

JESSICA KATERINE SASTRE LOZADA

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE NÍQUEL COM ADIÇÕES NANOMÉTRICAS
VIA MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE

SÃO PAULO

2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

JESSICA KATERINE SASTRE LOZADA

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE NÍQUEL COM ADIÇÕES NANOMÉTRICAS
VIA MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica
Universidade de São Paulo

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Frederico
Bernardo Lenz e Silva

SÃO PAULO

2016

Catálogo-na-publicação

SASTRE, JESSICA

Desenvolvimento de ligas de níquel com adições nanométricas via moagem de alta intensidade / J. SASTRE -- São Paulo, 2016.
85 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Moagem de alta intensidade 2.Sinterização assistida por plasma pulsado
3.Ligas de níquel nanoestruturadas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho a meus pais
Hernán e Maherly por seu esforço e
dedicação, conselhos, amor e apoio
sempre.

A meus avós por seu amor e apoio
incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre na minha vida e dar-me a oportunidade de viajar, conhecer e aprender.

A meus pais por ensinar-me que as metas se cumprem com esforço e dedicação; por ser eles o melhor exemplo disto.

A meus avós por seu apoio incondicional e sempre acreditar em mim.

A meu orientador e Prof. Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva pela confiança, a paciência e todos os conhecimentos que compartilho comigo.

A Valquíria, Veríssimo, Rubéns e todo o pessoal que com gentileza me ajudou nos diferentes laboratórios de Engenharia Metalúrgica com as provas. A Gisele pela ajuda na correção do português no trabalho.

À Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado, Ana Júlia, Carlos e Michael, equipe do laboratório de sinterização com plasma na Engenharia Mecânica que me ajudaram com o processo de sinterização e preparação das amostras.

Às Universidad Industrial de Santander e Universidade de São Paulo pelo excelente ensino e formação acadêmica.

A minha família e amigos pelos seus conselhos, companhia e apoio sempre.

RESUMO

As ligas de níquel são utilizadas por sua elevada resistência à corrosão e abrasão, além disso, o níquel apresenta estrutura cúbica de fase centrada resultando em alta maleabilidade do material. A adição de elementos de liga como o molibdênio ou nióbio tem como propósito criar ligas refratárias resistentes a altas temperaturas e com propriedades mecânicas controladas; muitos estudos descobriram que quando as adições são feitas em partículas nanométricas as propriedades mecânicas das ligas aumentam porque existe mudança do tamanho e da forma do cristalito.

No presente trabalho foram sintetizadas ligas de níquel com adições de molibdênio, nióbio e titânio mediante moagem de alta intensidade durante 3, 30 e 300 minutos. As técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para determinar a mudança no tamanho e na forma do cristalito e avaliar o efeito das pequenas adições (menos do que 1% em peso) de material ligante. Além disso, duas das ligas feitas de NiTi foram sinterizadas com plasma durante 15 minutos para fazer comparação depois da moagem e sinterização.

Nas ligas sintetizadas, observa-se em geral, uma diminuição do tamanho do cristalito derivado do aumento do tempo de moagem. A redução mais significativa ocorre de 3 até 30 minutos, observada pela constante deformação dos grãos, no qual a liga com maior redução foi NiNb. Para tempos de moagem maiores, a junção e a fratura atingem um equilíbrio e a redução do cristalito é menor. No entanto, tempos maiores de moagem gera contaminação por tungstênio.

Por outro lado, a sinterização da liga de NiTi à 800°C mostrou formação de pescoços apenas para moagem de 5h, pois menores tempos resultaram em pastilhas muito frágeis.

ABSTRACT

Nickel alloys are used because they present high resistance to corrosion and abrasion; as well, the element has face centered cubic structure that gives it high flexibility. The addition of alloying elements such as molybdenum and niobium has the purpose to create refractory alloys resistant to high temperatures with controlled mechanical properties; many studies have found that when the additions are made into nanometric particles, mechanical properties of the alloys increases because there are changes in the shape and size of the crystallite.

In this work made up nickel alloys with molybdenum, niobium and titanium additions by high intensity grinding for 3, 30 and 300 minutes in order to observe the X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) change in size and shape of the crystallite and determine whether they have no effect small additions (less than 1% by weight) of binder material. In addition, two of the alloys made of Ni-Ti were sintered with plasma for 15 minutes to make comparison after milling and sintering.

In general, the crystallite size of alloys decreases when increase grinding time, the most significant reduction occurs since 3 to 30 minutes with the constant grains deformation and the alloy with bigger reduction was NiNb. For longer times, welding and fracture can balance and reduction of the crystallite is smaller. In addition, the tungsten was inevitable contaminator in the alloys, which it increased with increasing milling time.

On the other hand, the sintering of NiTi alloy at 800 ° C showed necks formation only to grinding with 5 hours while for shorter times cannot getting a very fragile sample .

LISTA DE SIGLAS

EDS	Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de raios X
SPS	Sinterização por Plasma Pulsado
CCC	Cúbica de corpo centrado
HC	Hexagonal compacta
CFC	Cúbica de Fase Centrada
FWHM	Full-width at half-maximum

LISTA DE TABELAS

Tabela. 1 Meio de moagem em moagem de alta intensidade. (9).....	6
Tabela. 2 Generalidades dos pós utilizados no experimento. (25).....	18
Tabela. 3 Conteúdo das ligas de prova.....	19
Tabela. 4 Detalhes do experimento fatorial fraccionado	20
Tabela. 5 Detalhes das medições feitas com máquina EMIC.	24
Tabela. 6 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiNb.....	40
Tabela. 7 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiNb.....	44
Tabela. 8 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiMo.	49
Tabela. 9 Fases da liga NiTi, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.	64
Tabela. 10 Fases da liga NiNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.	65
Tabela. 11 Fases da liga NiMo, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.	66
Tabela 12 Fases da liga FeNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação	67
Tabela 13 Fases da liga FeCr, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação	68
Tabela 14 Fases da liga CrNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação	69
Tabela 15 Fases da liga CrNb.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1 Representação esquemática da colisão como o principal evento de transferência de energia em moagem de alta intensidade.	4
Figura. 2 Principais fatores que afetam o processo de moagem.....	5
Figura. 3 Representação da Lei de Bragg em materiais cristalinos. (28)	9
Figura. 4 Configuração de um sistema SPS e câmara de vácuo.	10
Figura.5 Rota da corrente pulsada em processo de sinterização por chispa de plasma. a) a traves da máquina, b) a través do pó	11
Figura. 6 Variação da densidade relativa com o tempo de sinterização. Estágios da sinterização.	14
Figura. 7 Representação esquemática de preparação de amostras para microscópio eletrônico de varredura.	17
Figura. 8 Representação esquemática do processo experimental para fazer as ligas.....	19
Figura. 9 Pós usados no experimento.....	20
Figura. 10 Moinho SPEX 8000M usado na moagem de alta intensidade	21
Figura.11 Caixa de luvas.....	21
Figura. 12 Equipamento de difração de raios X	22
Figura.13 Gramas vs espessura liga FeCr. Prova em EMIC de compressão para pastilhas.	24
Figura. 14 Equipamento de sinterização. Laboratório de sinterização com plasma de Engenharia Mecânica, USP.	25
Figura. 15 Processo de sinterização ligas NiTi com 30 e 300 min de moagem. ...	26
Figura. 16 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga a) ferro puro b) FeCr (após 30 minutos de moagem) c) cromo puro	27
Figura. 17 Micrografia da liga de ferro-niobio, após 30 minutos de moagem intensiva magnificação de 5.000X a) elétrons secundários b) elétrons retroespalhados.....	28
Figura. 18 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga a) ferro puro b) FeNb (após 30 minutos de moagem) c) nióbio puro.	28

Figura. 19 Micrografia de elétrons retroespalhados da liga de ferro-nióbio , após 30 minutos de moagem acompanhada de análise semiquantitativo via EDS (Área 1)	29
Figura. 20 Micrografia da liga cromo-nióbio após moagem intensiva (30 minutos) e magnificação de 5.000X A diferença dos tons cinza claro e escuro indicam a distribuição dos elementos nióbio e cromo.	30
Figura. 21 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga cromo- nióbio a) cromo puro b) CrNb (após 30 minutos de moagem) c) nióbio puro.	31
Figura. 22 Micrografia de elétrons retroespalhados do sistema Fe-Cr-Nb (32:32:36) % em peso obtida após 30 minutos de moagem intensiva, magnificação: 5.000X.	32
Figura. 23 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X FeCrNb a) Ferro puro b) Cromo puro c) Nióbio puro d) liga FeCrNb após 30min de moagem intensiva	33
Figura. 24 Tamanho de cristalito calculado pela Lei de Scherrer das ligas de prova com Fe, Cr, Nb e 30 min de moagem.	34
Figura. 25 Micrografia de elétrons secundários após 30 minutos de moagem intensiva, magnificação 1.000X a) Fe-Nb b) Fe-Cr c) Cr-Nb d) Fe-Cr-Nb	35
Figura. 26 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 5.000X da liga NiNb. a) 3 minutos de moagem b) 30 minutos de moagem c) 300 minutos de moagem	36
Figura. 27 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 10.000X liga NiNb após 3 minutos de moagem intensiva	37
Figura. 28. Microscopia com elétrons retroespalhados, magnificação 20.000X da liga NiNb após 30 min de moagem intensiva.	38
Figura. 29 Micrografia com elétrons retroespalhados da liga NiNb após da moagem intensiva, magnificação 5.000x a) 3minutos e 0,01% em peso de nióbio b) 30minutos e 1% em peso de nióbio c) 300minutos e 0,1% em peso de nióbio	38
Figura. 30 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 5.000X liga NiNb após 300 min de moagem intensiva.	39

Figura. 31 Difração de raios X, liga NiNb. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.....	40
Figura. 32 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 2500X liga NiNb. a) 3 minutos b) 30 minutos c) 300 minutos após de moagem intensiva	41
Figura. 33 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 10.000X, liga NiTi a) 3minutos e 0,1%wTi b) 30minutos e 0.01%wTi c) 300minutos e 1%wTi ...	42
Figura. 34 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 2.500X, liga NiTi após 300 minutos de moagem intensiva	43
Figura. 35 Variação do tamanho do cristalito com o aumento de tempo na moagem da liga Ni50%Ti	44
Figura. 36 DRX liga NiTi. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.	45
Figura. 37 DRX Liga NiMo. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.	46
Figura. 38 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 5.000, liga NiMo com 1%w de Mo e 3 minutos de moagem intensiva.	47
Figura. 39 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 2.500X, liga NiMo com 0,1%w de Mo após 30 minutos de moagem intensiva.....	48
Figura. 40 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 1.000X, liga NiMo com 0,01%w de Mo após 300 minutos de moagem intensiva.	49
Figura. 41 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 5.000X. Liga NiMo após a) 3 minutos e b) 300 minutos de moagem intensiva	50
Figura. 42 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 500X. Liga NiMo após 3 minutos de moagem intensiva.	50
Figura. 43 Variação de tamanho de cristalito das ligas durante o tempo de moagem de alta intensidade.	52
Figura. 44 Variação do tamanho de cristalito do níquel puro em função do tempo em moagem de alta energia. (35)	53
Figura. 45 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 10.000X, liga NiTi com 30 minutos de moagem depois da sinterização com plasma.	56

Figura. 46 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 10.000X, liga NiTi sinterizada após 300 minutos de moagem intensiva.	57
Figura. 47 Micrografia de elétrons secundários. Formação do pescoço depois da sinterização. Seção transversal fraturada Liga NiTi após 300min de moagem. a) magnificação 2500X b) magnificação 60000X	57
Figura. 48 Microscopia de elétrons secundários, liga NiTi sinterizada após 300 minutos de moagem intensiva. a) magnificação 5000X b) magnificação 1000X...	58
Figura. 49 Diagrama de fase binário liga NiTi. (33)	64
Figura. 50 Diagrama de fases binário liga Ni-Nb. (33)	65
Figura. 51 Diagrama de fases binário liga NiMo. (33)	66
Figura 52. Diagrama de fases binário liga FeNb	67
Figura 53. Diagrama de fases binário liga FeCr	68
Figura 54. Diagrama de fases binário liga CrNb.....	69
Figura 55. Diagrama de fases ternário liga FeCrNb	70
Figura. 56 Forma das partículas. a) Esférica b) Arredondada c) Aglomerada d) Irregular e) Angular f) Com picas g) Dendrítico h) Poroso	71

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVIÇÃO BIBLIOGRAFICA.....	2
2.1 GENERALIDADES DAS LIGAS DE NÍQUEL	2
2.1.1 Propriedades e usos	2
2.2 MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE.....	3
2.2.1 Princípio de moagem de alta intensidade	3
2.2.3 Estágios	4
2.2.4 Variáveis do processo	5
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	8
2.3.1 Princípio da técnica	8
2.4 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR CORRENTE DE PLASMA PULSADA (SPS)	10
2.4.1 Princípio da técnica	10
2.4.2 Mecanismos	12
2.4.3 Estágios da sinterização em fase sólida	13
2.4.4 Variáveis do processo	14
2.4.5 Aplicação.....	15
2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	16
2.5.1 Princípio da técnica	16
2.5.2 Preparação da amostra.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS VIA MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE.....	19

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	22
3.2.1 Difração de raios X (DRX)	22
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
3.2.3. Formação das pastilhas mediante EMIC.....	23
3.3 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA (SPS).....	25
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	27
4.1 LIGAS DE PROBA.....	27
4.1.1 Amostra 1: FeCr	27
4.1.2 Amostra 2: FeNb	28
4.1.3 Amostra 3: CrNb.....	30
4.1.4 Amostra 4: FeCrNb	32
4.2 LIGA Ni-Nb	36
4.3 LIGA Ni-Ti	41
4.4 LIGA Ni-Mo	46
4.5 COMPARAÇÃO ENTRE LIGAS	51
4.6 SINTERIZAÇÃO LIGA NiTi.....	55
5. CONCLUSÕES	58
6. BIBLIOGRAFIA	60
APÊNDICE	64

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais, com melhores propriedades dos já existentes são desafios para os pesquisadores que ambicionam atender as necessidades que as novas tecnologias impõem. Assim, é muito importante conhecer as propriedades finais dos materiais pelos diferentes métodos de fabricação.

O níquel, à temperatura ambiente, encontra-se com estrutura cristalina cúbica de fase centrada a qual tem alta estabilidade e capacidade de melhorar as propriedades com adições de outros metais. As ligas de níquel são empregadas com muita frequência na indústria metalúrgica pois apresentam alta resistência à corrosão e à oxidação em altas temperatura e um baixo coeficiente de atrito.

Muitas ligas recebem a adição de pequenos teores de alumínio, titânio, nióbio, molibdênio e tungstênio visando a o favorecimento da resistência mecânica e da resistência à corrosão (1) através da metodologia de metalurgia do pó, a qual inclui moagem de alta intensidade e sinterização. Este processo gera ligas de altíssima pureza em condições industriais. (2)

Por outro lado, o uso de nanopartículas (tamanho de grão entre 1nm até 0.1µm) têm sido muito estudado devido ao fato de apresentarem uma ampla fração de átomos nos limites de grão, aumento na área superficial da partícula e o aumento da atividade nela, o que faz que eles tenham propriedades como alta resistência, alta dureza, altas taxas de difusão, menor ponto de fusão e menor tempo de sinterização na compactação do pó. (3)

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de ligas de níquel com pequenas adições nanopartículas de Nb, Mo e Ti mediante moagem de alta intensidade e sinterização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES DAS LIGAS DE NÍQUEL

2.1.1 Propriedades e usos

As ligas de níquel são usadas em aplicações que requerem propriedades magnéticas, resistência à corrosão e ao desgaste à altas temperaturas.

A liga NiMo tem alta resistência à corrosão e à temperatura, além alta dureza e desgaste. Porém a liga é difícil de obter através de tratamentos térmicos devido à grande diferença entre as temperaturas de fusão dos metais envolvidos e também à sua baixa solubilidade; Portanto, na fabricação de ligas utilizam-se processos com baixa temperatura como a moagem ou a eletrodeposição.

O molibdênio e o nióbio ligados à metais como o níquel, criam superligas as quais são usadas em aplicações de altas exigências como a indústria aeroespacial ou de turbinas de gás. O nióbio em baixos teores (normalmente 5% em peso) pode fornecer endurecimento por solução sólida tornando a liga resistente à temperaturas muito elevadas, na qual é necessário uma alta resistência à corrosão. (4)

Por outro lado, a liga de NiTi mais conhecida se chama nitinol, pode ser deformada plasticamente e voltar para sua forma original depois de aquecer acima da temperatura de transição devido à transformação de martensita que tem uma acomodação completamente reversível. O comportamento de memória de forma e super plasticidade faz a liga muito útil em aplicações robóticas, militares, médicas e de segurança. (5)

2.2 MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE

A Moagem é um processo onde o tamanho do material é reduzido até uma granulometria desejada. Há muitos tipos de moagem, dependendo do objetivo que se quer conseguir, por exemplo, a extração de minerais valiosos ou a criação de novas partículas.

A moagem de alta energia foi desenvolvida por John Benjamin (como se cita em Vaquero, 2011, p. 4) para a produção de superligas à base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos, para aplicações em turbinas a gás. É usada para criar partículas ou ligas com certo tamanho e forma (a escala nanométrica) através de colisões constantes de alta energia onde ocorrem os processos de junção e de mistura. (6)

2.2.1 Princípio de moagem de alta intensidade

Em moinhos convencionais a energia cinética das esferas é proporcional à massa e à altura de queda para a qual elas são submetidas, enquanto que nos moinhos de alta intensidade aplica-se às esferas uma maior aceleração, aumentando consideravelmente a energia utilizada no processo. (7) Neste tipo de moinho os efeitos predominantes são de impacto e de fricção atingindo velocidades perto de 5 mm / s, resultando forças de impacto muito grandes. (8)

Quando um pó é submetido a contínuos impactos de alta energia causa mudanças em sua morfologia favorecendo a união e nova formação de partículas por combinação de componentes ou matéria-prima inicial. Além disso, há fraturas nas junções pela deformação plástica, que juntamente com o impacto, refinam e homogeneizam os componentes como se pode observar na Figura. 1

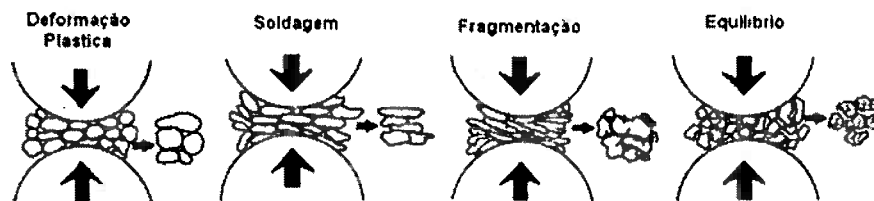


Figura. 1 Representação esquemática da colisão como o principal evento de transferência de energia em moagem de alta intensidade.

2.2.3 Estágios

Sistema dúctil-dúctil

- 1) As partículas dúcteis são deformadas pelas forças de compressão provenientes das bolas. Não há mudança na massa.
- 2) As partículas começam a soldar-se aumentando a espessura através de multicamadas.
- 3) Para tempos maiores de moagem, se formam partículas equiaxiais (por perda de ductilidade do material) devido aos processos de deformação e soldagem sucessivos. Começa a formação da liga porque as distâncias de difusão são diminuídas, enquanto a densidade dos defeitos de rede e a temperatura de moagem são aumentadas (7). A composição química do pó não é homogênea.
- 4) Refinamento da partícula pela continuidade de moagem e a microestrutura é mais homogênea. A liga é originada devido ao equilíbrio entre a fratura e a soldadura; e há um crescimento da microdureza do pó diminuindo sua ductilidade.

Sistema dúctil- frágil

- 1) Partículas frágeis tendem a ficar aprisionadas pelas dúcteis, as quais se deformam pela compressão no processo de moagem.
- 2) Formação de estrutura laminar por processos de soldadura.
- 3) Refinamento de partículas e criação da liga.
- 4) Partículas frágeis são uniformemente dispersas na matriz dúctil.

Sistema frágil- frágil

Nestes sistemas o componente mais frágil é fragmentado e incorporado na matriz do elemento mais fraco.

Porém, ainda quando se se trata de partículas frágeis, sua diferente natureza pode afetar a efetividade da moagem devido ao processo ser muito complexo com múltiplas variáveis de interferência. (8)

2.2.4 Variáveis do processo

O processo de moagem vai depender das condições da moagem e também da temperatura, tempo e ambiente. Na figura. 2 descreve se as principais variáveis.

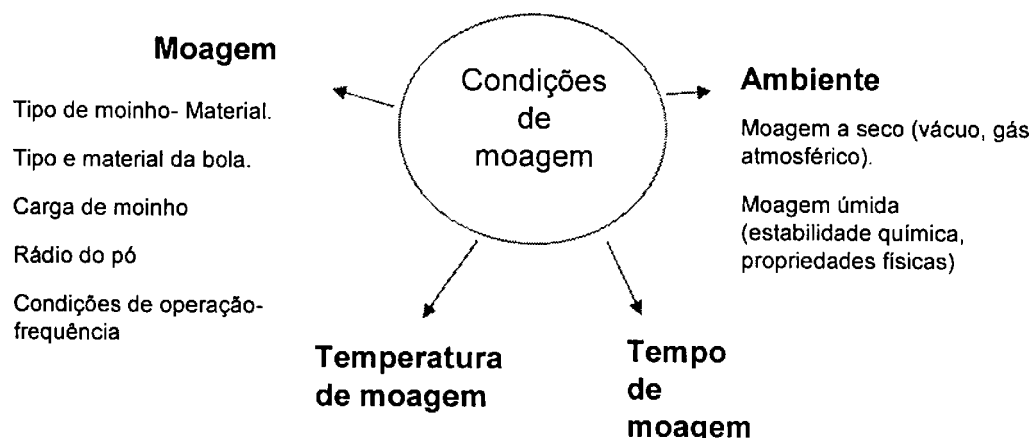


Figura. 2 Principais fatores que afetam o processo de moagem.

2.2.4.1 Tipo de moinho

Vai depender da aplicação específica do processo. Às vezes o mecanismo de estresse é importante para a redução de tamanho de partículas na fábrica, por

vezes, é o tamanho do alimento e a distribuição de tamanho do produto, que são mais importantes.

2.2.4.2 Tipo e material de esferas

Devido a que a energia cinética do processo depende da massa e da velocidade. Além disso, o tamanho deve ser adequado.

É importante saber o tipo de material a ser utilizado nos meios de moagem, pois as bolas vão causar impacto sobre as paredes internas do moinho no qual o material deve ter uma densidade maior que a do pó trabalhado e gerar altas forças de impacto, porém não deve ser muito alta porque poderia afetar a frequência dos choques e impedir o movimento contínuo.

Na Tabela. 1 são descritos alguns dos materiais usados nos corpos moedores com sua respectiva resistência à abrasão:

Tabela. 1 Meio de moagem em moagem de alta intensidade. (9)

Material	Composição principal	Densidade (g/cm ³)	Resistência à abração
Ágata	SiO ₂	2,65	Boa
Coríndon	Al ₂ O ₃	> 3,8	Bastante boa
Oxido de zircônia	ZrO ₂	5,7	Muito boa
Aço inoxidável	Fe, Cr, Ni	7,8	Bastante boa
Aço temperado	Fe, Cr	7,9	Boa
Carbeto de tungstênio	WC, Co	14,7-14,9	Muito boa

A relação bola/carga pode ser 10:1 o 20:1. Mediante estudos foi descoberto que a redução do tempo de moagem está relacionada com o aumento da razão de bolas.
(10)

2.2.4.3 Carga do moinho

O espaço livre dentro do moinho deve ser suficiente para permitir o movimento livre das bolas e as partículas de pó, (geralmente em torno de 50%) embora em moinhos attritor a carga varia entre 20-30%. (9)

Normalmente trabalham-se com pós equiaxiais sem orientação preferencial entre 5 e 500 micras, os quais adquirem boas propriedades ao final do processo. Caso apresentassem alguma direção preferencial, poderia produzir anisotropia durante todo o processo e apresentar as mesmas propriedades ao final da compactação.

O tamanho entre as partículas deve ser o mais parecido a fim de melhorar os processos de difusão.

2.2.4.4 Frequência

Ao aumentar a concentração de partículas na superfície e ter um tamanho mais uniforme de partícula, a probabilidade de choque entre estas se reduz, diminuindo a frequência de impacto. (6)

2.2.4.5 Temperatura

Normalmente se trabalha com incrementos de 100 e 200°C (abaixo da temperatura de recristalização). A temperatura influencia na difusão e na concentração de defeitos produzindo transformações de fase durante o processo de moagem (11).

2.2.4.6 Tempo de moagem

Quando aumenta o tempo, o tamanho de partícula é menor (diminuem normalmente em forma exponencial), porém em tempos muito prolongados, o nível de contaminação é elevado e fases indesejáveis podem ser formadas.

2.2.4.7 Ambiente

O ar dentro do moinho provoca a formação de óxidos ou sulfatos que contaminam o pó. Isto pode ser evitado com um meio de moagem constituído do mesmo material que o pó. (12)

A moagem pode ser realizada a seco, na qual se utilizam lubrificantes secos que diminuem a tensão superficial e proporcionam um bom movimento da carga durante

a moagem e evitam a aglomeração excessiva dos pós devido ao predomínio dos mecanismos de junção sobre os de fratura.

Na moagem em ambiente úmido, o líquido encapsula o pó de modo que os corpos moedores consigam fraturá-lo, porém esta técnica é mais eficiente quando uma quantidade adequada de líquido é utilizada permitindo uma boa fluidez do pó.

Como exemplo de agentes para a moagem tem-se o ácido esteárico, hexano, metanol, etanol, entre outros. (13)

Um estudo com ligas de níquel utilizou moagem de alta energia para misturar pós com as seguintes composições: Ni-25Sn, Ni-33Sn, Ni-33Mg e Ni- 66Mg durante 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min, depois se fez compactação e finalmente sinterização. Finalmente conseguiu se observar as transformações de fase e a moagem de alta intensidade mostrou-se muito eficaz. (13)

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.3.1 Princípio da técnica

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização na qual uma longitude de onda do ordem de 0,1nm (distância entre átomos) atravessa um material, a fim de identificar qualitativa e quantitativamente as fases cristalinas; e dizer a distância entre planos, parâmetro de rede e tamanho do cristal. (3)

Ao aquecer um catodo em presença de vácuo e uma diferencia de potencial, os elétrons vão adquirir suficiente energia para sair do catodo e migrar até o anodo onde vão se emitir raios X com comprimentos de onda muito pequenos (14). Os raios X serão dirigidos para uma amostra que tem determinado arreglo cristalino. Os raios incidente e refletido podem se observar na Figura. 3.

O raio incidente colide com o átomo (P ou Q) excitando elétrons que vão emitir a radiação na mesma frequência da que incide; neste caso se vários raios dispersados tem interferência construtiva então formarão um raio difratado (cumprindo a lei de Bragg), o qual será recebido por um filme que traduz o resultado em padrões de intensidades num gráfico chamado difratograma.

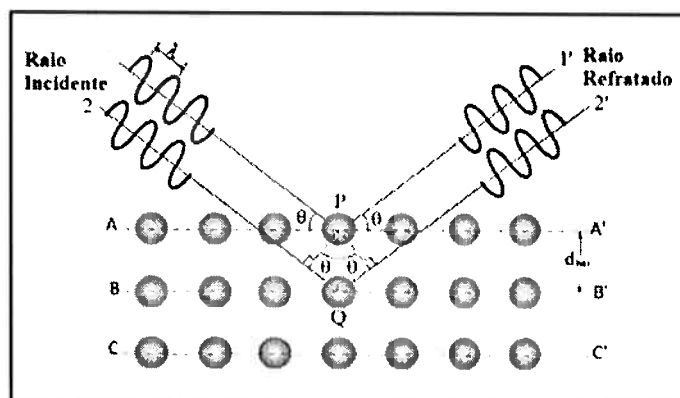


Figura. 3 Representação da Lei de Bragg em materiais cristalinos. (36)

O princípio da técnica é a lei de Bragg (Eq. 1), onde n é um múltiplo inteiro, λ o comprimento de onda do raio incidente, d a distância entre planos atômicos e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. No caso dos raios terem interferência destrutiva, não cumpre-se a lei de Bragg e os raios desaparecerão.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Para determinar o tamanho do cristalito em pós de $100\mu\text{m}$ ou mais, pode-se utilizar a equação de Scherrer (Eq. 2), onde τ é o tamanho do cristalito, k é fator de forma de grão, para forma esférica é $k=0.9$, λ o comprimento de onda do raio, β a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração, e θ o ângulo de Bragg. (15)

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

2.4 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR CORRENTE DE PLASMA PULSADA (SPS)

A sinterização é um processo térmico de um pó ou compactado verde onde utiliza-se uma temperatura inferior à de fusão da mistura sob condições controladas de tempo, temperatura e meio ambiente, isto aumenta a força e resistência da peça porque as partículas ligam-se entre si. Normalmente, a temperatura específica de sinterização é da ordem 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada. (16)

Uma peça sinterizada é conformada por pressão dos pós num molde, seguida pelo aquecimento (sinterização) em temperatura insuficiente para fundir a massa, mas suficientemente elevada para promover a difusão atômica entre as partículas. (17)

2.4.1 Princípio da técnica

A sinterização assistida por corrente de plasma pulsada é um processo novo (1960) que faz possível a sinterização de partículas a baixas temperaturas e períodos curtos de tempo (5-20 min) por meio de descargas elétricas entre as partículas do pó, estas são feitas por uma corrente de plasma pulsada. (18)

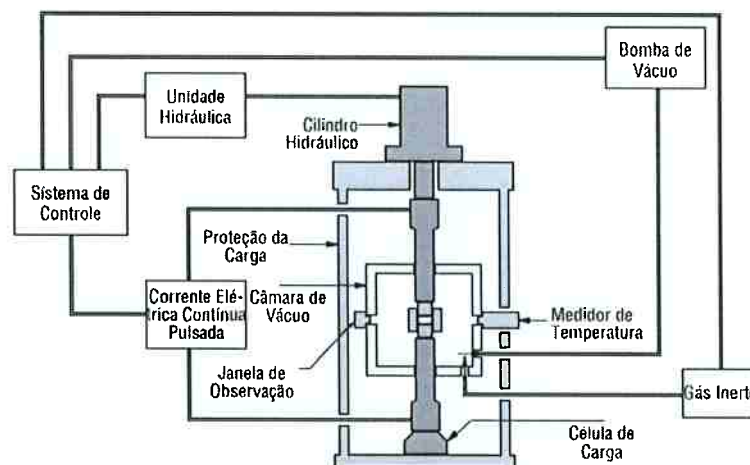


Figura. 4 Configuração de um sistema SPS e câmara de vácuo.

O sistema, como se observa na figura. 4, tem uma máquina de sinterização SPS com pressurização vertical de eixo único, uma câmara de vácuo arrefecida a água, controles da atmosfera, unidade de escape de vácuo, gerador de corrente continua com pulso especial e um controlador SPS. Os materiais em pó são empilhadas entre a matriz e punção na fase de sinterização na câmara e mantidos entre os eletrodos (19).

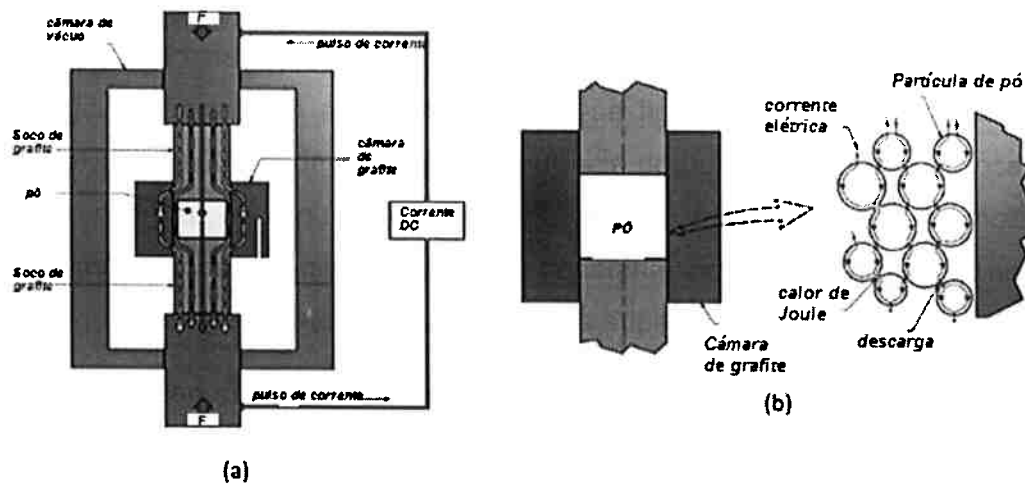


Figura.5 Rota da corrente pulsada em processo de sinterização por chispa de plasma. a) através da máquina, b) a través do pó

Mediante um pulso de corrente continua e uma pressão uniaxial, se cria uma chispa que dá início ao efeito joule entre as partículas do pó, há uma transferência do calor ao longo da amostra e a densidade torna-se homogênea. A temperatura pode alcançar até 10.000°C devido à alta frequência do pulso com descarga localizada fazendo com que as impurezas se vaporizem, e posteriormente as superfícies das partículas se fundam. A pressão deve ser constante, pois o calor produzido no efeito joule (figura. 5b) gera deformação plástica na superfície.

Também aplicando taxas de aquecimento elevadas, a densidade melhora sobre o limite de grão fazendo com que as propriedades não mudem quando se trabalha com nanopartículas em pós.

Precisa-se de uma boa distribuição de temperatura no pó, esta vai ser afeitada pelo tipo de corrente empregada e a forma da onda. Portanto, para controlar os gradientes internos de temperatura é importante considerar a condutividade eléctrica do material de amostra, a espessura da parede do molde e a presença de folhas de grafite usados para garantir contatos eléctricos entre todas as partes.

2.4.2 Mecanismos

2.4.2.1 Geração de plasma: Apesar de ainda não ser provado, na geração do plasma, acredita-se que os impulsos de corrente geram ionização de átomos por meio de uma fagulha que inicia o plasma em meio das partículas facilitando a difusão atômica.

2.4.2.2 Efeito electoplástico: Quando um pó metálico é submetido a impulsos eléctricos, se favorece o arraste de discordâncias para os espaços intersticiais, isto modifica a estrutura pela variação das dimensões dos ocos intersticiais, porém as propriedades mecânicas mudam diminuindo sua resistência à fluência e se deforma plasticamente. (20)

2.4.2.3 Efeito Joule: Quando se tem um condutor e uma corrente eléctrica circula por ele, uma parte da energia cinética dos elétrons se transforma em calor (pelos choques entre os átomos) fazendo com que a temperatura seja maior; este calor é transferido e dispersa rapidamente fazendo com que as partículas da superfície se fusionem.

2.4.2.4 Corrente pulsada: Devido à corrente, há um bombardeio iônico de alta temperatura gerado pela fagulha de plasma, este impacto para pressão adsorve gás e elimina as impurezas que existem no material; o campo eléctrico causa a difusão atômica com maior velocidade.

2.4.2.5 Pressão mecânica: A pressão axial gera pressão no interior do plasma e deformação radial que vai reduzir a secção até fazer o pescoço.

2.4.3 Estágios da sinterização em fase sólida

A densidade relativa é o quociente da divisão entre a densidade final e a densidade real do compactado, esta vai aumentar quando o tempo ou a temperatura de sinterização aumenta. Além disso, os materiais com tamanho de partícula menores se densificam mais. De acordo com isto, a sinterização pode apresentar os seguintes estágios:

2.4.3.1 Estágio inicial: baixa densidade relativa; início de formação de pescoço; ocorre quando o material é aquecido formando os contornos de grão devido à difusão entre as partículas mais próximas. Este estágio dá boa coesão mas não faz nenhuma alteração dimensional.

2.4.3.2 Estágio intermediário: entre 75 e 95% de densidade relativa; Crescimento do pescoço e diminuição da área de superfície dos poros; poros ainda interconectados.

2.4.3.3 Estágio final de densificação: >95%, contração dos poros e finalmente fechamento deles.

A variação da densidade relativa nos estágios anteriores pode ser observada melhor na Figura. 6.

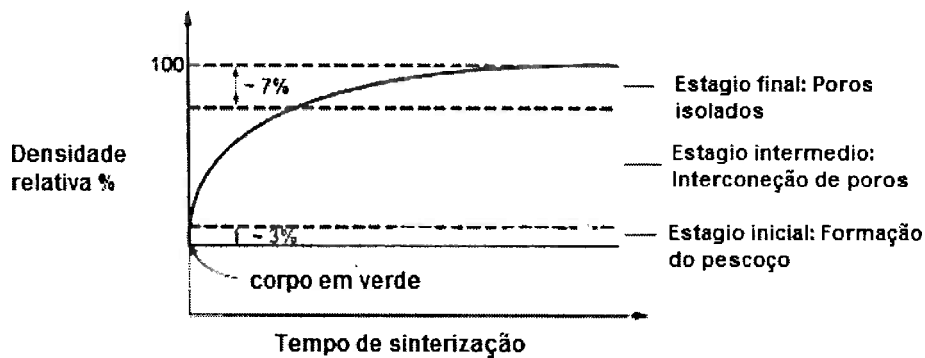


Figura. 6 Variação da densidade relativa com o tempo de sinterização. Estágios da sinterização.

2.4.4 Variáveis do processo

Para os mecanismos anteriormente vistos, é importante saber quais fatores afetam o processo de sinterização (16):

2.4.3.1 Tamanho de partícula: A partícula de tamanho menor é mais efetiva a sinterização pois há maior área de contato, maior número de pescoços e mais caminhos para a difusão.

2.4.3.2 Forma da partícula: Uma sinterização ótima se alcança quando a partícula tem menor esfericidade e maior rugosidade micro e macro superficial porque proporciona maior área de contato entre as partículas.

2.4.3.3 Estrutura da partícula: Uma estrutura interna fina facilita os mecanismos de transporte favorecendo a sinterização, assim como a presença de imperfeições tais como discordâncias, melhoram o processo pois gera deformação plástica. Quando há porosidade, a força motora aumenta e a sinterização é beneficiada. Por último, a presença de transformações alotrópicas de alguns metais e ligas podem afetar o processo dependendo da mudança de estrutura e densidade relacionada.

2.4.3.4 Composição da partícula: As variáveis que influenciam no transporte de material ocasionam a diminuição da eficiência da sinterização, tais como impurezas superficiais. A presença de fases dispersas no interior da matriz

dificulta o movimento dos contornos de grão e por isto também vai afetar a sinterização.

2.4.3.5 Densidade em verde: Uma menor densidade em verde favoreceria o processo pela maior área superficial e força motora, porém na pratica é diferente pois um aumento da densidade em verde aumenta a densidade final no compactado, ou seja o material é melhor ao final da sinterização.

2.4.3.6 Temperatura: Ao aumentar a temperatura aumenta a velocidade de difusão, beneficiando o processo.

2.4.3.7 Tempo: Inicialmente o tempo aumenta a resistência mecânica porque a porosidade está diminuindo, mas depois de um determinado tempo, a combinação de tempo longo e temperatura alta faz que a força motriz seja menor e não efetiva para remover toda a porosidade, então a resistência diminui.

2.4.5 Aplicação

Na literatura, mostram como se fazem as ligas NiTi (50:50) com pós de partículas finas menor do que $5\mu\text{m}$; se faz primeiro moagem durante 2 horas e sinterização com plasma durante 5 minutos a 900°C e pressão de 50 MPa com o fim de analisar as mudanças nas principais propriedades mecânicas da liga com adições de nano tubes de carbono (CNTs). (21)

Em outro estudo, para observar a mudança do efeito memória de forma com a adição de Cu, fizeram ligas de NiTi (55:45) e NiTiCu (43:45:12) mediante sinterização com plasma, nele depois de 15 horas de moagem o pó foi sinterizada em 850°C durante 5 minutos com uma pressão de 30 MPa. (22)

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

2.5.1 Princípio da técnica

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um catodo de tungstênio emite elétrons que passam através de uma coluna de vácuo a qual possui lentes eletromagnéticas em série, os quais diminuem seu diâmetro até 10nm aproximadamente. Ao longo da coluna diminui a corrente, ou seja, a quantidade de elétrons primários também diminuem fazendo com que o raio final seja pontual e com o qual se varre toda a superfície da amostra.

Quando o raio incide na superfície há muitas formas de radiação resultantes, mas as mais importantes são elétrons secundários (de baixa energia) que resulta da emissão dada pelos átomos da amostra e os elétrons retro dispersados que são os elétrons do feixe incidente; Assim, os elétrons secundários vão a dar informação topográfica da amostra enquanto que os retro dispersados mostra as diferenças na composição química (23).

2.5.2 Preparação da amostra

A amostra deve estar seca e ser condutora, para isto escolhe-se a forma de preparação de acordo à figura. 10 (24)

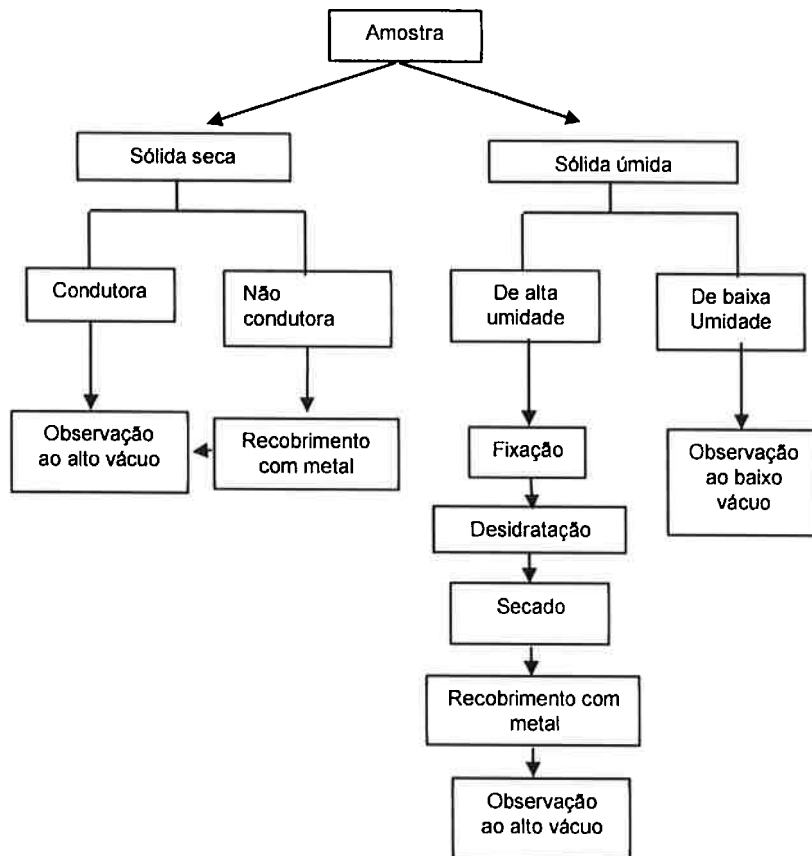


Figura. 7 Representação esquemática de preparação de amostras para microscópio eletrônico de varredura.

O SEM dá a informação morfológica e topográfica sobre a superfície dos sólidos, isso serve para analisar as propriedades e o comportamento da mesma. Além disso, pode-se fazer microanálises de raios X, EDS proporcionando informação qualitativa e quantitativa da composição elementar da superfície e pontos específicos dentro da amostra.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação das ligas foi feita via moagem de alta intensidade com pós de níquel (pureza 99.9% marca VETEC) e nióbio, tungstênio e titânio com pureza de 99.9% fornecidas pela empresa ALDRICH. As especificações são apresentadas na tabela. 2.

Além disso, utilizou se paralelamente ligas de ferro com adições de cromo e nióbio as quais foram padrões para determinar o uso e condições nos diferentes processos. Estes pós têm 99.9% de pureza e foram fornecidos pela ALDRICH.

Posteriormente, se fez a caracterização mediante DRX e MEV. Para a liga NiTi foi feita sinterização com plasma e caracterização após. O resumo do procedimento é apresentado na figura. 8.

Tabela. 2 Generalidades dos pós utilizados no experimento. (25)

Metal	P.fusão °C	Densidade (Kg/m ³)	Dureza (vickers MPa)	Granulometria inicial (µm)	Estrutura a Temperatura ambiente	Resistencia mecânica (MPa) Duro /Blando
níquel	1455	8908	638	149	FCC	400-660
Nióbio	2477	8570	1320	44	BCC	330-585
Molibdênio	2623	10280	1530	1-5	BCC	485-620
Titânio	1668	4507	970	149	HCP	230-460
Ferro	1535	7874	608	30-70	BCC	180-210
Cromo	1857	7140	1060	1-5	BCC	103-689
Tungstênio	3422	19250	3430	-	BCC	550-1920

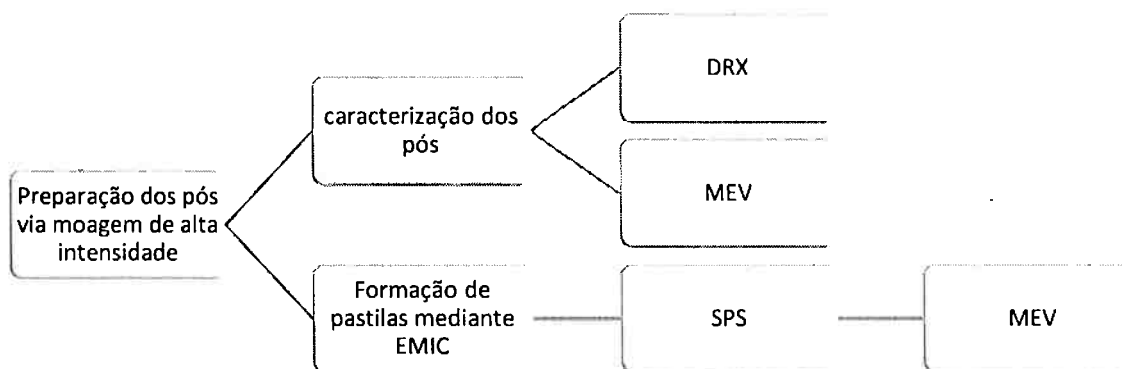


Figura. 8 Representação esquemática do processo experimental para fazer as ligas.

3.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS VIA MOAGEM DE ALTA INTENSIDADE

Com o objetivo de aprender o uso do equipamento e também fazer amostras padrão fizeram-se ligas de 4 gramas cada uma, misturou se ferro, cromo e nióbio seguindo a tabela 3. Elas foram moídas durante 30 minutos com 20 bolas de moagem de 6.35mm de diâmetro e 5 com diâmetro de 12,7mm de aço cromo.

Tabela. 3 Conteúdo das ligas de prova.

Amostra	% de Fe	% de Cr	% de Nb	Fases obtidas
1	50	50		α , β Fe + Cr
2	45		55	ϵ + μ
3		35	65	Nb + Cr ₂ Nb
4	32	32	36	



Figura. 9 Pós usados no experimento

Para o experimento das ligas de níquel foi escolhido um desenho fatorial fracionado do tipo 3^{k-1} com três variáveis e três níveis: o tempo de moagem (3, 30 e 300 min), o elemento de liga (Nb, Ti, Mo) e o teor adicionado deste (0,01, 0,1, 1%) como é apresentado na Tabela. 4

Tabela. 4 Detalhes do experimento fatorial fracionado

Experimento	Metal	tempo (min)	Teor (%)
1	Nb	3	0,01
2	Ti	30	0,01
3	Mo	300	0,01
4	Ti	3	0,1
5	Mo	30	0,1
6	Nb	300	0,1
7	Mo	3	1
8	Nb	30	1
9	Ti	300	1

Utilizou se um moinho Spex 8000M Lesson (Figura. 10), com um cilindro e 61 bolas de carbeto de tungstênio, uma balança analítica OHASUS, Explorer Pro Ep64-62. A mistura foi feita acordo à tabela 1, com uma relação bolas-pó de 10:1 e 1%wt de ácido esteárico dentro de uma caixa de luvas (Figura. 11) com atmosfera controlada de argônio para evitar a contaminação dos pós antes e depois da moagem.

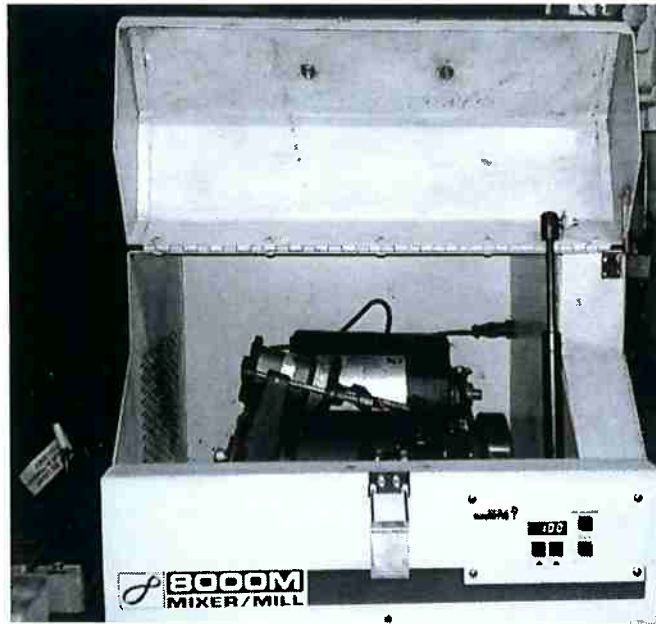


Figura. 10 Moinho SPEX 8000M usado na moagem de alta intensidade



Figura.11 Caixa de luvas

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Depois de realizar a moagem, os pós foram caracterizados no laboratório de difração de raios X do prédio de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) e Geologia da USP utilizando um equipamento de difração D8 Advanced Bruker (figura. 15). Os experimentos foram realizados com ângulo de Bragg variando entre 5 e 85°, e um anodo de Cu ($\lambda = 1,540598$) e um passo de 0,0204.

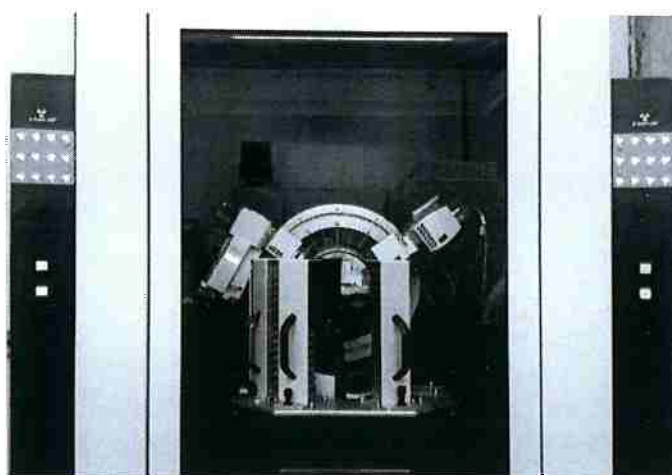


Figura. 12 Equipamento de difração de raios X

Os gráficos obtidos foram analisados com software highscoreplus, no qual identificaram-se os elementos de cada amostra, de acordo os picos de difração e também foi determinado o tamanho do cristalito através da equação de Scherrer.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde t é o diâmetro médio das partículas, k uma constante de geometria das partículas, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ o ângulo de difração e β a espessura total da máxima altura do pico (FWHM).

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram colocadas num porta amostras e recobertas com carbono o qual evita que o equipamento seja danificado; tudo seguindo o manual de operação.

Mediante o microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo FEG - Inspect 50 do laboratório de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica foi feita a caracterização das ligas. Primeiramente, foi utilizado o detector ETD para determinar a geometria e o tamanho do cristal, seguido do detector VCD para analisar a diferença de densidades dos metais mediante micrografias com magnificações de 15.000X, 10.000X, 5.000X, 2.500X, 1.000X e 500X.

3.2.3. Prensagem das pastilhas mediante EMIC

Com o intuito de contribuir para a densificação das ligas depois da sinterização, fizeram-se pastilhas com ajuda da máquina universal de ensaios EMIC da Engenharia Metalúrgica.

Foi construída uma curva padrão (Figura.13) com a liga Fe-Cr para observar a relação entre as gramas e a espessura da pastilha com diferentes forças aplicadas (10, 50 e 100kN). A curva foi o parâmetro para estimar aproximadamente a quantidade e a força a ser aplicada em cada uma das amostras com o intuito de obter pastilhas de 2mm de espessura e 10mm de diâmetro.

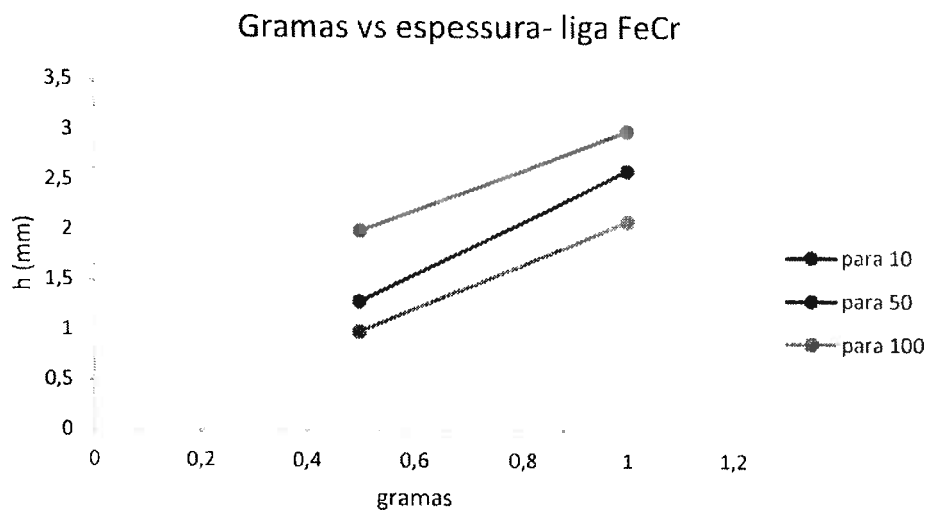


Figura.13 Gramas vs espessura liga FeCr. Prova em EMIC de compressão para pastilhas.

Foram testados 1,1 e 1,2 gramas com força de 100kN obtendo-se ligas com 2mm de espessura e 1,2 gramas; a diferença depende da densidade do pó trabalhado.

Os detalhes das medições podem ser observadas na tabela 5.

Tabela. 5 Detalhes das medições feitas com máquina EMIC.

Amostra	mm de espessura obtidos	Força (kN)
1. NiNb	2,1	100
2. NiTi	2,16	100
3. NiMo	2,05	75
4. NiTi	2,04	100
5. NiMo	2,2	100
6. NiNb	2,0	75
7. NiMo	1,96	100
8. NiNb	2,0	100
9. NiTi	2,3	30

As amostras destacadas anteriormente fraturaram com força de 100KN, devido ao tempo de moagem de 300 minutos, tornando os grãos menores os quais requerem menor força para sua compactação. Além disso, pode-se observar que para a última amostra foi necessário diminuir ainda mais a força porque a liga NiTi possui menor densidade.

3.3 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA (SPS)

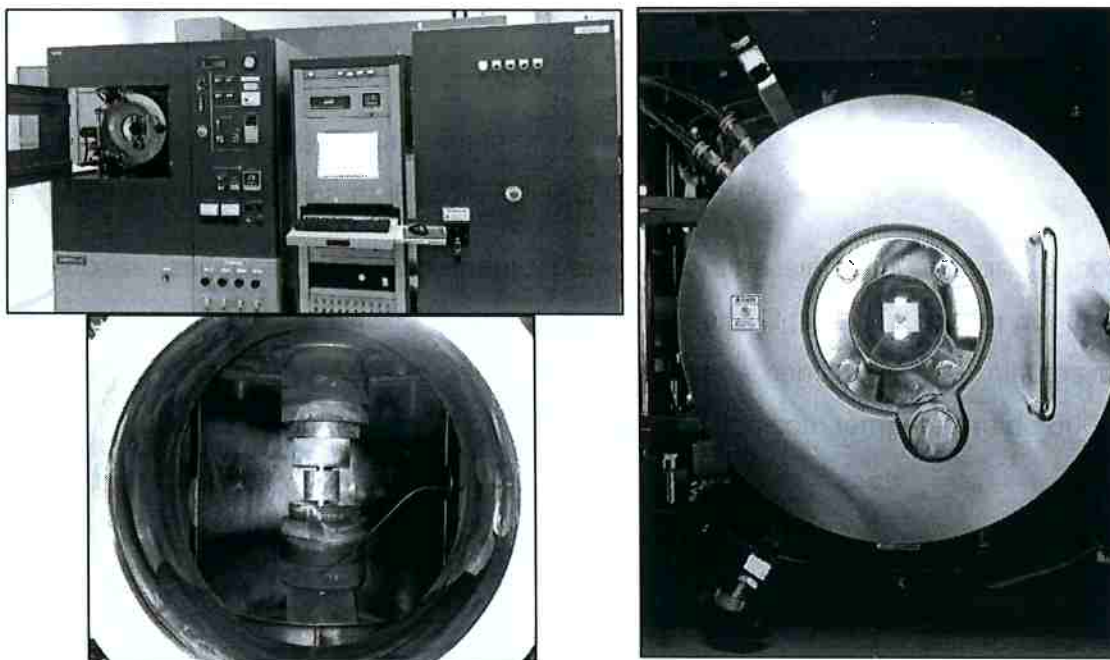


Figura. 14 Equipamento de sinterização. Laboratório de sinterização com plasma de Engenharia Mecânica, USP.

A sinterização por plasma SPS foi feita no laboratório de sinterização com plasma de Engenharia Mecânica na Escola Politécnica da USP.

Devido às limitações do equipamento para fazer uma sinterização por dia com temperaturas inferiores a 1300°C, escolheu-se a liga NiTi (liga com menor ponto de fusão das ligas feitas) e se fez sinterização aos pós com 30 e 300 minutos de moagem; utilizou-se um tempo de patamar de 5 minutos com temperatura de 800°C

e pressão de 30MPa, taxas de aquecimento de 60°C/min durante os primeiros 10 min e 40°C/min durante os seguintes 5 minutos como se mostra na Figura. 15.

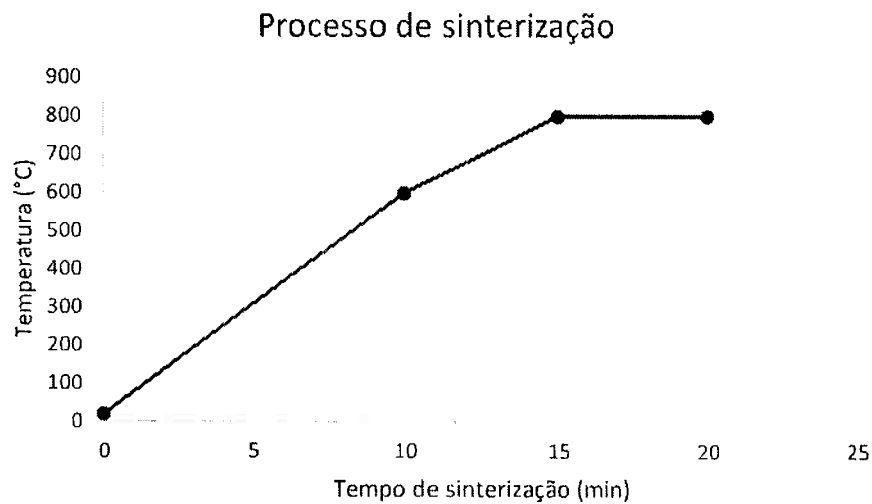


Figura. 15 Processo de sinterização ligas NiTi com 30 e 300 min de moagem.

Para a determinação da temperatura de sinterização notou-se que ocorre uma diminuição da temperatura de fusão com a diminuição do tamanho de grão pela moagem. Além disso, sugere-se que a temperatura deve ser 2/3 da temperatura de fusão para evitar que os pós mudem ao estado líquido (26).

Com base nisso e nos artigos consultados na revisão bibliográfica, escolheu-se uma temperatura de 800°C. As medições da temperatura foram feitas com pirômetro ótico.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 LIGAS PADRÃO

4.1.1 Amostra 1: FeCr (50:50)

Na figura. 19 se apresenta a microestrutura dos pós puros de Fe e Cr antes da mistura. Observa-se que com 30 minutos de moagem os grãos deformam-se como está na figura. 19b, o ferro que encontrava-se em forma esférica fica irregular e misturado com o cromo pela ação das bolas de aço carbono utilizadas na moagem de alta energia. O tamanho do grão também muda.

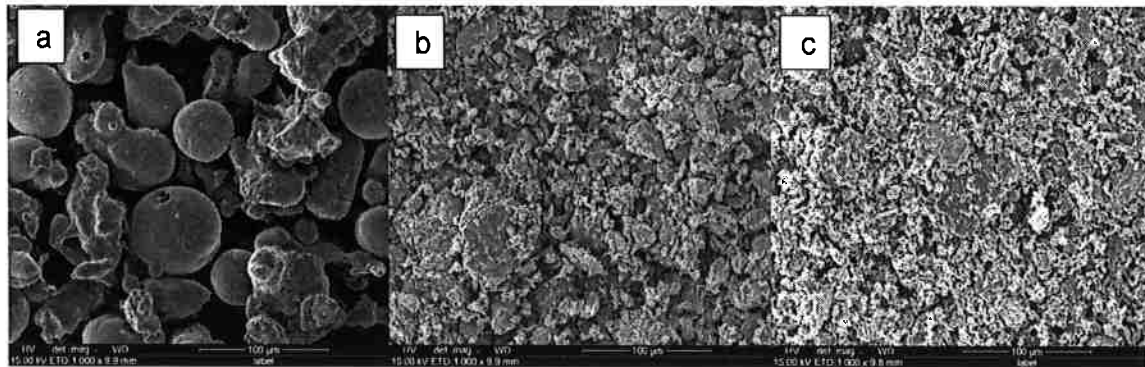


Figura. 16 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga a) ferro puro b) FeCr (após 30 minutos de moagem) c) cromo puro

O tamanho de cristalito detectado para a liga FeCr foi de 19,35 nm segundo o DRX.

A fase encontrada segundo o diagrama de fase é $\alpha\text{Fe} - \sigma$.

4.1.2 Amostra 2: FeNb (45:55)

Para a liga FeNb com 30 minutos de moagem dada na figura. 20 é observado um grão composto por muitos cristalitos aderidos na superfície.

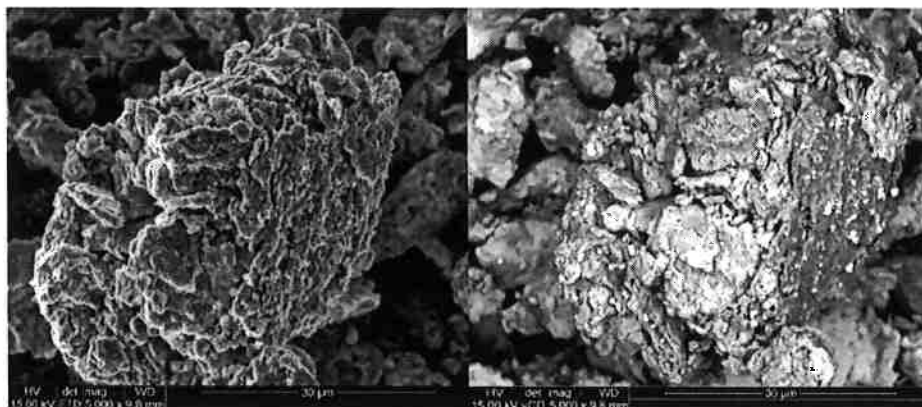


Figura. 17 Micrografia da liga de ferro-niobio, após 30 minutos de moagem intensiva magnificação de 5.000X a) elétrons secundários b) elétrons retroespalhados.

A microestrutura do pó de ferro está composta por grãos esféricos e arredondados; a de nióbio possui grãos angulares, e os dois apresentam superfícies lisas de partícula.

Pode-se observar que com uma moagem de 30 minutos a forma dos grãos é modificada, as partículas ficam irregulares e ocorre a aglomeração dos pós pela constante colisão durante a moagem de alta intensidade.

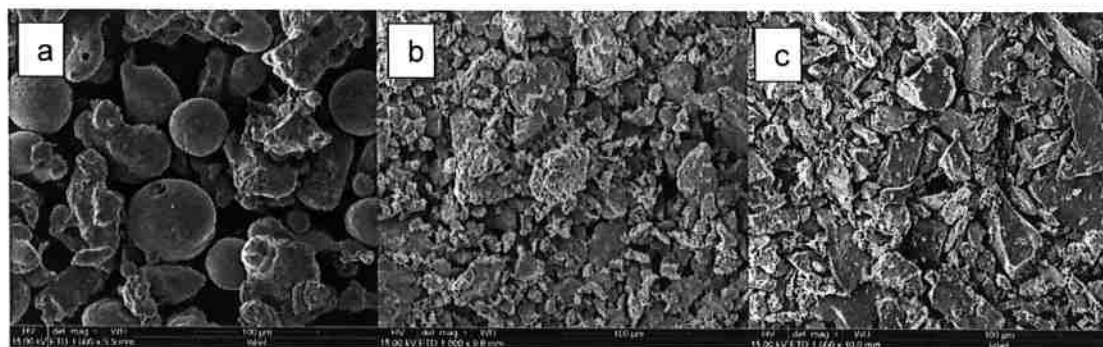


Figura. 18 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga a) ferro puro b) FeNb (após 30 minutos de moagem) c) nióbio puro.

Na figura 18. Percebe-se que tanto o ferro como o nióbio têm formas esféricas bem definidas e equiaxiais, respetivamente. Com um tempo de 30 minutos de moagem ocorre a formação de grãos deformados e alguns deles com superfícies rugosas devido à aglomeração de cristalitos pela fratura e junção do processo.

O tamanho de cristalito detectado para a liga FeNb foi de 22,73 nm segundo o DRX e a fase encontrada de acordo com o diagrama de fase é μ +Nb.

A partir da análise de EDS, presente na figura. 20, pode-se perceber a presença de ferro e nióbio em porcentagens maiores do que 30%. Além disso, a amostra tem cromo como resultado da contaminação pelas bolas de aço cromo usadas na moagem de alta intensidade.

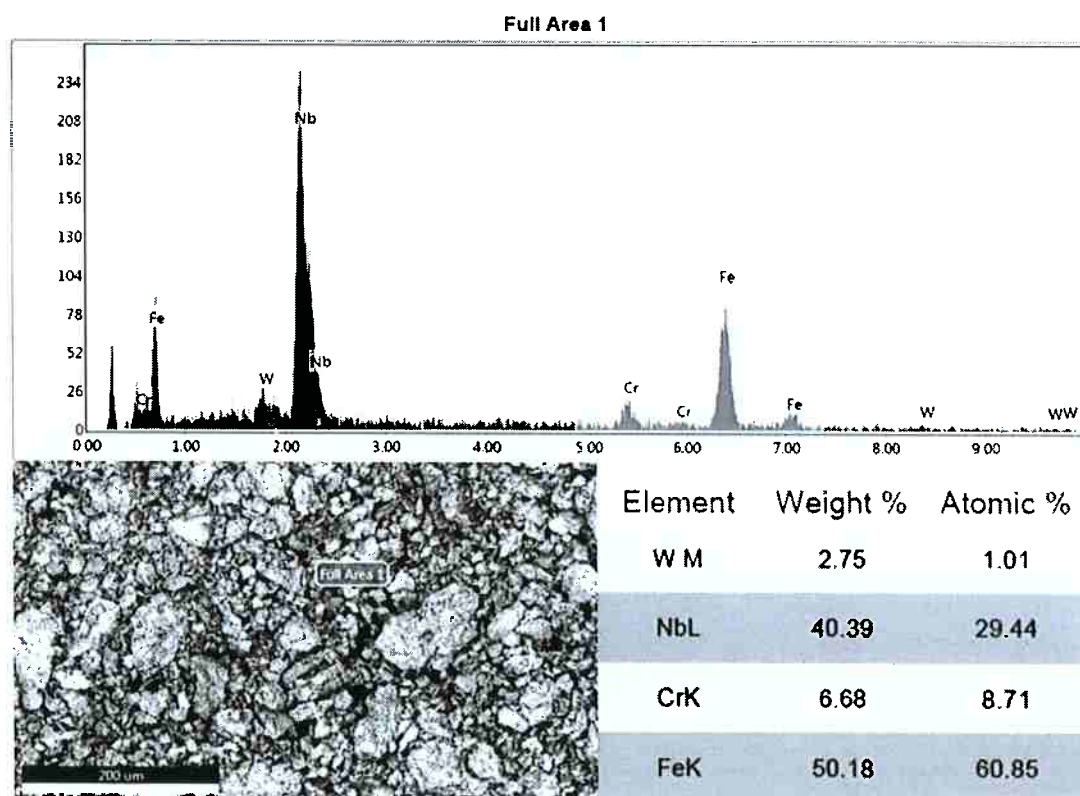


Figura. 19 Micrografia de elétrons retroespalhados da liga de ferro-nióbio , após 30 minutos de moagem acompanhada de análise semiquantitativo via EDS (Área 1)

4.1.3 Amostra 3: CrNb (50:50)

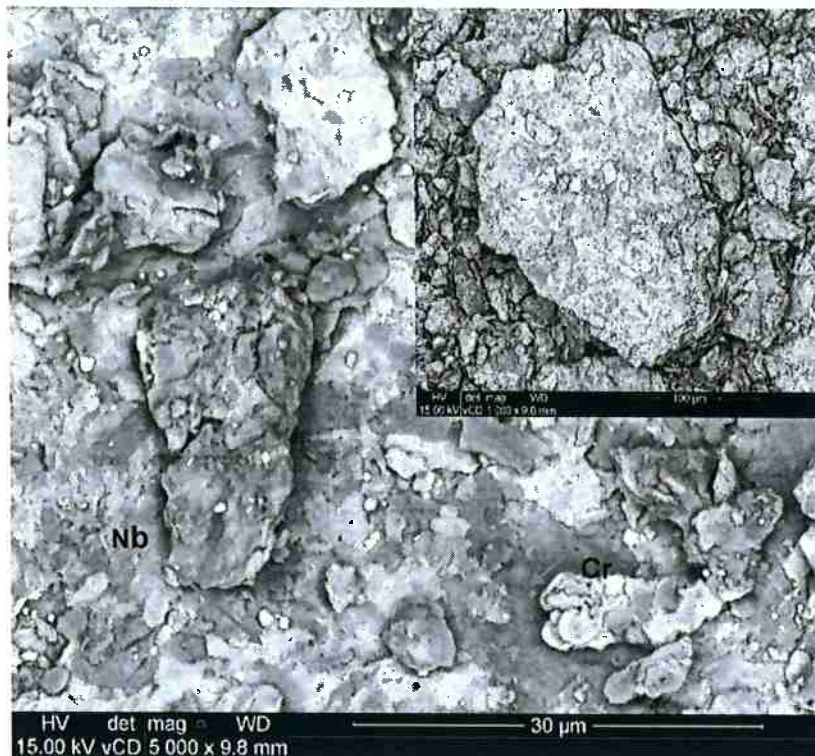


Figura. 20 Micrografia da liga cromo-nióbio após moagem intensiva (30 minutos) e magnificação de 5.000X. A diferença dos tons cinza claro e escuro indicam a distribuição dos elementos níobio e cromo.

Na figura. 20 pode se observar que o níobio está distribuído uniformemente dentro da matriz de cromo devido à proporção adicionada de cada um dos pós. A análise com EDS permitiu identificar cada um deles. Além disso, o tamanho do cristalito foi de 20,85 nm e a fase presente é $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{LT}) + \text{Nb}$. Por outro lado, a contaminação dentro da amostra é quase insignificante devido à moagem ter sido realizada com bolinhas de aço cromo.

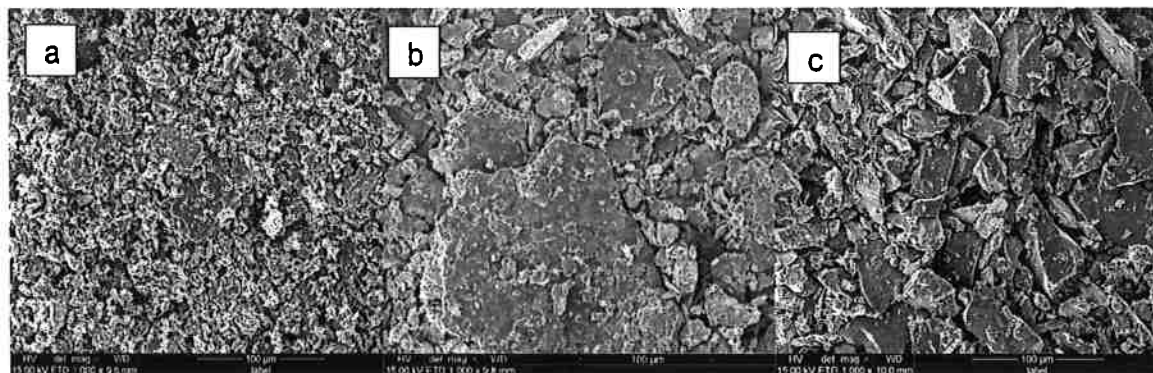


Figura. 21 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X da liga cromo- nióbio a) cromo puro b) CrNb (após 30 minutos de moagem) c) nióbio puro.

Ao misturar os dois pós puros de Cr e Nb geram-se grãos de tamanho maior, compostos de pequenos cristaltos aglomerados na superfície, devido ao estágio de fratura e junção já terem iniciado aos 30 minutos como mostrado na figura. 24b. Apresentam-se grãos irregulares quanto à forma, e heterogeneidade no tamanho.

4.1.4 Amostra 4: FeCrNb (32:32:36)

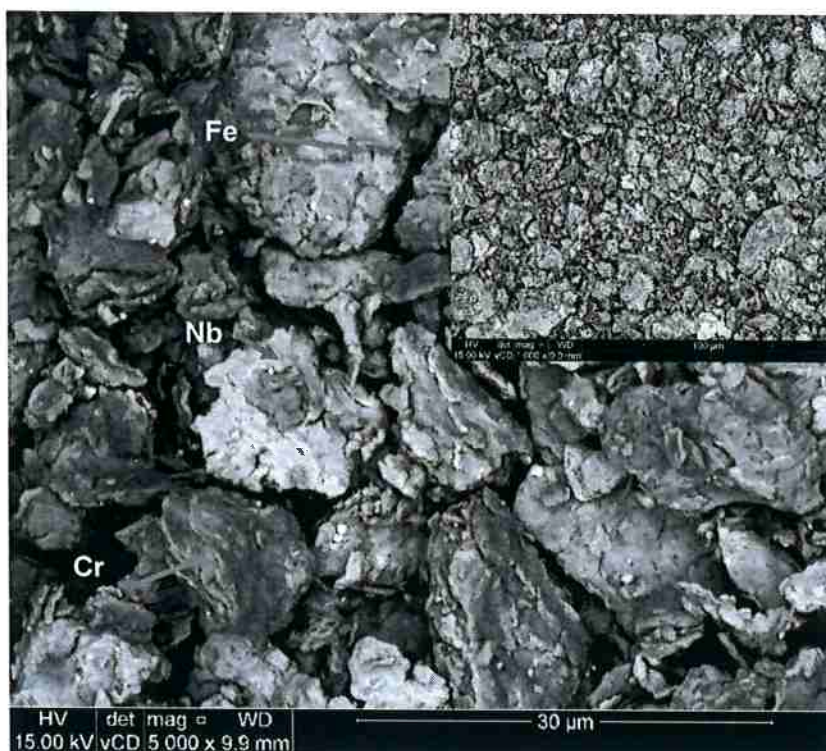


Figura. 22 Micrografia de elétrons retroespalhados do sistema Fe-Cr-Nb (32:32:36) % em peso obtida após 30 minutos de moagem intensiva, magnificação: 5.000X.

Na Figura. 22 mostra-se os metais presentes na liga separados pelo brilho que gera o detector Vcd do MEV distribuídos dentro da matriz.

O tamanho de cristalito segundo o DRX foi de 20,42nm.

Além disso, a figura. 23d apresenta a microestrutura resultante da mistura dos pós com alta pureza, mostrando grãos de diferentes tamanhos e alguns deles com superfícies compostas de cristalitos menores, devido ao tempo de moagem de alta energia (30 minutos).

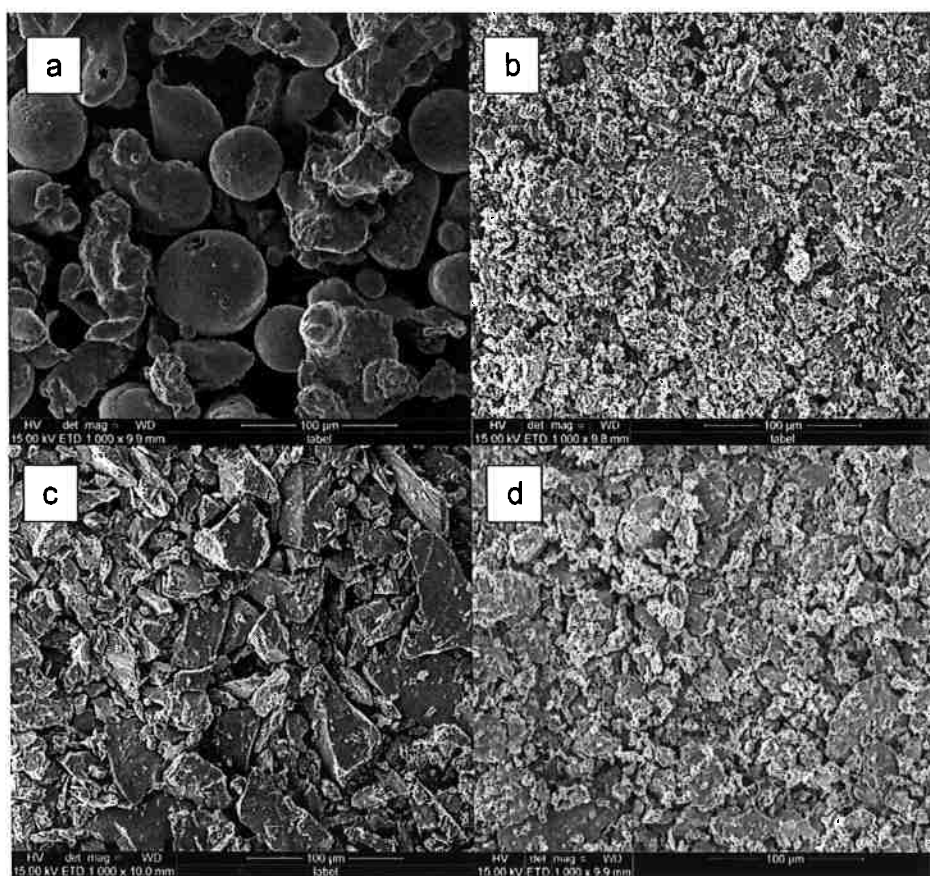


Figura. 23 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 1.000X FeCrNb a) Ferro puro b) Cromo puro c) Níobio puro d) liga FeCrNb após 30min de moagem intensiva

Como análise geral pode-se concluir que a liga que adquiriu o menor tamanho de cristalito, segundo o DRX, depois da moagem durante 30 minutos foi a de FeCr como se observa na Figura. 24. Porém o tamanho de cristalito nas ligas é quase igual, possivelmente as pequenas variações estão relacionadas ao erro na equação de Scherrer.

O aumento na largura dos picos de difração é atribuído discordâncias às discordâncias, aos defeitos de empilhamento, às micro tensões, às mudanças no limite de grão, aos sublimites, à coerência na deformação, à heterogeneidade química e à diminuição do cristalito (27). Neste caso, a equação de Scherrer utiliza

somente a diminuição do cristalito e as outras variáveis são anuladas. Considerando todas as variáveis, possivelmente o tamanho do cristalito seja igual em todas as ligas trabalhadas para o mesmo tempo de moagem e uma porcentagem parecida de metal de liga.

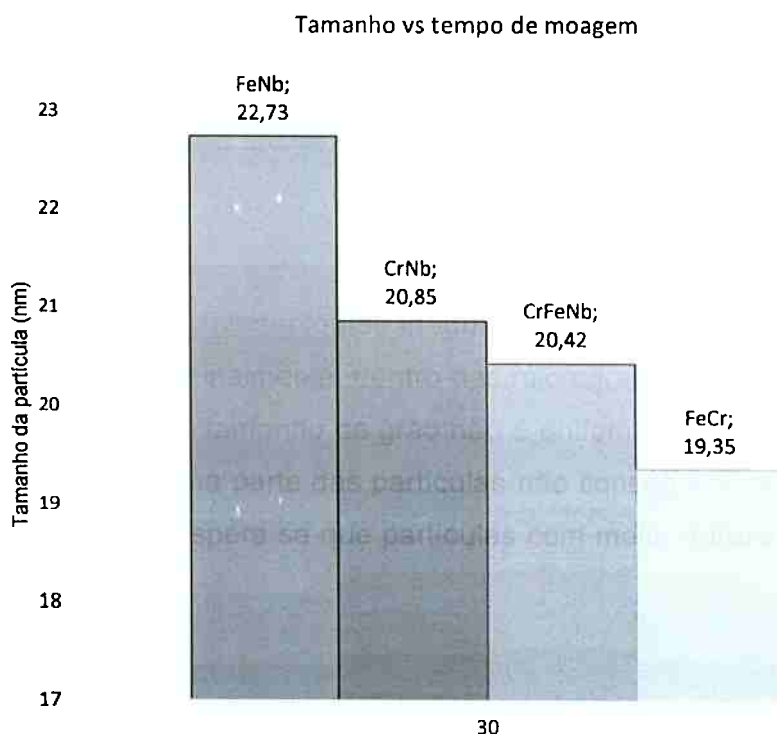


Figura. 24 Tamanho de cristalito calculado pela Lei de Scherrer das ligas de prova com Fe, Cr, Nb e 30 min de moagem.

A forma da partícula apresentou-se irregular com cristalitos aglomerados de metal para todas as ligas. Finalmente, dentro das micrografias obtidas pelo MEV, figura. 24, observa-se que o tamanho de grão não é uniforme devido ao pouco tempo de moagem, ou seja, uma parte das partículas não conseguem se deformar no curto tempo empregado, espera-se que partículas com maior dureza como as de pó de

cromo demandem maior tempo pois necessitam absorver maior energia para atingir a ruptura. (28)

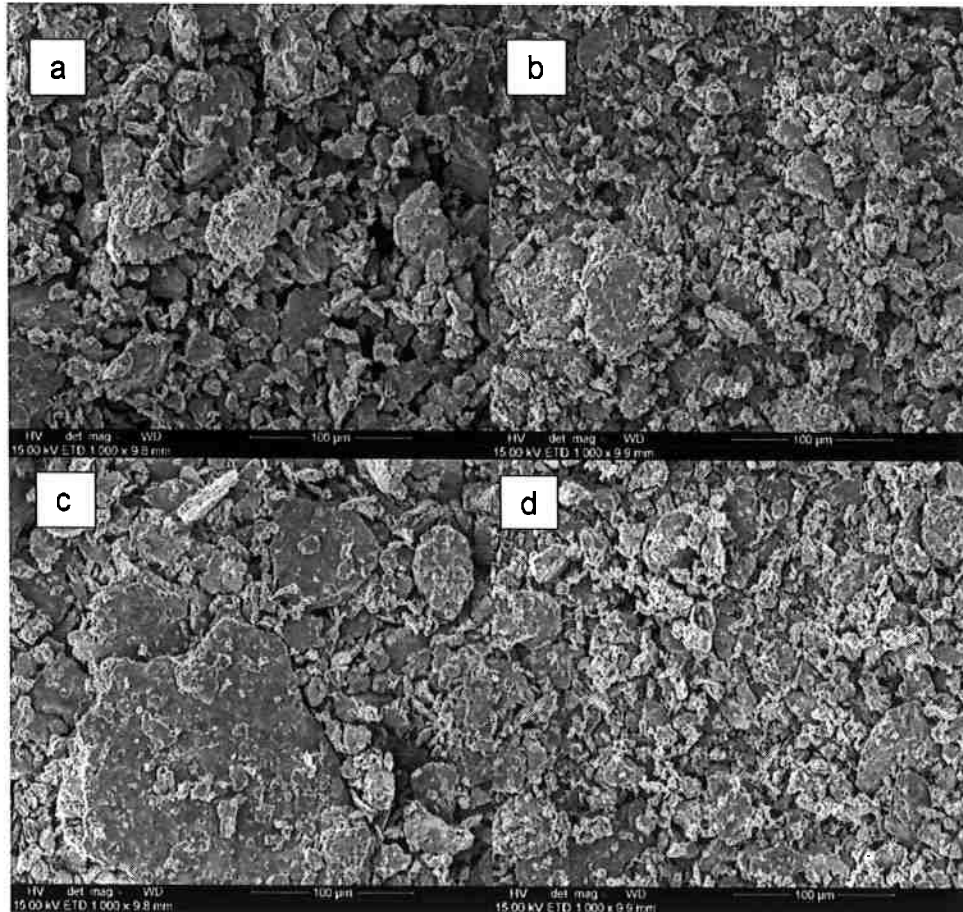


Figura. 25 Micrografia de elétrons secundários após 30 minutos de moagem intensiva, magnificação 1.000X a) Fe-Nb b) Fe-Cr c) Cr-Nb d) Fe-Cr-Nb

4.2 LIGA Ni-Nb

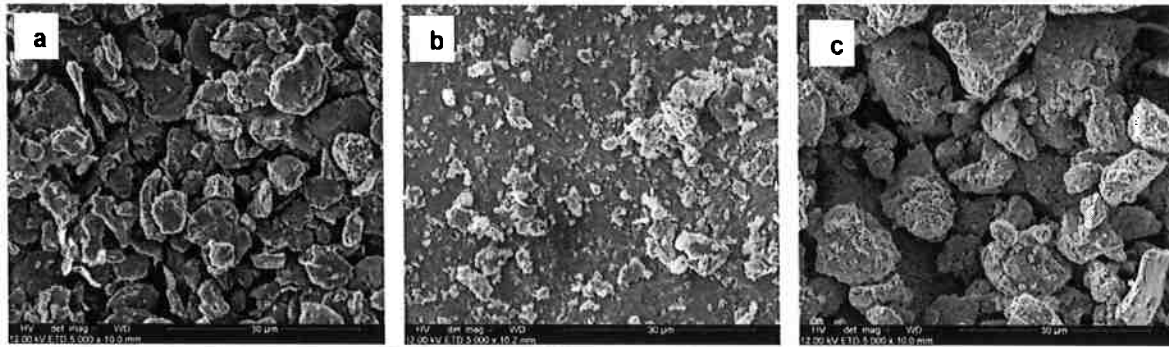


Figura. 26 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 5.000X da liga NiNb. a) 3 minutos de moagem b) 30 minutos de moagem c) 300 minutos de moagem

Na micrografia da Figura. 26 pode-se observar a diminuição do tamanho de cristalito quando o tempo de moagem aumenta para a liga NiNb. Utilizando a equação de Scherrer e analisando os picos de difração no DRX, foi possível determinar a diminuição do tamanho de cristalito de 76,4 para 23,47 nm aproximadamente.

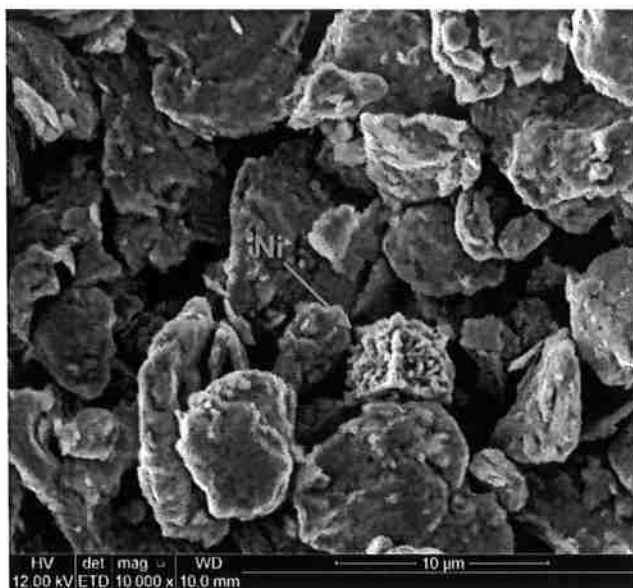


Figura. 27 Micrografia de elétrons secundários com magnificação de 10.000X liga NiNb após 3 minutos de moagem intensiva

O tamanho do agregado foi aumentando devido à aglomeração ao longo do processo.

A forma das partículas mudou desde os primeiros minutos de moagem devido à constante deformação feita pelas bolas de carbeto de tungstênio utilizadas.

Apesar da maior porcentagem adicionada de nióbio ser 1% em peso, na moagem de 30 minutos, a moagem de 300 minutos apresentou partículas com maiores irregularidades na superfície e maior aglomeração.

Na Figura. 27, que representa a liga NiNb com 3 minutos de moagem e menor adição de nióbio (0,01%) pode-se verificar a presença de um grão de níquel ainda não deformado pela moagem, mostrando a estrutura FCC própria do metal puro. Além disso, observam-se partículas com superfície quase lisa, ou seja, aquelas que começaram a sofrer deformação, porém o processo de junção e fratura ainda não está em progresso.

A análise com EDS conseguiu se identificar a presença de grãos de nióbio dentro da matriz de níquel a 30 minutos de moagem como se percebe na Figura. 28.



Figura. 28. Microscopia com elétrons retroespalhados, magnificação 20.000X da liga NiNb após 30 min de moagem intensiva.

A presença dos grãos de nióbio dentro da matriz de níquel ainda é identificada devido ao pouco tempo de moagem.

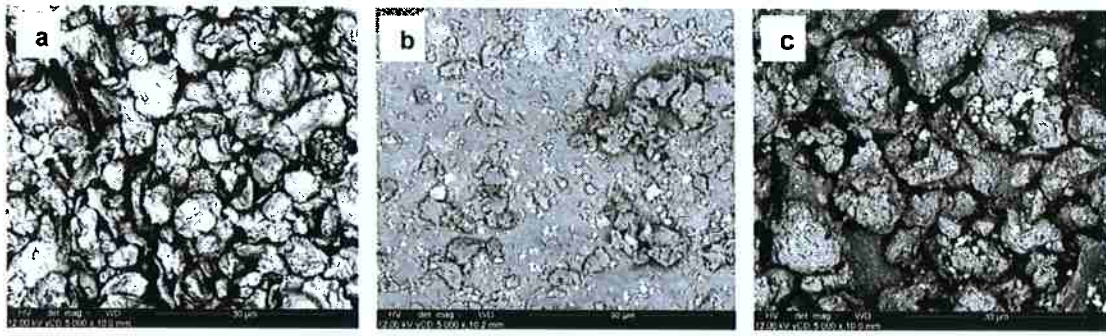


Figura. 29 Micrografia com elétrons retroespalhados da liga NiNb após da moagem intensiva, magnificação 5.000x a) 3 minutos e 0,01% em peso de nióbio b) 30 minutos e 1% em peso de nióbio c) 300 minutos e 0,1% em peso de nióbio

A presença de contaminação por tungstênio é originada a partir de tempos maiores de moagem. Esta contaminação é bem pequena na moagem de 3 minutos, conforme observado na Figura. 29 a. Ao contrário, após 30 minutos de moagem, o tungstênio apresenta-se em forma angular, distribuído homogeneamente dentro da matriz do níquel (Figura. 29b). Por outro lado, na liga moída durante 300 minutos observam-se grãos de tungstênio distribuídos e misturados dentro da matriz e também aglomerados em determinados pontos da amostra como estão mostrados na Figura. 30.

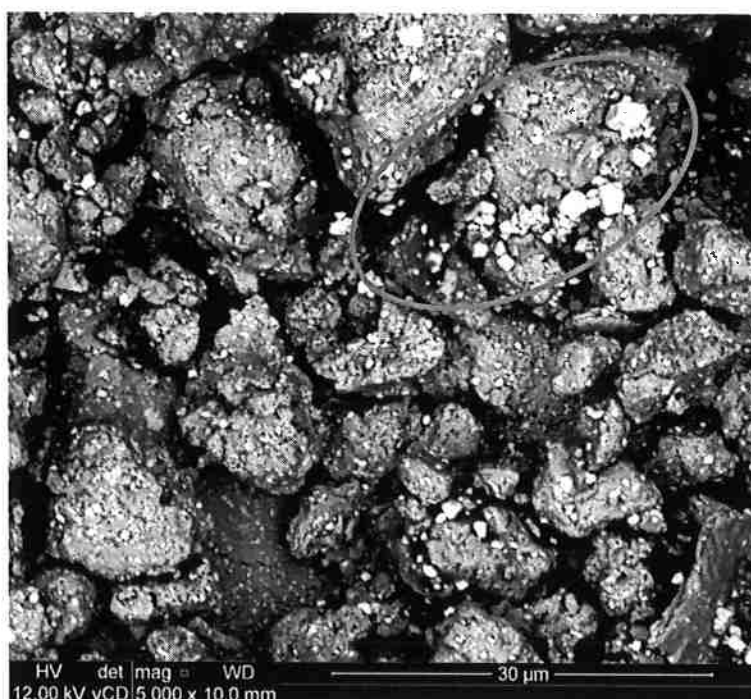


Figura. 30 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 5.000X liga NiNb após 300 min de moagem intensiva.

Uma análise semi-quantitativa realizada com EDS para determinadas áreas das amostras, indica a mudança dos teores para os diferentes tempos de moagem e porcentagem dos elementos ligantes.

Observa-se que o conteúdo de tungstênio teve um aumento significativo para a moagem de 300 minutos. Para porcentagens menores do que 1% em liga, a contaminação por tungstênio está relacionada com o tempo de moagem e não com a porcentagem do mesmo adicionado. Consequentemente o teor de níquel e de nióbio na área é menor.

Tabela. 6 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiNb.

min/teor	Ni%w	Nb%w	W%w	%liga
3	90,52	1,44	8,04	0,01
30	85,25	1,25	8,60	1
300	67,14	0,64	26,86	0,10

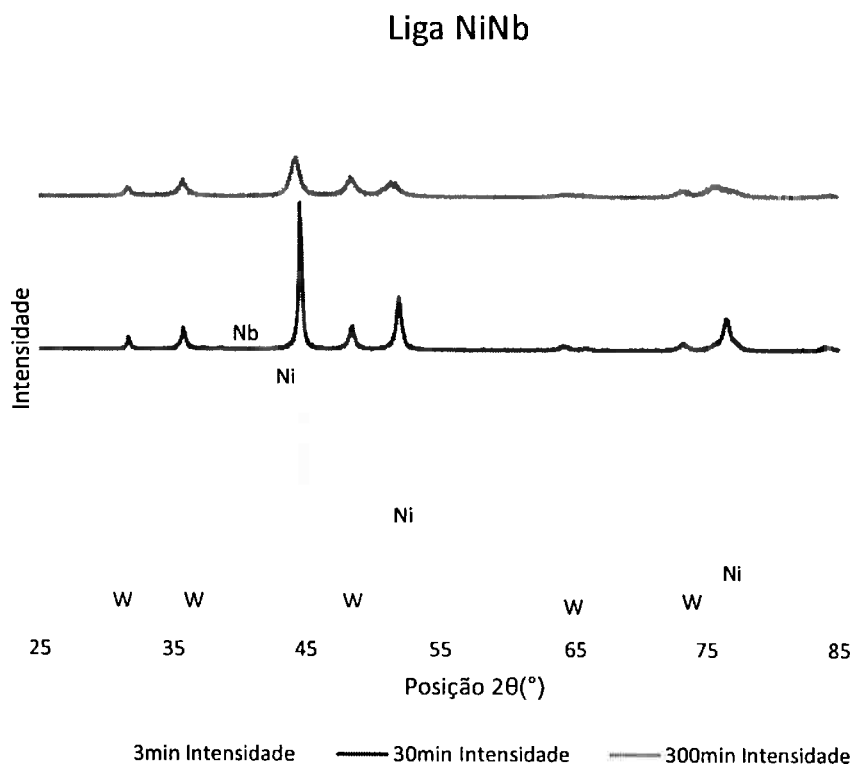


Figura. 31 Difração de raios X, liga NiNb. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.

O DRX mostrou a presença de nióbio somente aos 30 minutos de moagem, com baixa intensidade e um ângulo de Bragg de 38° .

Segundo estudo realizado por Marcus Túlio Magalhães (29), no qual uma liga NiNb, com 24% em peso de nióbio, foi sintetizada através de moagem de alta intensidade, os picos de difração do níquel apresentaram um pequeno deslocamento depois das 5 horas de moagem devido ao aumento no parâmetro de rede, indicando a formação de solução sólida substitucional do nióbio dentro da matriz do níquel. Este pequeno desvio é também observado no difratograma da figura. 31.

4.3 LIGA Ni-Ti

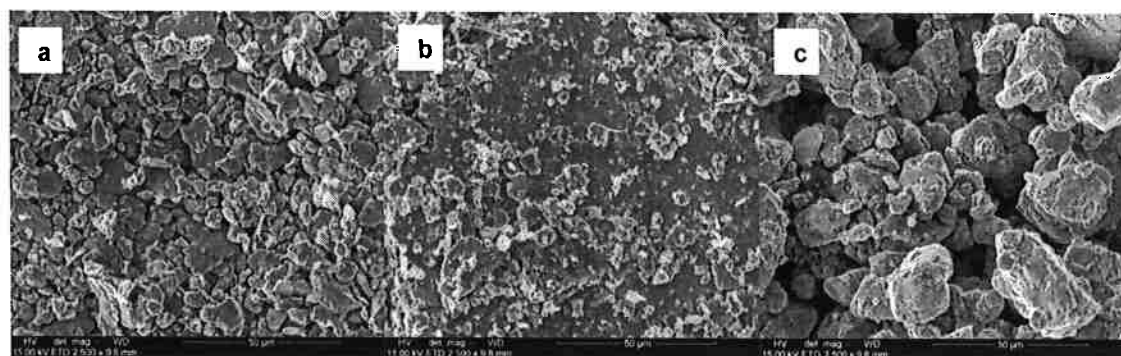


Figura. 32 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 2500X liga NiNb. a) 3 minutos b) 30 minutos c) 300 minutos após de moagem intensiva

A análise por DRX mostra que o tamanho do cristalito diminui, e a maior mudança é verificada entre os tempos de 3 e 30 minutos de moagem.

Nas micrografias da figura. 35 pode-se observar que o tamanho das partículas aumenta quando o tempo de moagem é maior devido à aglomeração dos cristalitos pela constante ação das bolas de moagem do processo. Na moagem de 3 minutos, Figura.35 a, há presença de deformação nas partículas com superfície lisa e alguns pequenos grãos com superfície rugosa, mostrando que apesar do pouco tempo de moagem já ocorre início de aglomeração. Para a moagem de 30 minutos, Figura.35 b, ainda percebem-se partículas deformadas com superfície lisa, isto pode ser devido ao pouco conteúdo de titânio adicionado nesta liga (0,01% em peso). Aos

300 minutos de moagem, Figura. 35 c, quase 100% das partículas apresentam superfície rugosa, produto da aglomeração de cristalitos pela constante fratura e soldadura durante o processo mecânico.

Em relação à forma da partícula, para a liga de menor tempo de moagem há presença de grãos angulares e irregulares; quando o tempo de moagem aumenta para as outras duas ligas, as partículas angulares vão desaparecendo até que aos 300 minutos não é possível identificá-las pois o tempo de moagem é suficiente para gerar deformação através das bolas de moagem de carbeto de tungstênio.

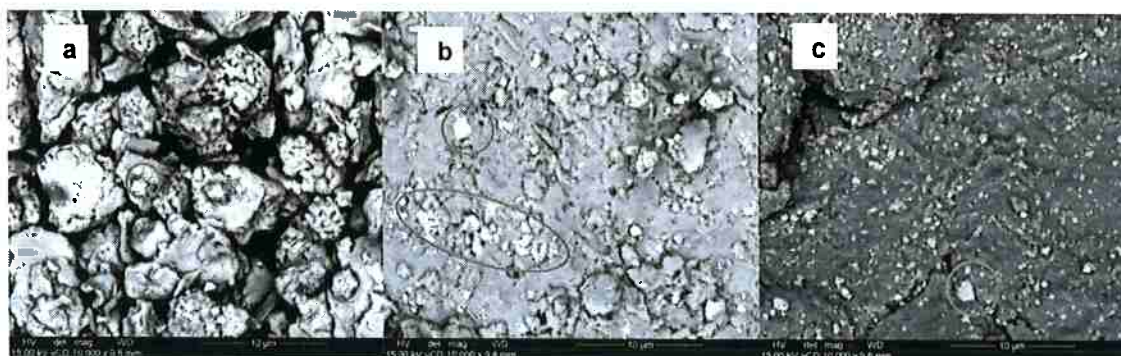


Figura. 33 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 10.000X, liga NiTi a) 3minutos e 0,1%wTi b) 30minutos e 0.01%wTi c) 300minutos e 1%wTi

A contaminação por tungstênio aumenta quando o tempo de moagem é maior como pode-se observar nas micrografias com magnificação 10.000X e detector vCD da Figura. 33.

Para a moagem de 3 minutos observa-se uma pequena contaminação por tungstênio e as partículas apresentam forma angular. Os picos de EDS mostram a presença do titânio na liga mas eles são menores quando comparados aos de níquel, pela menor quantidade adicionada em peso (0,1% de Ti).

Aos 30 minutos as partículas de tungstênio são encontradas em maior proporção e a distribuição não é uniforme, conforme observado na figura. 33b. As partículas de tungstênio apresentam tamanho igual ou menor que na moagem de 3 minutos. Isto representa a contínua contaminação por tungstênio que enquanto umas vão

diminuindo de tamanho pela constante compressão outras vão se afastando das bolas de moagem.

Nas amostras moídas à 300 minutos, a área do pico de titânio, verificado por EDS é ligeiramente maior devido ao fato desta liga apresentar quantidade de titânio maior (1%w). Além disso, na Figura. 33 c observa-se que a contaminação por tungstênio sofreu aumento, porém algumas regiões apresentam maior concentração de partículas conforme indicado na Figura. 34.

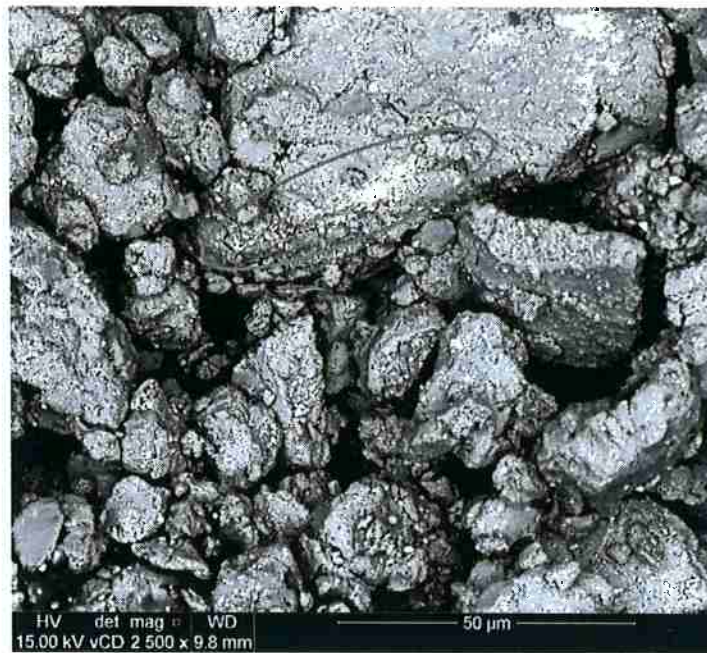


Figura. 34 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 2.500X, liga NiTi após 300 minutos de moagem intensiva

Na tabela. 7 feita através da análise semi quantitativa de EDS, para diferentes áreas gerais das amostras, confirma-se que o conteúdo de tungstênio na solução sólida aumenta com o tempo de moagem, fazendo que o porcentagem de níquel dentro da região tenha uma diminuição.

Tabela. 7 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiNb.

min/teor	Ni%w	Ti%w	W%w	%liga
3	91,35	1,16	4,01	0,10
30	91,15	1,16	4,62	0,01
300	80,47	1,29	14,44	1

Segundo estudo (30) feito com uma liga de Ni50%Ti para tempos de moagem até de 60 horas, observou-se que o tamanho dos cristalitos reduz drasticamente nas primeiras 20 horas de moagem. Esta mudança é atribuída ao aumento na densidade de deslocamentos; após um tempo, a deformação constante conduz à redução de tamanho dos subgrãos. Para tempos de moagem maiores do que 40 horas, a taxa de fratura e junção equilibram-se e o tamanho do cristalito praticamente não muda conforme mostrado na Figura. 35.

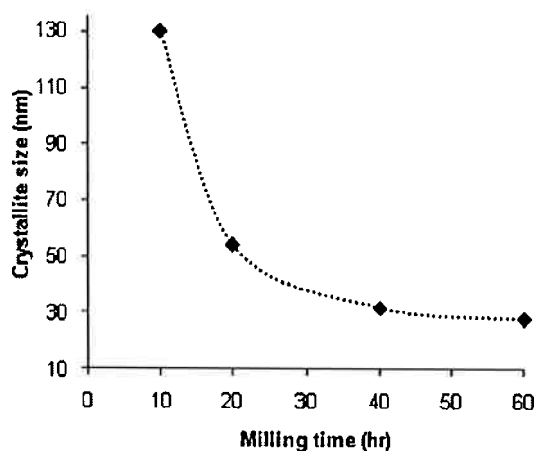


Figura. 35 Variação do tamanho do cristalito com o aumento de tempo na moagem da liga Ni50%Ti. Estudo feito por *Pedroza, Marcus Túlio Magalhães Andrade* "Ligas do sistema NiNb processadas por moagem de alta energia." *Rio Tinto, Paraíba. 2007.*

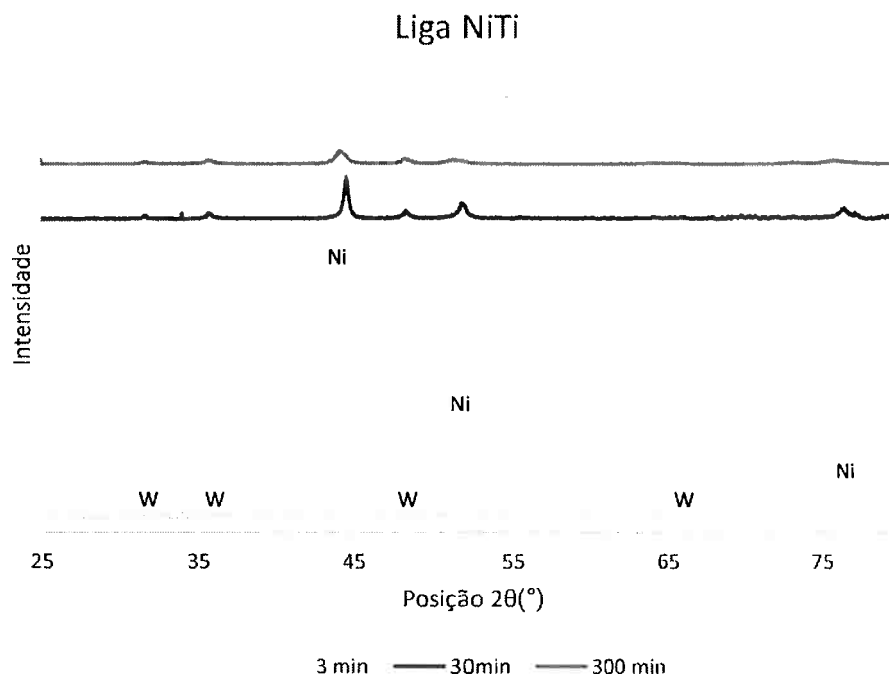


Figura. 36 DRX liga NiTi. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.

Através do DRX observa-se a aparição dos picos de tungstênio quando o tempo de moagem aumenta.

A intensidade dos picos de difração é bem maior para o tempo de 3 minutos devido à mudança do equipamento; mas é importante perceber que a intensidade diminui conforme o pico se torna mais largo. A linha vermelha da Figura. 36 indica que para 300 minutos de moagem, dois dos três picos representativos do níquel, tornam-se mais planos quase desaparecendo, isto ocorre pela perda de cristalinidade do níquel ao longo do processo de deformação, fratura e junção.

Além disso, observa-se que o pico mais representativo do níquel (ângulo de Bragg= 44° aprox.) desfaz-se um pouco para 300 minutos de moagem e isto pode acontecer por aparição de alguma fase da mistura dos pós.

Não se percebe a presença do titânio na liga pelo fato de ser uma quantidade adicionada muito menor do que o níquel.

4.4 LIGA Ni-Mo

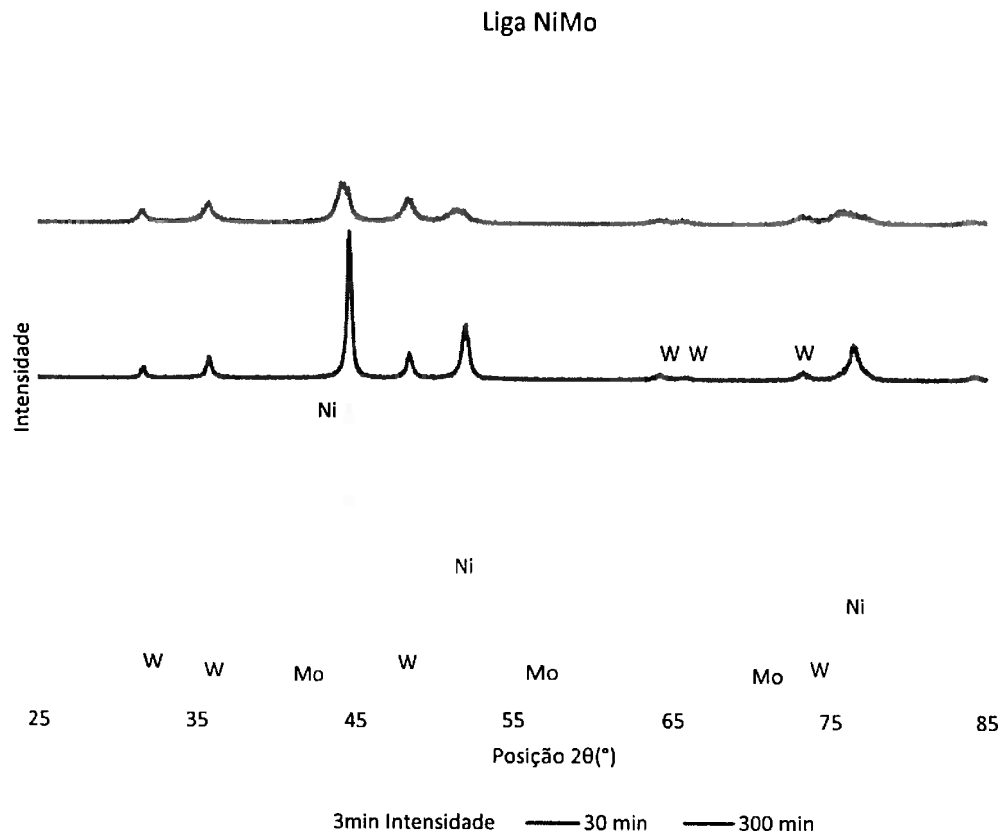


Figura. 37 DRX Liga NiMo. Comparação de picos para diferentes tempos de moagem.

Observa-se na Figura. 37 que quando o tempo de moagem aumenta, os picos do difratograma diminuem sua intensidade e aumentam sua largura, isto é devido à perda de cristalinidade das partículas, conforme ocorrido nas outras duas ligas sintetizadas. O pico de difração do molibdênio foi somente observado aos 3 minutos de moagem, quando sua proporção era maior. O DRX mostrou a presença do molibdênio somente aos 30 minutos de moagem, com uma intensidade bem baixa e dois ângulos de Bragg de $40,5^\circ$ e 59° .

Segundo um estudo publicado pela Università Degli Studi di Sassari na Itália (31), analisou-se o sistema Ni50Mo50 através de difração de raios X, para diferentes tempos de moagem. No estudo nota-se mudanças na largura dos picos de difração a partir de 2 horas de moagem, porém a fase amorfa se forma após 10 horas de moagem. Portanto, com 300 minutos de moagem, apenas um pequeno deslocamento no pico de difração é identificado, e pode estar relacionado com o início da amorfização da liga.

Observa-se que o tamanho do cristalito diminui com o aumento do tempo de moagem. Segundo o DRX realizado, o tamanho do cristalito varia de 34,28nm em 3 minutos até 28,60nm aos 300 minutos.

A liga com maior conteúdo de molibdênio foi a de 3 minutos de moagem (Figura. 38), nesta pode-se observar que há presença de alguns grãos deformados e aglomeração das partículas. Apesar do curto tempo de moagem, a presença de molibdênio contribui para que o processo de junção e fratura da liga ocorra em um tempo menor.

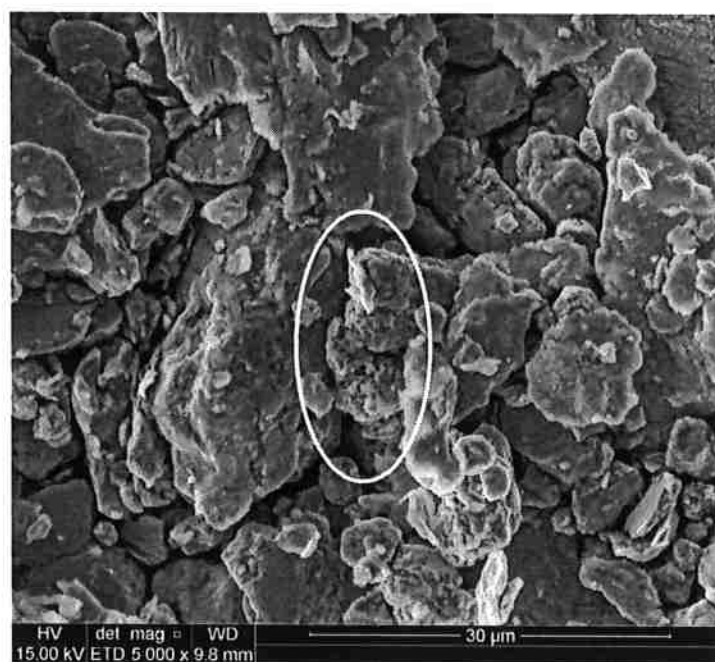


Figura. 38 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 5.000, liga NiMo com 1%w de Mo e 3 minutos de moagem intensiva.

Quando o tempo de moagem foi de 30 minutos, os grãos internos da liga ficaram deformados pela ação das bolas de moagem de carbeto de tungstênio, porém apenas alguns se soldam e formam superfícies aglomeradas dentro da matriz como mostrado na Figura. 39.

Por último na Figura. 40 para a moagem feita em 300 minutos, os grãos apresentam superfícies rugosas devido à aglomeração de cristalitos durante o longo tempo de junção e fratura.

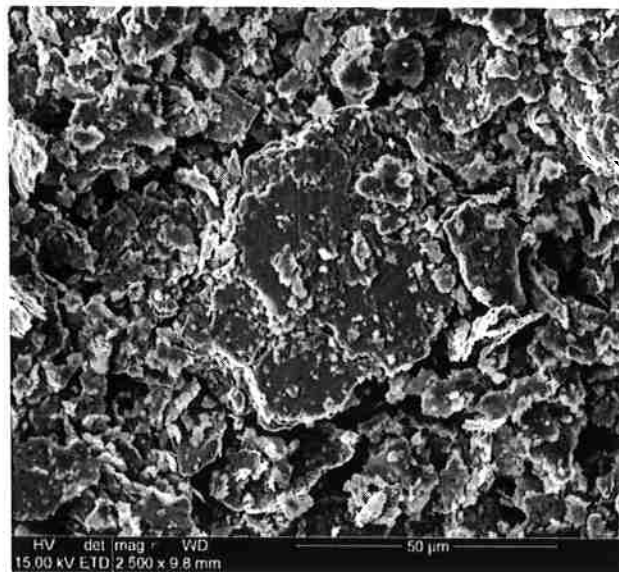


Figura. 39 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 2.500X, liga NiMo com 0,1%w de Mo após 30 minutos de moagem intensiva

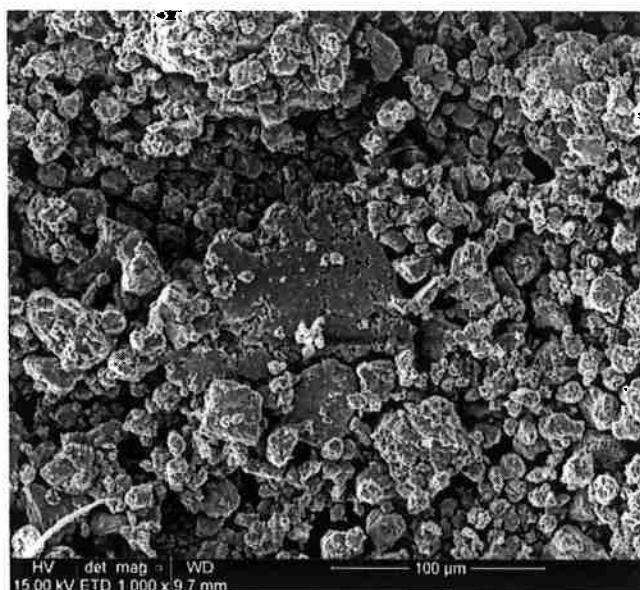


Figura. 40 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 1.000X, liga NiMo com 0,01%w de Mo após 300 minutos de moagem intensiva.

Observa-se na Figura. 41 a distribuição do tungstênio (partículas com maior brilho) na matriz do níquel para 3 minutos de moagem. As partículas não se encontram distribuídas uniformemente e apresentam uma forma angular. Na Figura. 42 observa-se melhor a pouca quantidade de tungstênio concentrada em lugares específicos dentro da amostra.

Tabela. 8 Variação da porcentagem em peso para os diferentes tempos de moagem, liga NiMo.

min/teor	Ni%w	Mo%w	W%w	%liga
3	95,88	0,53	1,17	1
30	95,11	0,25	1,76	0,10
300	72,59	0,27	15,85	0,01

A variação do conteúdo de tungstênio foi determinada por análise EDS em algumas áreas das amostras. Nota-se que ocorre um aumento considerável na moagem de

300 minutos corroborando com o observado nas microestruturas. Ao mesmo tempo a porcentagem de níquel diminuiu.

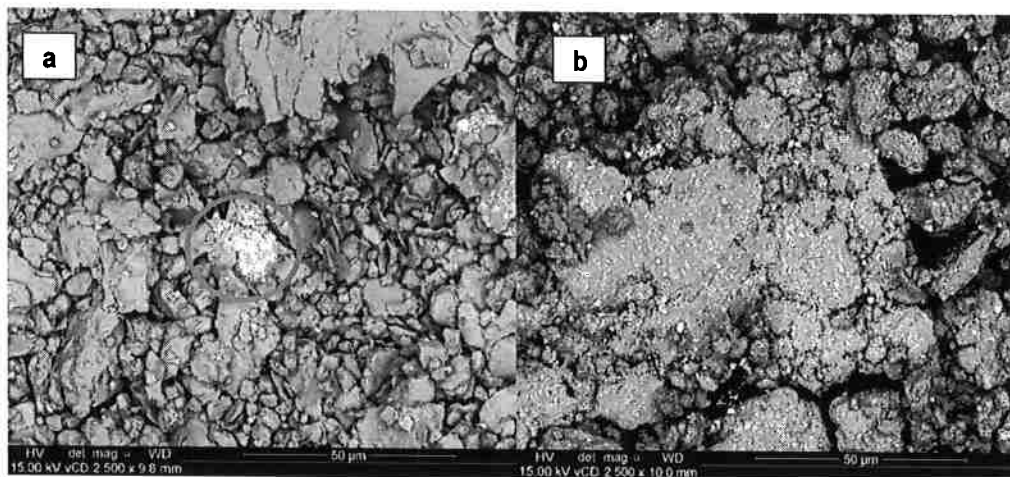


Figura. 41 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 5.000X. Liga NiMo após a) 3 minutos e b) 300 minutos de moagem intensiva

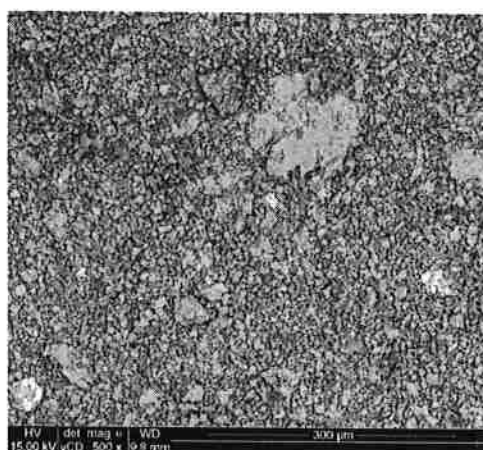


Figura. 42 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 500X. Liga NiMo após 3 minutos de moagem intensiva.

Quando o tempo de moagem aumenta para 30 min, a liga apresenta pouca contaminação por tungstênio. No entanto, o elemento aparece distribuído dentro em toda a matriz do níquel. Este fato também é observado quando o tempo de moagem é maior (300 min), conforme indicado na Figura. 41b.

As partículas de tungstênio não sofrem mudam de forma ao longo da moagem, apenas são distribuídos de forma diferente. Portanto, a contaminação durante a moagem é constante e sempre haverá presença de novas partículas angulares de tungstênio.

O espectro de EDS indica que os metais de liga que foram adicionados na moagem estão presentes apesar de não serem detectados pelo DRX. A detecção não foi possível devido à pequena quantidade adicionada, mesmo para a proporção máxima utilizada (1% em peso).

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE LIGAS

Através das análises de raios X determinou-se que o tamanho de cristalito de todas as ligas trabalhadas de níquel diminuíram para tempos de moagem prolongados, sendo esta a variável mais influente no processo.

Supondo que a contaminação com tungstênio foi semelhante em todas as ligas para um determinado tempo de moagem (uso do mesmo material e número de bolas limpas), analisou se a influência que tem os diferentes elementos na matriz do níquel. Aprecia se que as curvas da figura. 43 concordam com a dureza do material, a curva mais baixa representa a liga com maior dureza (NiMo) e a de tamanho de cristalito maior (NiTi) é a de menor dureza, é dizer a que diminuiu menos.

O níquel, metal mais macio utilizado neste trabalho, foi o primeiro a reduzir de tamanho, seguido do metal da liga, fazendo com que o cristalito seja menor.

Observa-se na figura. 43 que a liga NiMo atingiu um tamanho de cristalito menor quando comparado às outras ligas, porém seu comportamento não apresentou mudança significativa nos primeiros minutos de moagem. Apesar do molibdênio apresentar maior dureza, a maior porcentagem de metal adicionado foi apenas (1%w). No entanto, é possível que a pouca mudança nos primeiros minutos de moagem seja causada pela diferença nos tamanhos de grão inicialmente colocados na mistura: níquel com 149 μ m e molibdênio com 2 μ m.

Diminuindo o teor de 1% até 0,1% e de 0,1% até 0,01% para os tempos de 3, 30 e 300 minutos de moagem conseguiu-se o equilíbrio de fratura-junção depois dos 30 min na liga NiMo.

Para a liga NiTi o tamanho do cristalito obtido foi o menor e também percebe-se uma mudança significativa quando o tempo de moagem aumenta até 30 minutos. A mudança do teor de titânio adicionado não apresentou influência significativa pois para um tempo de 30 min adicionou-se 0,01%w enquanto para 300 minutos adicionou-se 1%w, e o tamanho de cristalito se manteve na faixa de 40-50nm como observado na curva verde da figura. 43.

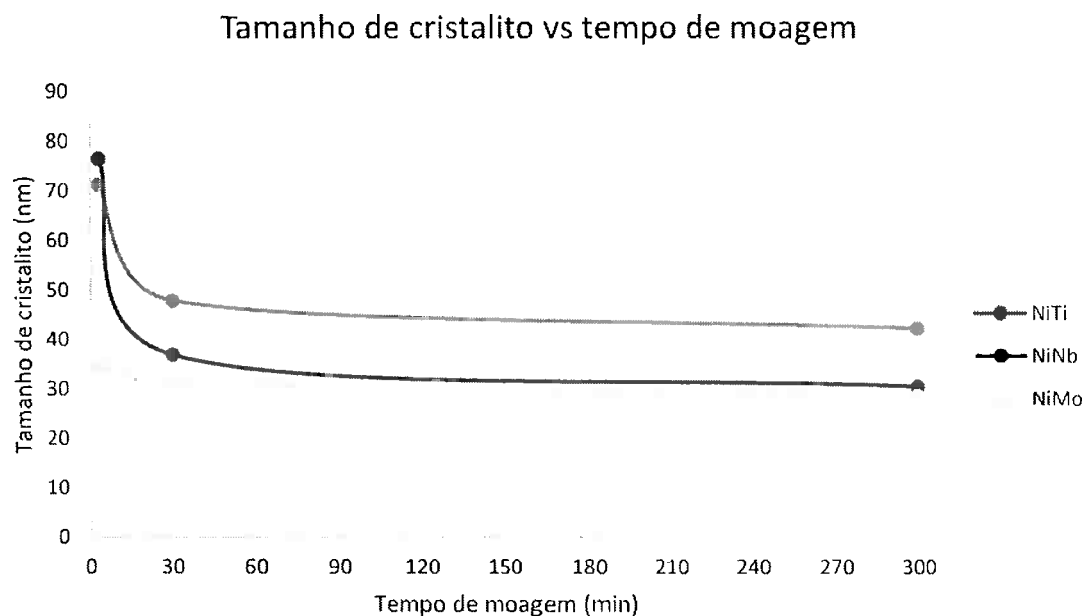


Figura. 43 Variação de tamanho de cristalito das ligas durante o tempo de moagem de alta intensidade.

A curva azul da figura. 43 apresenta o comportamento da liga NiNb quando o tempo de moagem é aumentado. Neste caso, pode-se verificar uma maior mudança do que as outras ligas para tempos menores do que 30 minutos. Este fato pode estar relacionado com a substancial redução do teor de nióbio (de 0,01 em 3 min à 1% em 30 min).

Um estudo realizado no Chile (32) através da análise do pó de níquel com 99.9% de pureza (igual ao utilizado no experimento) utilizando diferentes tempos de moagem de alta intensidade demonstrou a variação do tamanho do cristalito de níquel para os diferentes tempos de moagem.

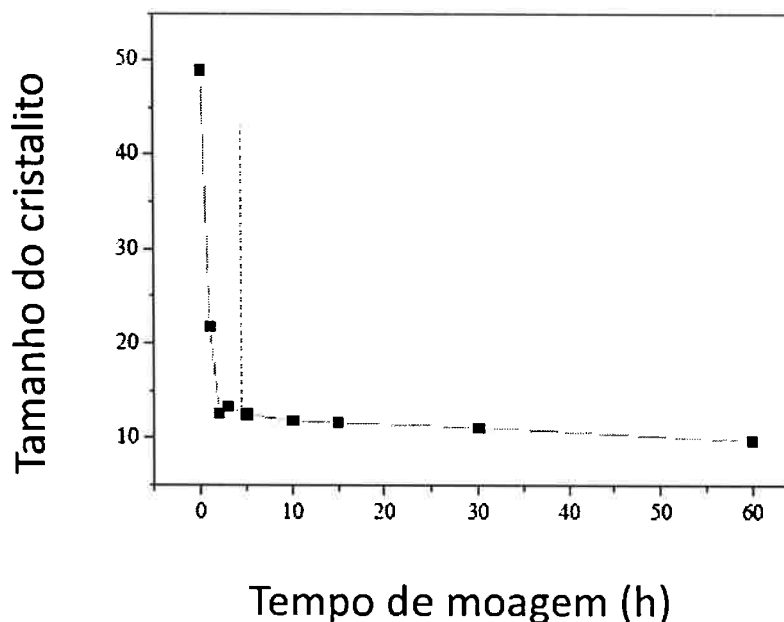


Figura. 44 Variação do tamanho de cristalito do níquel puro em função do tempo em moagem de alta energia. "Study of Ni microstructural changes when subjected to high energy milling". Chile, 2015.

O gráfico da figura. 44 mostra que durante as primeiras 5 horas de moagem, o cristalito reduz em quase 90% do tamanho original, e em seguida o tamanho tende a ficar constante, ou seja, o equilíbrio entre fratura e junção é alcançado. A pesquisa anterior apresenta resultados parecidos aos obtidos neste experimento.

O tamanho de cristalito adquiridos nas ligas do presente trabalho também apresentou maior redução durante os primeiros minutos de moagem. No entanto, as ligas NiTi e NiNb apresentaram um decrescimento maior do que a liga NiMo, conforme representado na Figura. 43.

Quando o níquel é misturado aos outros metais de maior dureza, a moagem atinge o equilíbrio de fratura e junção mais rápido, além disso na moagem há

contaminação com tungstênio (dureza ainda maior). Neste caso, o tamanho do cristalito adquirido (nm) foi maior comparado ao níquel puro.

A análise realizada por DRX, mostra que os picos de difração para todas as ligas apresentam-se mais largos e com menor intensidade quando o tempo de moagem é aumentado.

A contaminação do tungstênio nas ligas aparece depois dos 3 minutos de moagem, identificados pelos picos de baixa intensidade. Para as ligas de NiNb e NiMo após os 300 minutos, os picos de tungstênio são identificados com uma intensidade e largura muito parecida quando comparados ao tempo de 30 minutos. Por outro lado, para a liga NiTi após dos 30 minutos, os picos de tungstênio apresentam intensidades menores.

Apesar das ligas serem constituídas de diferentes metais, as três apresentaram um difratograma próprio do níquel com contaminação de tungstênio. As variações são pequenas comparando-se os mesmos tempos de moagem e também observa-se no diagrama de fases que para temperatura ambiente, a fase encontrada é níquel puro nas três ligas estudadas.

As baixas proporções de Ti, Nb e Mo (<5%w) não são detectáveis por DRX, porém uma análise detalhada das áreas dos póis por EDS demonstra a presença das partículas dentro da matriz do níquel. Estes elementos são detectados com maior facilidade em tempos de moagem mais baixos como 3 e 30 minutos, no qual ocorre deformação constantemente.

A superfície das partículas é modificada com o aumento do tempo de moagem, pois quanto maior o tempo maior é a proporção de deformação no pó, originada pelas bolas de carvão de tungstênio, fazendo com que a superfície inicialmente lisa fique com pequenas partículas aglomeradas. Além disso, na moagem de alta intensidade o estágio de deformação ocorre em tempos curtos, gerando partículas de forma irregular. Com o aumento do tempo, as partículas começam se a soldar e fraturar até alcançar o equilíbrio.

Os resultados mostram que com 3 minutos de moagem e 1% em peso de molibdênio, a liga NiMo apresenta uma maior quantidade de partículas deformadas do que nas ligas sintetizadas com menor proporção de metais, no mesmo tempo de moagem, ou seja, porcentagens maiores de 1%w em Mo favorece a rápida deformação e o início da fratura e junção durante a moagem de alta intensidade. Pelo contrário, ligas com baixo conteúdo de metal ligante como NiNb 3min e 0,01%w retardam na deformação durante os primeiros minutos, apresentando grãos cristalinos de níquel na forma de FCC.

4.6 SINTERIZAÇÃO LIGA NiTi

A densidade relativa dos pós varia conforme o tempo de sinterização aumenta (33). Apesar do tempo de sinterização empregado permanecer o mesmo tanto para o pó moído por 30 min quanto para o pó com 300 min, a densificação foi diferente.

O primeiro estágio da sinterização da liga NiTi com moagem de 30 minutos, relacionado ao crescimento de grão, é identificado nas micrografias de MEV (Figura. 45). Neste caso a sinterização não foi completa pois não foi identificado a formação de pescoços na estrutura; além disso a liga apresentou baixa resistência pois o compactado quebrou-se logo após a retirada da folha de grafite da matriz de sinterização.

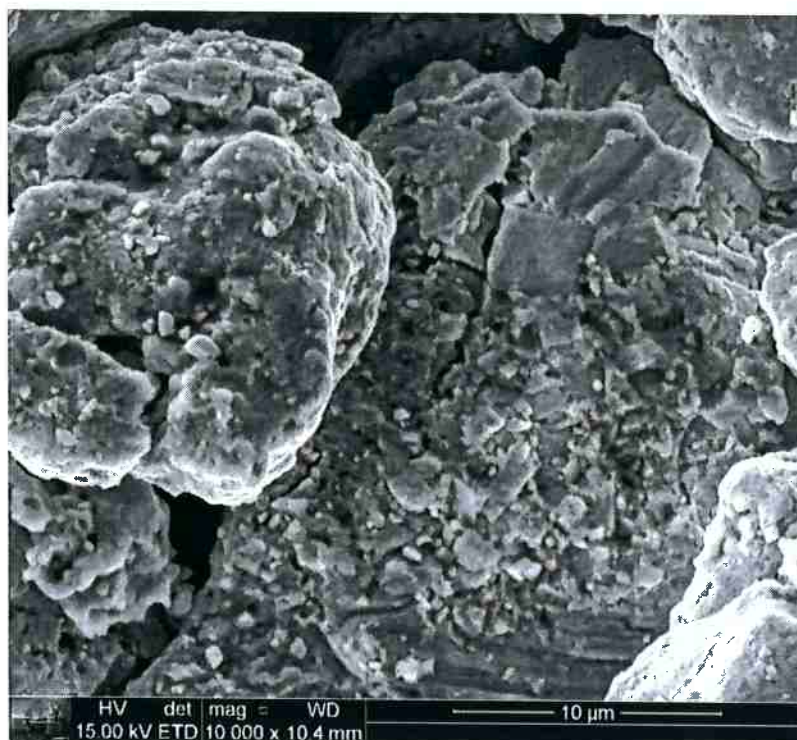


Figura. 45 Micrografia de elétrons secundários, magnificação 10.000X, liga NiTi com 30 minutos de moagem depois da sinterização com plasma.

A Figura. 46 mostra a liga de NiTi com 300 minutos de moagem. A formação de pescoço como produto da sinterização, indicada pelo círculo vermelho, confirma que o um tamanho de partícula menor sofre maior densificação. Por outro lado, a amostra apresenta poros que ainda não foram fechados, indicando que a sinterização não foi completa, possivelmente devido ao baixo tempo de sinterização ou a temperatura escolhida.

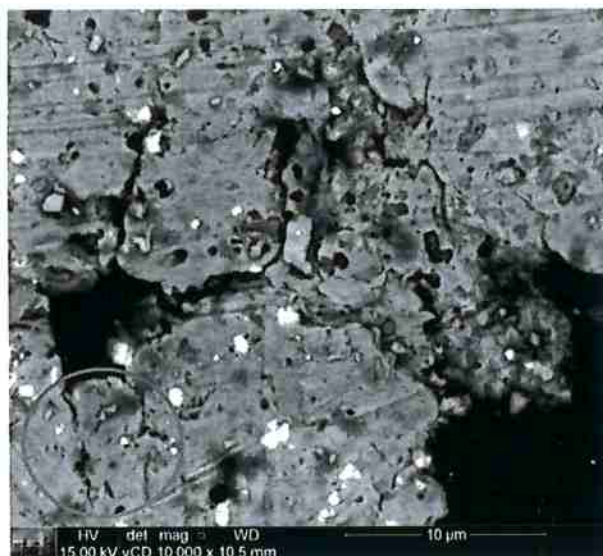


Figura. 46 Micrografia de elétrons retroespalhados, magnificação 10.000X, liga NiTi sinterizada após 300 minutos de moagem intensiva.

Para confirmar a presença de pescoço na sinterização, a amostra fraturada foi analisada por MEV na seção transversal, e os resultados podem ser observados na Figura. 47.

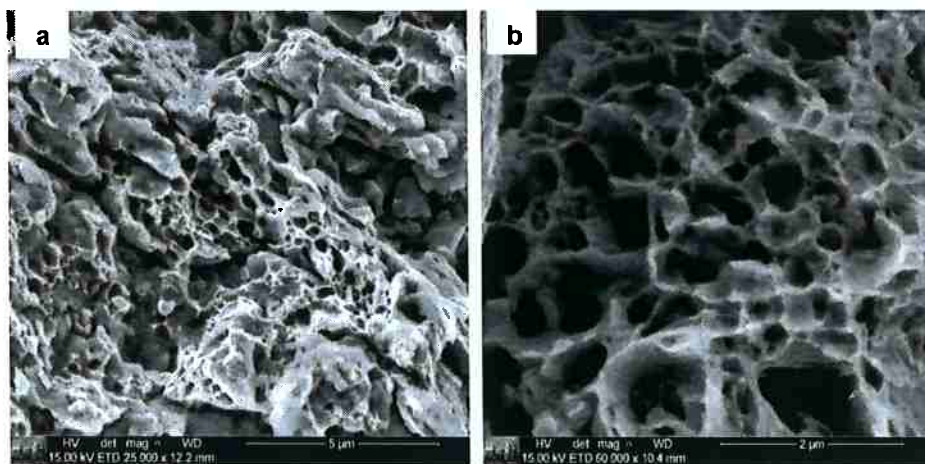


Figura. 47 Micrografia de elétrons secundários. Formação do pescoço depois da sinterização. Seção transversal fraturada Liga NiTi após 300min de moagem. a) magnificação 2500X b) magnificação 60000X

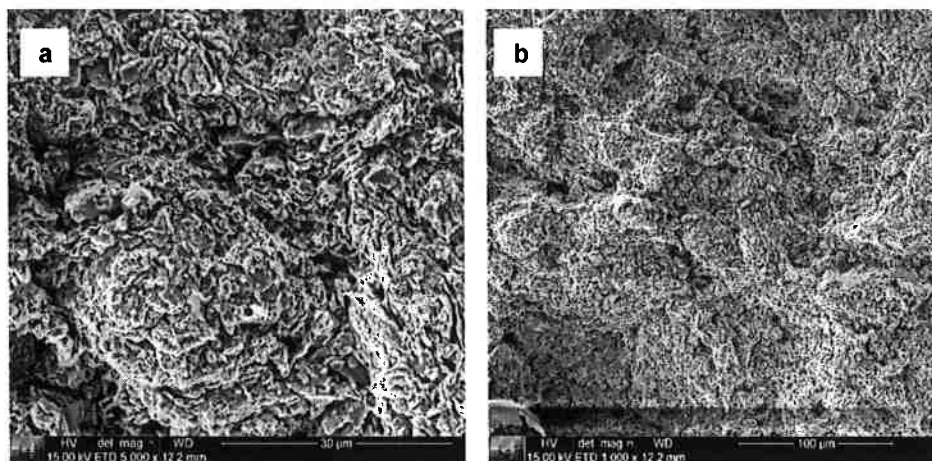


Figura. 48 Microscopia de elétrons secundários, liga NiTi sinterizada após 300 minutos de moagem intensiva. a) magnificação 5000X b) magnificação 1000X

A sinterização realizada a 800°C apresentou efeito somente para a liga NiTi com 300 minutos de moagem, pois foi obtida uma liga bem compactada e com formação de pescoços conectados com os pequenos grãos. A liga com 30 minutos de moagem não atingiu sinterização pois não houve formação de pescoço, além de apresentar alta fragilidade. Este fato pode estar relacionado com a diferença do tamanho de grão entre as ligas, pois quando o tempo de moagem é maior, o grão fica mais fino, apresentando maior superfície de contato e fazendo com que a temperatura, apesar de estar bem abaixo da temperatura de fusão, consiga aquecer a superfície dos grãos e fusioná-los através do efeito Joule de sinterização.

5. CONCLUSÕES

- Através da análise de DRX e aplicação da equação de Scherrer determinou-se que o tamanho de cristalito das ligas sintetizadas (NiNb, NiTi e NiMo) diminui quando o tempo de moagem aumenta. A maior mudança foi observada na liga NiNb durante os primeiros 30 minutos.
- A proporção de metais (Ti, Nb e Mo) adicionados à matriz do níquel apresenta pequena influência na diminuição do cristalito, quando o teor é menor do que 1 %. Ligas com proporções maiores (FeCr, FeCrNb, FeNb, CrNb) adquirem um menor tamanho do cristalito em 30 minutos de moagem.
- A partir das micrografias de MEV verifica-se a mudança das partículas nas diferentes amostras. Em geral, durante os primeiros minutos os grãos se deformam e conforme o tempo de moagem é elevado aparecem aglomerações na superfície pela constante fratura e junção.
- Todas as amostras apresentam contaminação por tungstênio, a qual aumenta com o tempo de moagem e se apresenta dispersa por toda a amostra. Sugere-se para os trabalhos futuros, a utilização de bolas de moagem que diminuam a contaminação, visando a obtenção de resultados mais precisos.
- A sinterização da liga NiTi durante 20 minutos realizada a 800°C e moída por 300 minutos apresenta formação de pescoços. No entanto, a liga sinterizada a 30 minutos não apresentou a mesma estrutura. Recomenda-se realizar sinterização com temperaturas mais elevadas e tempo de moagem menores do que 300 minutos nos próximos trabalhos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1. *Desenvolvimento de ligas sinterizadas de níquel para aplicações*. M. L. Parucker, A. N. Klein. 1, Florianópolis : Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2014, Vol. 9.
2. Universidade Santa Cecilia, Cursos. *Processo de sinterização*. [Online] [Citado em: 16 de Janeiro de 2016.] <http://cursos.unisanta.br/mecanica/polari/sinterizacao.html>.
3. Masuo hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama. *Nanoparticle technology handbook*. Amsterdam : ELSEVIER, 2007.
4. Sattelberger, Ing. Siegfried. [Online] [Citado em: 7 de Abril de 2016.] http://www.gfe.com/fileadmin/user_upload/pdfs/Veroeffentlichungen/MasterAlloys_HP NbMasteralloys.pdf.
5. Lin, Richard. University of Standford. *Shape memory alloys and their applications*. [Online] 21 de Janeiro de 1996. [Citado em: 19 de Octubre de 2015.] <http://web.stanford.edu/~richlin1/sma/sma.html>.
6. Vaquero, Beatriz Campos. caracterización de los sistemas Eu₂O₃ y Gd₂O₃ por molienda mecánica. [Online] 2011. [Citado em: 15 de 11 de 2015.] http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/13051/PFC_Beatriz_Campos_Vaquero.pdf?sequence=1.
7. Kubaski, Evaldo Toniolo. *Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl*. São Paulo : Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.
8. González, Beatriz Núñez. Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización por descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ultra-altas temperaturas basados en ZrC. [Online] 2013. [Citado em: 30 de Março de 2016.] <http://dehesa.unex.es/handle/10662/525?locale-attribute=pt>.
9. Balaz, P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engeneering*. s.l. : Springer, 2008.
10. P. Rojas, S. Ordoñez y D. Serafini. Estudio del efecto de la razón bolas : polvo en la molienda de alta energía de Mg₂Ni. *Asociación argentina de materiales*. [Online] 2004. [Citado em: 19 de 10 de 2015.] <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/144.pdf>.
11. Thakur Prasad Yadav, Ram Manohar Yadav, Dinesh Pratap Singh. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and

Nanocomposites. *Scientific & Academic Publishing*. [Online] 2012. [Citado em: 19 de 10 de 2015.] <http://article.sapub.org/pdf/10.5923.j.nn.20120203.01.pdf>.

12. *Estudo do efeito da moagem de alta energia sobre a sinterização do carboreto de Boro*. Santos, Leandro Luiz dos. Rio de Janeiro : Escola Politecnica, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2013.

13. ANDREZZA CAMPOS ZANARDO, RICARDO BOUERI MAGALHÃES. *Estudo de moagem de alta energia e de sinterização de misturas de pós de NiSn e NiMg*. Caldas, MG : s.n., 2014.

14. UFF, Física Moderna. *Vídeo: Raios x e difração de Bragg*. Rio de Janeiro : s.n., 23 de Maio de 2011.

15. Batista, Anderson Marcio de Lima. Universidade Federal de Ceará. [Online] 2013. [Citado em: 28 de Janeiro de 2016.] http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/7107/1/2013_dis_amlbatista.pdf.

16. Chiaverini, Vicente. *Metalurgia do pó*. São Paulo : ABM, 2001. 4 ed.

17. ciência dos materiais . [Online] [Citado em: 22 de 10 de 2015.] <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=12&top=61>.

18. superficiales, Unidad de materiales y tratamientos. AIMME, Instituto tecnologico metalmecánico. [Online] 06 de 04 de 2011. http://www.observatorio.aimme.es/otea_document.asp?id=10117&n=1.

19. M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez,. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials. s.l. : INTECH Open Access Publisher, 2013.

20. Antonio J. Sánchez Egea, Hernán A. González Rojas, Diego J. Celentano J. Antonio Travieso Rodríguez, , Jordi Llumà i Fuentes. Bottoming bending process assisted by electroplasticity. *Universiad Politecnica de Catalunya*. [Online] 2013. [Citado em: 23 de 10 de 2015.] <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/14872/Bottoming%20bending%20process%20assisted%20by%20electroplasticity.pdf?sequence=1>.

21. *Enhanced mechanical properties of spark plasma sintered NiTi*. Junho Lee, Jaewon Hwang, Dongju Lee, Ho Jin Ryu, Soon Hyung Hong. 617, Daejeon, Korea : s.n., 2014.

22. *Shape memory niti and niticu alloys obtained by spark plasma sintering process*. Cristiana Diana CIRSTEA, Magdalena LUNGU, Alexander M. BALAGUROV, Virgil MARINESCU, Otilia CULICOV. Suíça : Research Gate publication, 2015.

23. Faura, Jaime Renau-Piqueras & Magdalena. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Valencia : s.n.

24. López, M.C. María Guadalupe Nieto. Fundamentos en la preparación de muestras para microscopio electrónico de barrido. Tapachula, México : s.n., 2010.
25. kletecka, Petr. Software periodic table . [Online] [Citado em: 2016 de Maio de 20.] https://pt.kle.cz/es_ES/index.html.
26. R.M German, A Bose. *Injection molding of metals and ceramics*. Princenton, NJ : Metal powder industry Federation, 1997.
27. Alexander, H.P. Klug & L.E. *X-Ray Diffraction Procedures*. s.l. : John Wiley & Sons Inc., 1974. pp. 687-703. Vol. 2nd.
28. Irezabal, M.A. Luisa Colina. Reducción de tamaño de sólidos. [Online] [Citado em: Março de 28 de 2016.] http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/red_tam_solidos_intro.pdf.
29. Pedroza, Marcus Túlio Magalhães Andrade. *Ligas do sistema NiNb processadas por moagem de alta energia*. Rio Tinto, Paraíba : s.n., 2007.
30. Landgraf, Fernando. *Sinterização de pós metálicos*. [Slides de Aula] São Paulo : Universidade de São Paulo, 2015.
31. International, ASM. *Phase diagrams of binary Nickel alloys*. Ohio, USA : The materials information society, 1991.
32. H. Zoz, H. Ren, R. Reichardt, H.U Benz. High energy milling, Mechanical alloying, reactive milling. *Zoz group*. [Online] [Citado em: 19 de 10 de 2015.] http://www.zoz-gmbh.de/_AKTUELL/pdf_content/publications/v14.pdf.
33. Pereira, Gedeon. ebah. [Online] [Citado em: 28 de Janeiro de 2016.] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgTeMAB/ensaio-dureza?part=3#>.
34. Zhang Chunping and Zhang Kaifeng. Intech. *Pulse current auxiliary sintering, Sintering applications*. [Online] 2013. [Citado em: 23 de 10 de 2015.] <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/pulse-current-auxiliary-sintering>.
35. Good Fellow. *Base de dados*. [Online] [Citado em: 28 de Janeiro de 2016.] <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCatalogue.php?Language=S>.
36. *X-ray analysis of changes to the atomic structure around Ni associated with the interdiffusion and mechanical alloying of pure Ni and Mo powders*. G. Cocco, S. Enzo, N.T. Barret, K.J Roberts. 13, Italia : Physical review B, 1992, Vol. 45.
37. *Effect of Milling and Annealing on Formation of Nanostructured Ni-50at.%Ti shape memory alloy*. Morteza Ghadimi, Ali Shokuhfar. x, Teherán, Irán : Majlesi Journal of mechanical engineering, 2010, Vol. x.

38. Carola Martínez, Paula Rojas , Claudio Aguilar , Danny Guzmán , Eugenia Zelaya. *Study of Ni microstructural changes when subjected to high energy milling*. Chile : s.n., 2015.
39. ASM. ASM Alloy phase Diagrams Database. [Online] [Citado em: 2016 de Fevereiro de 14.] http://www.asminternational.org/materials-resources/online-databases/-/journal_content/56/10192/15469013/DATABASE.

APÊNDICE

Diagrama de fase

Ti-Ni

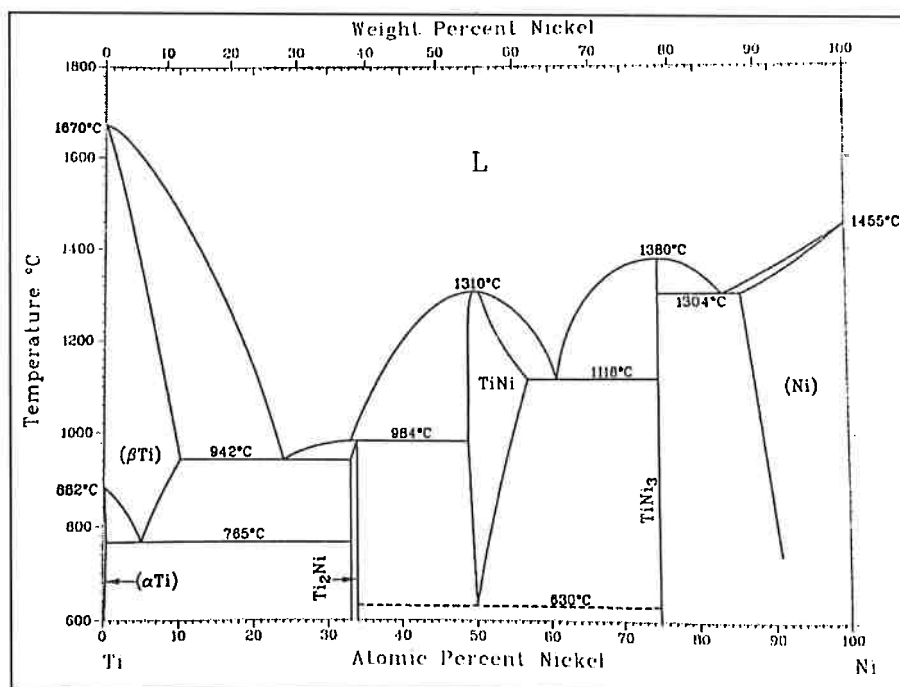


Figura. 49 Diagrama de fase binário liga NiTi. (34)

Tabela. 9 Fases da liga NiTi, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
β Ti	CCC	1670 (fusão)
α Ti	HC	882 (mudança alotrópica)
NiTi ₂	CFC	984 (R. peritética)
NiTi	CCC, estrutura CsCl	1310
Ni ₃ Ti	HC	1304 (R. eutética) 1380 (fusão)
Ni	CFC	1304 (R. eutética) 1455 (fusão)

Ni-Nb

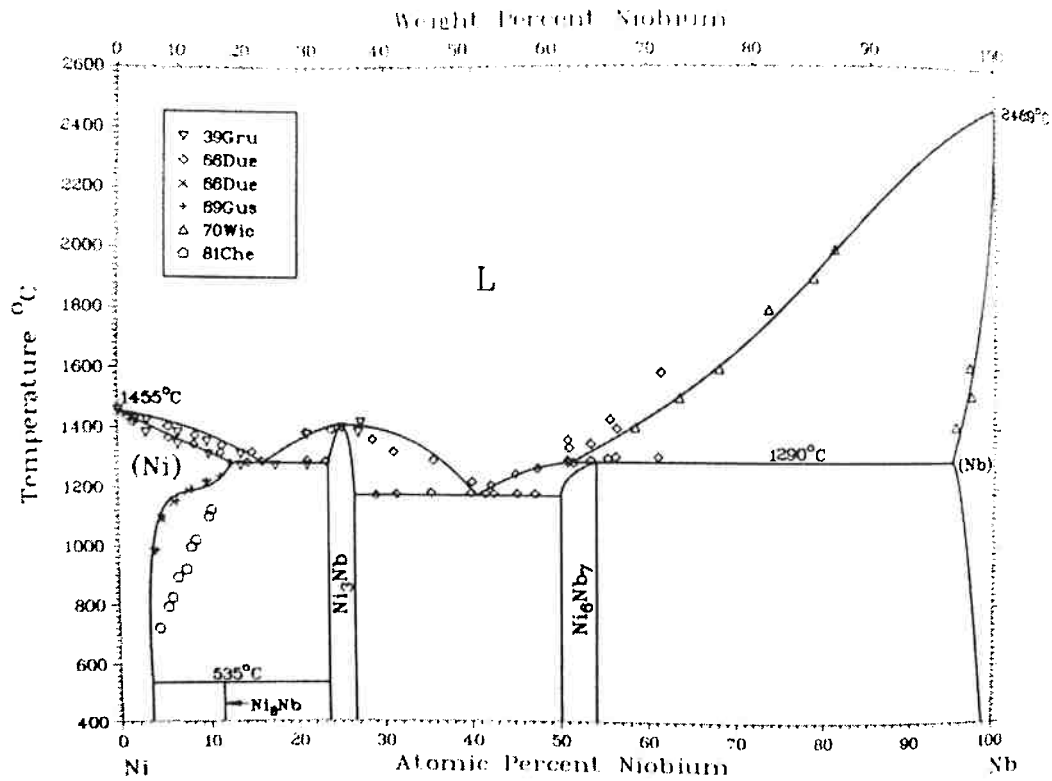


Figura. 50 Diagrama de fases binário liga Ni-Nb. (34)

Tabela. 10 Fases da liga NiNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
Ni(a)	CFC	1455 (p. de fusão)
Ni ₈ Nb	CFC	535 (peritetoíde)
Ni ₃ Nb	Ortorrômbica	1408 (eutética)
Ni ₆ Nb ₇	Isomorfa	1290 (eutética)
Nb	CCC	2469 (p. de fusão)

Ni-Mo

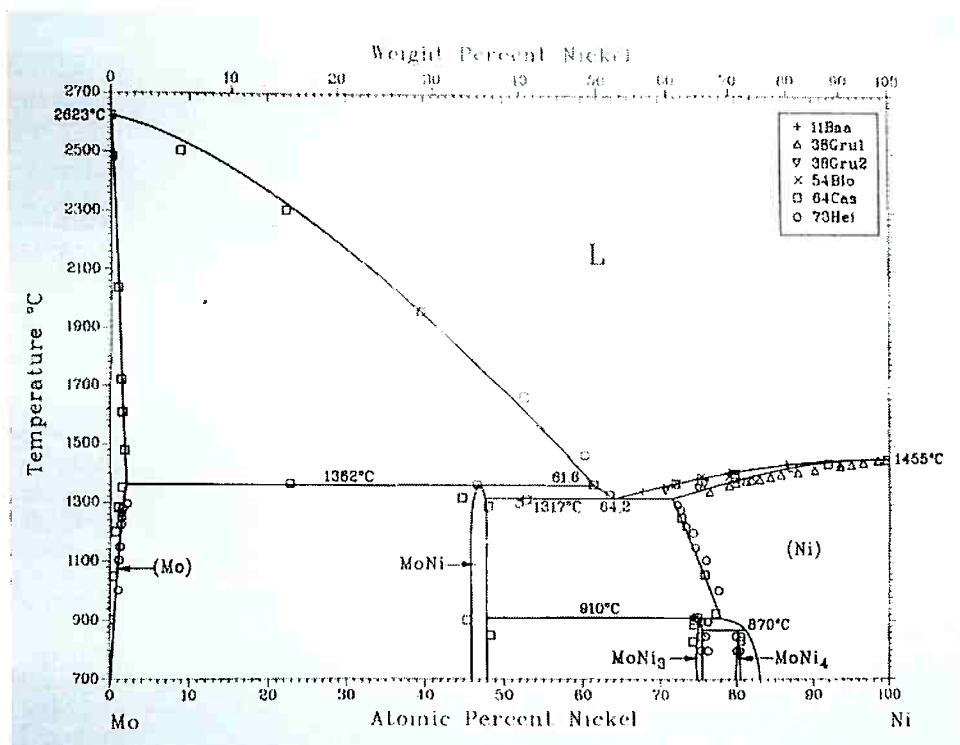


Figura. 51 Diagrama de fases binário liga NiMo. (34)

Tabela. 11 Fases da liga NiMo, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação.

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
Mo	CCC	2623 (p. de fusão)
MoNi	Ortorrômica	1362 (R peritetoíde)
MoNi ₃	Ortorrômica	910 (R peritetoíde)
MoNi ₄	CCC	870 (R peritetoíde)
Ni	CFC	1455 (p. de fusão)

Ligas de prova

Fe-Nb

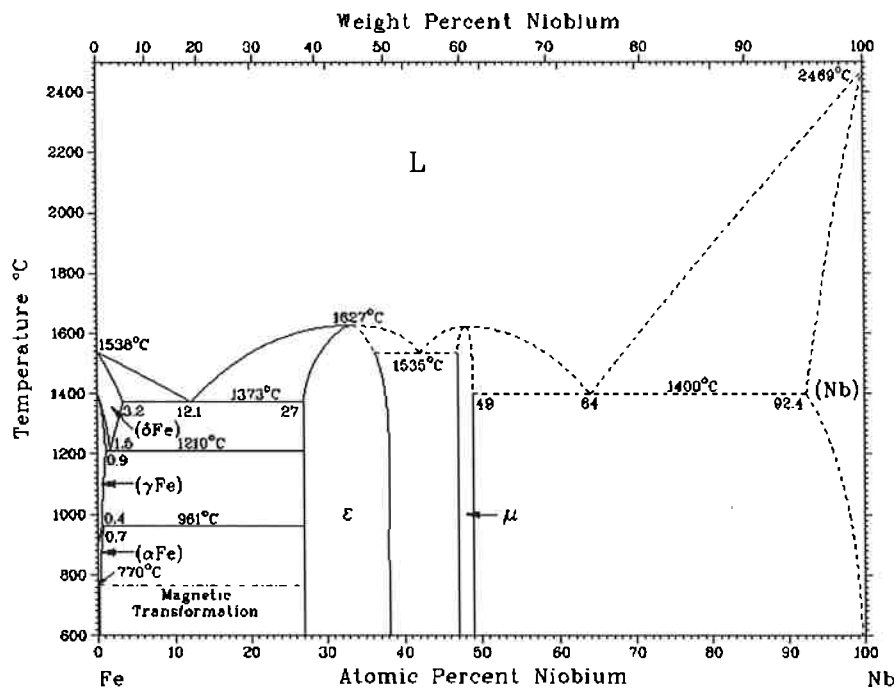


Figura 52. Diagrama de fases binário liga FeNb

Tabela 12 Fases da liga FeNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
α ou αFe	CCC	960 (P. de fusão)
γ ou γFe	CFC	1390
δ ou δFe	CCC	1538
ε ou Fe ₂ Nb	HC	1627 (eutética)
μ ou FeNb	HC	1627 (eutética)
Nb	CCC	2467 (P. de fusão)

Fe-Cr

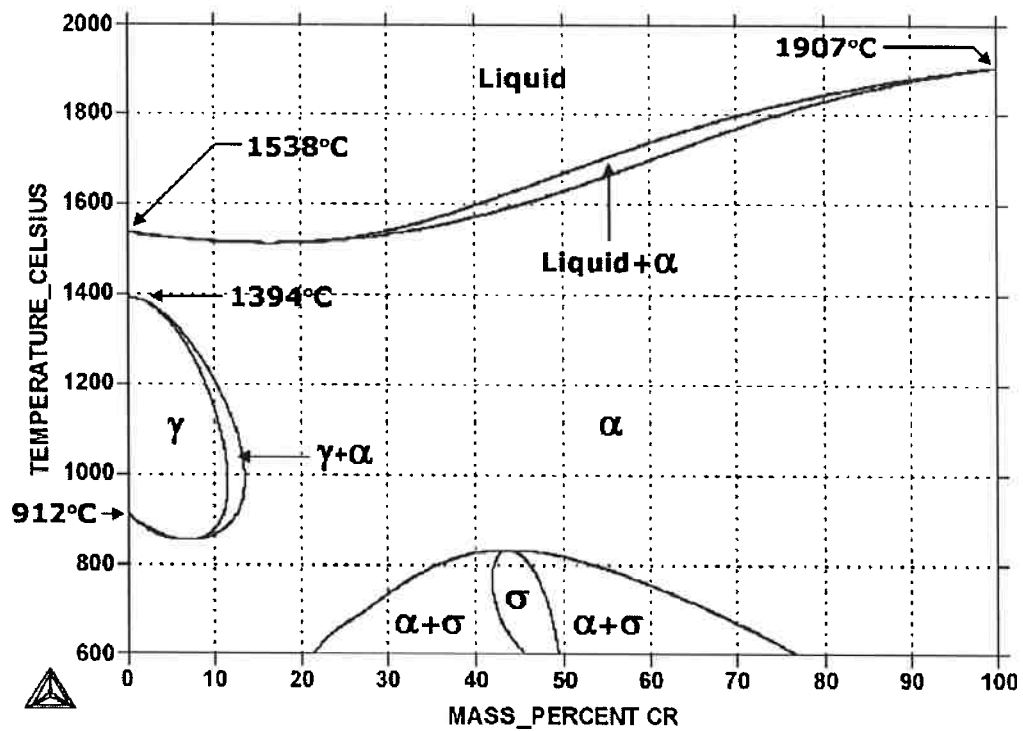


Figura 53. Diagrama de fases binário liga FeCr

Tabela 13 Fases da liga FeCr, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
α Fe, Cr	CCC	1907 1538
γ Fe	CCC	1394
σ	CCC	845

Cr-Nb

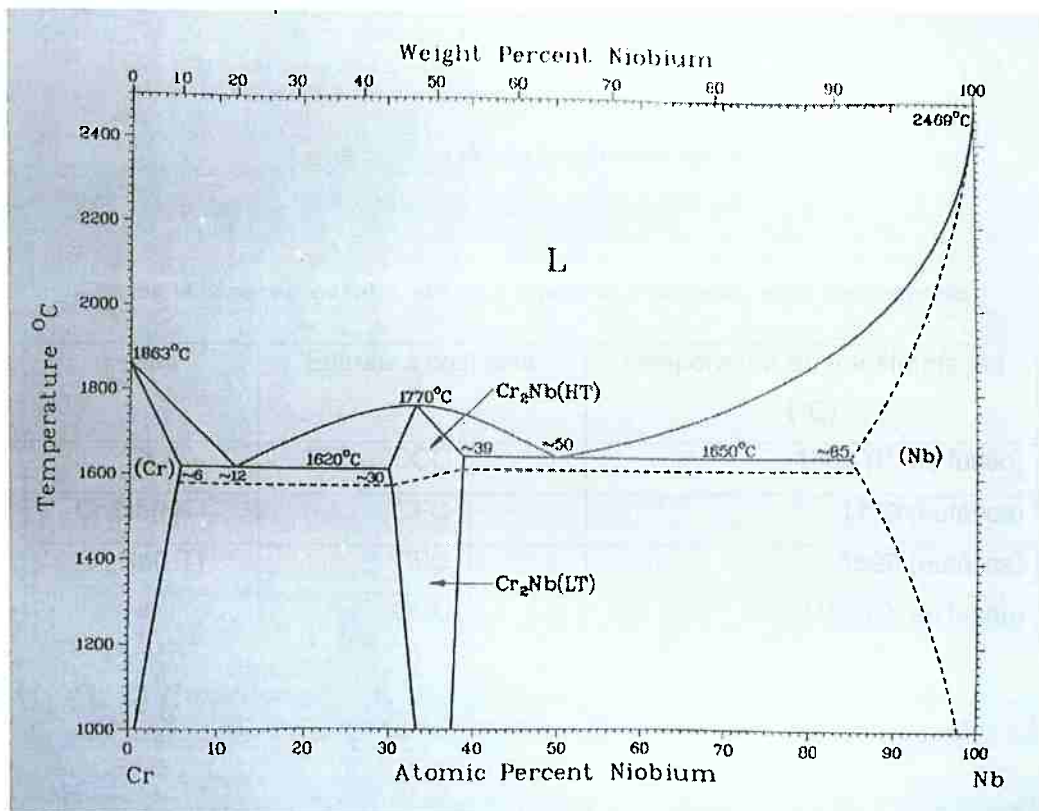


Figura 54. Diagrama de fases binário liga CrNb

Tabela 14 Fases da liga CrNb, estruturas cristalinas e temperaturas de transformação

Fases	Estrutura cristalina	Temperatura de transformação (°C)
Cr	CCC	1863 (P. de fusão)
Cr ₂ Nb(HT)	CFC	1770 (eutética)
Cr ₂ Nb(LT)	CFC	1590 (eutética)
Nb	CCC	2469 (P. de fusão)

Fe-Cr-Nb

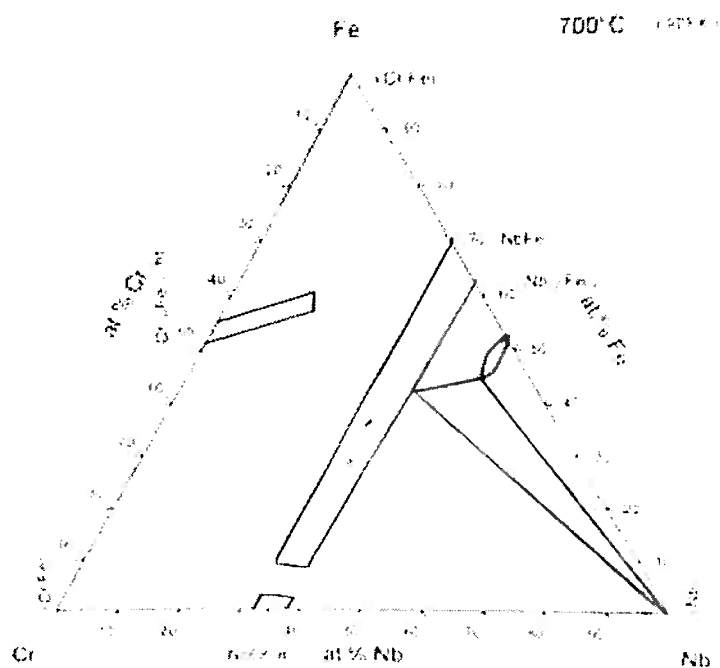


Figura 55. Diagrama de fases ternário liga FeCrNb

Tabela 15 Fases da liga CrNb

	Fase
$\text{Cr}_{0,48}\text{Fe}_{0,52}$	σ
NbCr_2	λ_2
$\text{Nb}_{6,33}\text{Fe}_{6,67}$	μ
NbFe_2	λ_1

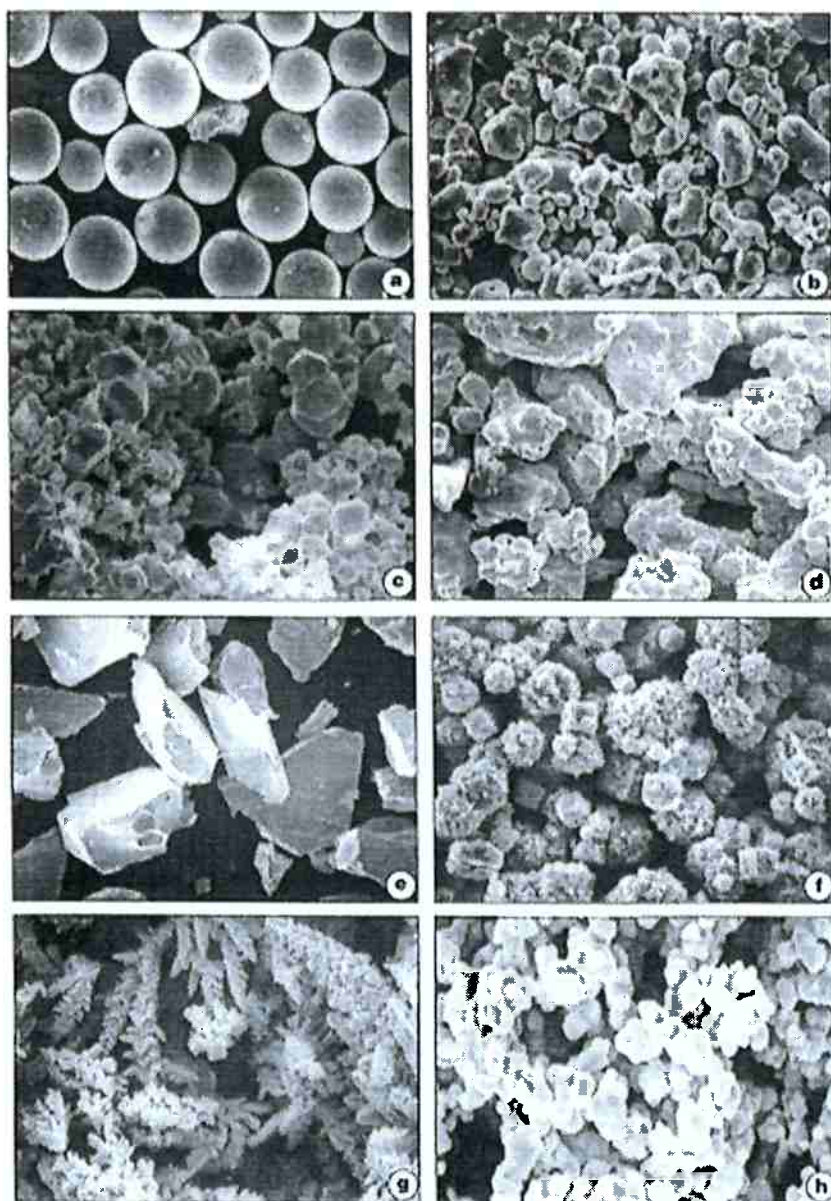


Figura. 56 Forma das partículas. a) Esférica b) Arredondada c) Aglomerada d) Irregular e) Angular f) Com
picas g) Dendrítico h) Poroso