

DANIELLE GOYA SIMÕES

MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SÍNTESE DE PÓS
COMPÓSITOS DE Al_2O_3 -NiCrAl

São Paulo
2007

DANIELLE GOYA SIMÕES

MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SÍNTESE DE PÓS
COMPÓSITOS DE Al_2O_3 -NiCrAl

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Deodoro
Trani Capocchi

São Paulo
2007

RESUMO

O presente trabalho visa a sintetizar pós compósitos baseados em uma mistura de pós de superligas à base de níquel (Ni) e de pós de alumina (Al_2O_3). A mistura é obtida através de moagem de alta energia de pós de óxido de níquel (oso) (NiO), alumínio (Al) e cromo (Cr), em moinho vibratório do tipo SPEX. A alumina é gerada “in-situ”, como resultado da redução aluminotérmica do NiO.

As superligas à base de Ni têm a composição $\text{Ni}_{33}\text{Cr}_{33}\text{Al}_{33}$ e $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5$, em peso. Seu principal meio de endurecimento utilizado é o de precipitação coerente da fase gama linha (Ni_3Al). Os átomos de Cr tende a formar solução sólida na matriz de Ni, contribuindo também para seu endurecimento.

Análises termogravimétricas de DTA (Análise Térmica Diferencial) e TG (Termogravimetria) foram realizadas para se estudar as seqüências de reação ocorridas em cada amostra. Elas também contribuíram para se verificar as fases presentes nas amostras, comparando-as com os resultados obtidos nas análises de difração de raios X (DRX). A redução aluminotérmica do NiO também foi estudada.

Palavras-chave: superligas; níquel; compósitos; moagem de alta energia.

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
3	1ª	estrutura dita desordenada	estrutura de solução sólida desordenada
3	18ª	não apresentando, portanto, um vetor de Burgers	não apresentando, portanto, vetores de Burgers em planos distintos
22	3ª	nas figuras 4, 5 e 6, abaixo	nas figuras 11, 12 e 13, abaixo
25	9ª	As Figuras 10, 11 e 12	As Figuras 16, 17 e 18

ABSTRACT

This work aims to synthesize composite powders of a mixture of nickel based superalloys and of alumina powders. The mixture is obtained by milling powders of nickel oxide (NiO), aluminum (Al) and chromium (Cr), in a high-energy vibratory mill, from the kind SPEX. Alumina is generated in-situ, as a result from the aluminothermic reduction of NiO.

The Ni-based superalloys have the composition $\text{Ni}_{33}\text{Cr}_{33}\text{Al}_{33}$ and $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5$, weight %. Their main mean of strengthening is the precipitation of the phase gamma prime (Ni_3Al). Cr atoms tend to form a solid solution inside the Ni matrix, contributing for the strengthening, too.

Thermogravimetric analysis as DTA (Differential Thermal Analysis) and TG (Thermogravimetry) were done in order to study the reaction sequences occurred in each sample. They also contributed to verify the present phases in the samples, in comparison to the XRD (X-ray diffractometry) results. The aluminothermic reduction of NiO was also studied.

Keywords: superalloys; nickel; composites; high-energy milling.

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Intermetálicos.....	3
2.2	Superligas baseadas em níquel.....	4
2.2.1	Principais elementos de liga e suas funções.....	4
2.2.2	Fases comumente encontradas.....	7
2.2.3	Exemplos de ligas de Ni.....	9
2.2.4	Exemplos de aplicação.....	10
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1	Equipamentos utilizados.....	12
3.1.1	Moagens.....	12
3.1.2	Tratamentos térmicos.....	13
3.1.3	Difratometria de raios X.....	15
3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	15
3.1.5	Análise química semi-quantitativa e determinação do tamanho de partículas por fluorescência de raios X.....	16
3.1.6	Análises termogravimétricas.....	16
3.2	Métodos e procedimentos.....	17
3.2.1	Moagem.....	17
3.2.2	Tratamentos térmicos.....	19
3.2.3	Caracterização dos reagentes.....	19
3.2.4	Gases utilizados nos experimentos.....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	Primeira proporção (3NiO:3Cr:5,5Al).....	24
4.2	Segunda proporção (3NiO:0,903Cr:2,679Al).....	37
4.3	Terceira proporção (Ni:0,301Cr:0,145Al).....	40
4.4	Aluminotermia do NiO (3NiO:2,2Al).....	43
5	CONCLUSÕES.....	45
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1 OBJETIVOS DO TRABALHO

As superligas têm ganhado uma atenção especial dos pesquisadores, nas últimas décadas, por possuírem características peculiares que as tornam promissoras em usos estruturais especiais, sobretudo na indústria aeroespacial, em meios corrosivos e de elevadas temperaturas.

As superligas conhecidas são as à base de cobalto (Co), à base de níquel (Ni) e à base de ferro (Fe). Cada uma delas possui mecanismos distintos que as tornam naturalmente mais resistentes a fenômenos de alta temperatura, como fluência e ataques externos de corrosão e de oxidação. Alguns desses mecanismos são: endurecimento por precipitação de fase coerente γ' (Ni_3Al ou Ni_3Ti) ou por formação de solução sólida (de átomos de Cr, W, Mo); segregação em contornos de grão (de átomos de B e Zr); formação de redes de carbonetos ("esqueletos" de carbonetos); e baixamento da EDE (Energia de Defeito de Empilhamento), que leva ao aumento da resistência à fluência, por solução sólida (de átomos de Co).

O seguinte trabalho baseia-se na tentativa de síntese de pós de superligas à base de Ni, nas composições $\text{Ni}_{33}\text{Cr}_{33}\text{Al}_{33}$ e $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5$, em peso; visando à formação da fase intermetálica Ni_3Al (γ'), como principal meio de endurecimento e resistência à fluência. Entretanto, outro meio de endurecimento adotado concomitantemente, será a formação de pós compósitos com esses pós de superliga, através da mistura com pós de alumina (Al_2O_3), formados in-situ, durante a síntese da própria superliga à base de Ni.

Assim, com a formação de pós compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiCrAl}$, aproveitar-se-á da parte cerâmica para resistência ao calor, corrosão e desgaste. E da parte metálica (superliga à base de Ni) para resistência mecânica e condutividade térmica [1], além de suas ótimas qualidades inerentes em elevadas temperaturas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Intermetálicos*

Grande parte dos materiais metálicos possui estrutura dita desordenada, em que, embora ainda exista uma pequena ordenação, os átomos estão distribuídos ao acaso. Uma outra classe de metais é chamada de ordenada, pois seus átomos tendem a ocupar sítios preferenciais, dando origem a uma liga ordenada. Tal ordenação é obtida quando o material é resfriado a temperaturas abaixo de uma temperatura crítica de ordenação (T_c), atingindo longas distâncias. Quando a ligação entre os átomos de uma liga não é inteiramente metálica, sendo parcialmente de caráter iônico, diz-se que ela é uma liga intermetálica [2].

Ao longo dos anos de 1950 e 1960, os compostos intermetálicos ordenados foram extensivamente estudados devido a descobertas interessantes sobre o comportamento não usual de discordâncias existentes nesses materiais.

Nos materiais comuns, quando as discordâncias dividem-se em parciais, é gerada uma falha de empilhamento na região entre as parciais, com uma respectiva energia de defeito de empilhamento (EDE). Essas discordâncias parciais encontram-se em um único plano de escorregamento, não apresentando, portanto, um vetor de burgers. No caso das discordâncias encontradas em compostos intermetálicos ordenados, os pares de discordâncias parciais constituem-se em pares de superdiscordâncias, que geram uma região denominada de contorno de antifase (APB - Anti Phase Boundary) [3].

Nos materiais de estrutura ordenada, sua deformação está ligada ao deslocamento de pares de superdiscordâncias. Nesse deslocamento, a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de antifase, enquanto que a segunda discordância restaura a ordem inicial.

Uma das principais características de materiais ordenados, que os torna interessantes para uso em altas temperaturas, é o fato de seu limite de escoamento aumentar com o aumento da temperatura. Isso é um resultado

do deslocamento com desvio (cross-slip) de discordâncias em hélice [101](111) para o plano (010), fazendo com que o núcleo da discordância que era móvel no plano (111) se torne estático no plano (010) [4].

2.2 Superligas baseadas em níquel

A partir da segunda metade da década de 1980, o grupo de pesquisa de C. T. Liu, do Oak Ridge National Laboratory, iniciou o estudo de ligas com estrutura baseada em Ni_3Al (de estrutura L_{12} , CFC) como uma alternativa ao uso das ligas refratárias nas aplicações de altas temperaturas, que eram até então as mais utilizadas [4].

As ligas de Ni_3Al também apresentam um aumento no limite de escoamento com o aumento da temperatura, pelo mesmo motivo apresentado anteriormente: a energia de contorno de antifase (APB) gerada pela dissociação e deslocamento de discordâncias é maior nos planos (111) e menor nos planos (010), logo, as discordâncias em hélice realizam cross-slip e deslizam para os planos (010), tornando-se sésseis. Por envolver difusão de átomos e lacunas, esse fenômeno é termicamente ativado.

2.2.1 Principais elementos de liga e suas funções

Assim, desenvolveram-se as superligas de níquel, em que podem ser realizadas adições de diversos elementos, cada um exercendo uma função específica dentro da liga. A composição básica de uma superliga de níquel é de 10-20% Cr, até 8% Al e Ti, 5-10% Co e pequenas quantidades de B, Zr e C. Adições de molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e háfnio também são comumente realizadas [5].

A Figura 1 mostra os principais elementos adicionados a esse tipo de superligas e seu comportamento principal dentro delas: dissolver-se substitucionalmente em γ (Ni), formar γ' (Ni_3Al) ou inserir-se na região de contornos de grão. Além disso, estão indicadas as diferenças de diâmetro em porcentagem com relação ao Ni.

Tabela 1 – Comportamento geral de grupos de elementos constituintes de ligas de Ni [5].

ESTRUTURA E MICROESTRUTURA								
Elementos	Ni	Co	Fe	Cr	Mo, W	Cb, Ta, Ti	Al	C, B, Zr, Hf
Componentes de Matriz	X	X	X	X	X			
Componentes de γ'						X	X	
Situam-se em contornos de grão								X
Formadores de carbonetos				X	X	X		
Formadores de óxidos				X			X	
Exemplos (% em peso)								
René 77 ^(a)	58,4	15	—	14,6	4,2 Mo	3,4 Ti	4,3	0,07 C 0,016 B
MAR-M 200H	58,9	10	1,5	9,0	12,5 W	2,0 Ti	5,0	0,15 C 0,015 B 2,0 Hf ^(b)

(a) A liga René 77 é similar a U-700/Astroloy; René 77 tem suas fases controladas a fim de se evitar a formação de σ após longo tempo de exposição.

(b) A função do háfnio pode ser bastante complexa; pode ser igualmente justificada como um formador de γ' .

Dentre os formadores de óxidos, deve-se destacar o alumínio e o cromo, por terem a capacidade de desenvolver películas aderentes protetivas de óxido, que recobrem ligas e as protegem do ataque do meio (corrosão, por exemplo).

Átomos de Cr são adicionados em quantidades moderadas (6 a 10% em peso) para se reduzir a fragilização por efeitos ambientais em altas temperaturas. Tal fenômeno ocorre por volta de 800° C devido à presença de tensões de tração e de oxigênio. Com o acréscimo de Cr, forma-se rapidamente uma película de óxido de cromo protetiva, o que recupera a ductilidade da liga nessas temperaturas críticas intermediárias. Outra maneira de se evitar essa fragilização é promover o crescimento alongado de grãos de Ni₃Al [6].

Como o cromo entra em solução sólida na matriz de Ni, ele também desempenha um papel no endurecimento por solução sólida da liga, entretanto, este não é tão significativo com relação ao endurecimento gerado por outros elementos como W e Mo, como mostrado na Tabela 2 abaixo [7].

Tabela 2 – Funções gerais dos elementos mais importantes no design de superligas [7].

Elemento	Faixa (% em peso)		Efeito
	À base de Fe-Ni e Ni	À base de Co	
Cr	5-25	19-30	Resistência à oxidação e corrosão a quente; carbonetos; endurecimento por solução sólida
Mo, W	0-12	0-1	Carbonetos; endurecimento por solução sólida
Al	0-6	0-4,5	Endurecimento por precipitação; resistência à corrosão
Ti	0-6	0-4	Endurecimento por precipitação; carbonetos
Co	0-20	---	Afeta quantidade de precipitados
Ni	---	0-22	Estabiliza austenita; forma precipitados endurecedores
Cb	0-5	0-4	Carbonetos; endurecimento por solução sólida; endurecimento por precipitação (ligas à base de Ni e Fe-Ni)
Ta	0-12	0-9	Carbonetos; endurecimento por solução sólida; resistência à oxidação

2.2.2 Fases comumente encontradas

As fases comumente presentes em superligas baseadas em Ni são: matriz gama (γ); gama linha ou *gamma prime*, em inglês, (γ'); carbonetos; contorno de grão de γ' ; boretos; e fases do tipo TCP (topologically close packed), como fases sigma (σ), mi (μ) e de Laves, que têm efeito deletério, diminuindo a resistência à ruptura e a ductilidade do material. A Figura 2 ilustra essas microestruturas com microscopias de típicas superligas de Ni, indicando também o avanço em seu desenvolvimento década a década, entre 1940 e meados de 1980 [5].

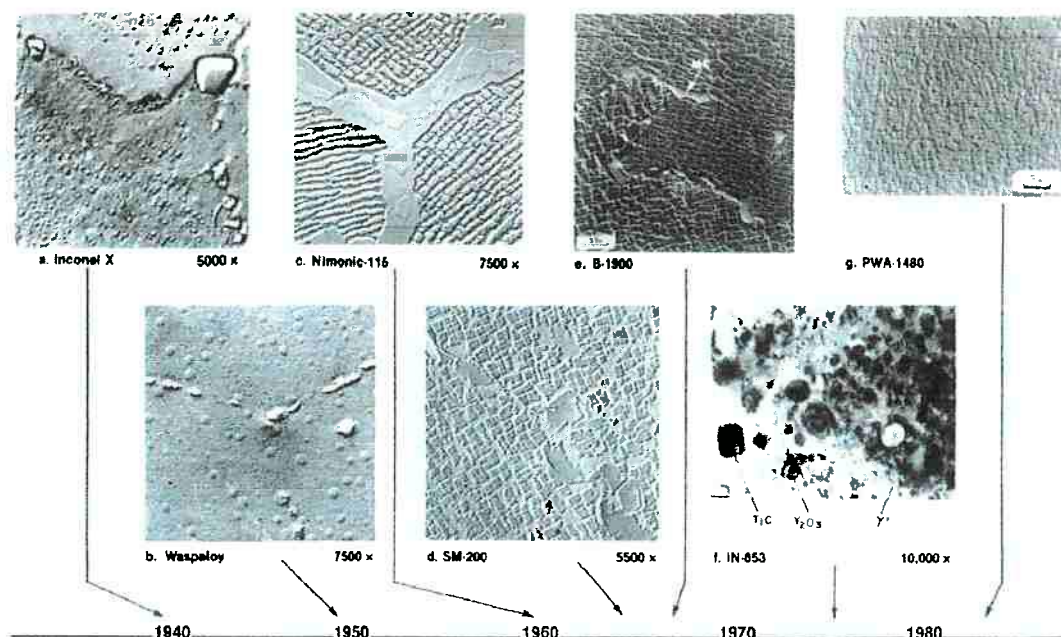


Figura 2 – Microestruturas de fases típicas de supeligas de Ni e cronologia de seu avanço tecnológico. Fontes: (1) General Electric; (b) Special Metals; (c) Henry Wiggin; (d) Martin Metals; (e, g) Pratt e Whitney; (f) INCO [5].

A **fase gama (γ)** é uma matriz contínua austenítica de Ni, de estrutura CFC (cúbica de face centrada). Ela pode conter grandes quantidades de elementos como Co, Cr, Mo e W em solução sólida. Níquel sozinho não possui um alto módulo de elasticidade ou baixa difusividade, que seriam características desejáveis que ocasionam o aumento da resistência à fluência. Mesmo assim, algumas ligas à base de Ni podem ser utilizadas até $0,9 T_m$ (T_m = ponto de fusão) por tempos de até 100.000 horas. O que explica o endurecimento que faz com que essas ligas suportem tais condições é a alta tolerância da matriz de Ni receber elementos de liga sem instabilidade de fases, devido ao terceiro orbital incompleto (3d). Além disso, com adição de cromo, há tendência de formação de película protetora de Cr_2O_3 , que tem baixa quantidade de lacuna de cátions, restringindo a mobilidade de elementos metálicos para fora da camada e ao mesmo tempo impedindo a entrada de elementos agressivos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre. A altas temperaturas, ainda há uma tendência de formação de películas de Al_2O_3 com alta resistência à oxidação.

A **fase gama linha** ou **gamma prime (γ')** é uma fase de precipitados de Ni_3Al e Ni_3Ti , de estrutura $L1_2$ CFC, que precipita coerentemente com a matriz γ . A precipitação dessa fase constitui o principal mecanismo de

endurecimento das superligas à base de Ni. Essa fase intermetálica ordenada possui a peculiar característica de sua tensão de escoamento aumentar juntamente com o aumento da temperatura. Além disso, sua ductilidade faz com que essa fase não seja uma fonte de fraturas. O Ni₃Al possui estrutura ordenada até próximo de seu ponto de fusão (1385° C). Para formar ligas de alta resistência, tratamentos térmicos ou exposição durante uso podem levar a precipitação de γ' em contornos de grão, que se acredita aumentar a resistência à ruptura.

A adição de carbono (entre 0,05 ~ 0,2%) leva à formação de **carbonetos** da forma MC, juntamente com elementos como titânio, tântalo e háfnio. Durante o tratamento térmico ou o uso, esses carbonetos podem se decompor nos tipos M₂₃C₆ e M₆C e tendem a se concentrarem em contornos de grão.

Os **boretos** se encontram nos contornos de grão, impedindo a movimentação destes.

2.2.3 Exemplos de ligas de Ni

Abaixo são exibidas tabelas com as composições de algumas superligas à base de Ni comerciais e propriedades mecânicas (limite de escoamento e de resistência e alongamento) da maioria delas (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3 – Composições de algumas superligas à base de Ni comerciais [7].

(From *Metals Handbook*, Ninth Edition, Vol 3 (1980), and *Metal Progress 1982 Materials and Processing Databook* (June 1982), except for IN MA-6000E and J-1570)

Alloy	Composition, %										
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Ti	Al	Fe	C	Other
Ni-base											
Waspaloy	19.5	57.0	13.5	4.3	—	—	3.0	1.4	2.0 max	0.07	0.006 B; 0.09 Zr
M252	19.0	56.5	10.0	10.0	—	—	2.6	1.0	<0.75	0.15	0.005 B
Udimet 500	19.0	48.0	19.0	4.0	—	—	3.0	3.0	4.0 max	0.08	0.005 B
Udimet 700	15.0	53.0	18.5	5.0	—	—	3.4	4.3	<1.0	0.07	0.03 B
Astroloy	15.0	56.5	15.0	5.25	—	—	3.5	4.4	<0.3	0.06	0.03 B; 0.06 Zr
René 80	14.0	60.0	9.5	4.0	4.0	—	5.0	3.0	—	0.17	0.015 B; 0.03 Zr
IN-100	10.0	60.0	15.0	3.0	—	—	4.7	5.5	<0.6	0.15	1.0 V; 0.06 Zr; 0.015 B
René 95	14.0	61.0	8.0	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	<0.3	0.16	0.01 B; 0.05 Zr
Mar-M247	8.25	59.0	10.0	0.7	10.0	—	1.0	5.5	<0.5	0.15	0.015 B; 0.05 Zr; 1.5 Hf; 3.0 Ta
IN MA-754	20.0	78.5	—	—	—	—	0.5	0.3	—	—	0.6 Y ₂ O ₃
IN MA-6000E	15.0	68.5	—	2.0	4.0	—	2.5	4.5	—	0.05	1.1 Y ₂ O ₃ ; 2.0 Ta; 0.01 B; 0.15 Zr

Tabela 4 – Propriedades mecânicas de algumas superligas comerciais à base de Ni [7].

Temperatura		Limite de resistência		Limite de escoamento		Alongamento
°C	°F	MPa	kai	MPa	ksi	%
M-252, bar						
21	70	1240	180	840	122	16
540	1000	1230	178	765	111	15
650	1200	1160	168	745	108	11
760	1400	945	137	715	104	10
870	1600	510	74	485	70	18
Astroloy, bar						
21	70	1410	205	1050	152	16
540	1000	1240	180	965	140	16
650	1200	1310	190	965	140	18
760	1400	1160	168	910	132	21
870	1600	770	112	690	100	25
René 95, bar						
21	70	1620	235	1310	190	15
540	1000	1540	224	1250	182	12
650	1200	1460	212	1220	177	14
760	1400	1170	170	1100	160	15
Udimet 500, bar						
21	70	1310	190	840	122	32
540	1000	1240	180	795	115	28
650	1200	1210	176	760	110	28
760	1400	1040	151	730	106	39
870	1600	640	93	495	72	20
Udimet 700, bar						
21	70	1410	204	965	140	17
540	1000	1280	185	895	130	16
650	1200	1240	180	855	124	16
760	1400	1030	150	825	120	20
870	1600	690	100	635	92	27
Waspaloy, bar						
21	70	1280	185	795	115	25
540	1000	1170	170	725	105	23
650	1200	1120	162	690	100	34
760	1400	795	115	675	98	28
870	1600	525	76	515	75	35

2.2.4 Exemplos de aplicação

A maioria das aplicações do níquel e das superligas de Ni estão envolvidas com a resistência à corrosão e a altas temperaturas, como, por exemplo, em peças de:

- Turbinas de gás de aeronaves (discos, câmaras de combustão, eixos de transmissão, sistemas exaustores, lâminas);
- Turbina de vapor de usinas termoeletricas (reaquecedores de gás);

- Motores recíprocos (válvulas de exaustão, conexões, turbochargers);
- Processamento de metais (ferramentas e matrizes de trabalho a quente);
- Aplicações médicas (em odontologia e equipamentos protéticos);
- Veículos espaciais (superfícies aquecidas pela aerodinâmica, componentes do motor de foguetes);
- Equipamento de tratamento térmico (bandejas, cestos, ventiladores, fornos muflas);
- Sistemas de energia nuclear (mecanismos controlados por hastes, sistemas de válvulas, reatores, encanamento, bombas);
- Equipamento de controle de poluição (esfregadores, equipamento de dessulfurização de gases, chaminés);
- Moinhos de processamento de metais (fornos, queimadores, pás exaustoras);
- Sistemas de gaseificação e liquefação de carvão (trocadores de calor, reaquecedores, encanamento);
- Moinhos de celulose e de polpa (tubos, lâminas, equipamento de circuito de branqueamento, esfregadores).

Quando se trata especificamente de ligas de Ni, existem usos ligados diretamente às propriedades físicas únicas desta categoria de ligas de alta temperatura, tais como: ligas de baixa expansão, de resistência elétrica, ligas magnéticas duras e de memória de forma.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada uma descrição dos equipamentos e métodos utilizados no trabalho. São especificados os parâmetros de moagem, além de apresentar as técnicas de caracterização dos reagentes e dos produtos.

3.1 Equipamentos utilizados

3.1.1 Moagens

Para a realização das moagens, utilizou-se um moinho do tipo vibratório da marca Spex CertPrep, modelo 8000 Mixer/Mill, em conjunto com jarro em aço-ferramenta, fornecido pelo fabricante do moinho, cilíndrico e com volume útil de 40 mL. Foram utilizadas no total 6 bolas de moagem, duas de ½ polegada de diâmetro e quatro de ¼ de polegada, todas confeccionadas em aço-cromo SAE 52100.

Acoplado ao sistema de moagem, foi usado um aparelho de leitura e armazenamento de dados do tipo Data Logger, marca Delta Ohm, modelo DO 9416, para o monitoramento da evolução da temperatura do jarro durante o processamento dos pós, através de um termopar tipo K em contato permanente com o fundo do jarro. Este modo de fixação do termopar para aquisição da temperatura do jarro mostrou-se o mais eficiente para moinhos do tipo Spex [8].

O sistema de moagem, ilustrado na Figura 3, encontra-se instalado no laboratório de Moagem de Alta Energia, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

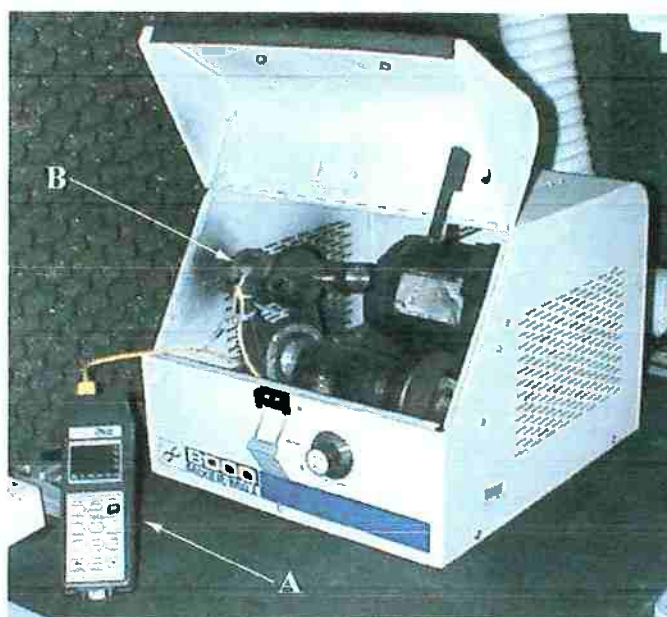


Figura 3 - Moinho Spex 8000 Mixer/Mill, com destaque para o sistema de leitura e armazenamento de dados: (A) Data Logger; (B) Termopar tipo K fixado no fundo do jarro de moagem.

3.1.2 Tratamentos térmicos

Os pós, na proporção de 3NiO-3Cr-5,5Al (havendo 10% de excesso de Al), processados no moinho de alta energia por 0 h, 20 min, 28 min e 2 h, foram submetidos a tratamento térmico a 800° C por 1 h e em atmosfera dinâmica de argônio.

Para sua realização, confeccionaram-se pastilhas a partir da colocação de 0,4 g de cada pó em matriz cilíndrica, de 8 mm de diâmetro, e compactação em prensa hidráulica com pressão de aproximadamente 146 MPa. Os pós foram compactados sem adição de nenhuma substância ligante, com exceção do pó moído por 28 min, em que foi adicionada uma pequena quantidade – cerca de 2 gotas – de ligante (mistura de cânfora e álcool etílico) para garantir a integridade da pastilha durante o tratamento térmico e evitar sua desintegração durante movimentações.

As pastilhas foram alojadas em um tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro, intercaladas uma a uma com pastilhas de alumina de tamanho semelhante. Realizou-se vácuo no interior do tubo e, em seguida, injetou-se argônio (Ar), que permaneceu sendo injetado pouco a pouco durante os tratamentos, ou seja, a atmosfera do tubo foi de Ar e positiva. Para garantir ainda que a possível presença de oxigênio residual no interior do tubo não interagiria com as amostras, colocou-se um cavaco de Ti no interior do tubo, que oxida preferencialmente, capturando esse oxigênio residual. O esquema de montagem do tubo de quartzo pode ser observado na Figura 4.

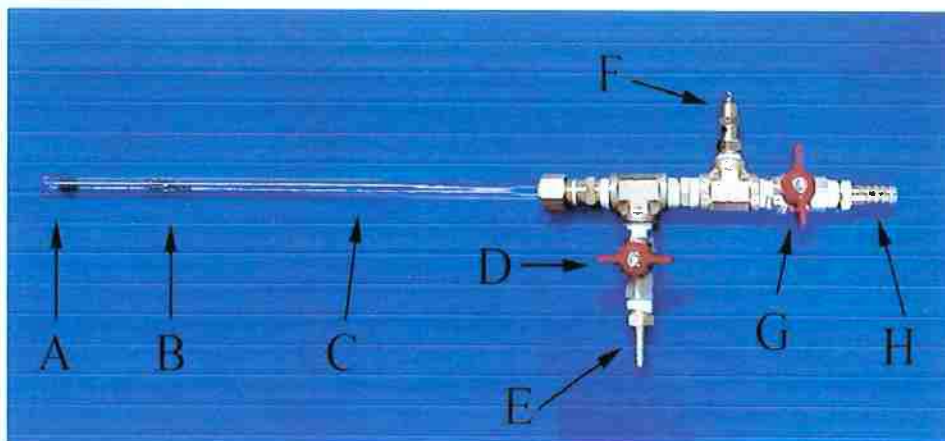


Figura 4 – Dispositivo para tratamento térmico em atmosfera dinâmica. (A) Amostras posicionadas no interior do tubo de quartzo; (B) Cavaco de titânio metálico; (C) Tubo de quartzo; (D) Válvula de controle da entrada de argônio; (E) Conexão da entrada de Ar; (F) Válvula de alívio; (G) Válvula de controle do vácuo; (H) Conexão para a bomba de vácuo.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico tubular, de 2 kVA de potência, construído para temperaturas até 1300° C. O forno consiste de uma câmara tubular de mulita, envolta em resistência solenoidal de Khantal A1. Há uma camada isolante de manta refratária silico-aluminosa de aproximadamente 150 mm de espessura e revestimento externo de aço inoxidável AISI 304 ao redor da câmara de mulita. No exterior de uma das pontas do tubo foi fixado um suporte para segurar o dispositivo de controle de atmosfera de tratamento. Uma vista do sistema de tratamento térmico é exibida na Figura 5. O forno situa-se no Laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.



Figura 5 – Sistema de tratamento térmico com atmosfera dinâmica. (A) Dispositivo de atmosfera dinâmica com válvulas de realização de vácuo e de injeção de argônio; (B) Forno tubular; (C) Controlador de temperatura.

3.1.3 Difractometria de raios X

Os reagentes e produtos de moagem e de tratamento térmico passaram por análise de difração de raios X, realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Foi usado um difratômetro de raios X marca Philips, modelo MPD 1880. As análises foram realizadas utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão do filamento de 40 kV, corrente de 40 mA e tamanho de passo de $0,03^\circ$, sendo as amostras preparadas pelo método do pó.

A interpretação dos espectros obtidos possibilitou a identificação das fases formadas com o processamento de moagem e de tratamento térmico.

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no LCT do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP, com a utilização de um equipamento marca Leica, modelo Stereoscan 440, com sistema de microanálise por dispersão de energia, marca Oxford.

Foram utilizadas as técnicas de formação de imagens por elétrons secundários, para análise da morfologia, e retroespalhados, para avaliação da diferença de contraste gerada pela diferente composição química dos elementos presentes nas amostras. Foram realizadas microanálises químicas de diversos pontos, através de espectroscopia por dispersão de energia, com o objetivo de auxiliar na identificação das fases visualizadas nas imagens. As amostras na forma de pós foram previamente recobertas com carbono para aumentar a condutividade elétrica da superfície a ser analisada.

3.1.5 Análise química semi-quantitativa e determinação do tamanho de partículas por fluorescência de raios X

Foi realizada a análise química dos reagentes, para se determinar os níveis de pureza de cada um, e de alguns dos produtos de moagem, para se verificar a contaminação por Fe advindo do desgaste do jarro e das esferas de moagem. Para tal, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Philips, modelo PW 2404.

Para determinação do tamanho de partículas dos reagentes, utilizou-se um equipamento de determinação de tamanho de partícula por espalhamento de raios laser de baixo ângulo da marca Malvern, modelo Mastersize Microplus V.2.19.

Ambos os equipamentos acima citados também pertencem ao LCT do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

3.1.6 Análises termogravimétricas

Foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento DTA/TG, marca Netzsch, modelo STA 409C do Laboratório de Processos de Altas Temperaturas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. O equipamento foi recentemente calibrado com um Set de Calibração Netzsch DSC/DTA 6.223.5-91.3, composto pelos elementos índio, estanho, bismuto, zinco, alumínio, prata, ouro e níquel.

Nas análises foram usados 30 mg de massa de amostra, com a mesma massa de alumina como material de referência. A taxa de aquecimento foi de 10° C/min, chegando até 1300° C. Todas as corridas foram utilizadas atmosfera de argônio, grau de pureza 5.0 da White Martins. A Figura 6 mostra uma vista geral da bancada desse equipamento.



Figura 6 – Vista geral das instalações do equipamento de análises termogravimétricas.

3.2 Métodos e procedimentos

3.2.1 Moagem

O poder de moagem utilizado nas moagens foi de 7:1, sendo que este é definido como a relação entre as massas dos corpos de moagem e do pó que será moído. Assim, a massa das bolas foi de cerca de 21 g e a massa total dos pós utilizados em cada moagem foi de cerca de 3 g.

As moagens foram conduzidas em atmosfera de argônio, inserida no jarro de moagem pela manipulação em uma câmara do tipo glove box (Figura 7). A essa câmara estão acopladas conexões de realização de vácuo e de entrada e saída de argônio. Após realização de vácuo e purga de argônio por 5 vezes para garantir a purificação da atmosfera de Ar no interior da câmara, o jarro foi fechado hermeticamente.

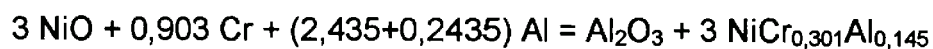


Figura 7 – Câmara do tipo glove box, situada no Laboratório de Moagem de Alta Energia

Primeiramente, uma amostra de pós na proporção estequiométrica (com 10% de excesso de Al) $3\text{NiO}:3\text{Cr}:5,5\text{Al}$ – proporção que formará os pós de superliga na composição $\text{Ni}_{33}\text{Cr}_{33}\text{Al}_{33}$ – foi homogeneizada por 1 h e não foi processada em moinho, para permanecer como amostra padrão. Essa amostra foi identificada como 0 h de processamento. Outras amostras com essa proporção de pó foram moídas por 20 min, 28 min e 2 h.

Com essa composição, planejou-se obter Al_2O_3 (advinda da redução aluminotérmica do NiO) e uma mistura de Ni, Cr e Al em proporções iguais de cada elemento.

Em seguida, foram feitas misturas de pós na proporção $3\text{NiO}:0,903\text{Cr}:2,679\text{Al}$ (contando 10% de excesso de Al), que corresponde à seguinte reação química:

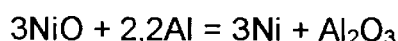


O composto $\text{NiCr}_{0,301}\text{Al}_{0,145}$ (proporção atômica), equivale a $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_{21}\text{Al}_{10}$ (% atômica) e a $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5$ (% em peso). Essa é a composição da superliga de Ni que se deseja obter neste trabalho, juntamente com alumina (Al_2O_3), que será produzida in-situ, com a redução aluminotérmica do NiO.

pós. A proporção estequiométrica foi Ni:0,301Cr:0,145Al, que é a necessária para se obter o mesmo composto da 2ª proporção adotada acima (com NiO) – o composto $\text{NiCr}_{0,301}\text{Al}_{0,145}$ (proporção atômica) ou $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5$ (% em peso). Desta vez não se adicionou 10% em excesso de Al, pois não há reação de redução aluminotérmica durante a moagem.

Uma amostra dessa nova proporção foi homogeneizada por 1 h, sem ser processada, e outra foi processada por 45 min. O interesse foi detectar se haveria alguma elevação abrupta de temperatura no interior do jarro, durante a moagem.

Uma amostra com apenas NiO e Al foi moída para se verificar se a redução aluminotérmica do NiO sozinha geraria uma abrupta elevação de temperatura no jarro, ou se essa elevação seria ocasionada por alguma reação distinta, ocorrida com as outras misturas de pós. A proporção estequiométrica usada (com 10% de excesso de Al) e a respectiva equação encontram-se abaixo:



3.2.2 Tratamentos térmicos

Todas as amostras da segunda proporção de pós adotada (3NiO:3Cr:5,5Al, 0 h, 20 min, 28 min e 2 h de moagem) foram submetidas a tratamento térmico em forno tubular por 1 h, a 800° C, que é uma temperatura suficiente para a formação de Ni metálico (pela reação de redução aluminotérmica), o qual formará uma matriz de Ni, com átomos de Cr e Al em solução sólida [1].

3.2.3 Caracterização dos reagentes

Os reagentes NiO, Cr e Al foram caracterizados por espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e tamanho de partícula no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, a fim de obter sua composição química e tamanho médio de partículas.

Os resultados obtidos foram os seguintes: NiO (99,9%), Cr (96,2%), Al (99,7%); e granulometria, NiO (15,75µm), Cr (359,56 µm) e Al (37,57 µm).

Tabela 5 – Análise química de amostra do reagente NiO

Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%	
Amostra	NiO (oso)
NiO	99,9
Al ₂ O ₃	0,04
SiO ₂	0,03
SO ₃	0,01
Fe ₂ O ₃	0,01

Tabela 6 - Análise química de amostra do reagente Cr

Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%	
Amostra	Cr
Cr	96,2
Zn	1,34
Fe	1,27
Al	0,87
Si	0,15
S	0,06
W	0,05
Mg	0,03
Ca	0,02
Cl	0,02
V	0,02
P	0,01
K	0,01
Ga	0,01

Tabela 7 - Análise química de amostra do reagente Al

Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%	
Amostra	Al
Al	99,7
Si	0,14
Fe	0,07
Nb	0,04
Zr	0,02

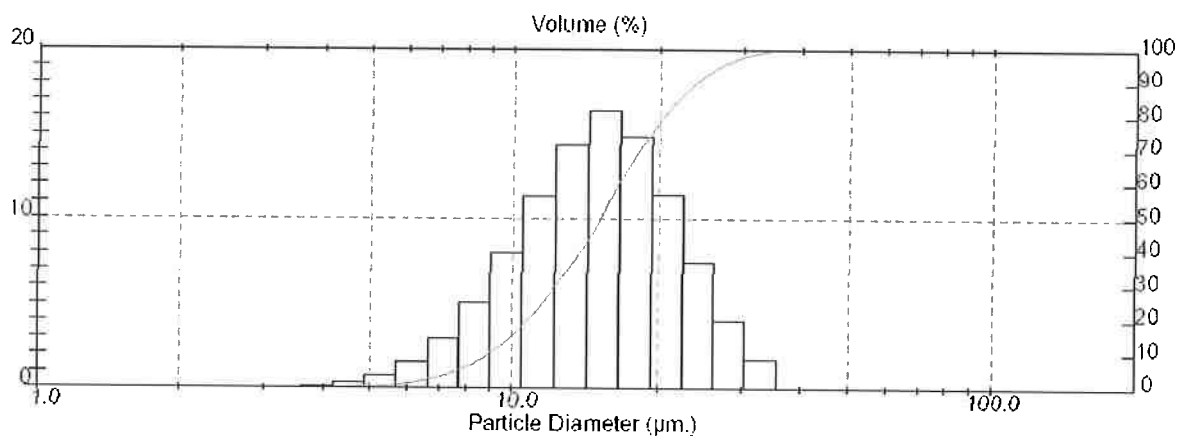


Figura 8 – Distribuição de granulometria do NiO, obtida por espalhamento a laser de baixo ângulo

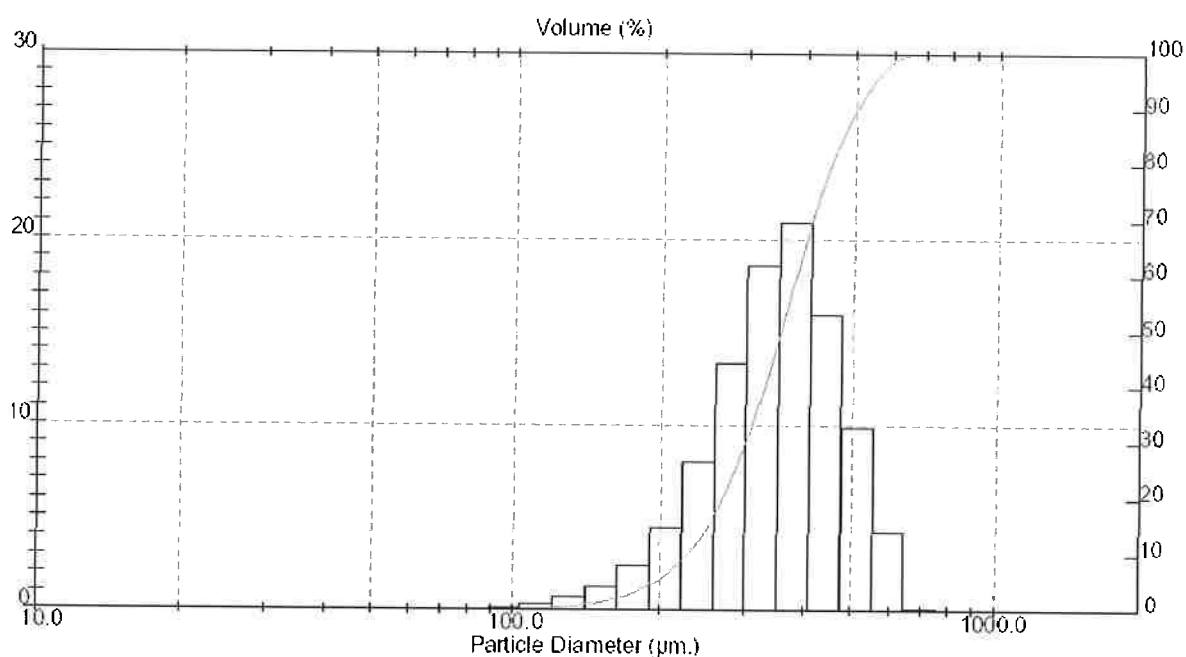


Figura 9 - Distribuição de granulometria do Cr, obtida por espalhamento a laser de baixo ângulo

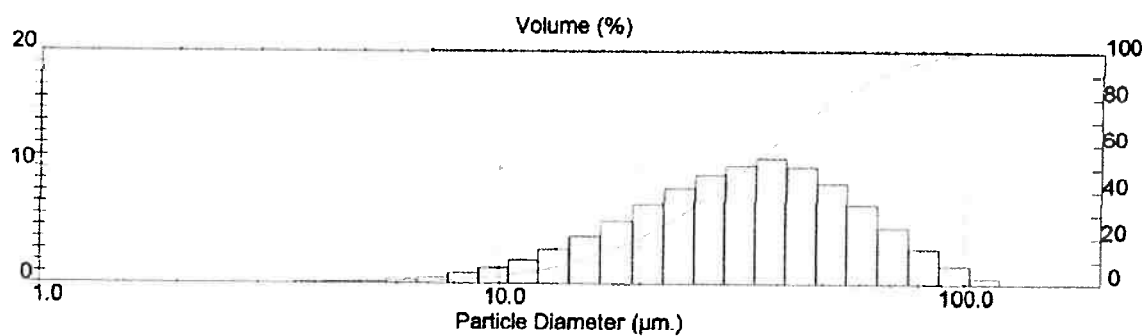


Figura 10 - Distribuição de granulometria do Al, obtida por espalhamento a laser de baixo ângulo

A difração de raios-X confirmou a composição encontrada na análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X, conforme se observa nas figuras 4, 5 e 6, abaixo.

DRX - NiO

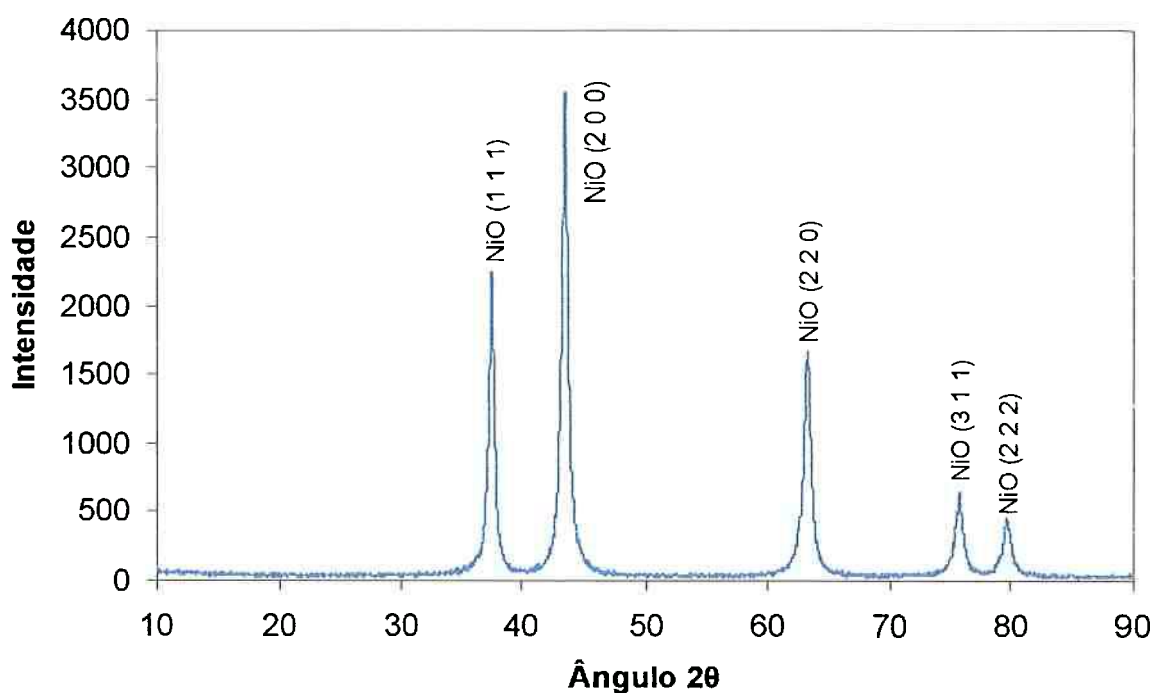


Figura 11 – Espectro obtido na difração de raios-X de amostra do reagente NiO

DRX - Cr

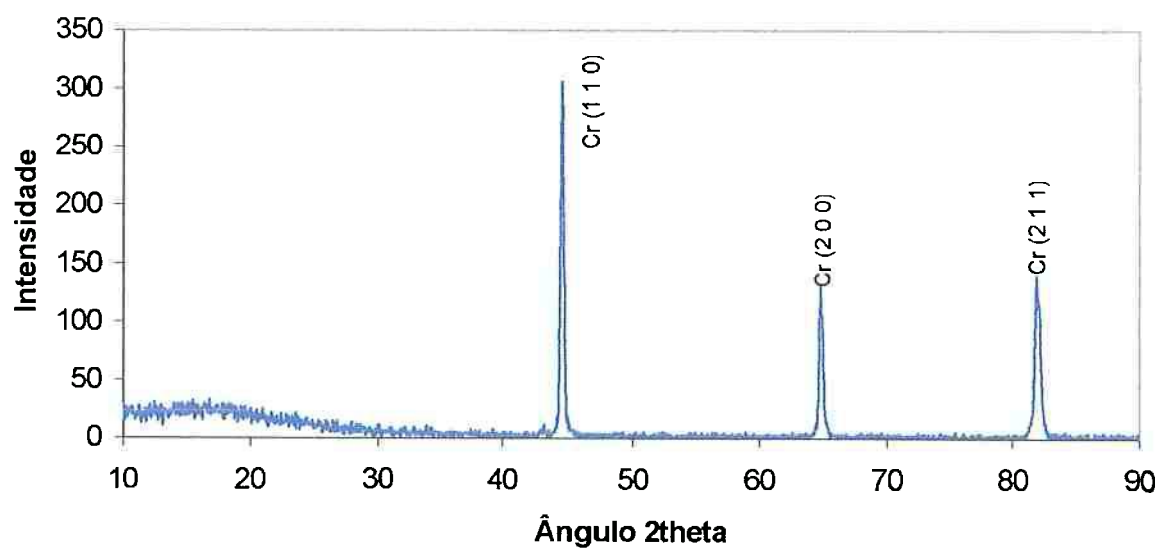


Figura 12 – Espectro obtido na difração de raios-X de amostra do reagente Cr

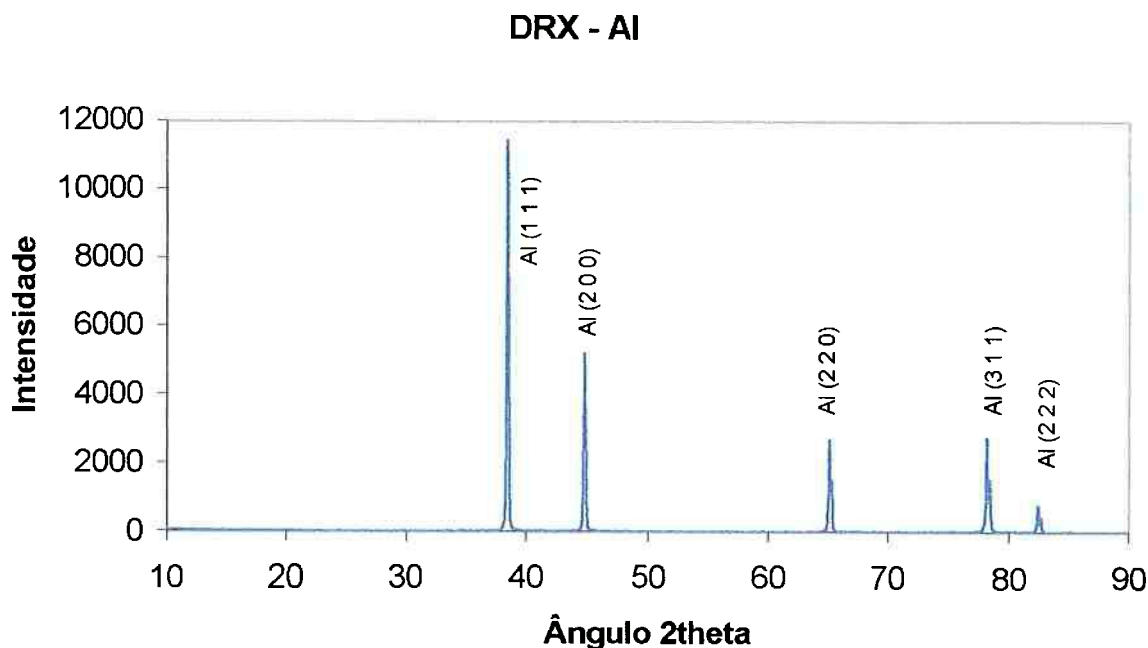


Figura 13– Espectro obtido na difração de raios-X de amostra do reagente Al

3.2.4 Gases utilizados nos experimentos

Os gases usados foram fornecidos pela White Martins.

O argônio inserido no jarro de moagem com ajuda da glove box possui grau 4.0 de pureza, para o qual o fornecedor garante uma pureza mínima de 99,998% [9].

O argônio usado como atmosfera do forno do equipamento de DSC/DTA nas análises termogravimétricas possui grau 5.0 analítico, com pureza mínima de 99,999% garantida pelo fornecedor [9].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos com os experimentos de moagem, tratamento térmico, análises termogravimétricas, difrações de raios X e microscopias. Os itens serão separados de acordo com a mistura em questão: primeira proporção (3NiO:3Cr:5,5Al); segunda proporção (3NiO:0,903Cr:2,679Al); terceira proporção, com Ni, em vez de NiO (Ni:0,301Cr:0,145Al); e mistura de estudo da redução aluminotérmica do NiO (3NiO:2,2Al).

4.1 Primeira proporção (3NiO:3Cr:5,5Al)

A moagem da primeira proporção de pós (3NiO:3Cr:5,5Al) por 2h, com monitoramento da temperatura do jarro com um Data Logger, mostrou que há uma brusca elevação de temperatura a partir de cerca de 28 min de processamento, como indicado na Figura 14.

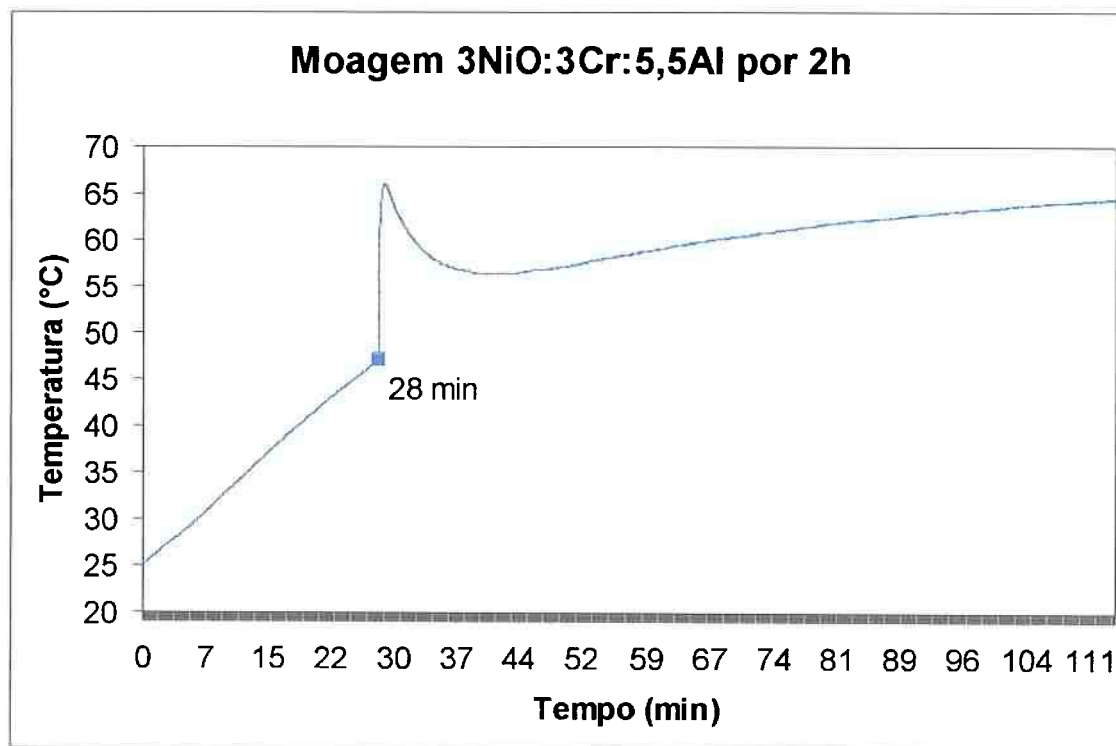


Figura 14 – Gráfico resultante do monitoramento da temperatura do jarro durante moagem da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al por 2 h.

O pico formado é um indicador de que, com 28 min de processamento da amostra, começa a ocorrer uma reação química no jarro. Assim, o próximo passo é a caracterização dos pós processados por DRX, para se descobrir as alterações de composição ocorrida na amostra. Além disso, novas amostras de pó foram moídas por 20 min (tempo antes da ocorrência do pico) e por 28 min (moagem interrompida no momento do pico), para se analisar o progresso das reações.

Na Figura 15 são exibidos os difratogramas das amostras processadas com essa primeira composição. Observa-se que, na mistura processada por 20 min, ainda não surge nenhum composto diferente dos da mistura padrão (0 h). Entretanto, na mistura de 28 min de processamento, que coincide com o início do pico de elevação de temperatura detectado no jarro, já se nota a formação de alumina (Al_2O_3), advinda da redução

aluminotérmica do NiO, e a presença de Ni_2Al_3 , resultante da combinação entre o Ni, formado a partir do NiO, e o Al. Na mistura de 2 h de processamento, verifica-se a presença de alumina e de NiAl. Não foram encontrados picos representativos de Ni_2Al_3 nessa amostra.

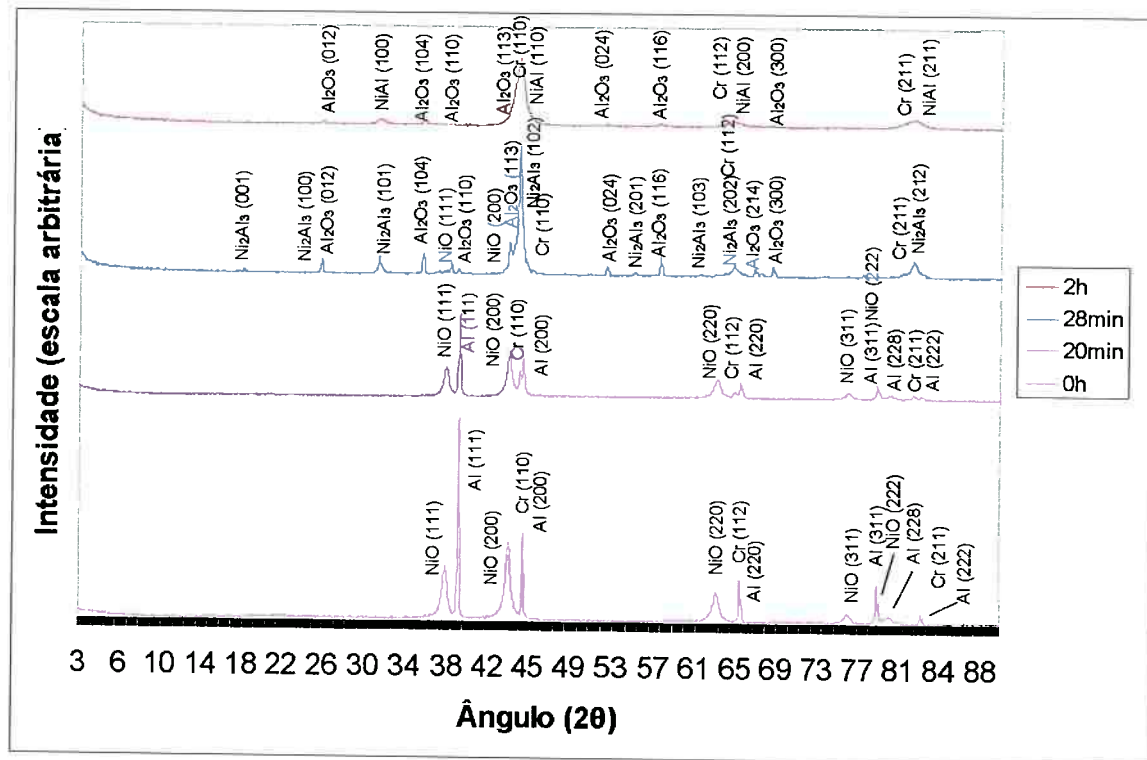


Figura 15 – Difratoograma das amostras de 3NiO:3Cr:5,5Al processadas por 0h, 20 min, 28 min e 2 h, evidenciando a formação do intermetálico NiAl e de Al_2O_3 . Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 78-0643 (NiO), 85-1336 (Cr), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl) e 88-0826 (Al_2O_3).

As análises de DTA realizadas com as amostras 3NiO:3Cr:5,5Al (processadas por 0 h, 20 min e 2 h) e com o mesmo tempo de moagem e submetidas a tratamento térmico contribuem para o entendimento da ordem de reações ocorridas durante o processamento em moinho e aquecimento em forno. As Figuras 10, 11 e 12 mostram as curvas obtidas com a termogravimetria.

Na Figura 16, pode-se observar a curva obtida para a amostra 0 h (não moída). Nota-se a ocorrência de um pico endotérmico de cerca de 657° C, que corresponde à fusão do Al. Há um pico exotérmico de cerca de 951° C, que corresponde à ocorrência de reação de redução aluminotérmica do NiO, havendo conseqüente formação de alumina e de Ni. Ocorre também um pico endotérmico de cerca de 1029° C, correspondente à fusão da fase Ni_2Al_3 . O pico exotérmico de aproximadamente 1268° C corresponde à formação de um intermetálico de Ni e Al. Pelos resultados de DRX obtidos

com as moagens por 2 h e tratamento térmico por 1 h, pode-se afirmar que esse intermetálico é o NiAl.

Na curva de TG, não se observaram variações de massa significativas ao longo do aquecimento. As pequenas variações existentes são devidas a fenômenos de empuxo da atmosfera de Ar do forno do equipamento.

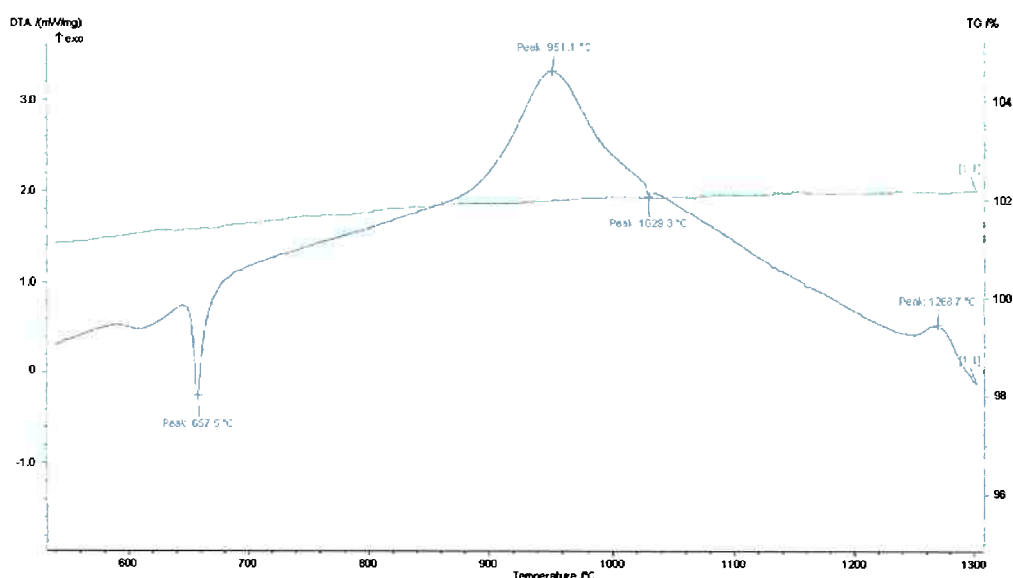


Figura 16 – Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al, processada por 0 h, com presença de picos correspondentes à fusão do Al, de redução aluminotérmica do NiO, fusão do Ni_2Al_3 e formação do intermetálico NiAl.

A curva de DTA da amostra processada por 20 min (Figura 17) exibe um pico endotérmico, correspondente à fusão do Al. Seguindo a elevação de temperatura, encontra-se um pico exotérmico de cerca de 862° C, relativo à reação de redução aluminotérmica do NiO. O próximo pico encontrado é endotérmico, de cerca de 1030° C, e corresponde à fusão de Ni_2Al_3 . Não houve pico de formação de NiAl, como na amostra de 0 h. Essa ausência de pico sugere que, com o aquecimento do pó ativado pela moagem de alta energia, o intermetálico NiAl deve ter se formado gradativamente, sem elevações sensíveis de temperatura.

O trecho inicial da linha de base da curva da Figura 17, próximo ao pico endotérmico de fusão do Al, foi atribuído a variações na medição do equipamento, não sendo considerado um pico.

Na curva de TG, não se observaram variações de massa ao longo do aquecimento.

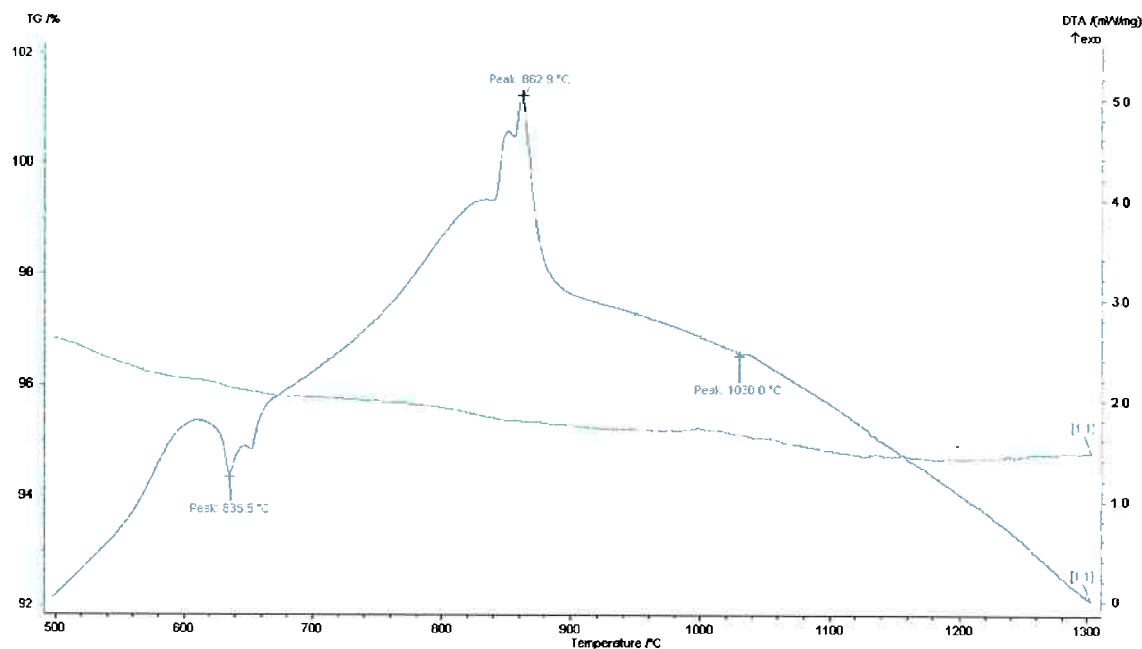


Figura 17 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al, processada por 20 min, com presença de picos correspondentes à fusão do Al, de redução aluminotérmica do NiO e fusão do Ni_2Al_3 . Devido à ausência de pico de formação de NiAl, sugere-se sua formação gradual.

A curva de DTA da amostra processada por 2 h – apresentada na Figura 18 – não apresentou nenhum pico endotérmico nem exotérmico, indicando que todas as reações foram completadas durante a moagem e que não houve a presença de elementos com ponto de fusão até 1300° C (ou seja, não havia Al, nem Ni_2Al_3 na amostra em questão).

Na curva de TG, não se observaram variações de massa ao longo do aquecimento.

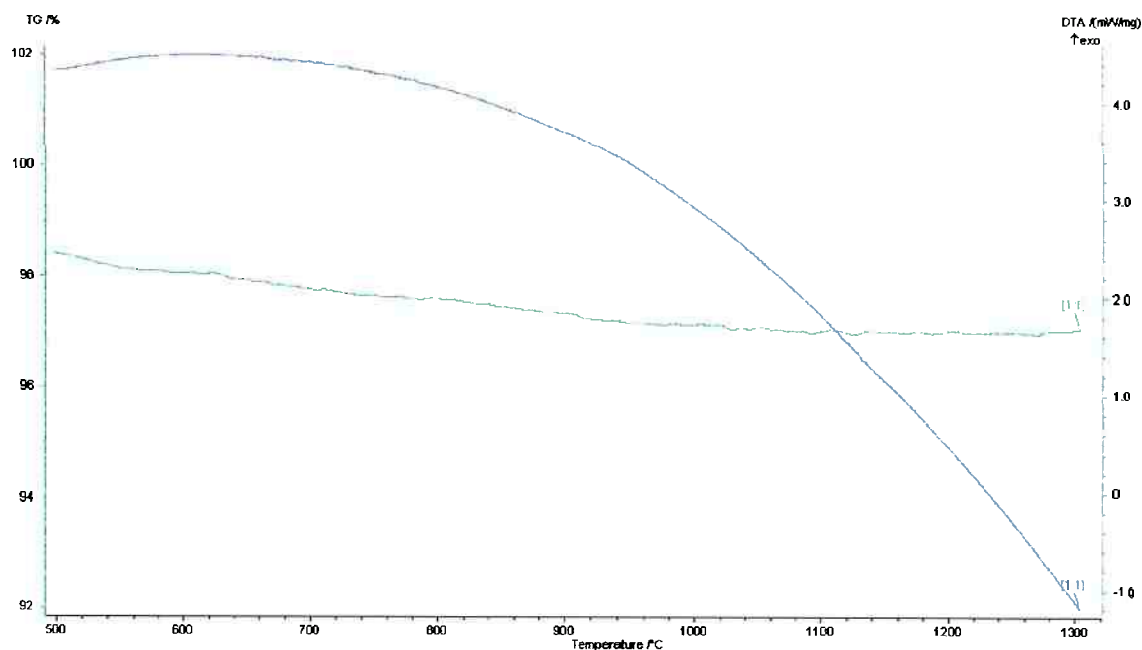
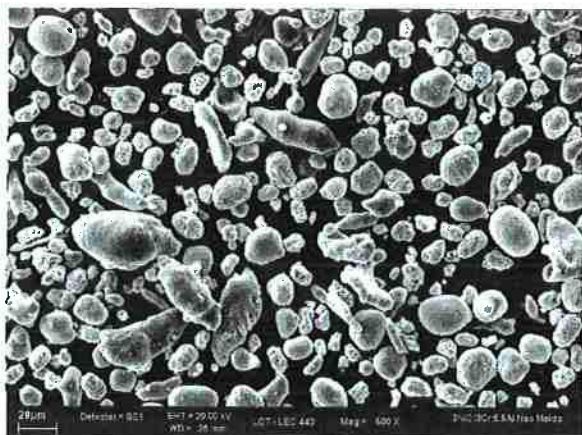


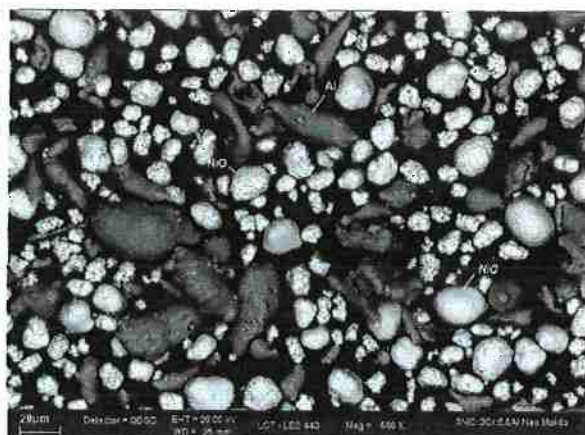
Figura 18 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al, processada por 2 h, com ausência de picos endotérmicos e exotérmicos. As reações completaram-se durante a moagem e não houve a presença de fases com ponto de fusão até 1300° C (como Al e Ni_2Al_3).

Com as microscopias, pôde-se verificar a morfologia das partículas dos pós de NiO, Al e Cr antes do processamento (Figura 19) e a mudança morfológica sofrida pela mistura de pós depois da moagem (Figura 20). As partículas de Al apresentam-se com formas arredondadas e superfície lisa, enquanto que as partículas de NiO são mais esféricas e têm superfície rugosa. Já as partículas de Cr possuem mais arestas e destacam-se por serem de granulometria bem maior que do NiO e do Al. Com o início do processamento de moagem, os pós vão perdendo suas formas iniciais, tornando-se mais indistinguíveis quanto maior o tempo de processamento.

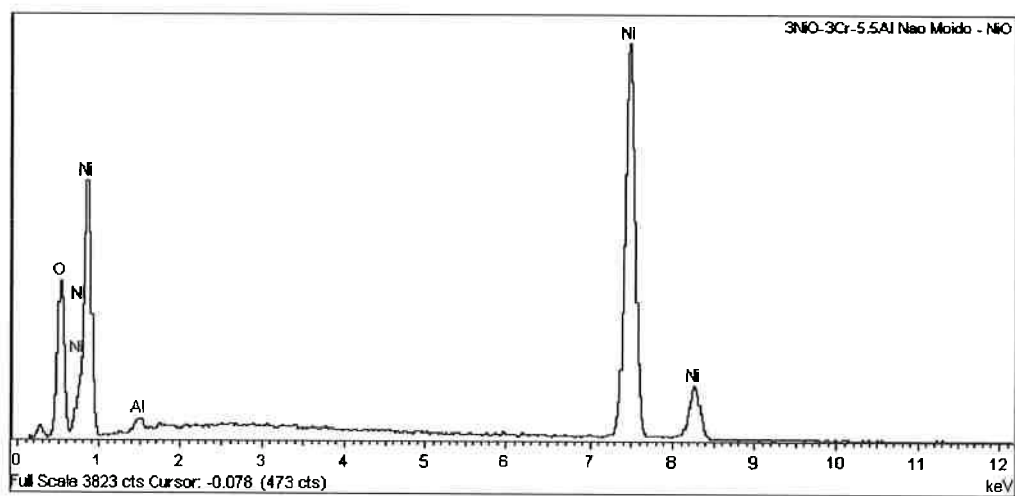
Através das imagens com elétrons retroespalhados e de microanálises de EDS em pontos específicos das amostras, conseguiu-se identificar regiões de recente ocorrência de redução aluminotérmica, sendo possível identificar uma matriz de alumina e esferas ricas em Ni. As regiões ricas em Al_2O_3 apresentam-se em tom mais escuro, enquanto que as regiões ricas em Ni e em Cr apresentam-se mais claras.



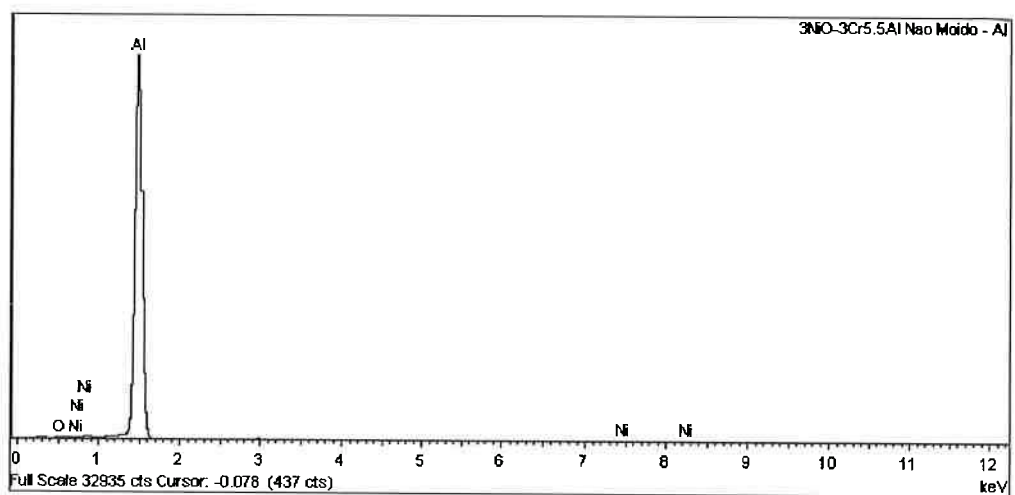
(a)



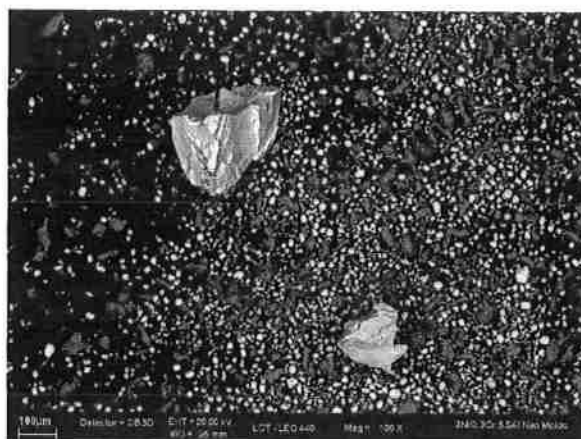
(b)



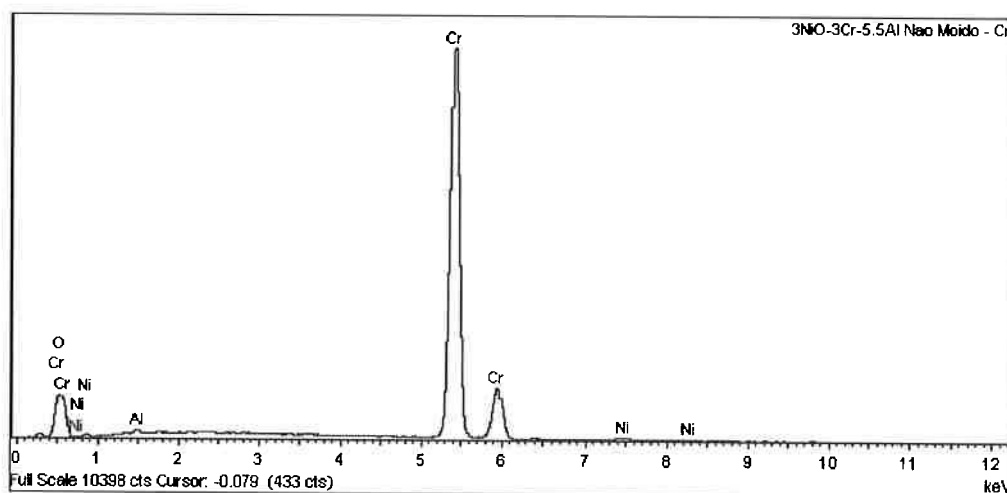
(c)



(d)

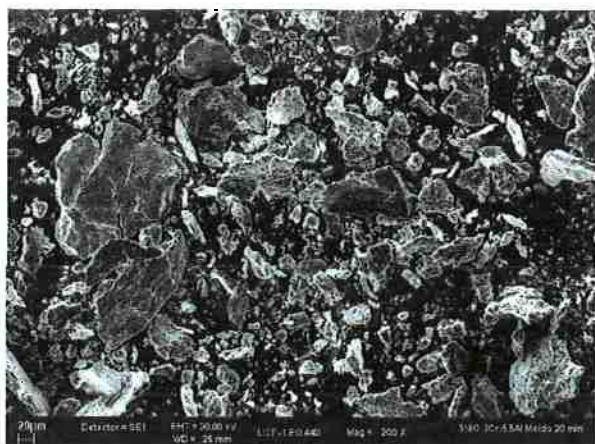


(e)



(f)

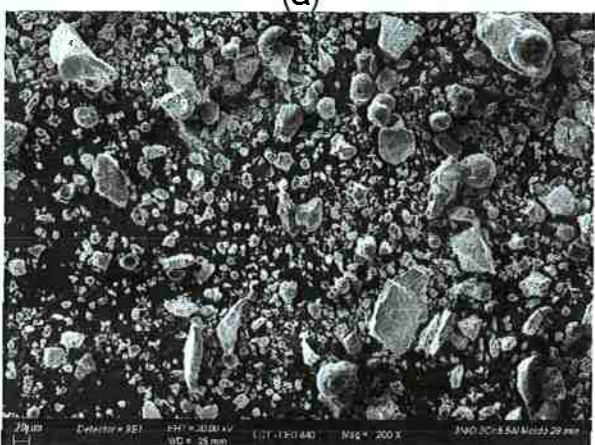
Figura 19 – Imagens de MEV por elétrons secundários (a) e retroespalhados (b, e) das partículas de NiO, Cr e Al, antes da moagem. (a) Morfologia das partículas de NiO e Al; (b) respectiva imagem por elétrons retroespalhados e identificação de cada partícula presente; (c) espectro de EDS realizado na figura (b), correspondente à partícula de NiO; (d) espectro de EDS realizado na figura (b), correspondente à partícula de Al; (e) imagem por elétrons retroespalhados da partícula de Cr em meio ao restante da mistura, com destaque para sua granulometria mais grossa; (f) espectro de EDS realizado na figura (e), correspondente à partícula de Cr.



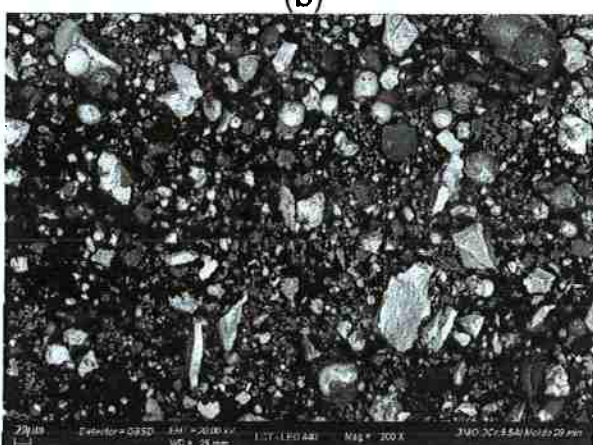
(a)



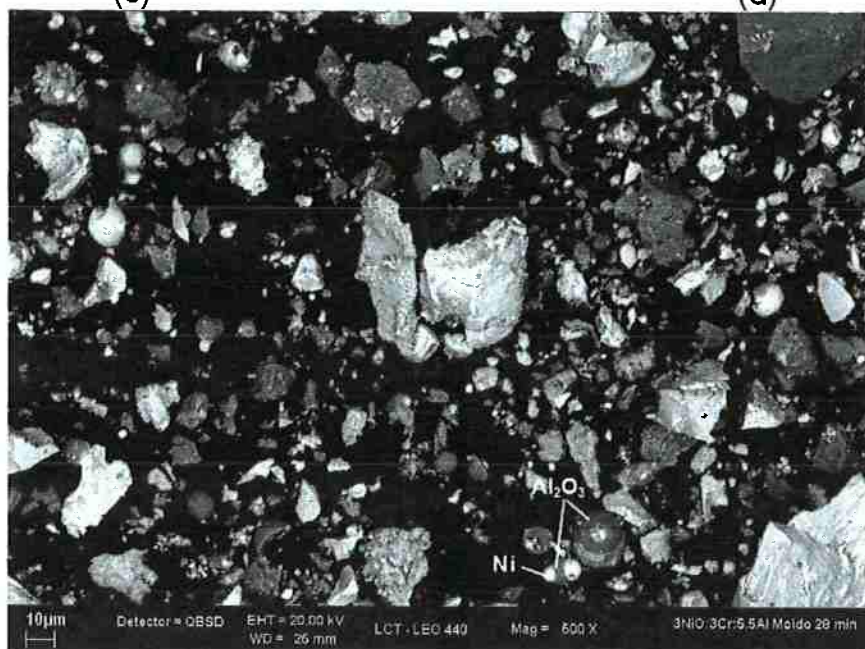
(b)



(c)



(d)



(e)

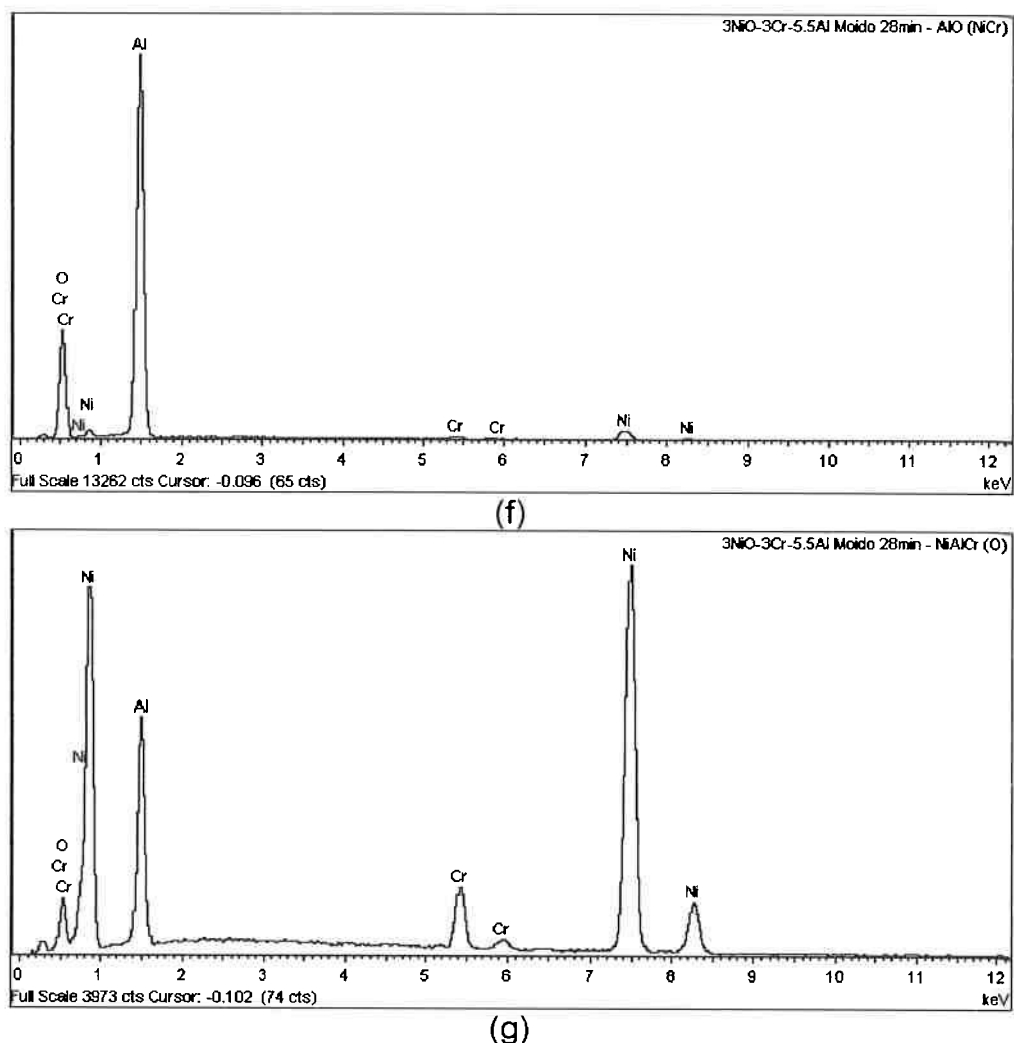


Figura 20 – Imagens de MEV por elétrons secundários (a, c) e retroespalhados (b, d, e) das misturas moídas. (a) Morfologia da mistura moída por 20 min; (b) respectiva imagem por elétrons retroespalhados; (c) morfologia da mistura moída por 28 min; (d) respectiva imagem por elétrons retroespalhados; (e) imagem ampliada em elétrons retroespalhados (500x), com fases identificadas por EDS; (f) espectro de EDS realizado na figura (e), correspondente à partícula de Al_2O_3 ; (g) espectro de EDS realizado na figura (e), correspondente a grandes quantidades de Ni, desacompanhadas de O, sendo um indicativo da ocorrência de redução aluminotérmica.

Em seguida, foi realizado tratamento térmico das amostras processadas (0 h, 20 min, 28 min e 2 h), para se verificar se novas reações não concretizadas apenas com a moagem se completariam com o aquecimento até 800°C , por 1 h. Os resultados das difrações de raios X dessas amostras são mostrados na Figura 21.

Observa-se a formação de NiAl_3 , Al_2O_3 , Ni_2Al_3 e Cr_5Al_8 na amostra de 0h; e de Al_2O_3 e NiAl , nas amostras de 20 min, 28 min e 2 h. Nessas últimas três amostras, Cr também estava presente. Alguns picos identificados como NiAl_3 não possuem seus respectivos planos cristalográficos

identificados, porque, embora o LCT tenha uma ficha de padrões de DRX de NiAl_3 que conste desses picos, a ficha utilizada para conferência JCPDS 02-0416 não os identifica, sendo que é a única que consta no banco de dados de fichas espectrais usadas pelo Laboratório de Processos de Altas Temperaturas, no banco de dados ICDD - International Centre for Diffraction Data de 2000, do Programa PCPDFWIN.

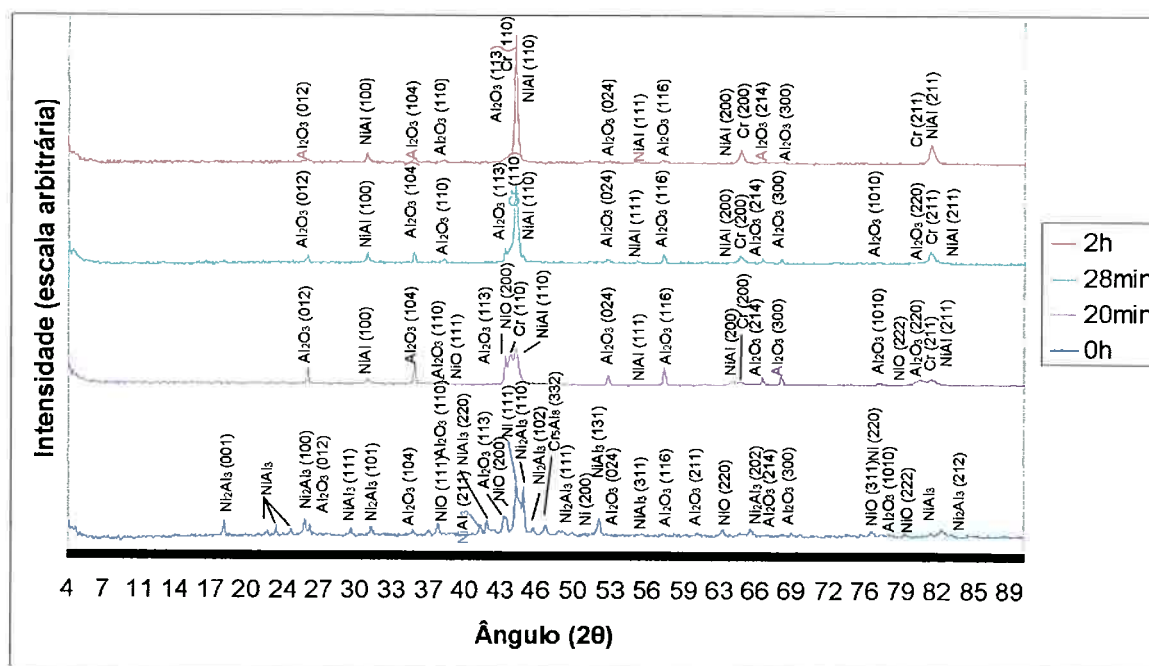


Figura 21 - Difratoograma das amostras de 3NiO:3Cr:5,5Al processadas por 0h, 20 min, 28 min e 2 h, submetidas a tratamento térmico a 800° C por 1 h. Evidencia-se a formação de NiAl_3 , Al_2O_3 , Ni_2Al_3 , Cr_5Al_8 (0h); Al_2O_3 , NiAl (20 min, 28 min, 2 h).

Na curva de DTA da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al 0 h (Figura 22), submetida a tratamento térmico, encontraram-se 4 picos endotérmicos: um a aproximadamente 849° C, o segundo de cerca de 860° C, o terceiro de cerca de 1028° C (relativo à fusão do Ni_2Al_3) e um quarto pico com aproximadamente 1161° C. Acredita-se que os outros três picos correspondam a fusões de fases formadas ao longo do aquecimento da termogravimetria.

Na curva de TG, nota-se um suave ganho de massa, resultante de leve oxidação sofrida pela possível existência de oxigênio residual no forno do equipamento.

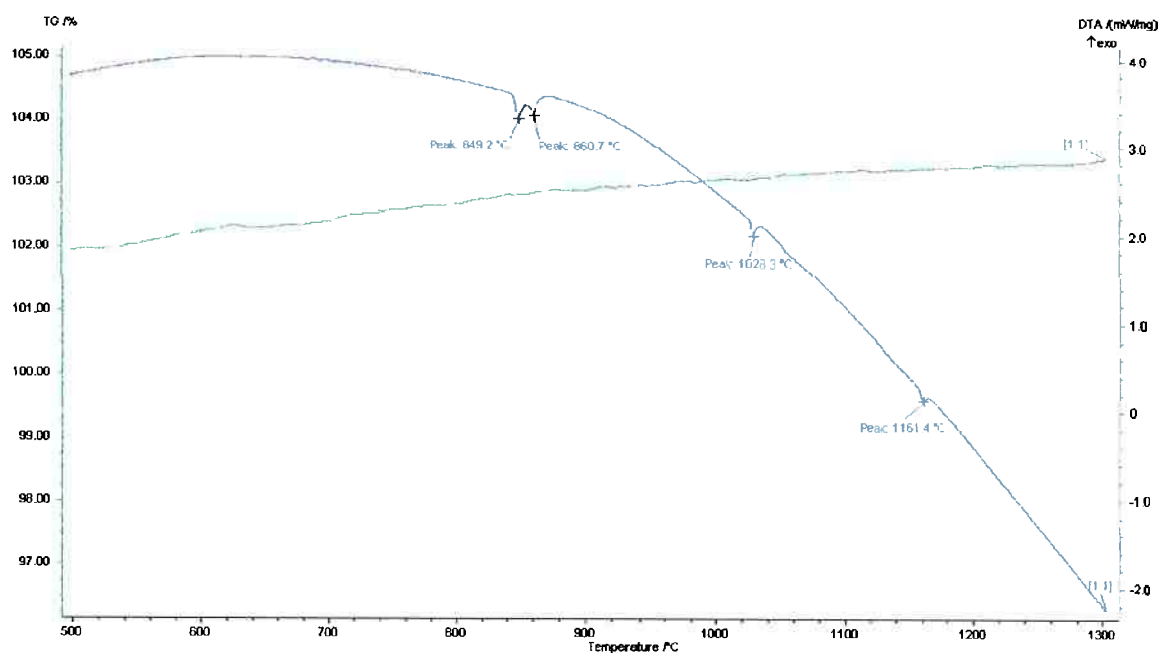


Figura 22 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al, processada por 0 h e submetida a tratamento térmico a 800° C por 1 h, com a presença de quatro picos endotérmicos. O terceiro pico endotérmico, de cerca de 1028° C, corresponde à fusão de Ni_2Al_3 .

Já na curva de DTA da amostra processada por 2 h e submetida, em seguida, a tratamento térmico a 800° C por 1 h, nota-se a ausência de picos. Tal fato indica que todas as reações da mistura foram completadas com a moagem de alta energia e com o tratamento térmico.

Na curva de TG, não se observaram variações de massa ao longo do aquecimento.

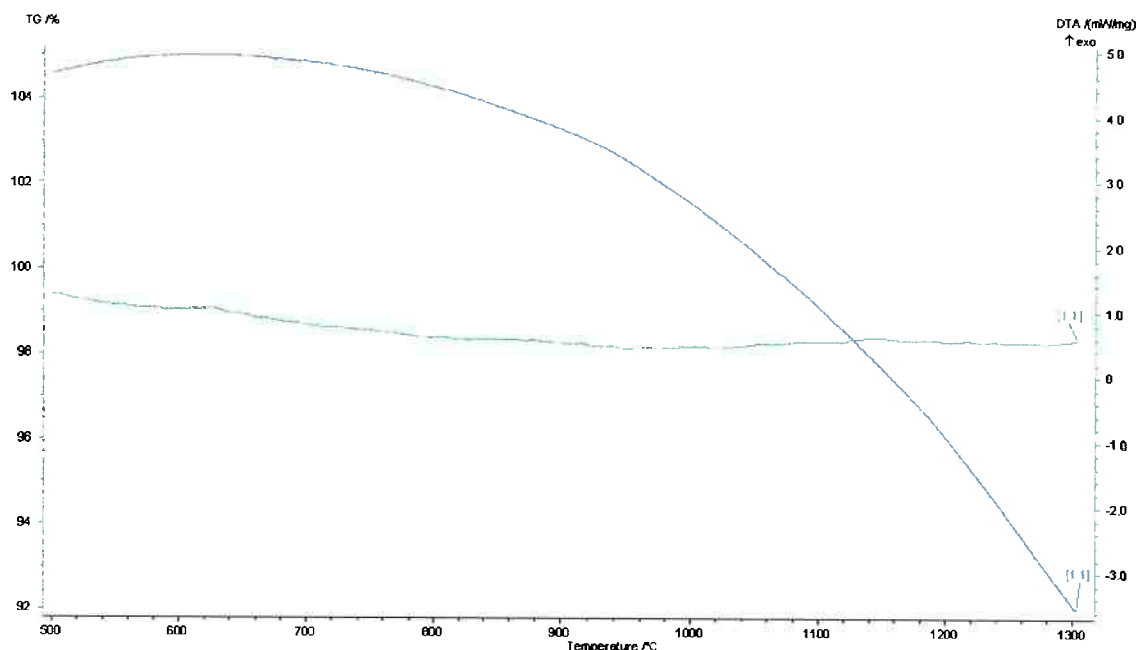
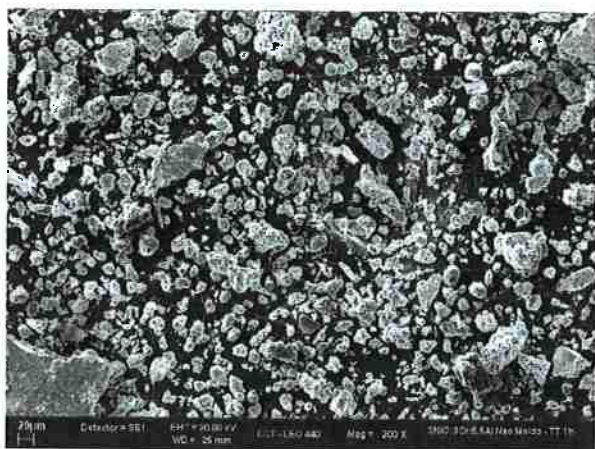
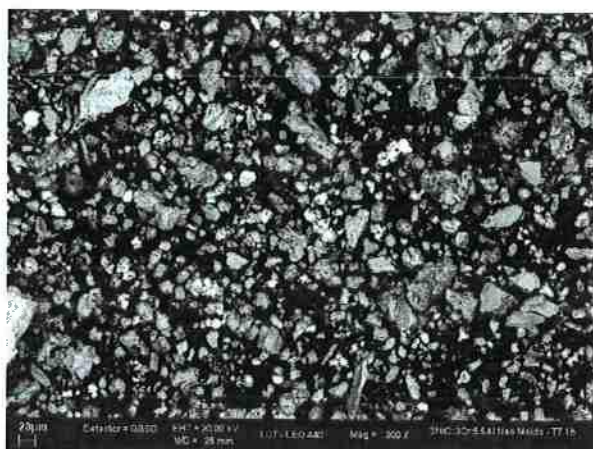


Figura 23 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al, processada por 2 h e submetida a tratamento térmico a 800° C por 1 h. Nota-se a ausência de picos.

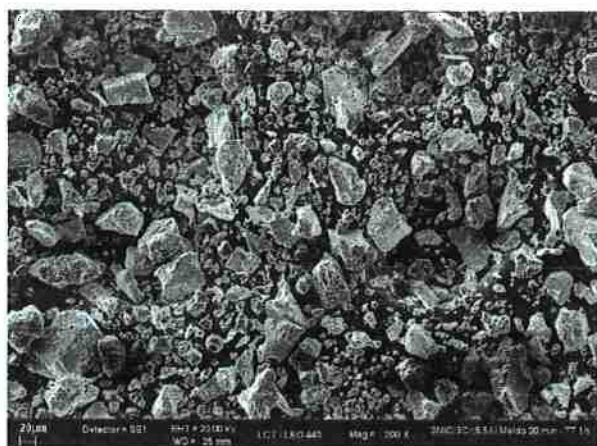
Na Figura 24, observam-se imagens de MEV por elétrons secundários e retroespalhados. Por (a), que não foi moída, mas passou por tratamento térmico, verifica-se que as partículas perderam sua forma inicial e característica, com relação à amostra que não sofreu aquecimento. Por (b, d, f), nota-se que ainda há contraste entre as partículas nas imagens geradas por elétrons retroespalhados. Já em (h), não há contraste entre as partículas, o que é um resultado típico de moagem de alta energia, em que as finas partículas de diversas composições começam a se aglomerar.



(a)



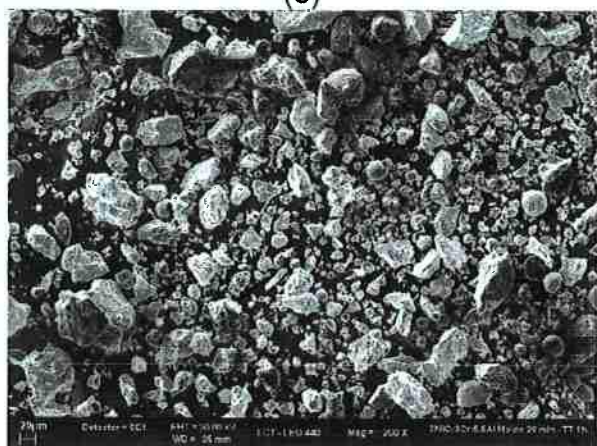
(b)



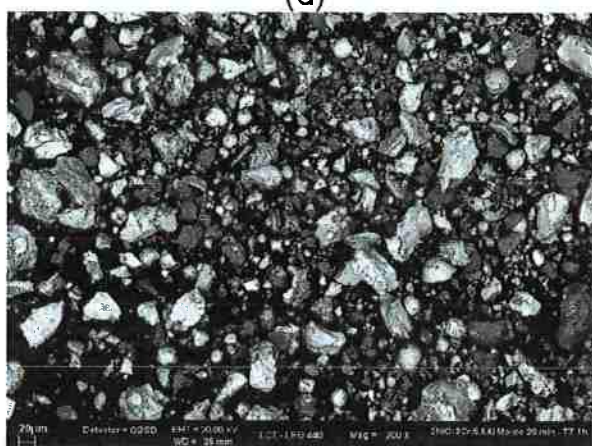
(c)



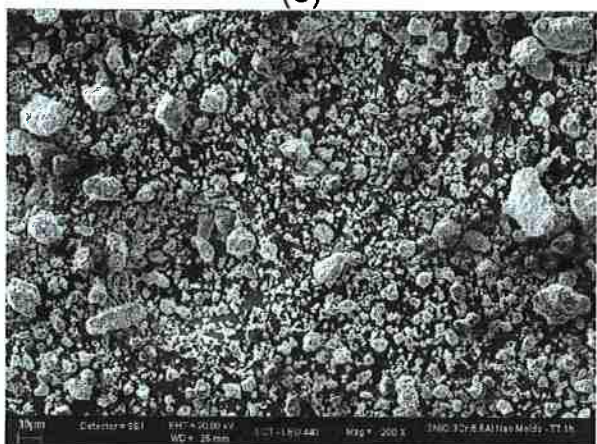
(d)



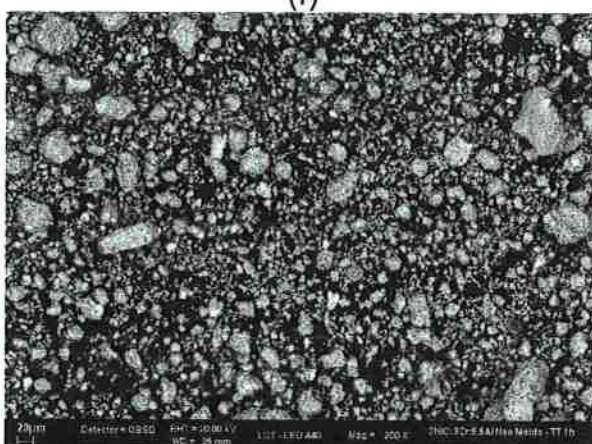
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 24 – Imagens de MEV por elétrons secundários (a, c, e, g) e retroespalhados (b, d, f, g) das misturas moídas e submetidas em seguida a tratamento térmico a 800° C por 1 h, todas com aumento de 200x, exceto a figura (d), que possui aumento de 500x.

(a) Morfologia da mistura não processada (0 h); (b) imagem da amostra 0 h por elétrons retroespalhados; (c) morfologia da mistura moída por 20 min; (d) imagem da amostra 20 min por elétrons retroespalhados; (e) morfologia da amostra moída por 28 min; (f) imagem da amostra 28 min por elétrons retroespalhados; (g) morfologia da mistura moída por 2 h; (h) imagem da amostra 2 h por elétrons retroespalhados.

4.2 Segunda proporção (3NiO:0,903Cr:2,679Al)

A moagem de uma mistura de pós com a composição 3NiO:0,903Cr:2,679Al por 2 h, com aparelho Data Logger, de monitoramento da temperatura do jarro de moagem, forneceu o gráfico da Figura 25. Ocorreu a formação de pico de elevação de temperatura por volta dos 30 min de moagem, indicando-se, assim, o acontecimento de alguma reação exotérmica no interior do jarro.

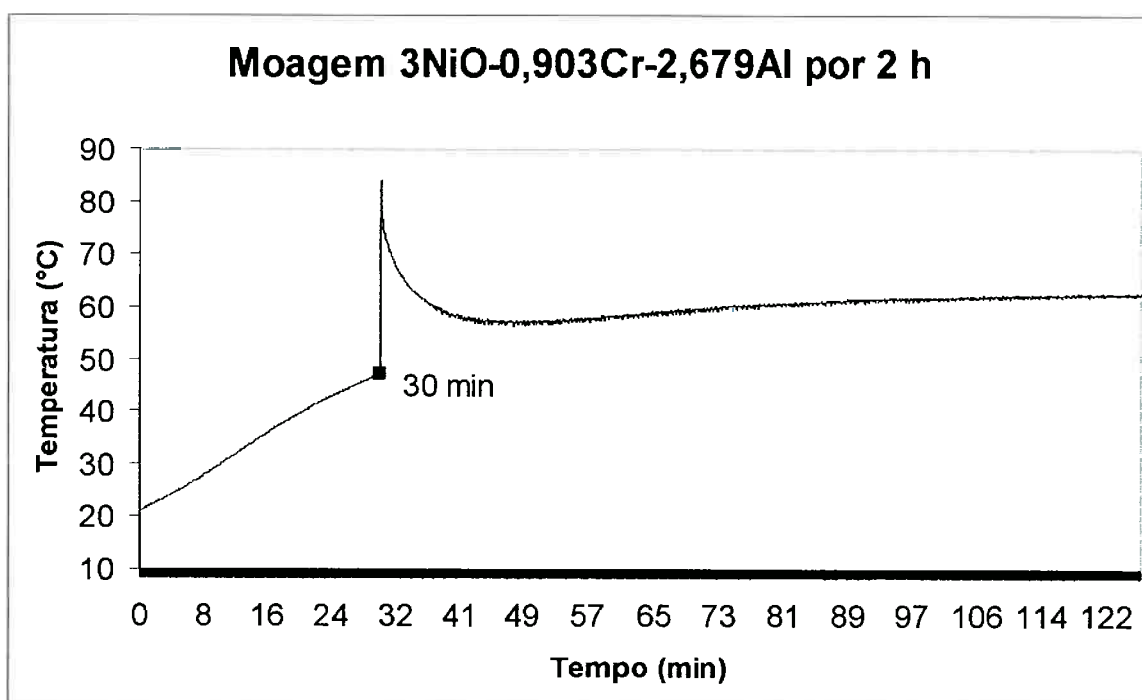


Figura 25 - Gráfico resultante do monitoramento da temperatura do jarro durante moagem da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al por 2 h.

A amostra moída por 2 h foi caracterizada por DRX (Figura 26). Nota-se que houve a formação de Ni e alumina, provenientes da redução aluminotérmica do NiO, e do intermetálico Ni₃Al. A ausência do Cr pode ser justificada pela sua entrada na matriz de Ni, como solução sólida.

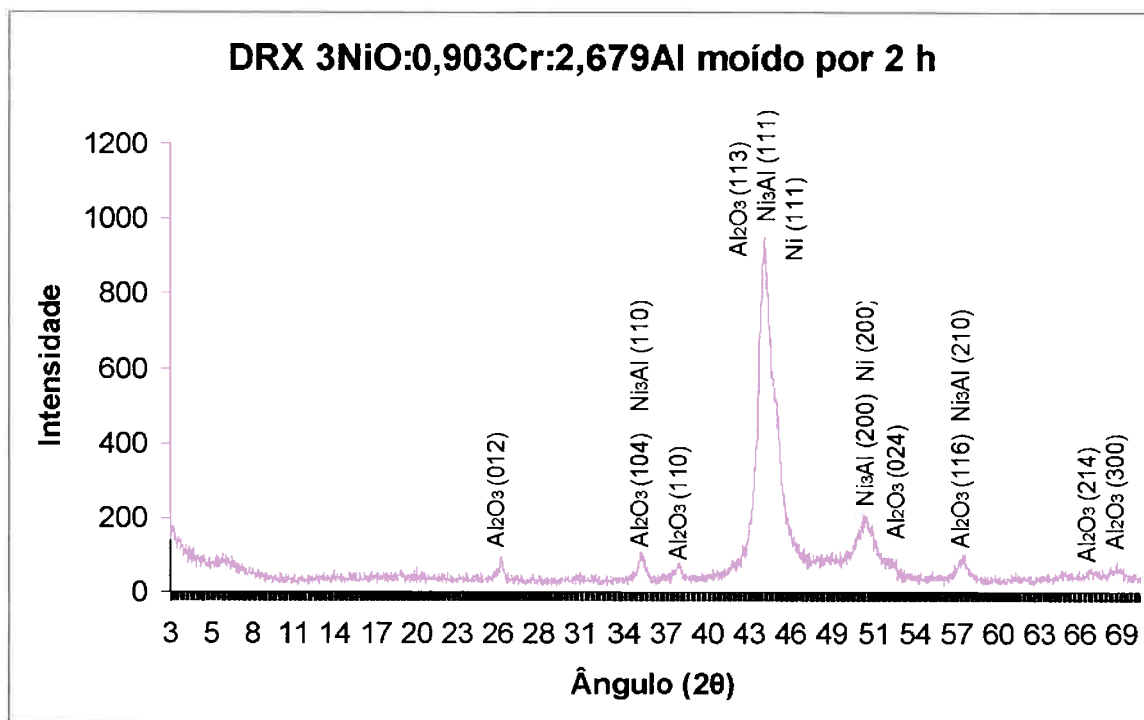


Figura 26 - Espectro de DRX da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al moída por 2 h. Evidencia-se a formação de Ni, Ni₃Al e de alumina (Al₂O₃).

A curva de DTA da amostra dessa composição de pó apenas homogeneizada e não moída (0 h), mostrada na Figura 27, evidencia a ocorrência de 3 picos. O primeiro pico endotérmico de cerca de 657° C corresponde à fusão do Al. O segundo pico, mais largo e exotérmico, de aproximadamente 986° C, relaciona-se à ocorrência de redução aluminotérmica do NiO. Já o terceiro pico, exotérmico e de cerca de 1289° C, corresponde à formação do intermetálico NiAl.

Na curva de TG, nota-se um suave ganho de massa, resultante de leve oxidação sofrida pela possível existência de oxigênio residual no forno do equipamento.

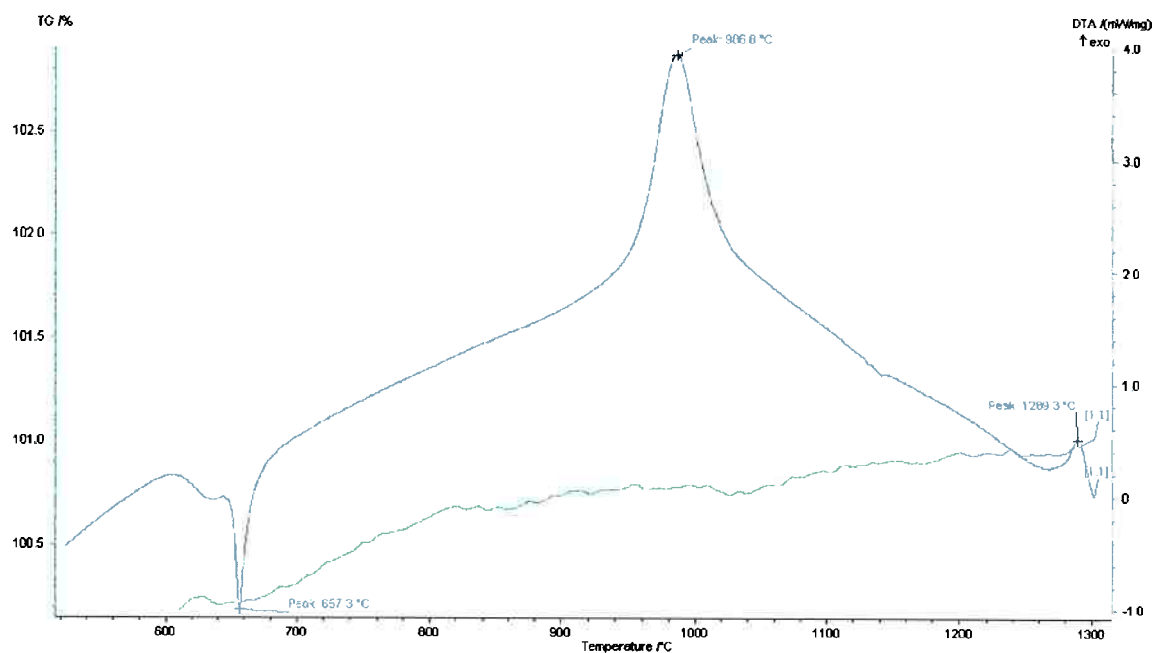


Figura 27 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al, não moída (0 h). Nota-se a presença de 3 picos: o primeiro, de fusão do Al; o segundo de ocorrência de redução aluminotérmica do NiO; e o terceiro, de formação do composto intermetálico NiAl.

Já a curva de DTA da amostra moída por 2 h não revelou nenhum pico (Figura 28). Isso se deve ao fato de todas as reações possíveis na amostra terem se completado durante o processamento em moinho de alta energia.

Na curva de TG, não se observaram variações de massa ao longo do aquecimento.

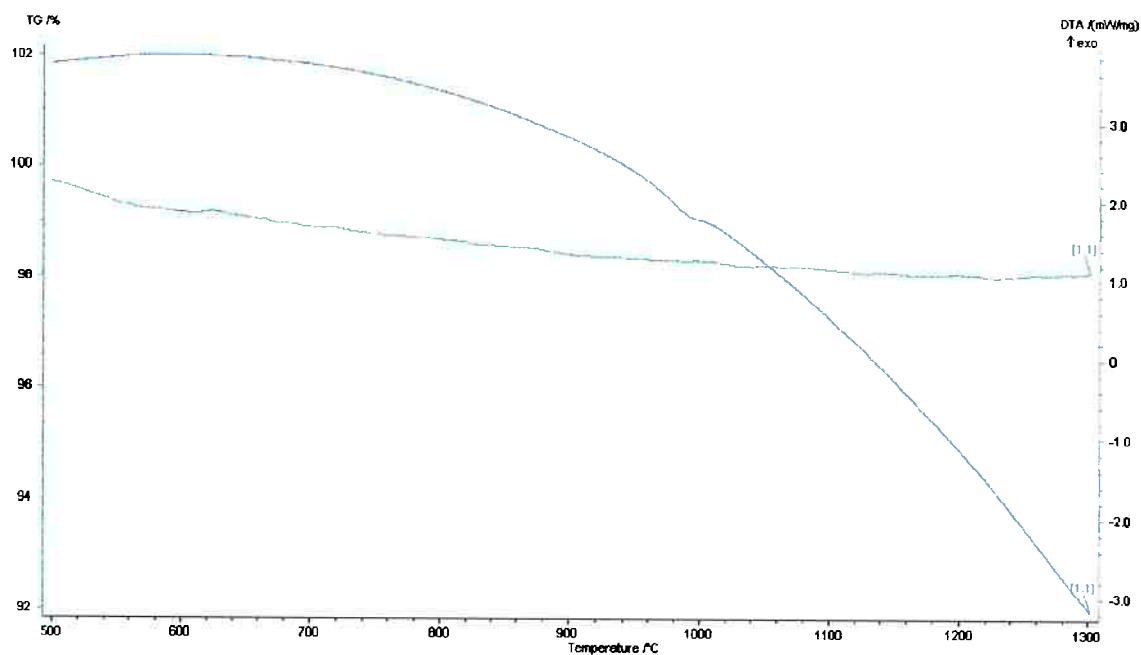


Figura 28 - Curva de DTA/TG da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al, processada por 2 h. Nota-se a ausência de picos, indicando que todas as reações se completaram durante a moagem.

Na Figura 29, pode-se observar imagens de MEV mostrando o efeito da moagem sobre a morfologia dos pós processados por 2 h. Em (a) verifica-se a alteração de morfologia dos pós com o processamento, perdendo a morfologia típica inicial. Em (b) nota-se a ausência de grandes contrastes na imagem gerada por elétrons retroespalhados, indicando que houve refino das partículas e sua aglomeração com a alumina (que apareceria como áreas mais escuras).

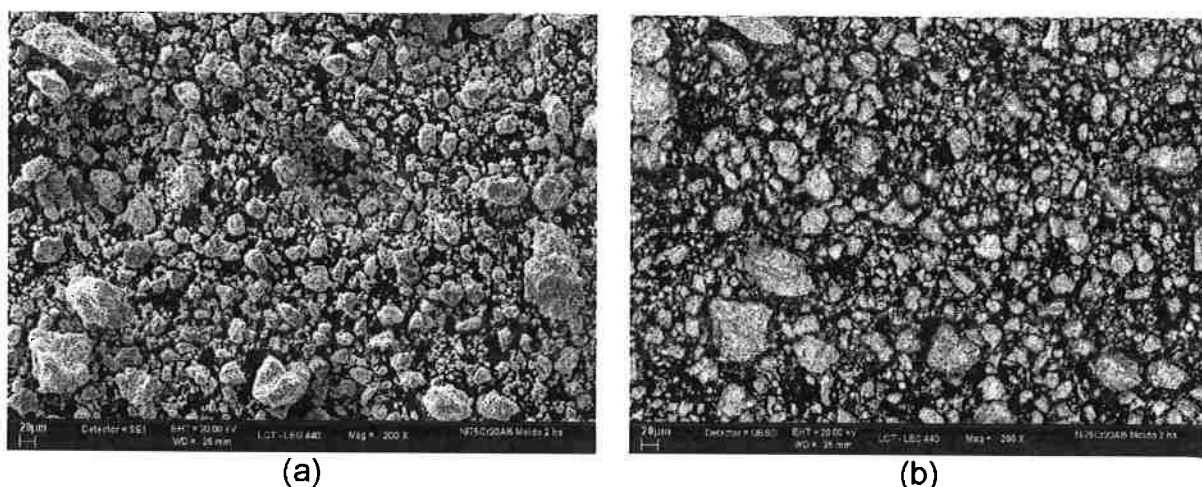


Figura 29 - Imagens de MEV, por elétrons secundários (a) e retroespalhados (b) da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al, moída por 2 h, todas com aumento de 200x. (a) Morfologia da mistura, mostrando amorfização das partículas; (b) imagem por elétrons retroespalhados, com pouco contraste entre as partículas.

O nível de contaminação por Fe, proveniente do desgaste do jarro e bolas de moagem, foi mesurado por fluorescência de raios X para a amostra moída por 2 h, resultando em 1,80% at. de contaminação.

4.3 Terceira proporção (Ni:0,301Cr:0,145Al)

A idéia de se analisar esta composição de pós foi, inicialmente, verificar se ocorreria pico de elevação de temperatura durante a moagem, assim como ocorreu para as amostras que continham NiO em sua composição.

Na Figura 30, percebe-se a não ocorrência de picos durante a moagem. Isso sugere que estes podem ser atribuídos ao calor da reação de

redução aluminotérmica do NiO, já que a ausência desse tipo de reação foi a principal diferença da moagem dessa proporção para a anterior (segunda proporção, com NiO).

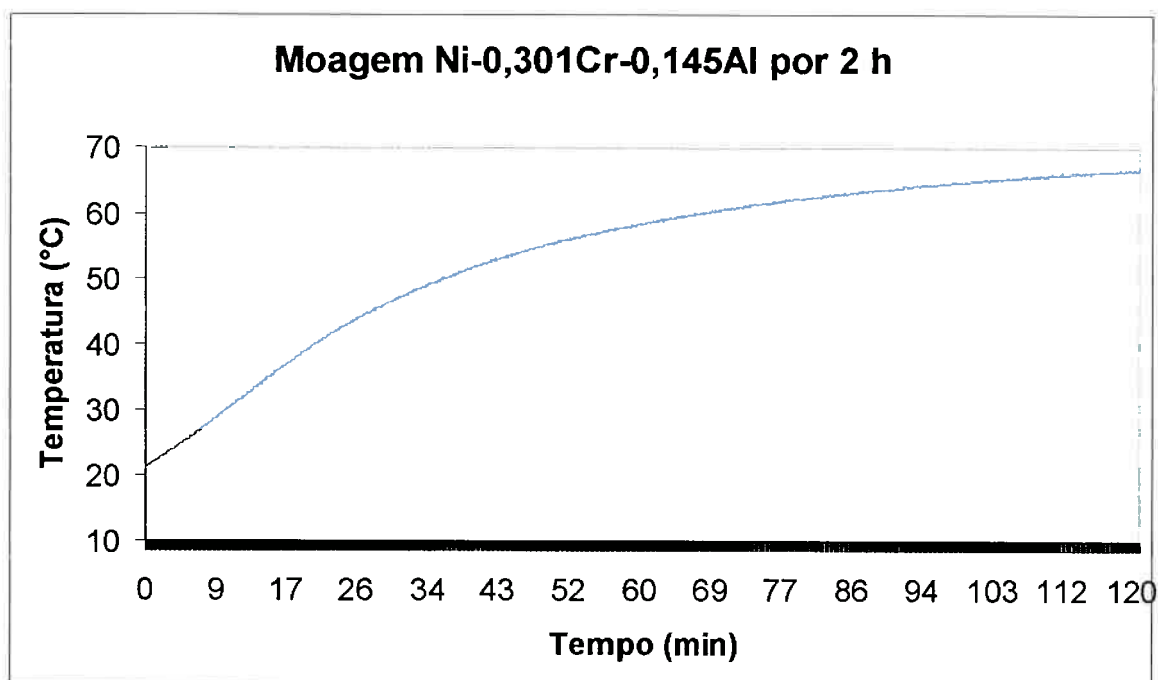


Figura 30 - Gráfico resultante do monitoramento da temperatura do jarro durante moagem da amostra Ni:0,301Cr:0,145Al por 2 h. Nota-se a ausência de picos de elevação de temperatura.

Realizou-se, então, DRX da amostra processada por 2 h em moinho para se analisar se houve alguma alteração de composição. A Figura 31 revela que houve a formação do composto intermetálico NiAl (consumindo a pequena quantidade de Al que havia na mistura) e a presença do Cr, que não entrou totalmente em solução sólida no interior do Ni, muito provavelmente por ainda ter permanecido com uma granulometria bem maior que a do Ni, mesmo após a moagem por 2 h. Afirma-se que o tamanho de grão do Cr permaneceu maior que o do Ni após a moagem, porque, com uma análise a olho nu dos pós, poder-se-ia enxergar ainda os grãos grandes e brilhantes do Cr utilizado como reagente.

Assim, relacionando-se esse dado com o da ausência de picos durante a moagem, conclui-se que a reação de formação de NiAl não gerou picos de elevação de temperatura nas condições do experimento.

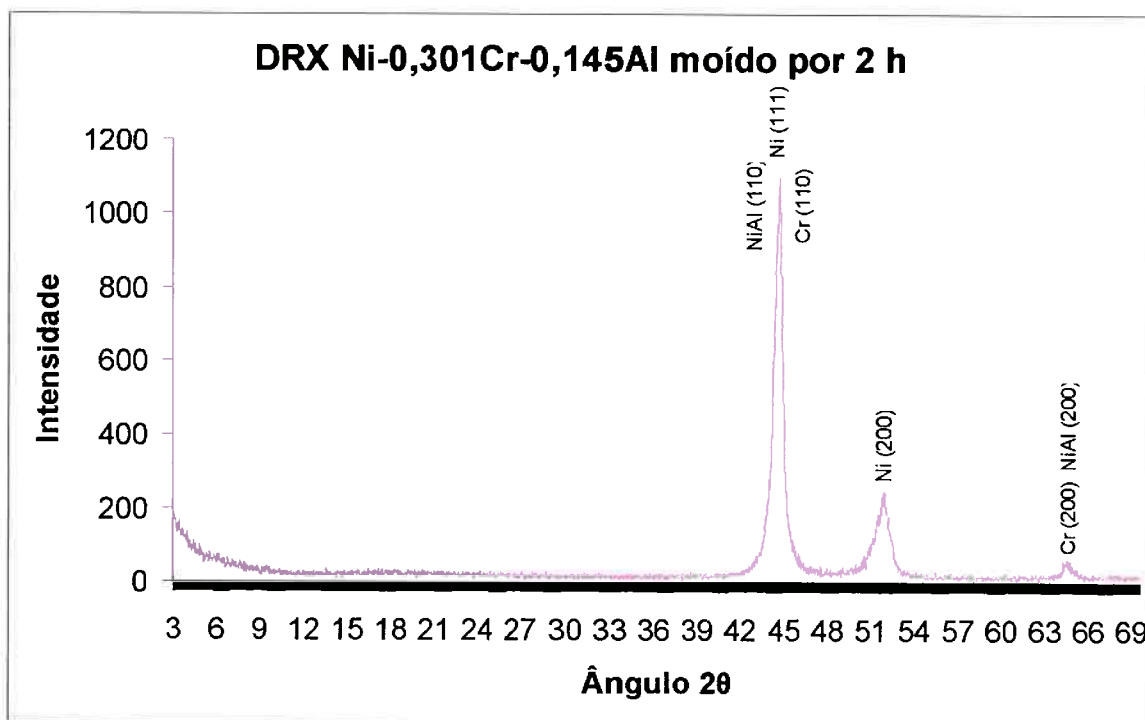


Figura 31 - Espectro de DRX da amostra Ni:0,301Cr:0,145Al moída por 2 h. Nota-se a formação do intermetálico NiAl.

A Figura 32 mostra a curva de DTA da amostra processada por 2 h. Verifica-se a ausência de picos endotérmicos – como o da fusão do Al ou do Ni_2Al_3 , o que indica que todo o Al presente na amostra foi consumido na formação do intermetálico NiAl – e de picos exotérmicos – como o de redução aluminotérmica, que não ocorreu aqui pela ausência de NiO na mistura, e o de formação de NiAl, que foi formado durante a moagem.

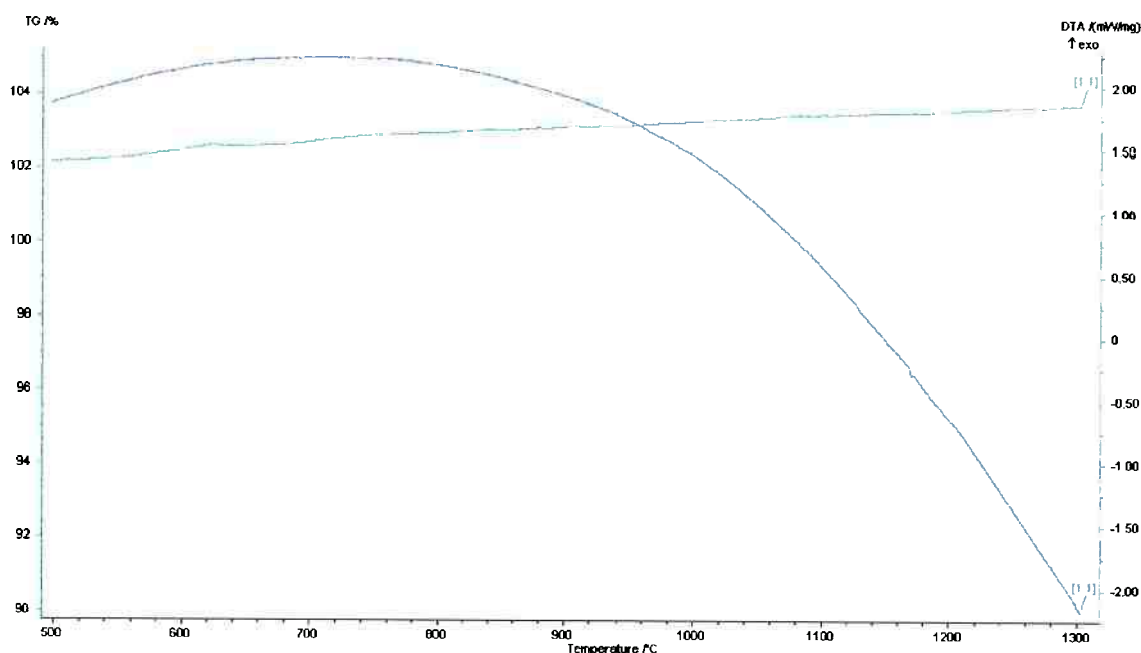


Figura 32 - Curva de DTA/TG da amostra Ni:0,301Cr:0,145Al, processada por 2 h. Nota-se a ausência de picos, indicando que todas as reações se completaram durante a moagem.

O nível de contaminação por Fe, proveniente do desgaste do jarro e bolas de moagem, foi medido por fluorescência de raios X para a amostra moída por 2 h, resultando em 1,23% at. de contaminação.

4.4 Aluminotermia do NiO (3NiO:2,2Al)

Uma mistura de pós de 3NiO:2,2Al foi moída por 45 min com o intuito de se verificar se haveria ou não a formação de pico de elevação de temperatura durante a moagem. A proporção de pós adotada segue a estequiometria da redução aluminotérmica mais 10% de excesso de Al.

A Figura 33 mostra o gráfico gerado pelos dados de temperatura coletados pelo Data Logger durante a moagem. Houve um pico de elevação de temperatura em cerca de 29 min após o início da moagem.

Durante a moagem da amostra 3NiO:3Cr:5,5Al por 2 h, ocorreu pico aos 28 min. Com a moagem da amostra 3NiO:0,903Cr:2,679Al por 2 h, ocorreu um pico aos 30 min. Já na moagem da amostra Ni:0,301Cr:0,145Al (sem NiO, portanto, sem aluminotermia) por 2 h, não houve picos. Logo, conclui-se que a elevação de temperatura durante a moagem é resultante da aluminotermia do NiO, que ocorre, nas condições adotadas, por volta de 29 min após o início da moagem.

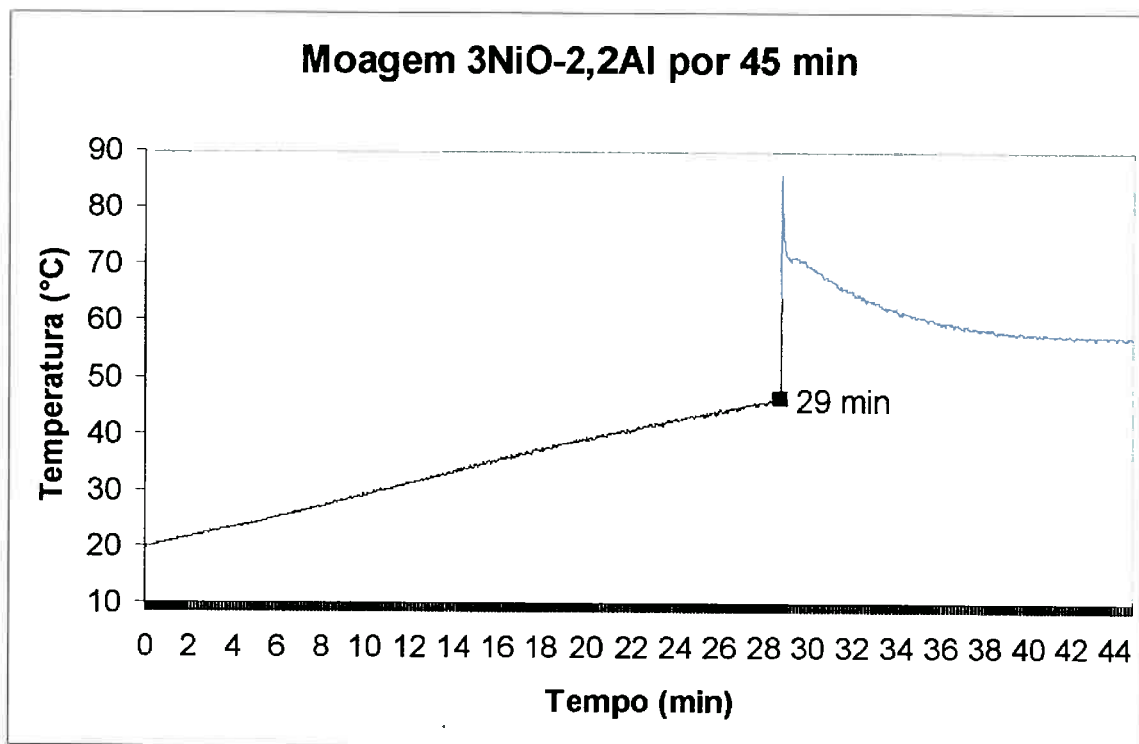


Figura 33 - Gráfico resultante do monitoramento da temperatura do jarro durante moagem da amostra 3NiO-2,2Al por 45 min.

A Figura 34 mostra o difratograma da amostra processada por 45 min. Observa-se a formação de Ni e de alumina e o consumo de Al, confirmando a ocorrência da aluminotermia a partir de 29 min de processamento.

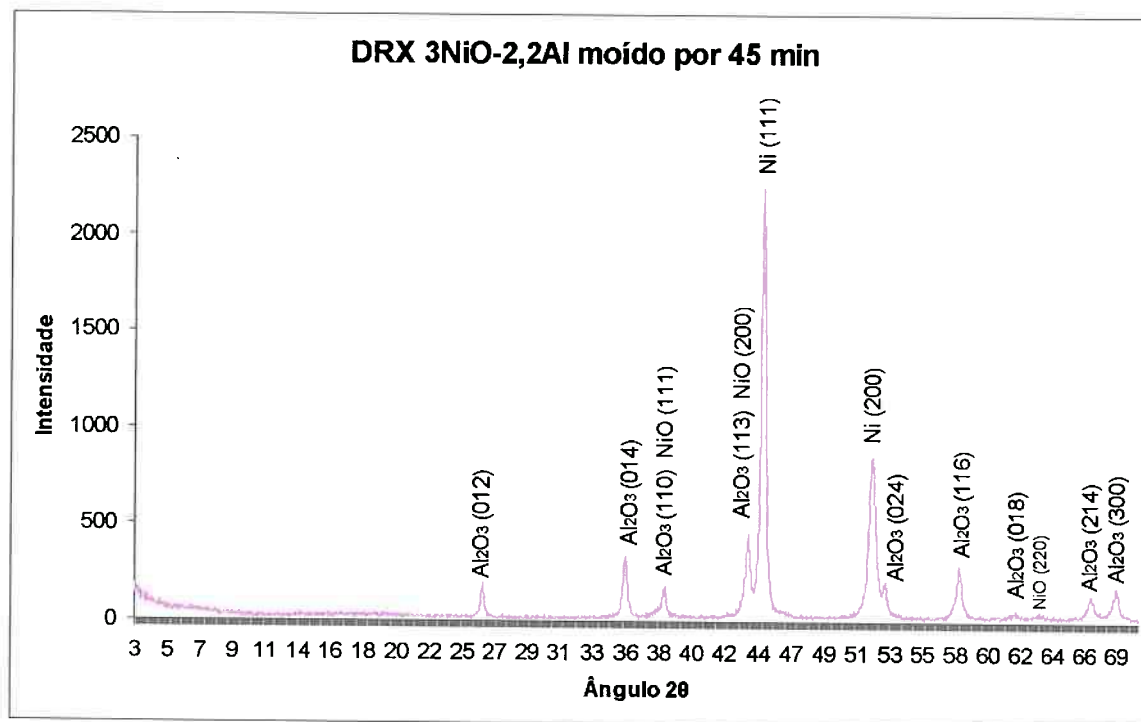


Figura 34 - Espectro de DRX da amostra 3NiO:2,2Al moída por 45 min. Nota-se a formação de Ni e de alumina (Al_2O_3), além do consumo de Al, devido à reação de redução aluminotérmica do NiO.

O nível de contaminação por Fe, proveniente do desgaste do jarro e bolas de moagem, foi mesurado por fluorescência de raios X para a amostra moída por 45 min, resultando em 0,82% at. de contaminação.

5 CONCLUSÕES

A moagem da primeira proporção (3NiO:3Cr:5,5Al), em nenhum tempo de processamento (20 min, 28 min ou 2 h), nem sob realização de tratamento térmico a 800° C por 1 h, gerou o intermetálico de interesse para a formação de superligas à base de Ni: o Ni_3Al . Foram gerados apenas os intermetálicos NiAl e Ni_2Al_3 e a alumina (Al_2O_3). Notou-se a ausência de Ni, que deve ter sido consumido na formação dos dois intermetálicos de Ni, e, portanto, o Cr não entrou em solução sólida com o Ni, aparecendo nas difrações de 28 min e 2 h.

A moagem da segunda proporção (3NiO:0,903Cr:2,679Al) por 2 h gerou o intermetálico Ni_3Al (o principal constituinte endurecedor das superligas à base de Ni), juntamente com a alumina, advinda da redução aluminotérmica do NiO. Houve também a incorporação de Cr, como solução sólida, na matriz de Ni – justificada pela ausência de Cr no difratograma da mistura moída. Assim, conseguiu-se cumprir o objetivo do presente trabalho: a elaboração de compósitos de Al_2O_3 -NiCrAl, unindo as propriedades ótimas da superliga à base de Ni, com a propriedade de endurecedor por solução sólida mais a anticorrosiva oferecida pelo Cr, juntamente com as propriedades de uma cerâmica como a alumina.

A partir da moagem por 2 h da terceira proporção (Ni:0,301Cr:0,145Al), juntamente com a moagem da aluminotermia do NiO (3NiO:2,2Al), concluiu-se que o pico de cerca de 29 min que estava sendo encontrado no monitoramento da temperatura do jarro, com o Data Logger, corresponde à ocorrência de reação de redução aluminotérmica.

Outro ponto importante verificado comparando-se as moagens da segunda (3NiO:0,903Cr:2,679Al) e da terceira (Ni:0,301Cr:0,145Al) proporções, foi a formação de Ni_3Al (o intermetálico de interesse do estudo)

apenas na moagem da segunda proporção (que envolveu aluminotermia). A moagem da terceira proporção gerou NiAl. Uma hipótese para o ocorrido é que a formação de Ni_3Al ocorre apenas com o fornecimento extra de calor gerado pela reação de redução aluminotérmica do NiO.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, J.Q. et al. Al_2O_3 -NiCrAl composites and functional gradient materials fabricated by reactive hot pressing. In: *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, p. 31-36, 2006.
- [2] CHAWLA, K.K.; MEYERS, M.A. *Mechanical behaviour of materials*, Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, c1999, p. 525-538.
- [3] LIU, C.T.; STIEGLER, J.O. Ordered intermetallics. In: *Metals Handbook, Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials*. 10 ed. Ohio, ASM International, 1990, v. 2, p. 913-942.
- [4] POPE, D.P. In: *High temperature ordered intermetallic alloys II*, Materials Research Society, Symposium proceedings, vol. 81, 1987, p. 3-12.
- [5] SIMS, C.T.; Stoloff, N.S.; Hagel, W.C. *Superalloys II, High temperature materials for aerospace and industrial power*. Toronto, 1987, John Wiley & Sons, p. 97-131, 575-598.
- [6] FURLAN, T.S. *Caracterização microestrutural de uma liga Ni-Cr-Al*. 2004. 36 p. Trabalho de formatura – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [7] DONACHIE Jr., M.J. In: *Superalloys. Source Book*, American Society for Metals, Ohio, 1984, p. 3-19.
- [8] TAKACS, L. Self-sustaining reaction induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, v. 47, 2002, p. 355-414.
- [9] WHITE MARTINS, catálogo de produtos: gases especiais. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br/site/catalogo/inicio.html>>. Acesso em 17 ago. 2007.