si.

As amostras foram preparadas para fluorescência na prensa. A prensa foi previamente limpa com álcool isopropílico. Foram retiradas 2 gramas de cada amostra, que foram prensadas a 85KN, formando uma pastilha sólida de 15 mm de diâmetro.

3.2.4. Espectroscopia Mössbauer

As análises de Espectrometria de Mössbauer foram realizadas na Universidade Federal do Ceará – UFCE. A técnica permite observar a evolução cinética de formação do composto Fe-Si.

A aplicação mais comum da espectroscopia Mössbauer no magnetismo é a caracterização de materiais por meio da determinação da temperatura de transição de fase, da análise de fases e das transições, e da relação entre estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos dos materiais. Naturalmente, o ^{57}Fe é a peça chave na grande maioria destes estudos, sendo que boa parte dos modelos é baseada em perturbações de sua estrutura hiperfina.

CAPÍTULO IV

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras com velocidade rotação padrão de 180 rpm e com os tempos de moagem de 0h, 3h, 5h, 10h e 20h.

Foram feitas varreduras com dois focos em todas as amostras. A primeira foca a morfologia da partícula, e a segunda nos dá um grau de comparação de tamanho devido a fixação do foco em uma escala de 100 μ m.

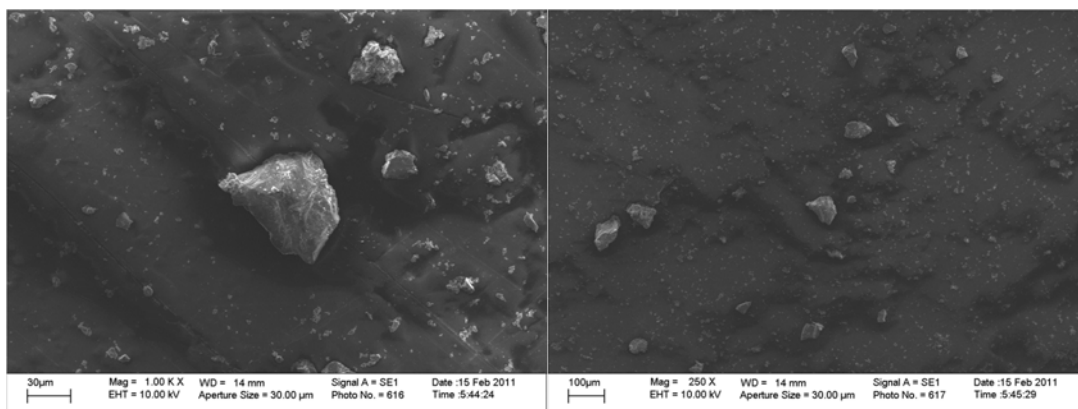


Figura 15 - MEV para amostra pré-moída

A microscopia da **Figura 15** mostra a simples mistura de pó de Fe e Si antes da moagem. As partículas se encontram em seu estado bruto, com contornos irregulares e diferentes tamanhos.

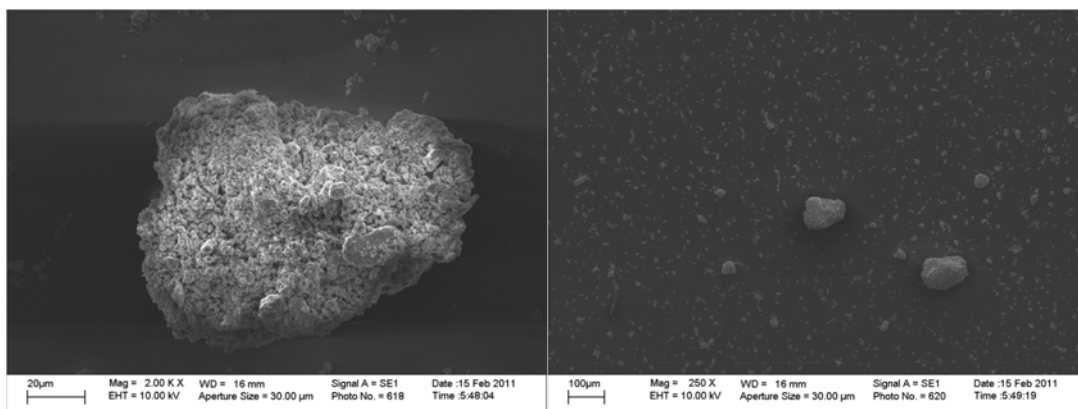


Figura 16 - MEV para amostra com tempo de moagem de 3h a 180rpm

Com poucas horas de moagem, o composto apresenta a redução do tamanho das partículas e uma aglomeração característica do processo, ou seja, partículas reduzidas devido ao choque mecânico entre esferas, pó e a jarra, seguido da aglomeração devido a solda por micro forjamento (elevação de energia na jarra).

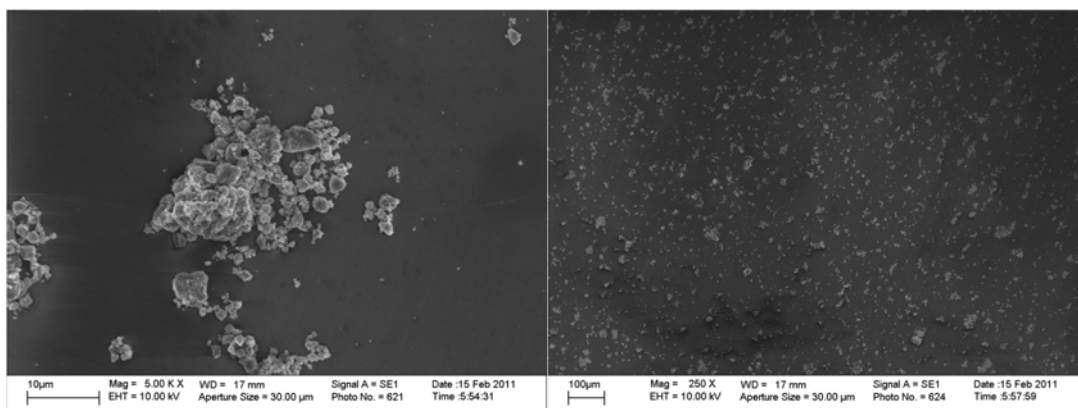


Figura 17 - MEV para amostra com tempo de moagem de 5h a 180rpm

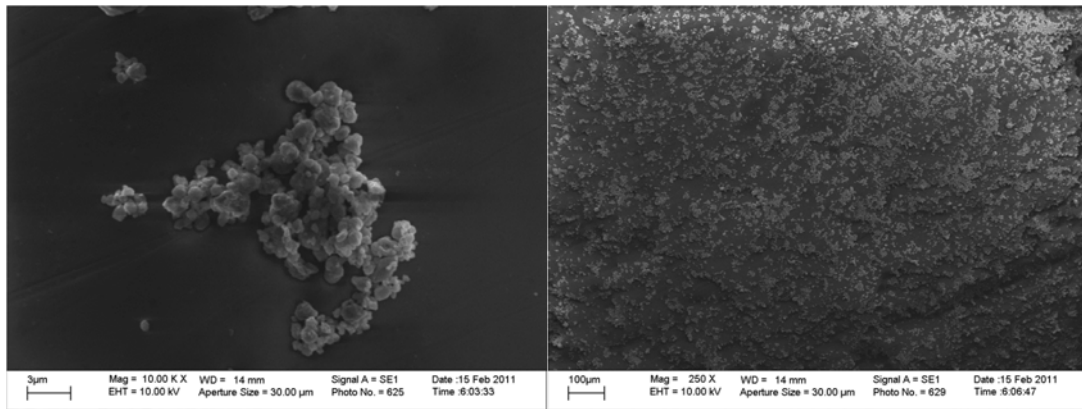


Figura 18 - MEV para amostra com tempo de moagem de 10h a 180rpm

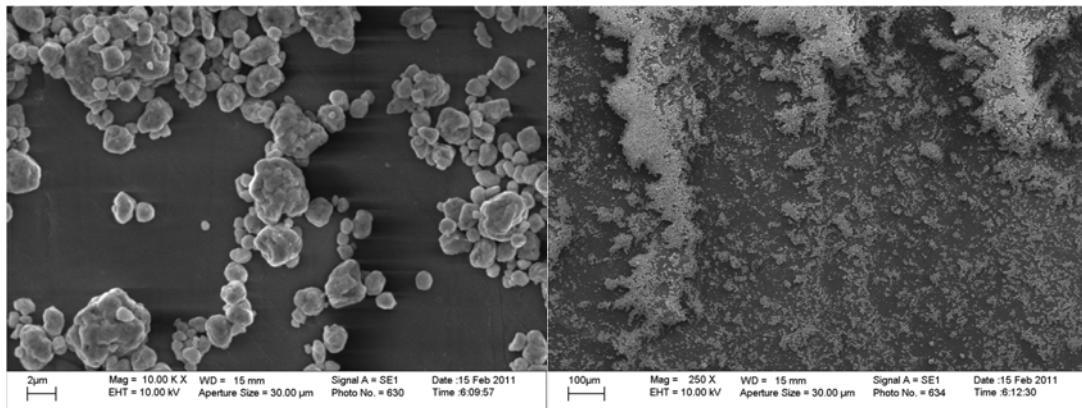


Figura 19 - MEV para amostra com tempo de moagem de 20h a 180rpm

Os pó elementares de Fe e Si que inicialmente tinham diferentes tamanhos, forma e distribuição, agora encontram-se em diferente estado. Pode-se observar que ao longo do tempo de moagem, ocorre uma esferoidização das partículas, bem como a redução e a homogeneização do tamanho da mesma.

Como foi visto nas análises de difração de raio-X, mesmo com 20h de moagem, a amostra contém pouca formação de solução sólida, logo, não se observa estruturas lamelares nas partículas.

4.1.2. Análise de Fluorescência

O nível de contaminação pode diferir sobre diferentes condições processamento devido às circunstâncias de obtenção do pó. São dependentes do tipo de moinho, da intensidade da moagem, da natureza do pó, da natureza do meio e da jarra, da atmosfera ambiente, da relação de peso do pó/esfera, dentre outros.

Observou-se na literatura, como (SURYANARAYANA,1999) e (GOODWIN,1996), a superioridade de determinados moinhos e de práticas sobre outros. Mas, investigações sistemáticas utilizando o mesmo pó e sob condições idênticas em moinhos para observar os níveis de contaminação não foram empreendidas.

Amostra	Contaminação [%]						TOTAL
	Cr	Al	V	Ni	Cu	Mn	
180rpm 5h	0,12	0,09	0,06	0,05	0,03	0,02	0,37%
180rpm 20h	0,12	0,07	0,06	0,05	0,02	0,02	0,34%
210rpm 12,5h	0,14	0,07	0,06	0,05	0,03	0,02	0,38%
240rpm 5h	0,37	0,12	0,06	0,06	0,06	0,02	0,69%
240rpm 20h	0,25	0,14	0,07	0,06	0,05	0,02	0,61%

Tabela 2 - Nível de contaminação das amostras do planejamento fatorial

Na **Tabela 2**, encontramos o resultado da fluorescência para o planejamento fatorial que foi realizado, onde foi medida a quantidade de impurezas como: Cr, Al, V, Ni, Cu e Mn.

Os resultados mostram que o processo da forma como foi realizado, desde a preparação do pó até o processamento final do mesmo, não incorpora uma quantidade significativa de impurezas no resultado final, ficando abaixo de 0,7% a contaminação em todas as amostras.

4.1.3. Difração de raio-X

Os resultados da difração de raio-X das amostras do planejamento fatorial foram indexados, mostrando cada fase presente no pó. A difração de raio-X nas diferentes amostras mostram uma clara indicação de mudanças ocorridas no material.

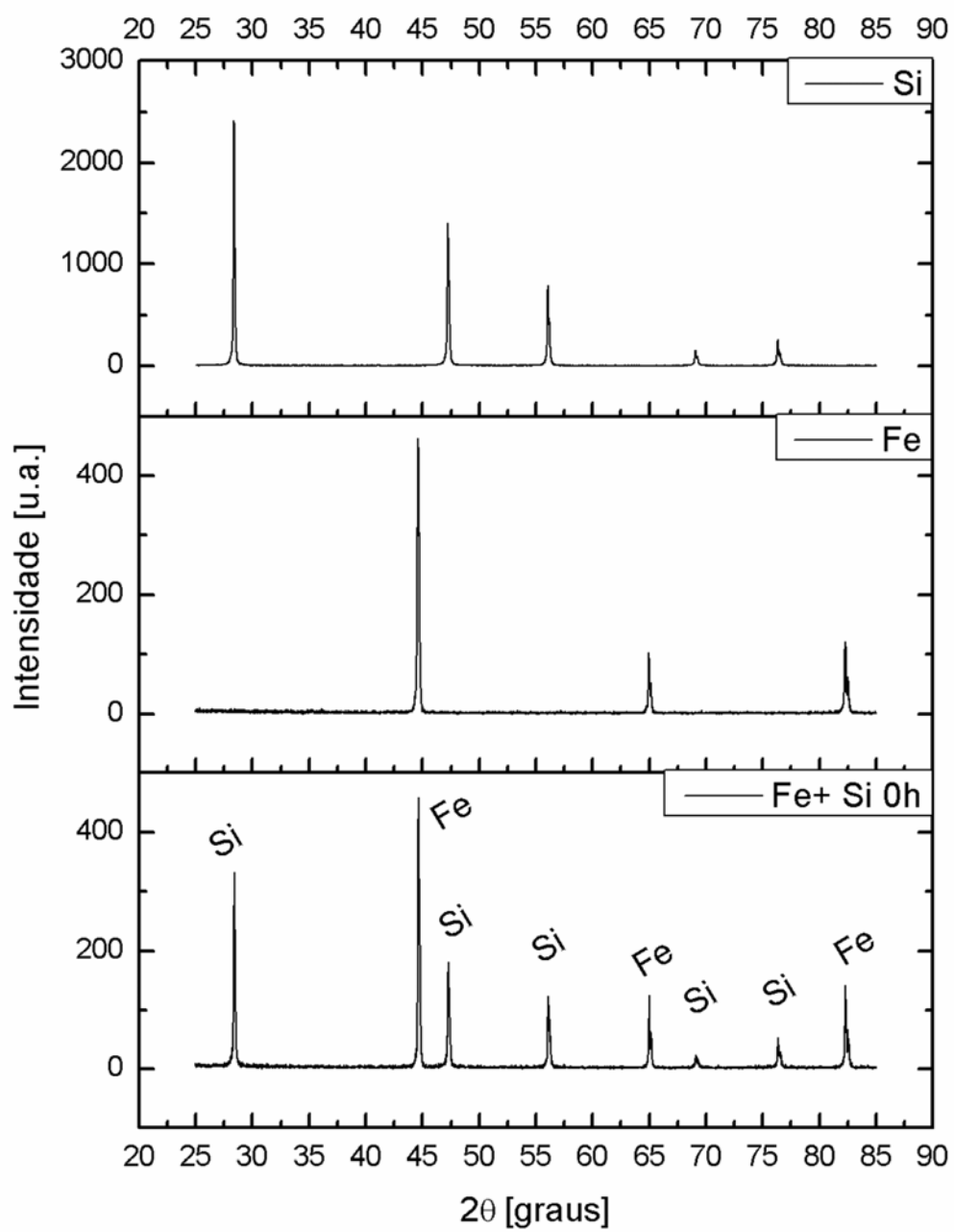


Figura 20 - DRX do Fe e Si utilizados, Fe+Si pré-moídos 0h

Todos os picos foram identificados como pertencentes a fase Fe_α , de estrutura cubica de corpo centrado, e a fase Si.

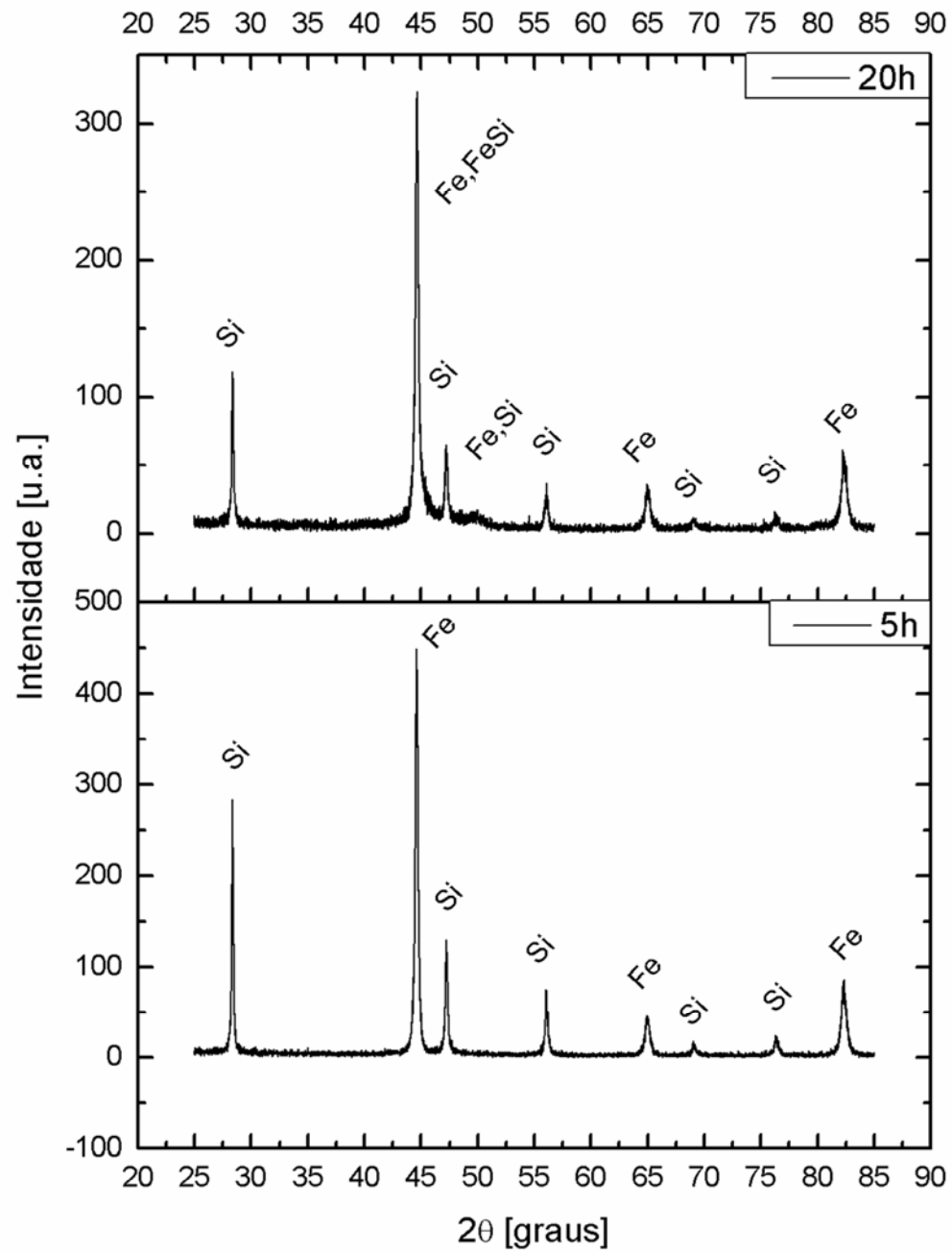


Figura 21 - DRX das amostras do planejamento fatorial a 180rpm

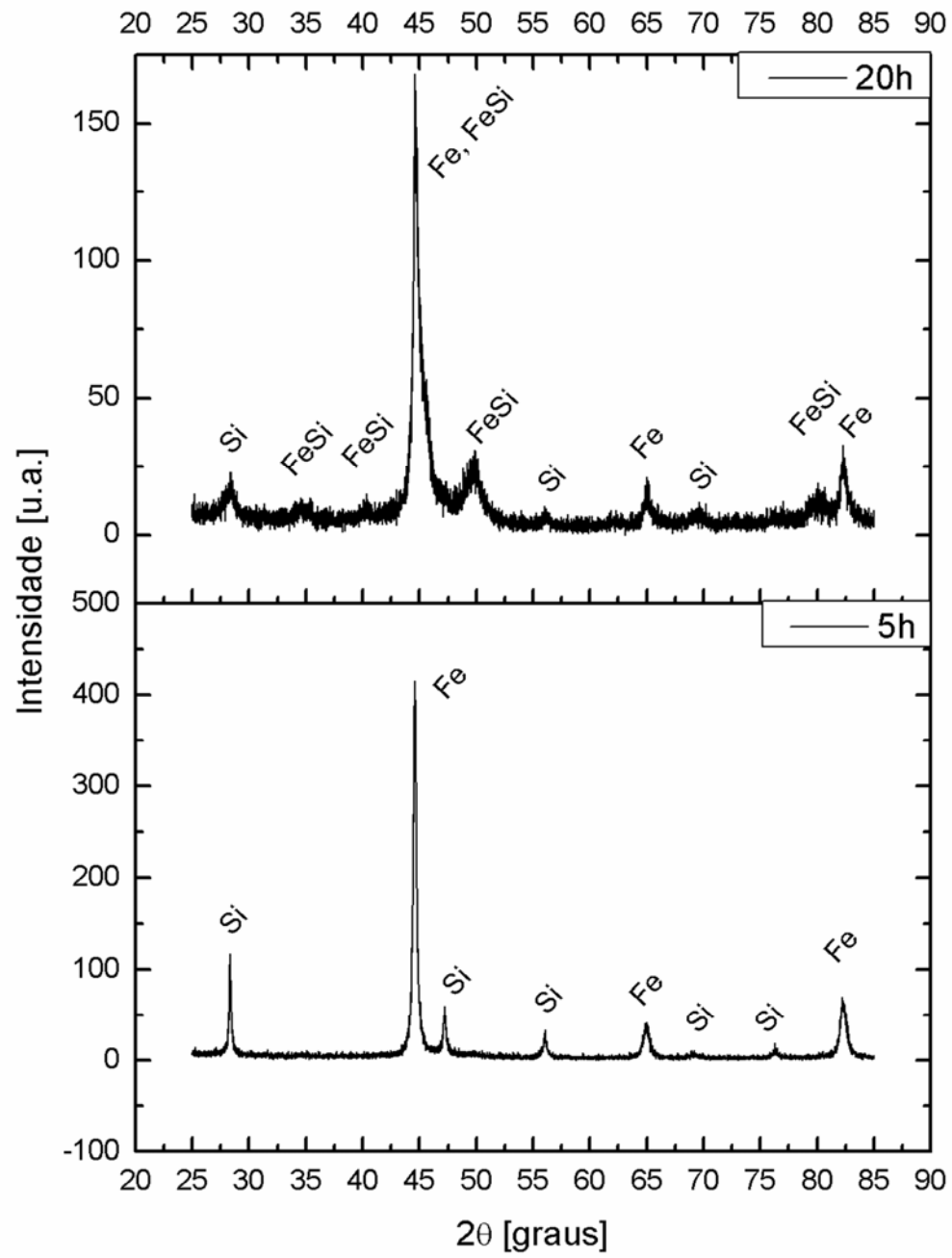


Figura 22 - DRX das amostras do planejamento fatorial a 240rpm

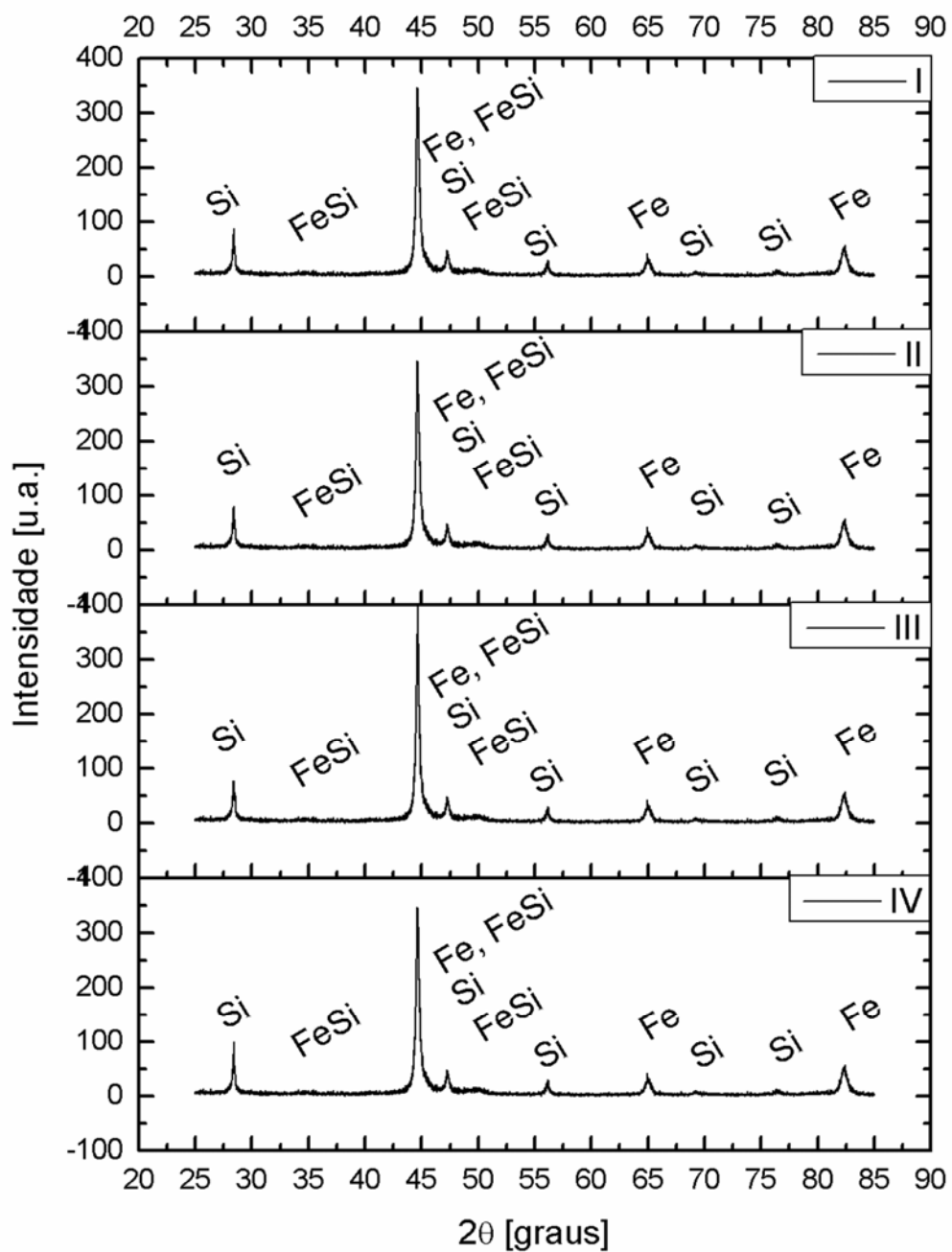


Figura 23 - DRX das amostras do ponto central a 210rpm com 12,5h

Os difratogramas mostram, bem definidos, os picos característicos do Fe, Si e Fe-Si. Eles refletem o tamanho de grão refinado com o aumento da velocidade de rotação e do

tempo, bem como desaparecimento gradual dos picos de silício e a formação dos picos de Fe-Si.

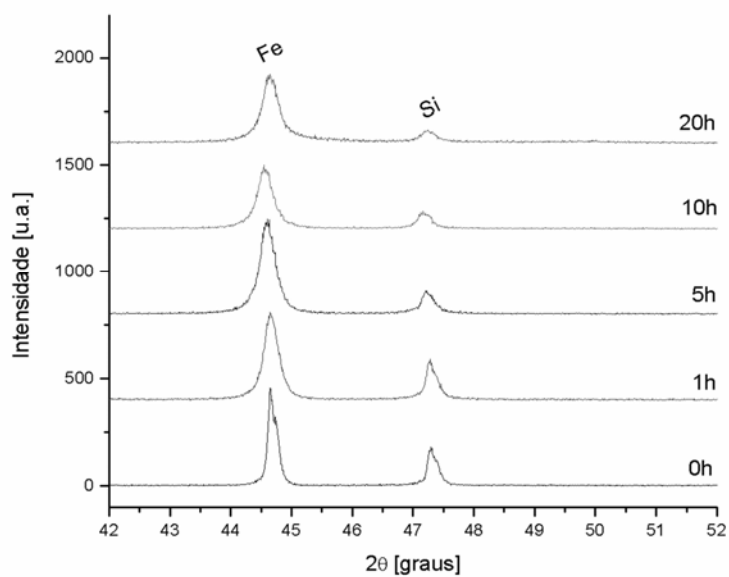


Figura 24 - Alargamento dos picos a velocidade de rotação de 180rpm

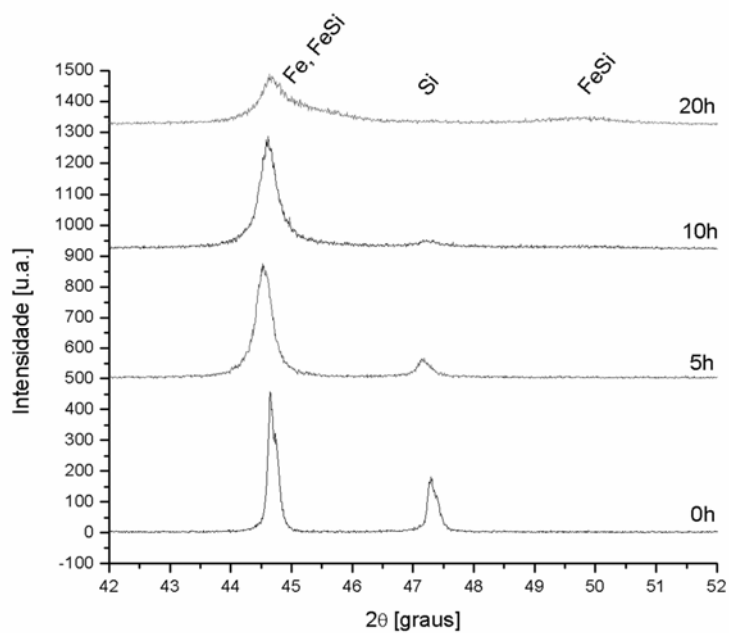


Figura 25 - Alargamento dos picos a velocidade de rotação de 240rpm

Todos os picos de difração apresentam um razoável alargamento na sua área. Tal alargamento do pico se deve certamente a redução do tamanho de grão e ao aumento das tensões internas induzidas por processos característicos da mecanossíntese como a fratura, solda e ressolda.

A **Figura 24** e a **Figura 25** mostram em detalhe a representação evolução do pico (1 1 0) correspondente a fase $\text{Fe}_\alpha(\text{Si})$ com um incremento de 200 [u.a.] entre cada DRX. Os picos sobrepostos mostram uma redução na sua intensidade e alargamento, seguido por pequenos deslocamentos baixos ângulos. Isto pode ser visto como um aumento das distâncias interatômicas ou do parâmetro de rede.

4.1.4. Análise por Rietveld (Programa TOPAS)

O baixo nível de ruído nos difratogramas obtidos permitiu ao programa TOPAS, após adequação de seus parâmetros, trabalhar com um fit abaixo de 25%, melhorando assim a aproximação das curvas características das fases encontradas.

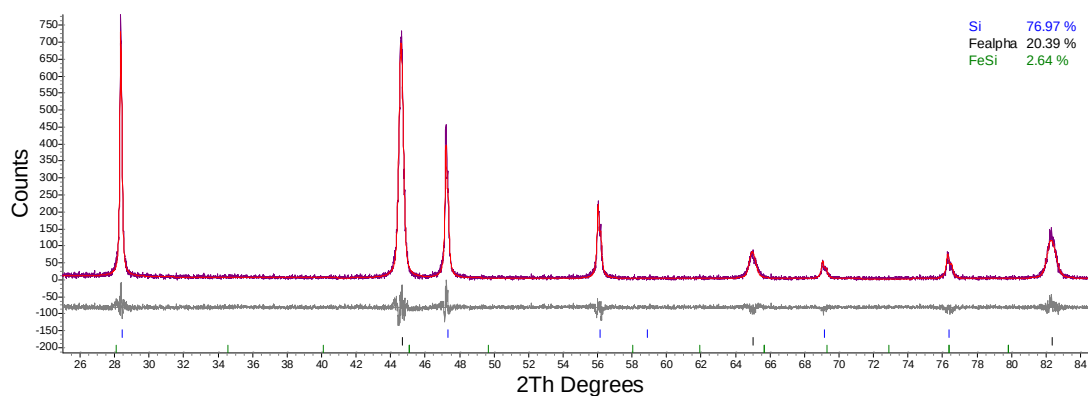


Figura 26 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 1h a 180rpm

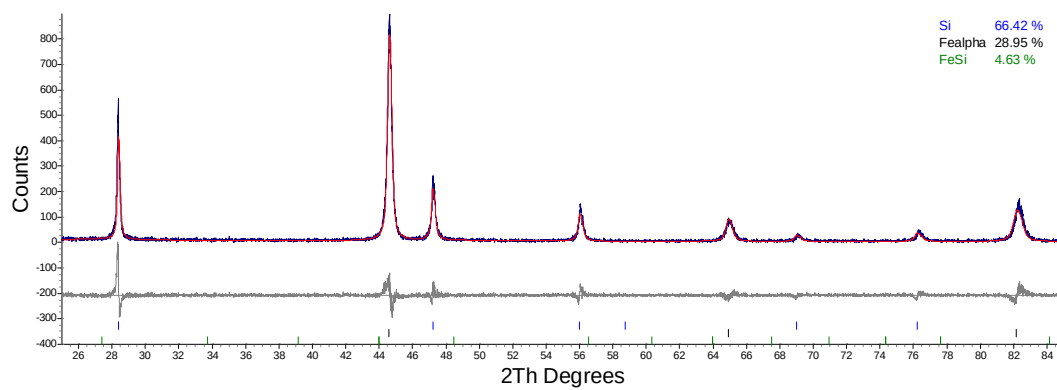


Figura 27 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 5h a 180rpm

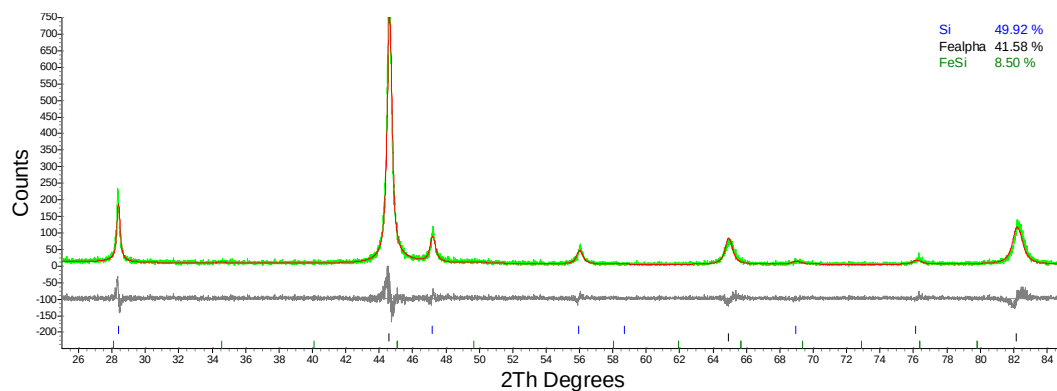


Figura 28 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 5h a 240rpm

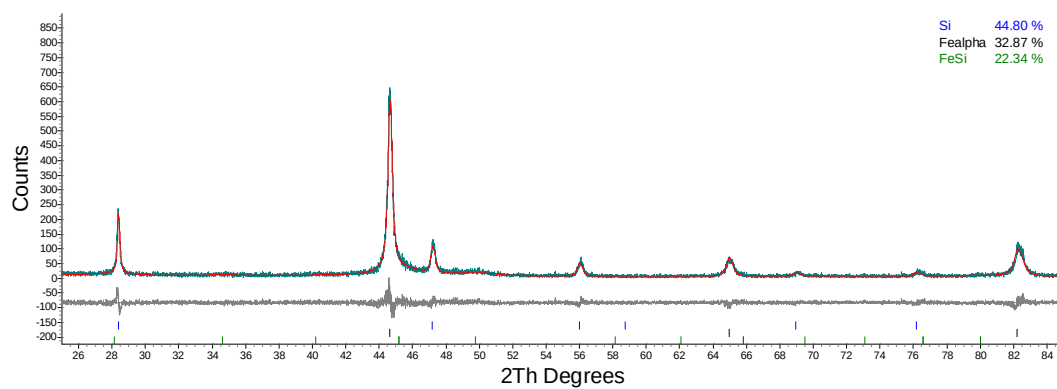


Figura 29 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 20h a 180rpm

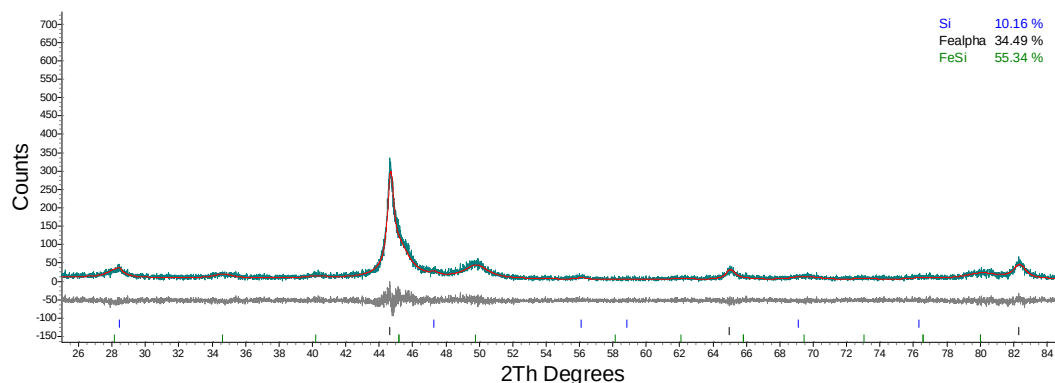


Figura 30 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 20h a 240rpm

Assim, como resultado das análises no TOPAS para fração molar de fases encontradas nos difratogramas, foi construída a Tabela 2, incluindo os valores codificados de -1 a +1 quanto a máximo e mínimo relativo às condições de moagem. Isto corresponde a uma codificação das variáveis originais, que facilitam sua utilização no algoritmo utilizado e significa colocar a origem do eixo das variáveis no centro do plano cartesiano.

Ensaio	Tempo		Rotação		%Fe-Si	cod
	horas	cod	rpm	cod		
1	5	-1	180	-1	4,63	1
2	20	1	180	-1	22,34	-1
3	5	-1	240	1	8,50	-1
4	20	1	240	1	55,14	1

Tabela 3 - Amostras do planejamento fatorial com valores codificados entre -1 e +1

Ensaio	Tempo		Rotação		%Fe-Si	cod
	horas	cod	rpm	cod		
5	12,5	0	210	0	18,81	0
6	12,5	0	210	0	19,65	0
7	12,5	0	210	0	23,24	0
8	12,5	0	210	0	21,00	0

Tabela 4 - Amostras repetidas do ponto central com valores codificados entre -1 e +1

Os valores codificados encontrados para as frações molares são resultado da multiplicação dos valores codificados de rotação e tempo de moagem. A necessidade de se

codificar os valores se deve ao fato de facilitar a interpretação estatística modificando o ponto central dos experimentos para coincidir com o eixo.

4.1.5. Modelo estatístico e efeito das variáveis

Os valores de fração volumétrica obtidos e codificados são de suma importância, pois assume-se que o sistema estudado é regido por alguma função descrita pelas variáveis do processo.

Sendo a matriz X formada pelos valores codificados e acrescentada de uma coluna de valores unitários, encontramos assim o vetor b formulamos o modelo:

$$\%Fe - Si = 21,66 + 9,17.t + 16,08.w + 7,23.t.w$$

Equação 6

Onde:

t = tempo de moagem;

w = velocidade de rotação.

Os efeitos das variáveis podem ser calculados pelas diferenças entre as respostas médias no nível superior menos as respostas médias nos níveis inferiores.

EFEITO	Tempo [h]	32,18%
	Rotação [rpm]	18,34%
	TxR	14,47%

Tabela 5 - Efeito do tempo de moagem, velocidade de rotação e interação

Esses valores indicam que a fração volumétrica de Fe-Si sobe 32,18%, quando o tempo de moagem passa de 5h (nível inferior) para 20h (nível superior), em média, enquanto que a mesma sobe para 18,34% quando a velocidade de rotação passa de 180rpm (nível inferior) para 240rpm (nível superior).

Tal efeito se dá devido à baixa variação utilizada de velocidade de rotação (60rpm) e a alta variação utilizada na variável tempo de moagem (15h) somada às características do

sistema utilizado que, devido a sua configuração (tamanho e homogeneidade das esferas, relação de massa, e etc.), possui baixa energia.

O efeito de interação TxR entre as variáveis é inferior aos demais efeitos. Sua baixa significância é confirmada pela diferença entre o efeito do tempo de moagem e da velocidade de rotação.

Através do planejamento fatorial com ponto central, podemos ter uma boa estimativa de erros para o modelo semi-empírico utilizando poucos experimentos. Assim, utilizando os quatro experimentos no ponto central, obtemos a matriz de variância-covariância:

$$V(b) = (X^t X)^{-1} s^2$$

Equação 7

A matriz é simétrica e os elementos de sua diagonal são as variâncias dos parâmetros de regressão e os elementos fora da diagonal são as covariâncias. A raiz quadrada dos elementos da diagonal principal da matriz determinam os erros padrões dos coeficientes do modelo:

$$\begin{array}{cccc} \%FeSi = 21,66 + 9,17.t + 16,08.w + 7,23.t.w \\ \pm 0,68 \quad \pm 0,97 \quad \pm 0,97 \quad \pm 0,97 \end{array}$$

Equação 8

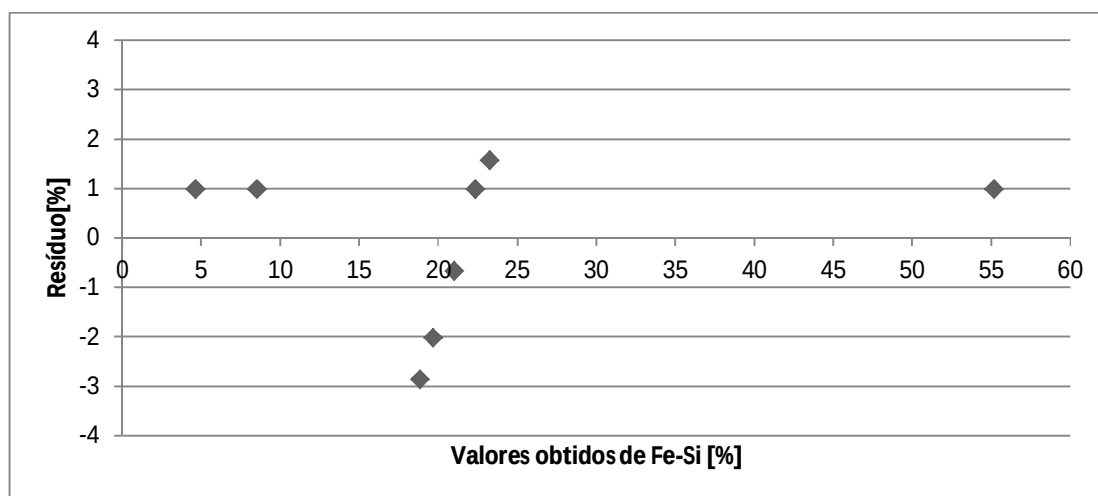


Figura 31 - Variação de resíduos entre modelo e valores amostrais

Analisando os resíduos, pode-se ver que o modelo possui uma boa concordância com os valores amostrais, tendo uma variação menor que 3%. Os resíduos são distribuídos aleatoriamente, não apresentando uma tendência que evidencie uma possível melhora na falta de ajuste.

A análise de variância pode confirmar a significância do modelo. Essa estimativa pode ser interpretada como uma medida aproximada do erro médio (quadrática) que pode-se cometer usando a equação de regressão para prever a resposta de %Fe-Si.

Utilizando as equações para ANOVA⁵ abaixo, temos:

Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_i)^2$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$

Equação 9 - Equações para análise de variância

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de GL	Média quadrática
Regressão	1580,60	2	790,32
Resíduos	19,03	4	4,76
Falta de Ajuste	7,82	2	3,91
Erro Puro	11,21	2	5,61
Total	1599,73	6	
% de variação explicada:	98,81%		
% máxima de variação explicável:	99,30%		

Tabela 6 - Análise de variância para modelo semi-empírico

⁵ Analysis of Variance

O tamanho relativamente pequeno de erros indica que este modelo é significativo. Como o valor de MQ_{faj}/MQ_{ep} não é estatisticamente significativo, não há evidência da falta de ajuste. Na região investigada, a superfície de resposta é descrita satisfatoriamente pelo modelo encontrado, que define a superfície de resposta na figura abaixo.

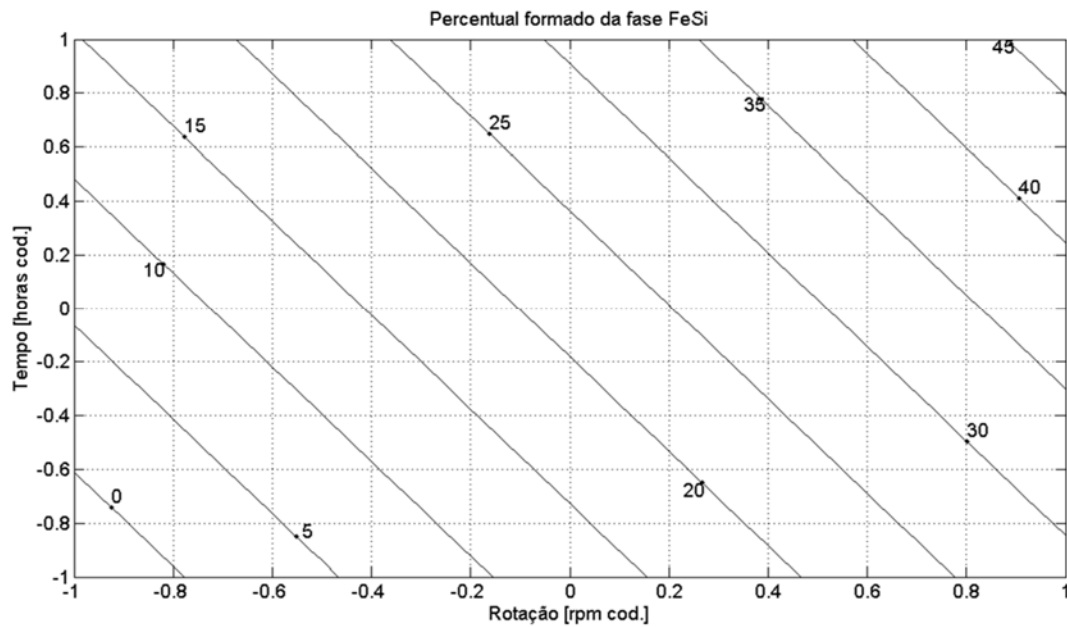


Figura 32 - Superfície de resposta para a formação da liga Fe-Si

A superfície de respostas permite informar o percentual de fase Fe-Si em função das variáveis tempo de moagem e velocidade de rotação, servindo de estimativa para ensaios complementares.

Segundo (BARROS, 2010), modelos empíricos são modelos locais, isto é, modelos aplicáveis apenas a uma determinada região. Esta característica torna a extrapolação uma atividade bastante arriscada, que para serem validadas, necessitam ser testadas com experimentos confirmatórios. Logo, o modelo obtido é válido para o intervalo de fração volumétrica de Fe-Si de 0% a 50%.

4.1.6. Evolução do parâmetro de rede

Algumas amostras complementares foram realizadas para melhor compreensão da evolução do parâmetro de rede. A rotação de 180rpm foi utilizado os seguintes tempos de moagem: 1h, 3h e 10h.

Como foi visto nas análises de difração de raio-X, a mecanosíntese resultou em um alargamento dos picos de Fe_α e na diminuição da intensidade dos picos de Si. Esta diminuição é atribuída ao desaparecimento do Si, isto é, a fração volumétrica do elemento Si diminui com o incremento do tempo de moagem.

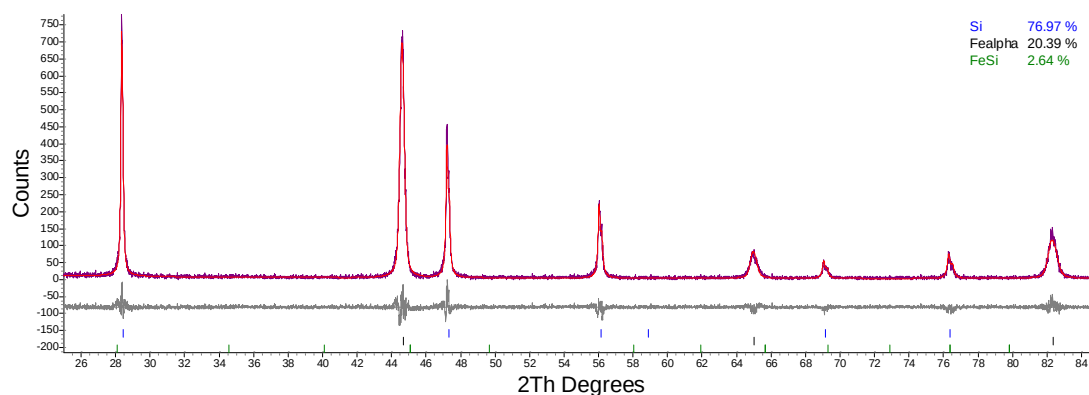


Figura 33 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 1h a 180rpm

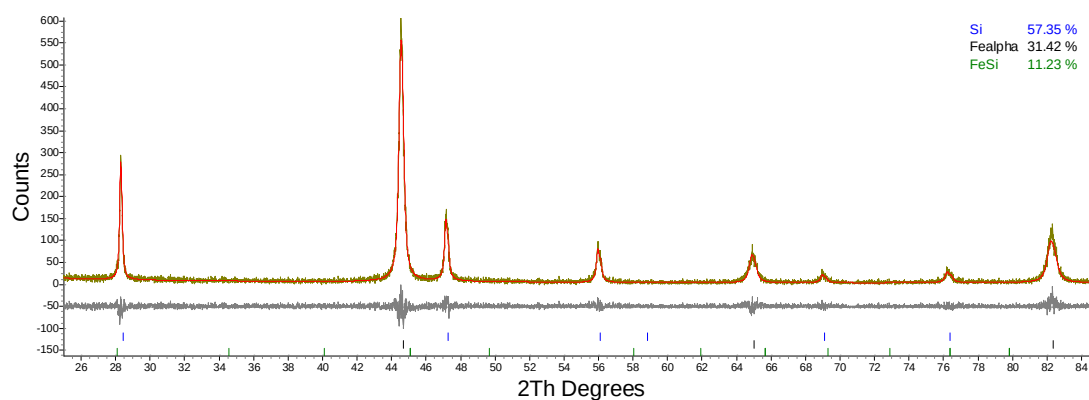


Figura 34 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 10h a 180rpm

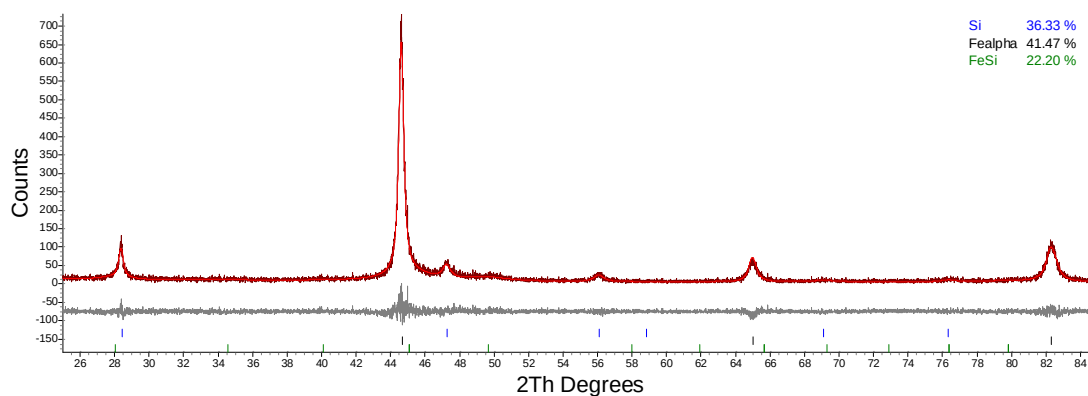


Figura 35 - Análise por Rietveld no TOPAS da amostra 10h a 240rpm

A formação por mecanossíntese do composto intermetálico Fe-Si pode ser identificada através do gráfico de evolução do parâmetro de rede do Fe_α em função do tempo de moagem. Nas velocidades de rotação utilizadas, as mudanças estruturais no processo de mecanossíntese mostram duas regiões distintas.

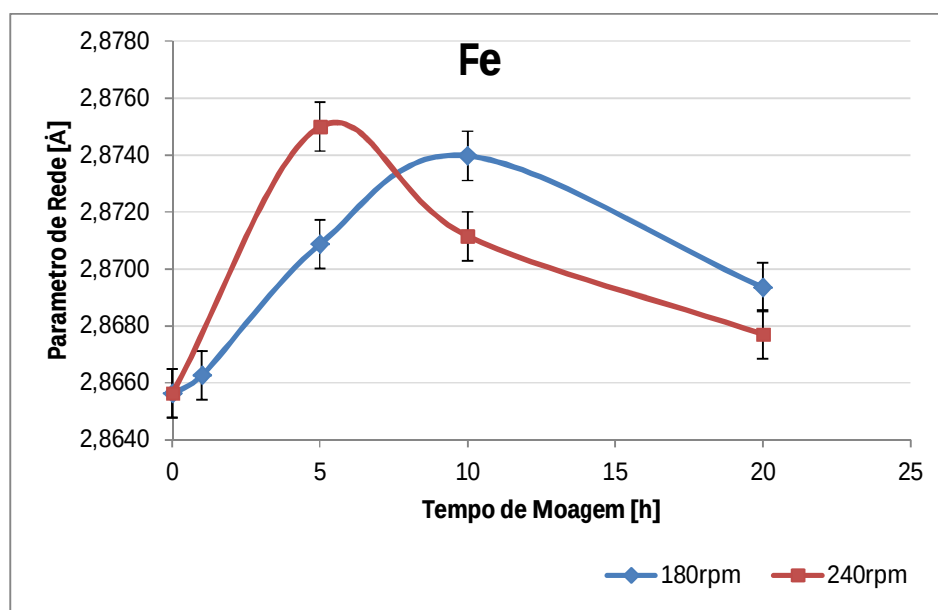


Figura 36 - Evolução do parâmetro de rede do $\text{Fe}_\alpha(\text{Si})$

Em um primeiro momento, o parâmetro de rede é crescente, o que acontece até os pontos de inflexão da curva às 10h de moagem para 180rpm e a 5h para uma rotação de 240rpm. Nestes pontos, ocorre uma mudança no sinal da segunda derivada, fazendo com que o parâmetro de rede tenha uma tendência de redução.

A expansão pode ser explicada devido a transição de ordem-desordem induzida pela mecanossíntese, além da introdução de átomos de Si na célula unitária de ferro, formando um composto intermetálico Fe(Si). Fato semelhante também foi observado por (MOUMENI, 2002) ao trabalhar com ligas de Fe50%-Co.

De fato, o aumento gradual da fração volumétrica de Fe_α foi observada nas análises de Rietveld no programa TOPAS.

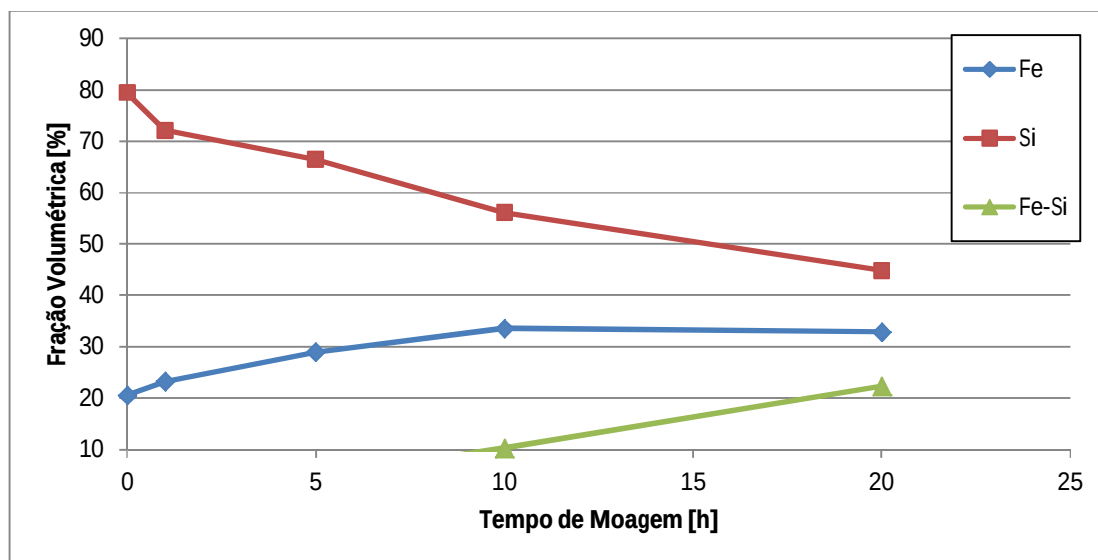


Figura 37 - Evolução da fração volumétrica a 180rpm

A fração volumétrica do Fe_α cresce até sua super saturação (10h de moagem para 180rm), e a partir desse momento, seu crescimento estabiliza e o mesmo começa a formar o composto intermetálico Fe-Si, que pode ser visto na **Figura 37**. Isto se dá devido a provável transformação da fase desordenada A2 para fase ordenada DO3 (Fe-Si).

4.1.7. Ensaios de Mössbauer

Os ensaios de Mössbauer não indicaram uma presença representativa da fase de Fe-Si, o que confirma os dados de fração volumétrica da fase obtidos no programa TOPAS. Conforme o mesmo, a amostra com tempo de moagem de 20h e velocidade de rotação de

240 rpm uma quantidade de fase Fe-Si mais pronunciada. Isto pode ser visto pelo pico duplo característico da fase Fe-Si no espectro de Mössbauer da amostra (**Figura 38**).

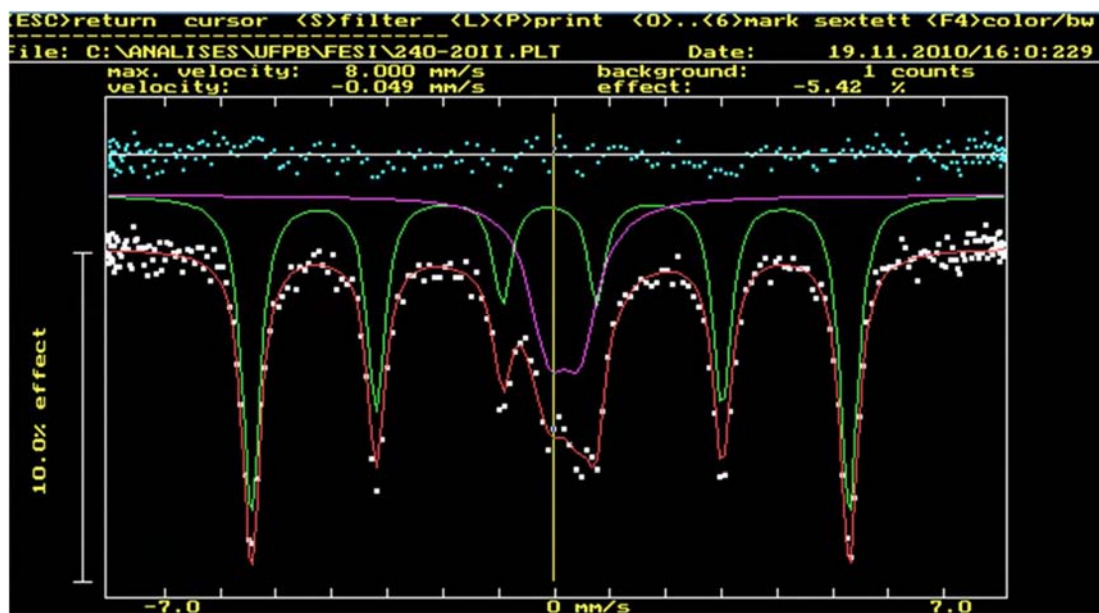


Figura 38 - Espectro de Mössbauer para amostra de 20h a 240rpm

CAPITULO V

5.1. CONCLUSÕES

Foi obtida uma quantidade representativa da fase Fe-Si (por volta de 50%) utilizando um tempo de moagem de 20h a uma rotação de 240 rpm.

Utilizando o planejamento fatorial 2^2 com ponto central, conseguimos construir um modelo semi-empírico para formação de fase Fe-Si com um bom ajuste e com poucas amostras, diminuindo o custo da pesquisa e obtendo resultados solidificados pela análise estatística.

Através da mecanossíntese em um moinho de esferas planetário e para a faixa determinada de rotação, tempo de moagem e condições de moagem, o modelo indica que os efeitos do tempo são os mais significativos na formação de fase Fe-Si.

O estudo da evolução dos parâmetros de rede mostrou a formação de regiões com fases distintas no processo, bem como o comportamento ordenado-desordenado do composto conforme aumento do tempo de moagem.

REFERÊNCIAS

- ARNDT M. C., 2002, “*Obtenção de material magnético macio de Fe-Si Pelo processo de injeção de pós metálicos*”, dissertação, UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil;
- BARROS NETO B., BRUNS R. E., SCARMINIO I.S., 2010, “*Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*”, 4 ed., Porto Alegre, RS, Brasil, Bookman;
- BENJAMIN J.S., 1970, *Metall*, 1, 2943-2951;
- BENJAMIN J.S., 1976, *Sci. Am*, 234: 40-48;
- BENJAMIN J.S., GILMAN P.S., 1983, *Mechanical Alloying*, *Ann. Ver. Mater. Sci.* 13:279-300.
- BOLDYREV V. V., 1988, “*Reactivity of solids*”, Elsevier, Amsterdam, vol. 2, pp. 519-50;
- BOX G.E.P., HUNTER W.G., HUNTER J.S., 1978, “*Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*”, New York, John Wiley & Sons, inc;
- BRUNS R.E., SCARMINIO I.S., BARROS NETO B., 1995, “*Planejamento e Otimização de Experimentos*”, (Campinas/SP ed. Unicamp).
- CRANGLE J., 1954, *Brit. J. Apl. Phys.*, 5, 151-154;
- GOODWIN P.S., MUKHOPADHYAY D.K., SURYANARAYANA C., FROES F.H., WARD-CLOSE C.M., 1996, In: Blenkinsop P, et al., editors. *Titanium '95*, vol. 3. London, UK: Institute of Materials. p.149±55
- GUO W., IASONNA A., MAGINI M., MARTELLI S., PADELLA F., 1994, *J Mater Sci*;29:2436±44.
- GUO-HAO C., SURYANARAYANA C., FROES F.H., 1991, University of Idaho, Unpublished results.
- H. ZOZ, 1999, “*High Energy Milling/ Mechanical Alloying/ Reactivating Milling: a brief review of the art*” — 21 Inr. Latin American Conference on Powder Technology, (nov 1999) Foz de Iguaçu — Brazil.
- HOTZIER R. K., GLASGOW, T. K., 1980, See ref. 4, p563.
- KALOSHKIN S. D. , TOMLIN I. A. , ANDRIANOV G. A. , BALDOKHIN U. V. , SHELEKHOV E. V., 1997, *Mater Sci Forum*; 235±238: 565±70.).

- KOCH C.C., 1991, “*Processing of metal and alloys*”, Materials Science and technology, ed. Canh R.W., vol. 15, Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, pp. 193;
- KOCH C.C., CAVIN O.B., MCKAMEY, SCARBROUGHT J.O., 1983, Appl. Phys. Lett., 43,11,1017-1019;
- KOHNO A., AOMINE N., SOEJIMA Y., OKAZAKI A., 1994, “*Anomalous behavior of silicon single-crystals observed by X-ray diffraction*”, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 33, (9) p5073-p5077
- MARTÍNEZ E.M., CALIL C.J., 2000, “*Statistical design of experiments of fatigue in MDF*”, Journal Materials Research. v. 3, n. 3, p. 84-91;
- MORSE J.P., BENJAMIN J.S., 1976, New Trends in Materials processing, pp. 165-99. Metals Park, Ohio, Am. Soc. Metall
- MOUMENI H., ALLEG S., GRENECHE J.M., 2004, “*Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*”, Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016
- MURTY B. S., RANGANATHAN S., 1998, “*Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*”. Int. Mater. Rev., v. 43, n.3, p. 101-41.
- OWEN E.A., YATES E.L., 1955, “*Precision measurements of crystal parameters*”, Philosophical Magazine, Serie 7(1926-46,1955) (1933) 15, p472-p488
- SCHAFER G.B., MCCORMICK R.G., 1992, “*On the kinetics of mechanical alloying*”, Metallurgical Transactions A, volume 23A, pp. 1285-1290;
- SURYANARAYANA C., GUO-HAO CHEN, FROES F. H., 1992, “*Milling maps for phase identification during mechanical alloying*”, Scripta Metallurgica et Materialia, vol26, pp. 1727-1732;
- SURYANARAYANA C., IVANOV E., NOUFI R., CONTRERAS M. A., MOORE J.J., 1999, J. Mater Res 1999;14:377±83.
- SURYANARAYANA C., SUNDARESAN R., FROES F. H., 1989, “*Advances in powder metallurgy – 1989*”, Compiled by Gasbarre T. G. and Jandeska W. F. Jr., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, vol. 3, pp. 175;
- VASCONCELOS I.F., DE FIGUEIREDO R.S., 1999, “*Driving mechanisms on mechanical alloying experimental and molecular dynamics discussions*”, Nano Structured Materials, Vol. 11 N.7 935-946
- VIANA S. G., 1999, “*Estudo da influencia das variáveis do processo mecano-síntese para fabricação de ligas*”, dissertação, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil;
- WANG K.Y., SHEN T.D., WANG J.T., QUAN M.X., 1991, Scripta Met. Mater., 25, 2227.

- WATANABE R., HASHIMOTO H., PARK Y., 1991, "*Advances in powder metallurgy – 1991*", Compiled by L.F. Pease III and R.J. Sansoucy, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, vol. 6, pp. 119;
- WEBER J. H., 1980, The 1980s payoff decade for advanced materials, 25:752-64. San Diego: sample.
- WOOD , 1996, Journal of Applied Crystallography 29, p215-p218;
- YERMAKOV A. E., YURCHICOV E.E., BARINOV V.A. , 1981, Fiz. Met. Metalloved, 52, 1184;