



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**Estudo da Redução de Óxido de Cromo por Meio  
de Moagens de Alta Energia Utilizando Diferentes  
Corpos de Moagem**

Trabalho de Formatura para  
Graduação na Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Autor: Rafael Gomes da Fontes  
Orientador: José Deodoro Trani Capocchi  
Co-orientador: Osvaldo Mitsuyuki Cintho

**São Paulo**

**2002**

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>III</b>
<b>1. OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
2.1. MECANISMO .....	2
2.1.1. <i>Reagentes Dútil-Dútil</i> .....	4
2.1.2. <i>Reagentes Dútil-Frágil</i> .....	5
2.1.3. <i>Reagentes Frágil-Frágil</i> .....	6
2.2. VARIÁVEIS DO PROCESSO.....	6
2.2.1. <i>Tipo de moinho</i> .....	7
2.2.2. <i>Recipiente de moagem</i> .....	7
2.2.3. <i>Velocidade de moagem</i> .....	8
2.2.4. <i>Tempo de moagem</i> .....	8
2.2.5. <i>Tipo, tamanho e distribuição de tamanho da bola de moagem</i> .....	8
2.2.6. <i>Relação massa de bola por massa de pó</i> .....	9
2.2.7. <i>Fração do recipiente ocupado pela mistura em pó</i> .....	10
2.2.8. <i>Atmosfera de moagem</i> .....	10
2.2.9. <i>Temperatura de moagem</i> .....	11
2.2.10. <i>Agentes de controle de processo</i> .....	11
2.3. TIPOS DE MOINHO.....	12
2.3.1. <i>Moinhos Vibratórios</i> .....	12
2.3.2. <i>Moinhos Planetários</i> .....	14
2.3.3. <i>Moinhos por Atrito</i> .....	15
2.3.4. <i>Moinhos Comerciais</i> .....	16
2.4. EXPERIÊNCIAS ANTERIORES .....	18
<b>3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
4.1. MOAGENS COM JARRO E BOLA DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO.....	24
4.2. MOAGENS COM JARRO E BOLA DE ALUMINA.....	26
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO OBTIDO .....	28
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>36</b>

## **RESUMO**

Este trabalho consiste na realização de experiências de moagem de alta energia com uma mistura em pó de óxido de cromo e alumínio metálico. Essas experiências foram realizadas em um moinho vibratório “SPEX” com corpos de moagem de carbeto de tungstênio e de alumina. Os produtos obtidos foram analisados por difração de raios-X e determinação de tamanho de partícula por espalhamento a laser de baixo ângulo. Os resultados das análises foram comparados com experiências realizadas por Cintho<sup>2</sup> em corpos de moagem de aço.

As experiências realizadas com corpos de moagem de carbeto de tungstênio apresentaram redução do óxido de cromo a cromo metálico a partir de 4 horas de moagem. Entretanto, houve contaminação do produto com carbeto de tungstênio. Essa redução ocorreu apenas a partir de 8 horas em experiências realizadas em corpos de moagem de aço. Já nas experiências realizadas com corpos de moagem de alumina, não houve redução do óxido de cromo e ocorreu uma grande contaminação com alumina.

## **LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1: COLISÃO ENTRE DUAS BOLAS DE MOAGEM E PARTÍCULAS DE PÓ EM UMA MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	3
FIGURA 2: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA COM O TEMPO DE MOAGEM .....	4
FIGURA 3: MICROGRAFIA OBTIDA EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DE PARTÍCULA DE PÓ EM MOAGEM A PARTIR DE REAGENTES DÚTEIS (Ag-Cu) .....	5
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOINHO VIBRATÓRIO “SPEX” .....	13
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOINHO VIBRATÓRIO DESENVOLVIDO POR BASSET E OUTROS .....	14
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOINHO PLANETÁRIO .....	15
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOINHO POR ATRITO .....	16
FIGURA 8: MOINHO DE BOLAS PARA ELABORAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS EM ESCALA COMERCIAL .....	17
FIGURA 9: TAMANHOS DE PARTÍCULA E SUPERFÍCIES ESPECÍFICAS PARA TODOS OS TEMPOS DE MOAGEM NAS EXPERIÊNCIAS REALIZADAS COM CORPOS DE MOAGEM DE AÇO .....	18
FIGURA 10: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MOÍDAS EM VÁRIOS TEMPOS EM CORPOS DE MOAGEM DE AÇO .....	19
FIGURA 11: (A) CORPO DE MOAGEM (JARRO E BOLA) DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (B) CORPO DE MOAGEM (JARRO E BOLA) DE ALUMINA .....	21
FIGURA 12: ILUSTRAÇÃO DA “GLOVE BOX” UTILIZADAS NAS EXPERIÊNCIAS .....	22
FIGURA 13: ILUSTRAÇÃO DO MOINHO “SPEX” UTILIZADO NAS EXPERIÊNCIAS.....	23
FIGURA 14: TAMANHOS DE PARTÍCULA E SUPERFÍCIES ESPECÍFICAS PARA TODOS OS TEMPOS DE MOAGEM NAS EXPERIÊNCIAS REALIZADAS COM CORPOS DE MOAGEM DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO .....	29
FIGURA 15: TAMANHOS DE PARTÍCULA E SUPERFÍCIES ESPECÍFICAS PARA TODOS OS TEMPOS DE MOAGEM NAS EXPERIÊNCIAS REALIZADAS COM CORPOS DE MOAGEM DE ALUMINA .....	29
FIGURA 16: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MOÍDAS EM VÁRIOS TEMPOS EM CORPOS DE MOAGEM DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO .....	32
FIGURA 17: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS MOÍDAS EM VÁRIOS TEMPOS EM CORPOS DE MOAGEM DE ALUMINA.....	33

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1: CAPACIDADES TÍPICAS DE DIFERENTES TIPOS DE MOINHO .....	7
TABELA 2: RESULTADO DE ANÁLISE QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO ÓXIDO DE CROMO EM PÓ .....	20
TABELA 3: RESULTADO DE ANÁLISE QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO ALUMÍNIO EM PÓ.....	21
TABELA 4: INDICAÇÃO DE CÁLCULO DA DENSIDADE DA BOLA DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO E DA MASSA DE PÓ NECESSÁRIA PARA A MOAGEM .....	24
TABELA 5: MASSAS DA BOLA E DE PÓ (EM GRAMAS) EM TODOS OS TEMPOS DE MOAGEM ANTES E DEPOIS DAS EXPERIÊNCIAS COM CORPOS DE MOAGEM DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO.....	25
TABELA 6: INDICAÇÃO DE CÁLCULO DA DENSIDADE DA BOLA DE ALUMINA E DA MASSA DE PÓ NECESSÁRIA PARA A MOAGEM.....	26
TABELA 7: MASSAS DA BOLA E DE PÓ (EM GRAMAS) EM TODOS OS TEMPOS DE MOAGEM ANTES E DEPOIS DAS EXPERIÊNCIAS COM CORPOS DE MOAGEM DE ALUMINA.....	27

## 1. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Realizar uma revisão de literatura sobre moagem de alta energia;
- Realizar experiências de moagem de alta energia com dois corpos de moagem de materiais com densidade bem diferentes: carbeto de tungstênio e alumina;
- Realizar medidas de massa dos reagentes, do produto final e da bola de moagem (antes e depois das experiências);
- Discutir os resultados obtidos;
- Caracterizar o produto obtido através de análise por difração de raios-X e de determinação de tamanho de partícula por espalhamento a laser de baixo ângulo;
- Comparar e discutir os resultados obtidos na caracterização com os resultados de experiências anteriores obtidos na revisão de literatura;

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

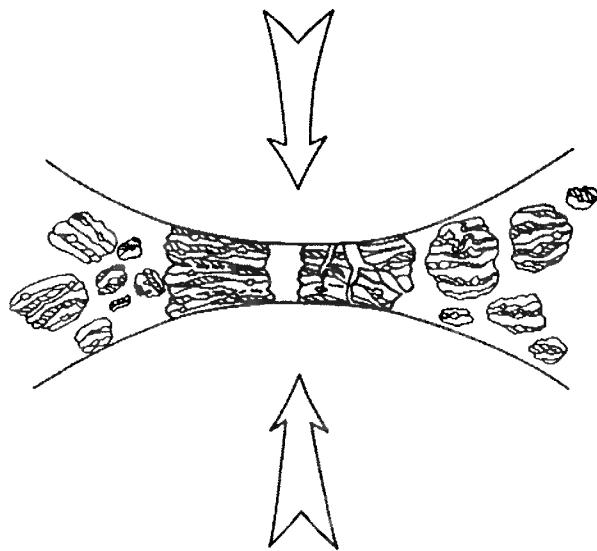
A moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pós que permite produzir materiais homogêneos a partir de uma mistura em pó dos elementos desejados.

Originalmente desenvolvido para a produção de superligas de níquel e ferro para aplicações na indústria aeroespacial, esta técnica tem se mostrado capaz de sintetizar uma variedade de fases de equilíbrio e não-equilíbrio. As fases de não-equilíbrio sintetizadas incluem soluções sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis e quasicristalinas, nanoestruturas, e ligas amorfas.

### **2.1. Mecanismo**

Durante uma moagem de alta energia as partículas de pó são repetidamente fraturadas e “soldadas”. Sempre que duas bolas de moagem colidem (ou uma bola e a parede interna do recipiente de moagem), certa quantidade de pó é aprisionada entre elas. Tipicamente, em torno de 1000 partículas de pó (cerca de 0,2 mg) são aprisionadas a cada colisão<sup>1</sup> (Figura 1). A força de impacto deforma plasticamente as partículas de pó, provocando encruamento e fratura. As novas superfícies criadas permitem a “soldagem” das partículas e consequente aumento do tamanho de partícula.

Como nos estágios iniciais de moagem as partículas apresentam baixa dureza, há uma grande tendência de “soldagem” e consequente formação de partículas maiores. As partículas formadas neste estágio têm uma estrutura lamelar consistindo em várias combinações dos constituintes iniciais. Com a continuação da deformação, as partículas encruam e fraturam por fadiga e/ou pela fragmentação de lamelas frágeis. Fragmentos gerados por este mecanismo podem continuar reduzindo de tamanho na ausência de forças aglomerantes significativas. Neste estágio a tendência de fratura predomina sobre a “soldagem”.



**Figura 1: Colisão entre duas bolas de moagem e partículas de pó em uma moagem de alta energia<sup>1</sup>**

Entretanto, convém lembrar que a eficiência de redução de tamanho de partícula é muito baixa, cerca de 0,1% em um moinho de bolas convencional. Essa eficiência pode ser significativamente maior em um moinho de alta energia, mas ainda é menor que 1%. A maioria da energia restante é perdida na forma de calor, mas uma pequena quantidade é usada nas deformações plástica e elástica das partículas de pó<sup>1</sup>.

Após um certo tempo de moagem, o estado de equilíbrio é atingido quando ocorre um balanço entre a taxa de “soldagem” e a taxa de fratura das partículas de pó. Há uma tendência das partículas menores e das partículas maiores atingirem um tamanho intermediário. Neste estágio a distribuição de tamanho de partículas é estreita, pois partículas maiores reduzem de tamanho na mesma taxa que fragmentos menores aumentam de tamanho (Figura 2).

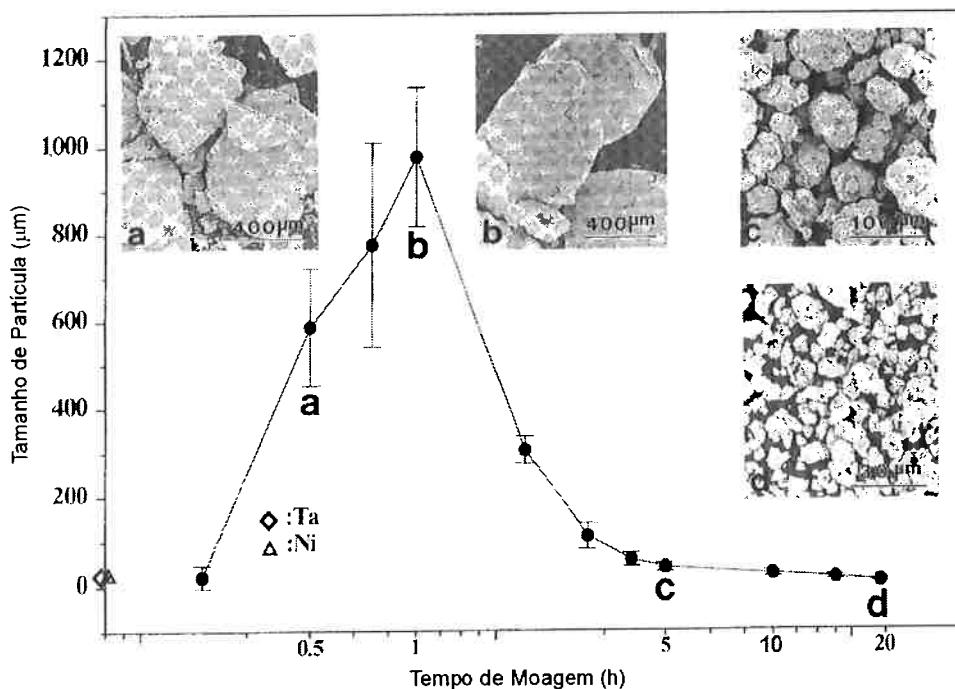


Figura 2: Distribuição do tamanho de partícula com o tempo de moagem<sup>1</sup>

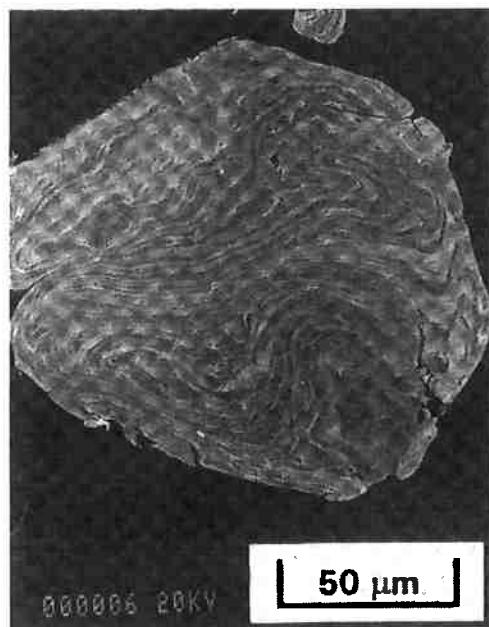
Durante a moagem de alta energia, severas deformações são introduzidas nas partículas. Isto é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos como discordâncias, lacunas, falhas na seqüência de empilhamento e aumento do número de contornos de grão. A presença destes defeitos aumenta a difusividade de solutos na matriz. Além disso, a microestrutura refinada diminui as distâncias de difusão. Adicionalmente, o aumento da temperatura durante a moagem beneficia a difusão e, consequentemente, ocorre a reação desejada. Em alguns casos é necessário um recozimento do pó em elevada temperatura para a ocorrência da reação. Isto é particularmente importante quando é desejada a formação de intermetálicos.

É possível realizar moagens de alta energia com três combinações diferentes de reagentes: (a) d útil-d útil, (b) d útil-frágil e (c) frágil-frágil. Estas três combinações serão descritas a seguir.

### 2.1.1. Reagentes D útil-D útil

Esta é a combinação ideal de materiais para a moagem de alta energia. Estudos sugerem que pelo menos 15% de materiais d úteis são necessários para ocorrer a reação desejada<sup>1</sup>. Isto acontece pois a reação ocorre devido às repetidas “soldagens” e fraturas das

partículas de pó. A “soldagem” das partículas não pode ocorrer se estas não forem dúteis. Esses estudos sugerem que, em estágios iniciais, as partículas dúteis assumem formas de placa. No próximo estágio, as partículas “soldam” e formam uma estrutura lamelar (Figura 3). Também é observado um aumento do tamanho de partícula neste estágio. Com o aumento do tempo de moagem as partículas de pó encruam com consequente fragilização. As partículas fragmentam, resultando em partículas com dimensões equiaxiais.



**Figura 3: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de partícula de pó em moagem a partir de reagentes dúteis (Ag-Cu)<sup>1</sup>**

#### 2.1.2. *Reagentes Dútil-Frágil*

Nos estágios iniciais da moagem, as partículas dúteis achatam enquanto que as frágeis fragmentam. Essas partículas frágeis fragmentadas são obstruídas pelas partículas dúteis e ficam presas entre elas. No estágio seguinte, as partículas dúteis encruam, as lamelas se enrolam e refinam. A composição das partículas de pó converge para a composição da mistura de pó inicial. Com a continuação da moagem, as lamelas ficam mais refinadas, o espaço interlamelar diminui, e as partículas frágeis ficam uniformemente dispersas, se forem insolúveis, na matriz dútil. Se as partículas frágeis forem solúveis, ocorre reação entre partículas frágeis e dúteis e se obtém homogeneidade química.

### 2.1.3. Reagentes Frágil-Frágil

Intuitivamente é improvável que ocorra reação entre reagentes frágeis. Isto ocorre pois a ausência de reagentes dúteis evita a “soldagem” das partículas de pó e, consequentemente, a reação não ocorre. Entretanto, existem estudos de sistemas de reagentes frágeis como Si-Ge e Mn-Bi onde houve reação<sup>1</sup>. Durante a moagem de reagentes dúteis foi observado que as partículas mais frágeis fragmentam e aderem às partículas menos frágeis.

## 2.2. Variáveis do processo

A moagem de alta energia é um processo complexo e envolve a otimização de algumas variáveis para atingir as fases e/ou microestruturas desejadas. Alguns parâmetros importantes que têm efeito na constituição final do pó são:

- Tipo de moinho;
- Recipiente de moagem;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho da bola de moagem;
- Relação massa de bola por massa de pó;
- Fração do recipiente ocupado pela mistura em pó;
- Atmosfera de moagem;
- Temperatura de moagem;
- Agente de controle de processo.

Algumas dessas variáveis não são completamente independentes. Por exemplo, o tempo ótimo de moagem depende do tipo de moinho, do tamanho da bola de moagem, da temperatura de moagem, da relação massa de bola por massa de pó, etc. Entretanto, a seguir serão discutidas cada uma dessas variáveis assumindo que os outros parâmetros não possuem influência na variável em discussão.

### 2.2.1. *Tipo de moinho*

Como descrito anteriormente, existem diferentes tipos de moinho de alta energia. Estes moinhos diferem na capacidade, velocidade de operação e na possibilidade de controle da operação variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação do pó. Dependendo do tipo e da quantidade de pó e da composição final requerida, um moinho adequado pode ser escolhido. Entretanto, o moinho vibratório “SPEX” é o mais usado para diversas aplicações. Moinhos planetários e moinhos por atrito são usados para produzir grandes quantidades de pó moído (Tabela 1). Os principais tipos de moinho serão descritos posteriormente. Moinhos especiais são projetados para aplicações específicas como, por exemplo, o moinho vibratório desenvolvido por Basset e outros<sup>8</sup> que também será explicado posteriormente.

**Tabela 1: Capacidades típicas de diferentes tipos de moinho<sup>1</sup>**

<b>Tipo de Moinho</b>	<b>Massa da carga</b>
Vibratório	Até 2 jarros de 20 g
Planetário	Até 4 jarros de 250 g
Atrito	0,5-100 kg

### 2.2.2. *Recipiente de moagem*

O recipiente de moagem pode receber diversos nomes diferentes como, por exemplo, jarro de moagem. O material usado para o recipiente de moagem é importante devido ao impacto da bola de moagem com as paredes internas do recipiente, algum material será arrancado e incorporado ao pó. Se o material do recipiente for diferente do material do pó, então pode haver contaminação do produto final em pó. Entretanto, se os materiais forem iguais é necessário tomar providências para evitar uma mudança na composição química provocada pelo aumento do elemento incorporado ao pó. Aço temperado, aço ferramenta, aço cromo temperado, aço inoxidável e carbeto de tungstênio são alguns dos tipos de materiais mais comuns usados para recipientes de moagem. Alguns materiais específicos como cobre, titânio, ágata e zircônia são usados para aplicações especiais.

### 2.2.3. *Velocidade de moagem*

A velocidade de moagem também pode ser chamada de intensidade de moagem. A princípio, uma maior velocidade de rotação do moinho resultará em uma maior energia de moagem. Mas, dependendo do moinho há certas limitações quanto à velocidade máxima que pode ser empregada. Por exemplo, um aumento da velocidade de rotação em um moinho de bolas convencional aumentará a velocidade com que as bolas se movem. Acima de uma certa velocidade crítica, as bolas irão se fixar nas paredes internas do jarro e não cairão para exercer qualquer força de impacto. Portanto, a velocidade de máxima energia de colisão fica logo abaixo dessa velocidade crítica.

Outra limitação é devida ao alto valor da temperatura do jarro atingido em velocidades altas de operação. Isto pode ser prejudicial em casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou a reação da mistura em pó. Uma temperatura muito alta pode ocasionar alterações na composição do produto final ou, também, provocar contaminação do pó.

### 2.2.4. *Tempo de moagem*

Este é o parâmetro mais importante de todos. Normalmente o tempo é escolhido com o objetivo de se atingir um equilíbrio entre fratura e “soldagem” das partículas de pó. O tempo de moagem depende do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da relação massa de bola por massa de pó e da temperatura de moagem. O tempo deve ser definido pela combinação desses parâmetros e pela mistura em pó usada. O nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejadas se formam em tempos de moagem mais longos do que os requeridos.

### 2.2.5. *Tipo, tamanho e distribuição de tamanho da bola de moagem*

Aço temperado, aço ferramenta, aço cromo temperado, aço trabalhado, aço inoxidável e liga WC-Co são os materiais mais comuns usados em bolas de moagem. A densidade da bola deve ser suficiente para causar uma força de impacto no pó. Assim como no recipiente de moagem, alguns materiais especiais são usados como, por exemplo,

cobre, titânio, nióbio, zircônia, ágata, zircônia estabilizada com ítria, zircônia parcialmente estabilizada com ítria, safira, nitreto de silício e liga Cu-Be. Sempre que possível é desejável que os materiais da bola e do recipiente de moagem sejam os mesmos para evitar contaminação do pó.

O tamanho da bola de moagem também tem influência na eficiência da moagem. Uma bola de grande tamanho (e alta densidade) é útil desde que o maior peso das bolas transfira maior energia de impacto para as partículas de pó. Estudos relatam que a composição final do pó depende do tamanho da bola de moagem utilizada<sup>1</sup>. Por exemplo, quando bolas de 15 mm de diâmetro foram usadas para moer uma mistura em pó de Ti-Al, houve formação de uma solução sólida de alumínio em titânio. Por outro lado, o uso de bolas de 20 e 25 mm de diâmetro resultaram em apenas uma mistura de fases de titânio e alumínio, mesmo após longos tempos de moagem.

Embora a maioria das experiências seja feita com apenas um tamanho de bola de moagem, há ocasiões em que diferentes tamanhos de bolas são usados na mesma experiência. Previsões indicam que a máxima energia de colisão pode ser obtida através da utilização de bolas de diferentes diâmetros. Nos estágios iniciais da moagem, as partículas de pó que está sendo moído recobrem a superfície da bola e também “soldam” entre si. Isso é vantajoso pois previne o desgaste excessivo da bola de moagem e também evita a contaminação do pó devido ao desgaste da bola de moagem. Entretanto, a espessura dessa camada de pó aderida deve ser mantida num mínimo para evitar a formação de produto final heterogêneo. Mas, a desvantagem dessa camada de pó é que a remoção do pó aderido é difícil e, portanto, a produção de pó é pequena. Estudos demonstram que a utilização de bolas de moagem de tamanhos grandes e pequenos durante a moagem minimiza a “soldagem” de partículas de pó e, também, a quantidade de pó aderido na superfície das bolas de moagem. Embora não haja explicação para este tipo de comportamento, é possível que diferentes tamanhos de bolas produzam forças de cisalhamento que podem ajudar na remoção do pó da superfície das bolas.

#### *2.2.6. Relação massa de bola por massa de pó*

A relação massa de bola por massa de pó, também chamada de poder de moagem, é uma importante variável do processo de moagem. Diversas relações são utilizadas em estudos experimentais, desde 1:1 até 220:1. A relação mais usada em moinhos de baixa

capacidade como o moinho vibratório “SPEX” é 10:1. Mas, quando a moagem é feita em moinhos de grande capacidade como um moinho por atrito, a relação usada sobe para 50:1 ou, até mesmo, 100:1.

O poder de moagem tem um efeito determinante no tempo necessário para se obter uma determinada fase no pó que está sendo moído. Quanto maior o poder de moagem, menor o tempo necessário. Quando se usa um alto poder de moagem, por causa do aumento da proporção de massa das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e, consequentemente, maior energia é transferida para as partículas de pó e o tempo necessário é diminuído.

#### *2.2.7. Fração do recipiente ocupado pela mistura em pó*

Como a transformação do pó ocorre devido às forças de impacto exercidas sobre ele, é necessário que haja espaço suficiente para as bolas de moagem e as partículas de pó se movimentarem livremente no recipiente de moagem. Se a quantidade de bolas e de pó for muito pequena, então a produtividade também será baixa. Por outro lado, se a quantidade for muito grande, não haverá espaço suficiente para a movimentação das bolas de moagem e, consequentemente, a energia de impacto será menor. Além disso, a quantidade de pó também depende do tipo de moinho utilizado.

#### *2.2.8. Atmosfera de moagem*

O maior efeito da atmosfera de moagem é na contaminação do pó. Portanto, os pós são moídos em recipientes preenchidos com um gás inerte como argônio ou hélio. O nitrogênio reage com alguns pós metálicos e, portanto, só deve ser usado quando se deseja obter nitretos no produto final. Argônio de alta pureza é o gás mais usado para prevenir oxidação e/ou contaminação do pó. Normalmente, o pó é colocado e retirado do recipiente de moagem em uma “glove box” com atmosfera controlada. A “glove box” é repetidamente evacuada e preenchida com o gás inerte. Algumas experiências têm sido realizadas com os moinhos colocados dentro da “glove box”.

### 2.2.9. Temperatura de moagem

Como a moagem de alta energia envolve processos de difusão na formação de fases de ligas, independentemente de o produto final ser uma solução sólida, intermetálico, nanoestrutura, ou fase amorfa, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em qualquer liga.

Existem poucos estudos onde a temperatura de moagem foi variada deliberadamente<sup>1</sup>. Isto foi feito gotejando nitrogênio líquido no recipiente de moagem para diminuir a temperatura ou aquecendo eletricamente o recipiente para aumentar a temperatura de moagem. Esses estudos estão sendo realizados para estudar o efeito da temperatura de moagem na variação dos níveis de solubilidade sólida, ou determinar se há formação de uma fase amorfa ou estrutura nanocristalina em diferentes temperaturas.

### 2.2.10. Agentes de controle de processo

As partículas de pó “soldam” umas às outras, especialmente se elas forem dúcteis, devido à deformação plástica ocorrida durante a moagem. Porém, a reação entre as partículas de pó só ocorre quando há um equilíbrio entre “soldagem” e fratura das partículas. Um agente de controle de processo (ACP), também referido como lubrificante ou surfactante, é adicionado à mistura de pó durante a moagem para reduzir o efeito de “soldagem” das partículas. Os ACP’s podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. A maioria deles são compostos orgânicos que agem na superfície das partículas. Os ACP’s adsorvem na superfície das partículas de pó e minimizam a “soldagem” pois inibem a aglomeração.

A energia E requerida para a redução do tamanho de partícula é dada por:

$$E = \gamma \cdot \Delta S$$

onde  $\gamma$  é a energia da superfície específica e  $\Delta S$  é o aumento da área de superfície

A redução da energia de superfície resulta em menores tempos de moagem e/ou geração de pós mais finos.

Uma grande variedade de ACP’s tem sido usada em experiências. A quantidade usada varia entre 1 a 5% em peso da carga total de pó. Os ACP’s mais importantes são ácido esteárico, hexano, metanol e etanol. A maioria dos ACP’s decompõe durante a

moagem, interage com o pó e forma compostos e são incorporados na forma de inclusões nas partículas de pó durante a moagem. Portanto, hidrocarbonetos contendo hidrogênio e carbono, e carbohidretos contendo hidrogênio, carbono e oxigênio introduzem carbono e/ou oxigênio nas partículas de pó, resultando na formação de carbetas e óxidos.

### **2.3. Tipos de Moinho**

Diferentes tipos de moinhos de alta energia são usados para a elaboração mecânica de ligas. Eles diferem na capacidade, eficiência de moagem, acessórios adicionais para resfriamento, aquecimento, etc. Os principais tipos são descritos a seguir.

#### *2.3.1. Moinhos Vibratórios*

Moinhos vibratórios como os moinhos “SPEX”, que moem cerca de 10 a 20 g de pó a cada vez, são os mais comumente usados para fins laboratoriais. A maioria dos moinhos deste tipo possui um jarro de moagem, contendo a amostra em pó e as bolas de moagem, fixado com um grampo e balançado para trás e para frente milhares de vezes por minuto. O movimento frente-trás é combinado com movimentos laterais, assim o jarro descreve um movimento parecido com o símbolo de infinito ou com um número 8. A cada balanço do jarro ocorre o impacto da bola com a amostra e o jarro, moendo e misturando a amostra. A Figura 4 representa esquematicamente este tipo de moinho. Por causa da amplitude (cerca de 5 cm) e velocidade (cerca de 1200 rpm) do movimento do grampo, as velocidades da bola são altas (da ordem de 5 m/s) e consequentemente a força de impacto da bola é grande. Portanto, esse tipo de moinho é de alta energia.

Os projetos mais recentes deste tipo de moinho funcionam com dois jarros simultaneamente com o objetivo de aumentar a produtividade. Além disso, incorporam sistemas de resfriamento para permitir tempos de moagem maiores. Existe uma variedade de materiais diferentes de jarros e bolas como aço, alumina, carbeto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitrito de silício, ágata, plástico e metacrilato.

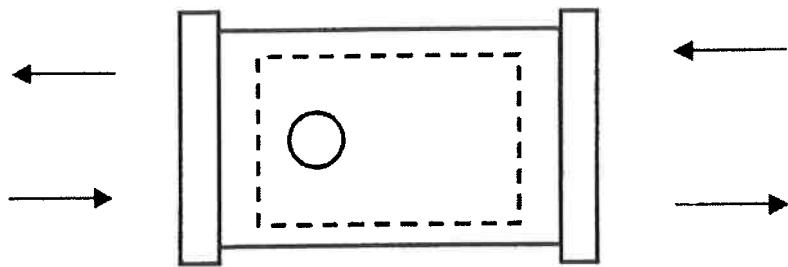


Figura 4: Representação esquemática do moinho vibratório “SPEX” <sup>4</sup>

Existe um outro tipo de moinho vibratório que foi desenvolvido recentemente por Basset, Matteazi e Mianni <sup>8</sup>. Este moinho consiste em uma câmara contendo os corpos de moagem que oscila verticalmente em alta freqüência. A Figura 5 representa esquematicamente este tipo de moinho. Segundo os autores, este moinho tem uma capacidade de até 250g de pó e cerca de 5 kg de bolas de moagem. As velocidades medidas foram de cerca de 3,5 m/s a freqüências de 17 Hz. A capacidade deste moinho é cerca de dez vezes maior que a de um moinho “SPEX”. Apesar da velocidade de impacto ser menor do que em moinhos “SPEX”, os resultados foram satisfatórios e a cinética da síntese de nanofases de carbeto de ferro é comparável à realizada em moinhos “SPEX”.

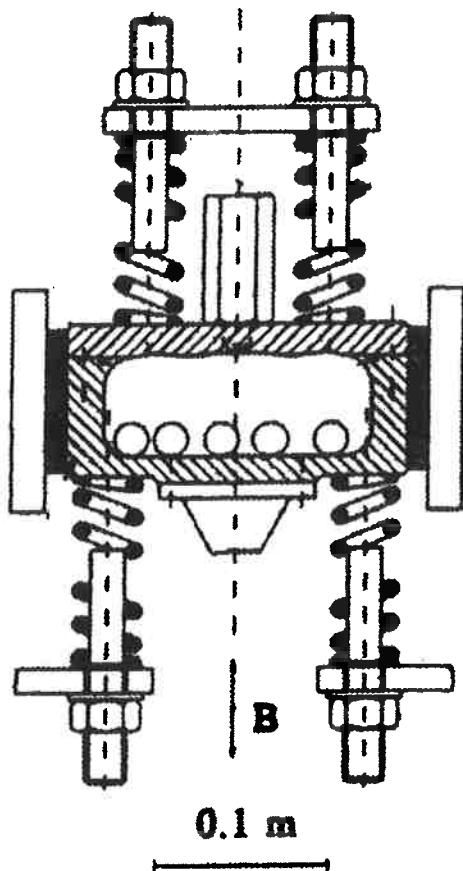


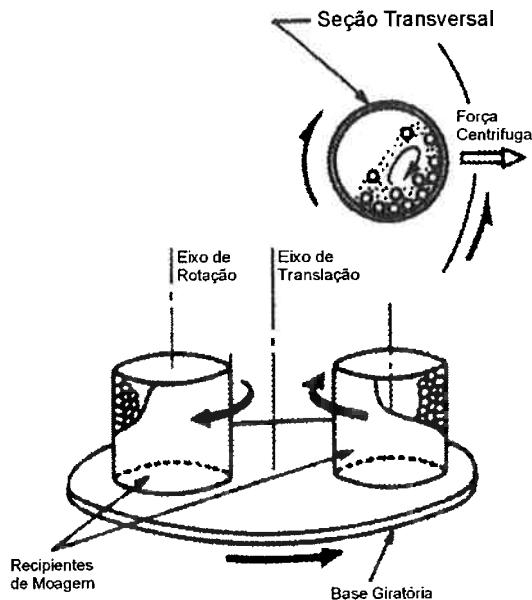
Figura 5: Representação esquemática do moinho vibratório desenvolvido por Basset e outros<sup>8</sup>

### 2.3.2. Moinhos Planetários

Neste tipo de moinho algumas centenas de gramas de gramas de pó podem ser moídas a cada vez. Como o nome sugere, este tipo de moinho faz os jarros de moagem se movimentarem como um planeta. Os jarros são dispostos em uma base giratória e um mecanismo especial provoca a rotação em torno dos próprios eixos. A Figura 6 ilustra esquematicamente este tipo de moinho. A força centrífuga produzida pela rotação dos jarros em torno dos próprios eixos e a produzida pela base giratória agem no conteúdo dos jarros, provocando a moagem da amostra.

Nas versões mais modernas deste tipo de moinho, ao contrário das versões mais antigas, é possível controlar independentemente as velocidades de rotação do jarro e da base. Jarros e bolas de moagem estão disponíveis em oito materiais diferentes: ágata, nitreto de silício, corundum sinterizado, zircônia, aço cromo, aço Cr-Ni, carbeto de tungstênio, e poliamida plástica. Embora a velocidade linear das bolas neste tipo de

moinho seja maior do que nos moinhos do tipo “SPEX”, a freqüência dos impactos é muito maior nos moinhos “SPEX”. Em comparação com este último, os moinhos planetários podem ser considerados moinhos de menor energia.



**Figura 6: Representação esquemática do moinho planetário<sup>5</sup>**

### 2.3.3. Moinhos por Atrito

Um moinho de bolas convencional consiste em um tambor de rotação horizontal parcialmente preenchido com pequenas bolas de aço. À medida que o tambor rotaciona as bolas colidem com o pó metálico que é moído. A taxa de moagem aumenta com a velocidade de rotação. A altas velocidades, entretanto, a ação da força centrífuga nas bolas de aço excede a força gravitacional e as bolas se fixam nas paredes do tambor. Neste ponto a moagem cessa.

Um moinho por atrito consiste em tambor vertical com uma série de impulsores dentro dele. Ajustado em ângulos adequados entre eles, os impulsores provocam a redução de tamanho das partículas de pó pelo impacto entre as bolas, entre as bolas e parede do recipiente, e entre bolas, haste de agitação, e impulsores. Certa redução de tamanho é devida às colisões entre partículas e pelo deslizamento da bola. Um motor potente rotaciona os impulsores, que agitam as bolas de aço no tambor. A Figura 7 ilustra esquematicamente este tipo de moinho.

Grandes quantidades (de 0,5 a 40 kg) podem ser moídas de uma só vez. A velocidade da bola de moagem é bem menor (cerca de 0,5 m/s) do que em moinhos vibratórios “SPEX” e, consequentemente, a energia de moagem é menor. Os recipientes de moagem estão disponíveis em aço inoxidável, aço inoxidável revestido de alumina, carbeto de silício, nitreto de silício, zircônia, borracha e poliuretano. Existe uma grande variedade de materiais de bolas de moagem: vidro, cerâmica esteatita, mulita, carbeto de silício, nitreto de silício, alumina, silicato de zircônio, zircônia, aço inoxidável, aço carbono, aço cromo e carbeto de tungstênio. Moinhos por atrito de laboratório trabalham com velocidades 10 vezes superior a de moinhos de bola convencionais.

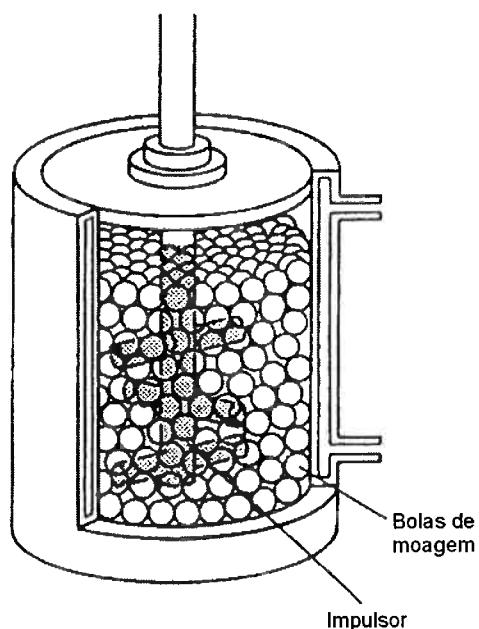
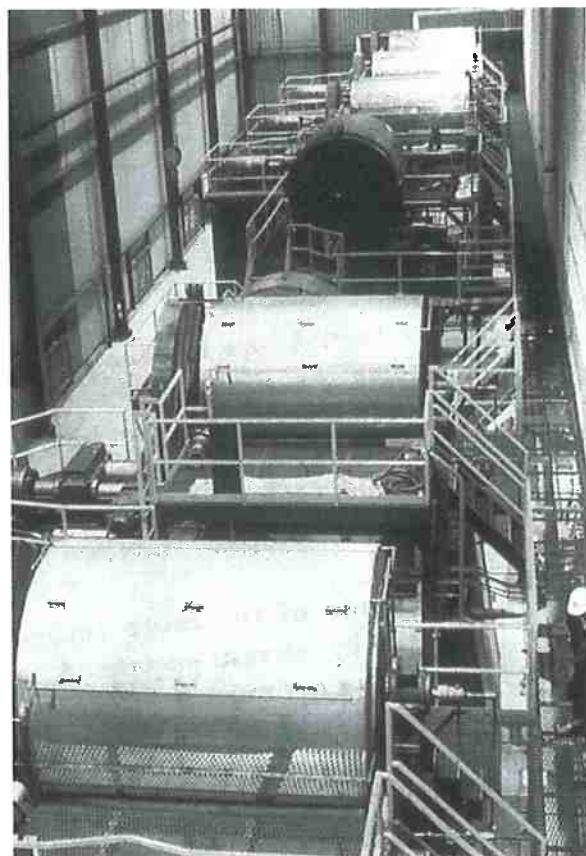


Figura 7: Representação esquemática do moinho por atrito<sup>1</sup>

#### 2.3.4. Moinhos Comerciais

Moinhos comerciais para elaboração mecânica de ligas são muito maiores do que os moinhos descritos anteriormente e podem processar centenas de quilos a cada vez. A elaboração mecânica de ligas em escala comercial é feita em moinhos com capacidade de cerca de 1250 kg, conforme ilustra a Figura 8. O tempo de moagem diminui com o aumento da energia do moinho. Estudos relatam que 20 minutos de moagem em um moinho vibratório “SPEX” são equivalentes a 20 horas em moinho de baixa energia<sup>1</sup>. Pode-se estimar que um processo que levaria alguns minutos em um moinho vibratório

“SPEX” poderia levar horas em um moinho por atrito e alguns dias em um moinho comercial.



**Figura 8: Moinho de bolas para elaboração mecânica de ligas em escala comercial<sup>1</sup>**

## 2.4. Experiências anteriores

Outras experiências têm sido realizadas utilizando mistura em pó de óxido de cromo e alumínio metálico<sup>2,7</sup>. Em experiências realizadas por Cintho<sup>2</sup> podemos observar alguns resultados experimentais pertinentes. A Figura 9 mostra a evolução do tamanho de partícula e da superfície específica com o tempo de moagem para as experiências realizadas com corpos de moagem de aço. Podemos observar que há uma diminuição do tamanho de partícula com o aumento dos tempos de moagem. Além disso, há uma tendência de estabilização após a moagem de 8 horas. Isto pode estar associado à formação de cromo metálico, a partir deste tempo de moagem, indicado na Figura 10. Foi verificado também um aumento do tamanho de partícula da moagem de 1 hora em relação aos tamanhos de partícula dos reagentes. Isto pode estar associado à ocorrência de “soldagem” das partículas de pó durante a moagem.

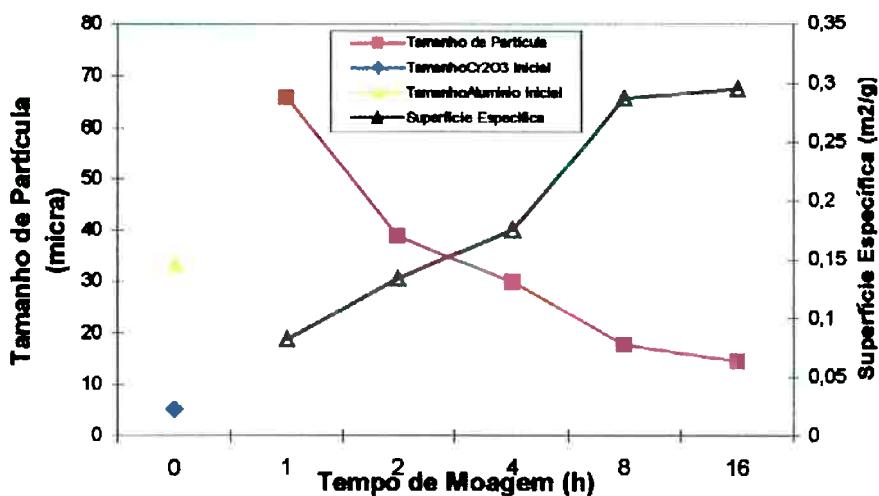


Figura 9: Tamanhos de partícula e superfícies específicas para todos os tempos de moagem nas experiências realizadas com corpos de moagem de aço<sup>2</sup>

A Figura 10 mostra as possíveis fases presentes no pó após as moagens em experiências realizadas em corpos de moagem de aço.

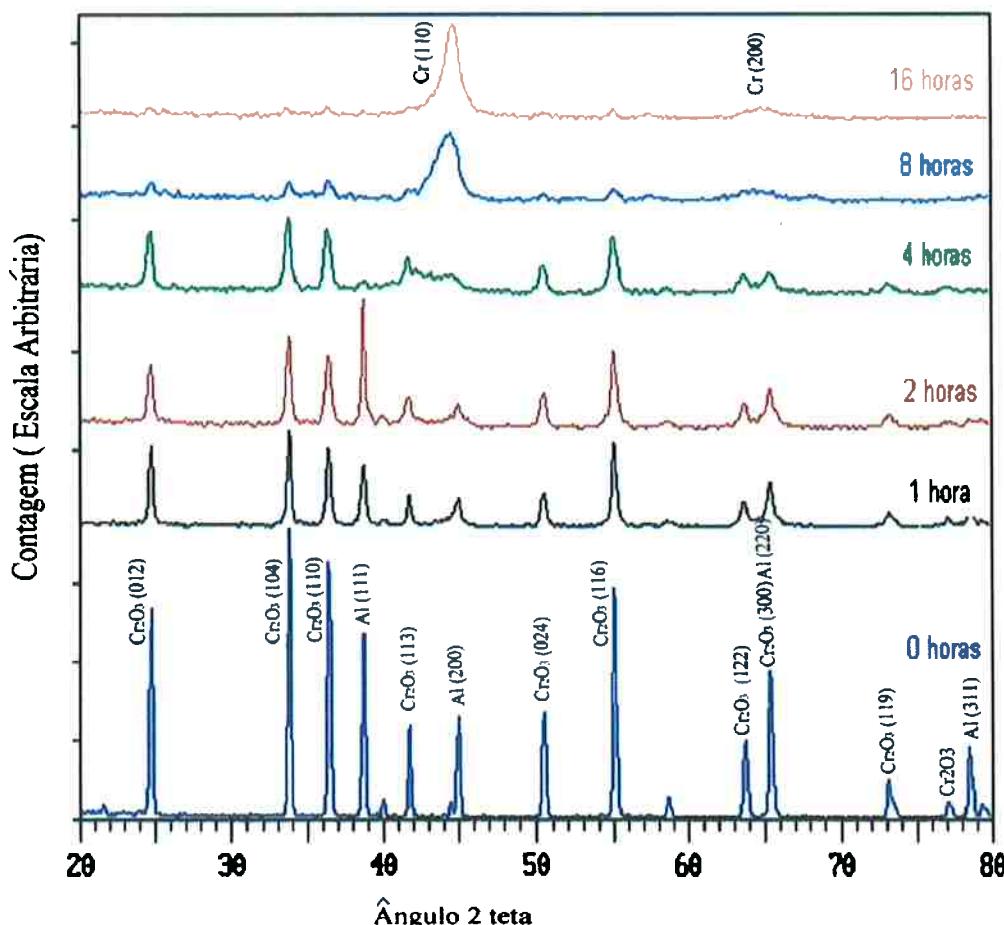
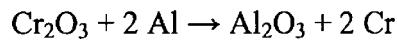


Figura 10: Difratogramas das amostras moídas em vários tempos em corpos de moagem de aço <sup>2</sup>

Podemos observar que houve formação de cromo metálico a partir de 8 horas de moagem. Observa-se também a diminuição da intensidade e alargamento dos picos de difração com o aumento dos tempos de moagem. Isto ocorre devido à diminuição do tamanho de partícula e consequente aumento da superfície específica, além do aumento da densidade de defeitos internos<sup>3</sup>. Entretanto, o outro produto esperado da reação, a alumina, não foi detectada em nenhum dos tempos de moagem. Este fato aconteceu devido à diminuição do tamanho de partícula da alumina. Além disso, os picos iniciais de óxido de cromo e alumínio metálico diminuíram de intensidade ou desapareceram à medida que os tempos de moagem aumentaram. Ao mesmo tempo, os picos de cromo aumentaram de intensidade, demonstrando a ocorrência da redução do óxido de cromo.

### 3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

As cargas de moagem foram preparadas de acordo com a relação estequiométrica da reação abaixo com um excesso de 10% de alumínio metálico.



Os reagentes utilizados nas moagens foram adquiridos na forma de pós com as suas composições químicas indicadas nas Tabela 2 e Tabela 3. Os tamanhos de partícula determinados por espalhamento a laser de baixo ângulo para as matérias-primas foram 5,12  $\mu\text{m}$  e 33,52  $\mu\text{m}$  respectivamente para o óxido de cromo e para o alumínio metálico.

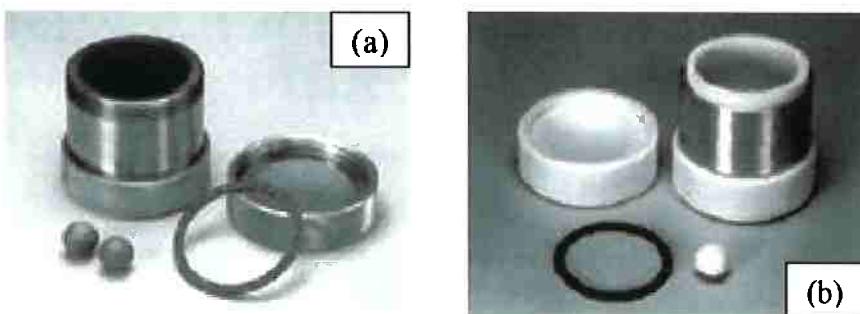
**Tabela 2: Resultado de análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X do óxido de cromo em pó**

Componente	Teor (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,02
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<<
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,12
<b>CaO</b>	<<
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	99,8
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<<
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,08

**Tabela 3: Resultado de análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X do alumínio em pó**

Componente	Teor (%)
Al	99,84
Si	0,065
S	<<
Ti	<<
Fe	0,049
Ni	<<
Ga	<<
Zr	0,015
Nb	0,028
Rh	<<

As moagens foram realizadas em jarros de carbeto de tungstênio (Figura 11a) e alumina (Figura 11b) com uma bola de moagem do respectivo material em cada um deles. Devido ao desgaste excessivo da bola de alumina houve a necessidade de reposição da bola, sendo que ao todo foram utilizadas três bolas para a conclusão das experiências.



**Figura 11: (a) Corpo de moagem (jarro e bola) de carbeto de tungstênio  
(b) Corpo de moagem (jarro e bola) de alumina <sup>6</sup>**

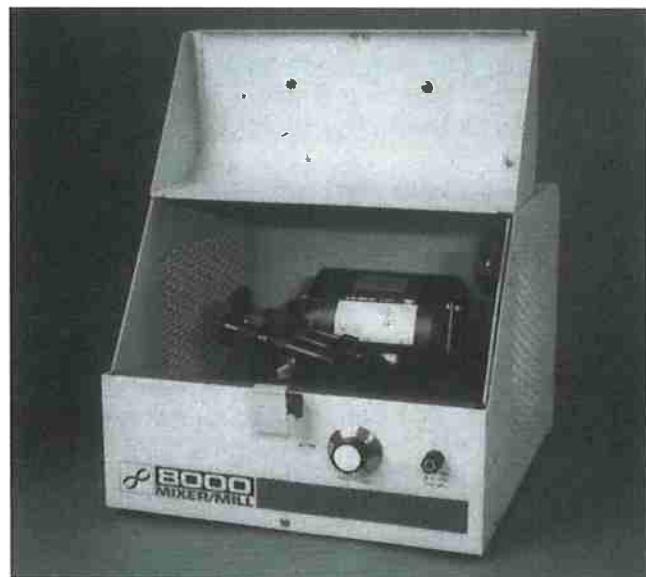
As amostras foram colocadas nos jarros através de uma “glove box” (Figura 12) acoplada a uma bomba de vácuo e conectada com um tubo de argônio. A amostra e o jarro foram colocados na “glove box” e foi realizado vácuo até uma pressão negativa de cerca de 40 mmHg para não estourar as luvas de borracha. Em seguida, o vácuo foi interrompido e a entrada de argônio foi aberta até que as luvas murchassem quase por completo. Esse

procedimento foi repetido mais quatro vezes e então a amostra foi colocada no jarro com a ajuda das luvas de borracha.



**Figura 12: Ilustração da “glove box” utilizadas nas experiências**

Foi utilizado um moinho vibratório modelo SPEX CERTIPREP 8000 Mixer/Mill (Figura 13) para a realização das experiências. Os tempos de moagem utilizados foram 1, 2, 4, 8 e 16 horas para cada corpo de moagem. Utilizou-se um poder de moagem, ou seja, uma relação entre a massa da bola de moagem e a massa da carga, de 7,5:1, igual ao utilizado em experiências realizadas com a mesma mistura em pó em corpos de moagem de aço <sup>2</sup>.



**Figura 13: Ilustração do moinho “SPEX” utilizado nas experiências<sup>1</sup>**

As massas da bola e de pó foram medidas antes e depois de cada moagem em uma balança analítica marca OHAUS, modelo E02140. Os produtos resultantes da moagem foram analisados por difração de raios-X e determinação de tamanho de partícula por espalhamento a laser de baixo ângulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das experiências realizadas em corpos de moagem de carbeto de tungstênio e de alumina. Esses resultados serão discutidos e comparados com os resultados de experiências realizadas em corpos de moagem de aço <sup>2</sup>.

### 4.1. Moagens com Jarro e Bola de Carbeto de Tungstênio

A massa da bola de moagem e o seu diâmetro médio foram medidos a fim de se calcular a sua densidade. Através da massa da bola também foi calculada a massa de pó necessária utilizando-se o poder de moagem já citado. Estes cálculos são indicados na Tabela 4.

**Tabela 4: Indicação de cálculo da densidade da bola de carbeto de tungstênio e da massa de pó necessária para a moagem**

<b>Massa da bola (g)</b> 10,7635	→	<b>Densidade da bola (g/cm<sup>3</sup>)</b> 1,91
<b>Diâmetro médio (mm)</b> 11,04	→	
<b>Poder de moagem</b> 7,5:1	→	<b>Massa de pó (g)</b> 1,4351

As massas da bola de moagem e de pó foram medidas antes e depois das experiências e os valores obtidos são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5: Massas da bola e de pó (em gramas) em todos os tempos de moagem antes e depois das experiências com corpos de moagem de carbeto de tungstênio**

Tempo de Moagem		Antes	Depois	Diferença (%)
1 hora	<b>Massa da bola (g)</b>	10,7635	10,7747	0,10
	<b>Massa de pó (g)</b>	1,4365	1,3374	-6,90
	<b>Massa total (g)</b>	12,2000	12,1121	-0,72
2 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	10,7251	10,7281	0,03
	<b>Massa de pó (g)</b>	1,4350	0,6108	-57,44
	<b>Massa total (g)</b>	12,1601	11,3389	-6,75
4 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	10,7324	10,7251	-0,07
	<b>Massa de pó (g)</b>	1,4364	0,5552	-61,35
	<b>Massa total (g)</b>	12,1688	11,2803	-7,30
8 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	10,7281	10,5423	-1,73
	<b>Massa de pó (g)</b>	1,4362	0,6597	-54,07
	<b>Massa total (g)</b>	12,1643	11,2020	-7,91
16 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	10,7747	10,7324	-0,39
	<b>Massa de pó (g)</b>	1,4358	1,8001	25,37
	<b>Massa total (g)</b>	12,2105	12,5325	2,64

As moagens foram realizadas na seguinte seqüência: 1 hora, 16 horas, 4 horas, 2 horas e 8 horas. Pode-se observar que a massa da bola variou pouco após as moagens. A exceção foi a moagem de 8 horas, onde se verificou um maior decréscimo da massa da bola. Como esta foi cronologicamente a última experiência de moagem com a mesma bola de carbeto de tungstênio, é provável que isto tenha ocorrido devido à aceleração do desgaste. Nas moagens de tempos menores (1 e 2 horas) houve um pequeno aumento da massa da bola devido a partículas de pó que aderiram à superfície da bola de moagem. A partir de 4 horas, verificou-se uma diminuição da massa da bola, pois o desgaste provocado pelos impactos superou o ganho de massa com as partículas de pó aderidas na superfície. Outra observação importante foi o fato de que na moagem de 16 horas houve um grande aumento de massa de pó após a moagem. Isto ocorreu pois houve contaminação com carbeto de tungstênio, principalmente do jarro, como será demonstrado posteriormente através do difratograma da amostra. Nos outros tempos de moagem essa contaminação foi menor, ou inexistente, e verificou-se uma perda de massa de pó inerente ao processo.

#### 4.2. Moagens com Jarro e Bola de Alumina

Assim como no caso anterior, a densidade da bola de moagem foi calculada através de medidas de massa e diâmetro médio. Foi utilizado o mesmo poder de moagem e, portanto, a massa necessária de pó foi menor devido a menor massa da bola de alumina. Estes cálculos são indicados na Tabela 6.

**Tabela 6: Indicação de cálculo da densidade da bola de alumina e da massa de pó necessária para a moagem**

<b>Massa da bola (g)</b> 4,1637	→	<b>Densidade da bola (g/cm<sup>3</sup>)</b> 0,486
<b>Diâmetro médio (mm)</b> 12,69		
<b>Poder de moagem</b> 7,5:1	→	<b>Massa de pó (g)</b> 0,5552

As massas da bola de moagem e de pó foram medidas antes e depois das experiências e os valores obtidos são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7: Massas da bola e de pó (em gramas) em todos os tempos de moagem antes e depois das experiências com corpos de moagem de alumina**

Tempo de Moagem		Antes	Depois	Diferença (%)
1 hora	<b>Massa da bola (g)</b>	4,1738	4,2211	1,13
	<b>Massa de pó (g)</b>	0,5560	0,3598	-35,29
	<b>Massa total (g)</b>	4,7298	4,5809	-3,15
2 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	4,2211	4,1563	-1,54
	<b>Massa de pó (g)</b>	0,5529	0,5875	6,26
	<b>Massa total (g)</b>	4,7740	4,7438	-0,63
4 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	4,0507	2,4035	-40,66
	<b>Massa de pó (g)</b>	0,5527	2,0477	270,49
	<b>Massa total (g)</b>	4,6034	4,4512	-3,31
8 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	4,1723	2,5791	-38,19
	<b>Massa de pó (g)</b>	0,5554	1,3676	146,24
	<b>Massa total (g)</b>	4,7277	3,9467	-16,52
16 horas	<b>Massa da bola (g)</b>	4,1637	2,3394	-43,81
	<b>Massa de pó (g)</b>	0,5543	2,1021	279,24
	<b>Massa total (g)</b>	4,7180	4,4415	-5,86

As moagens foram realizadas na seguinte seqüência: 16 horas, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 8 horas. Após as moagens de 16 horas e 4 horas, a bola foi substituída por uma nova devido ao excessivo desgaste da mesma. A mesma bola foi utilizada para as moagens de 1, 2 e 4 horas. As massas da bola e de pó variaram de uma forma bem diferente da experiência anterior. Apenas na moagem de 1 hora houve um comportamento similar, com pequeno aumento da massa da bola e perda de massa de pó. Na moagem de 2 horas ocorreu o início da mudança de comportamento, com pequena diminuição da massa da bola e pequeno aumento da massa de pó.

Nas moagens subseqüentes (4, 8 e 16 horas) houve uma grande diminuição da massa da bola e um grande aumento da massa de pó. Isto ocorreu devido ao excessivo desgaste da bola nesses tempos de moagem. Isto acarretou a contaminação do pó, e consequente aumento de sua massa, como será demonstrado posteriormente através dos difratogramas das amostras. O desgaste excessivo da bola pode ter sido provocado pela menor massa de pó utilizada em comparação com a experiência anterior, aumentando o número de impactos por tempo da bola com a parede interna do jarro. Uma solução seria diminuir o poder de moagem, ou seja, aumentar a quantidade de pó antes da moagem. Outro motivo

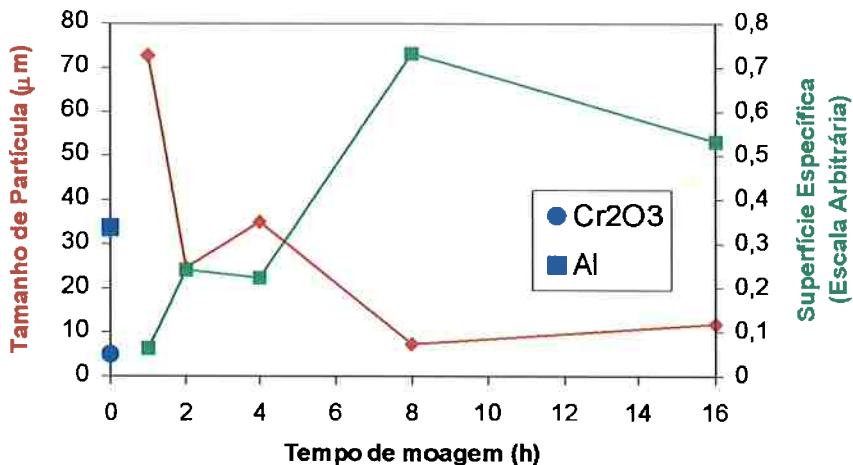
para esse desgaste pode ser a própria natureza do material da bola, que não tem tanta resistência à abrasão quanto o carbeto de tungstênio.

#### **4.3. Caracterização do Produto Obtido**

As Figura 14 e Figura 15 mostram as evoluções do tamanho de partícula e da superfície específica com o tempo de moagem para as experiências realizadas com corpos de moagem de carbeto de tungstênio e alumina respectivamente. Os pontos localizados no eixo das ordenadas representam os tamanhos de partícula iniciais do alumínio metálico (quadrado) e do óxido de cromo (círculo). A escala da superfície específica é arbitrária, pois o cálculo das superfícies específicas foram feitos com base na densidade do quartzo. Portanto, não refletem os valores reais e servem apenas para efeito comparativo.

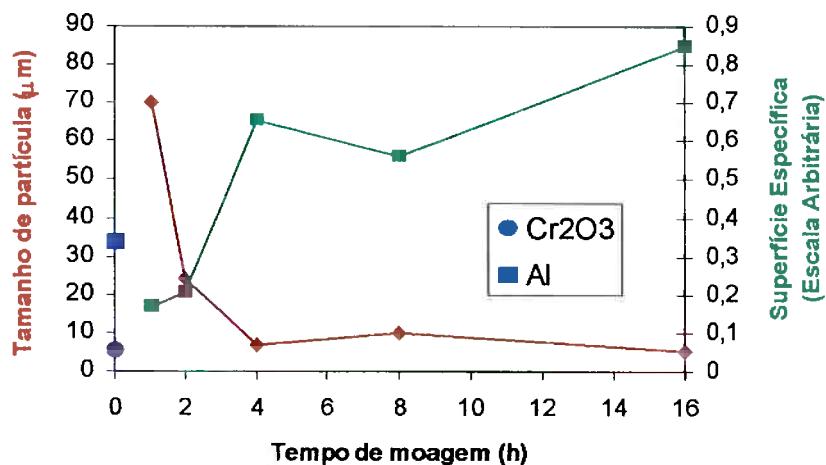
O tamanho de partícula na Figura 14 mostra uma tendência de queda com o aumento do tempo de moagem. Além disso, verifica-se uma tendência de estabilidade após 8 horas de moagem. Entretanto, nas moagens realizadas em 4 e 16 horas houve um aumento do tamanho de partícula e, consequentemente, diminuição da superfície específica. Isso pode ter ocorrido devido à “soldagem” das partículas de pó, como explicado anteriormente. O aumento do tamanho de partícula na moagem de 4 horas pode estar associado pelo início da formação de cromo metálico, o que alteraria o equilíbrio entre fratura e “soldagem” das partículas de pó.

É interessante notar também que o tamanho de partícula inicial é maior que os tamanhos de partícula dos reagentes. Neste caso também pode ter ocorrido o fenômeno de “soldagem” das partículas de pó.



**Figura 14:** Tamanhos de partícula e superfícies específicas para todos os tempos de moagem nas experiências realizadas com corpos de moagem de carbeto de tungstênio

Na Figura 15 também podemos observar a mesma tendência de queda do tamanho de partícula. Apenas na moagem realizada em 8 horas foi observado um pequeno aumento do tamanho de partícula. Como no caso anterior, a moagem realizada em 1 hora possui tamanho de partícula superior aos tamanhos de partícula dos reagentes. Estes fenômenos podem estar associados à ocorrência de “soldagem” entre as partículas de pó. Além disso, pode-se observar que o tamanho de partículas cai mais rapidamente até 4 horas e depois deste tempo permanece relativamente constante. Isto ocorre pois a partir de 4 horas de moagem a fratura das partículas se equilibra com a “soldagem” das mesmas.



**Figura 15:** Tamanhos de partícula e superfícies específicas para todos os tempos de moagem nas experiências realizadas com corpos de moagem de alumina

Na Figura 16 observamos as possíveis fases presentes no pó após as moagens nas experiências realizadas em corpos de moagem de carbeto de tungstênio. Após 1 hora de moagem o difratograma apresenta apenas picos intensos dos reagentes (óxido de cromo e alumínio metálico). Na moagem de 2 horas não houve grandes mudanças em relação à moagem de menor tempo. Deve-se notar apenas o aparecimento de um pico ainda pouco de intenso de carbeto de tungstênio, o que indica o início da contaminação do pó com o material do corpo de moagem. Nas moagens de 4 e 8 horas, os picos de carbeto de tungstênio aumentam de quantidade e de intensidade respectivamente.

Na moagem de 4 horas surgem alguns picos pouco intensos de alumina, que continuam na moagem seguinte (8 horas), mas desaparecem na moagem de 16 horas. Isto ocorreu devido à diminuição do tamanho de partícula da alumina. Além disso, os picos dos reagentes diminuem bastante de intensidade a partir da moagem de 4 horas. Neste tempo de moagem aparece o primeiro pico de cromo metálico. Em experiências realizadas em corpos de moagem de aço citadas anteriormente, a formação de cromo metálico ocorreu apenas a partir de 8 horas de moagem. Isso era esperado pois o carbeto de tungstênio possui uma densidade maior que a do aço. Portanto, a força de impacto é maior e a redução do óxido de cromo ocorre mais rapidamente.

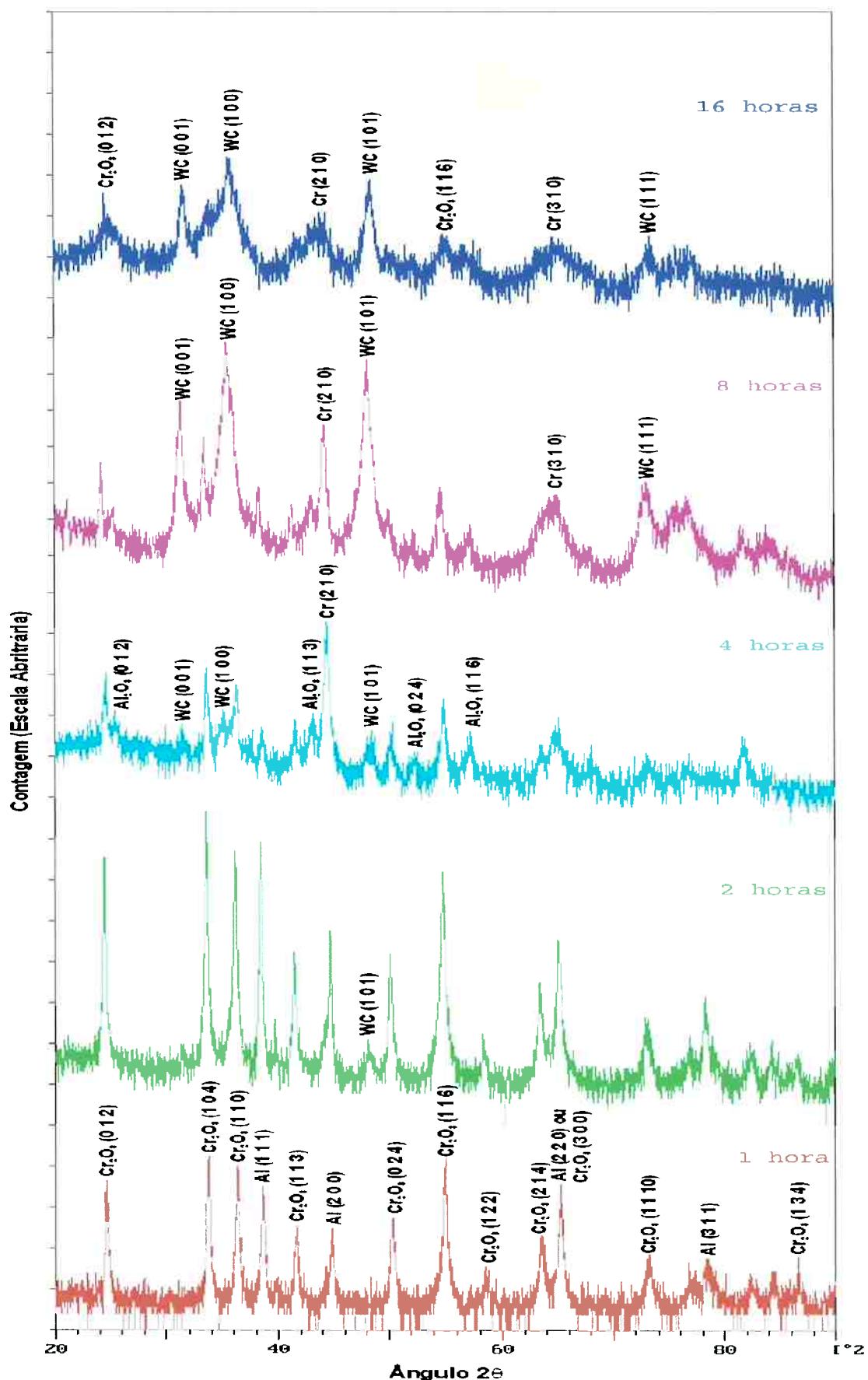
Na moagem de 8 horas, além do aumento de intensidade dos picos de carbeto de tungstênio já citados, houve o surgimento de mais um pico de cromo metálico. Na moagem de 16 horas os picos de carbeto de tungstênio e cromo metálico apresentam um alargamento e uma diminuição de intensidade. Isto ocorreu devido à diminuição do tamanho de partícula e consequente aumento da superfície específica, além do aumento da densidade de defeitos internos <sup>3</sup>.

Na Figura 17 observamos as possíveis fases presentes no pó após as moagens nas experiências realizadas em corpos de moagem de alumina. Já na moagem de 1 hora, além de picos intensos dos reagentes óxido de cromo e alumínio metálico, houve o surgimento de picos pouco intensos de alumina. Na moagem de 2 horas, os picos dos reagentes diminuíram de intensidade e surgiram diversos picos de alumina, evidenciando a contaminação do pó com o material do corpo de moagem. Esta contaminação já era sugerida pelo excessivo desgaste da bola de moagem e pelas medidas de massa de pó indicadas na Tabela 7.

Na moagem de 4 horas os picos de alumina aumentaram de intensidade e novos picos de alumina surgiram neste tempo de moagem. Na moagem de 8 horas não houve mudanças significativas em relação à moagem anterior. Na moagem de 16 horas os picos

de alumina continuaram intensos. Os picos de óxido de cromo diminuíram de intensidade e os picos de alumínio desapareceram.

Os difratogramas não apresentam picos de cromo metálico e, provavelmente, não houve redução do óxido de cromo. Isto pode ter acontecido devido à baixa densidade da alumina, que não gerou forças de impacto suficientes. Além disso, a pequena quantidade de pó presente, devido ao poder de moagem utilizado, provocou mais impactos por tempo entre a bola e a parede interna do jarro do que nas experiências realizadas em corpos de moagem de carbeto de tungstênio. Conseqüentemente, os impactos por tempo entre a bola e o pó diminuíram e a reação entre as partículas de pó foi mais lenta.



**Figura 16: Difratogramas das amostras moídas em vários tempos em corpos de moagem de carbeto de tungstênio**

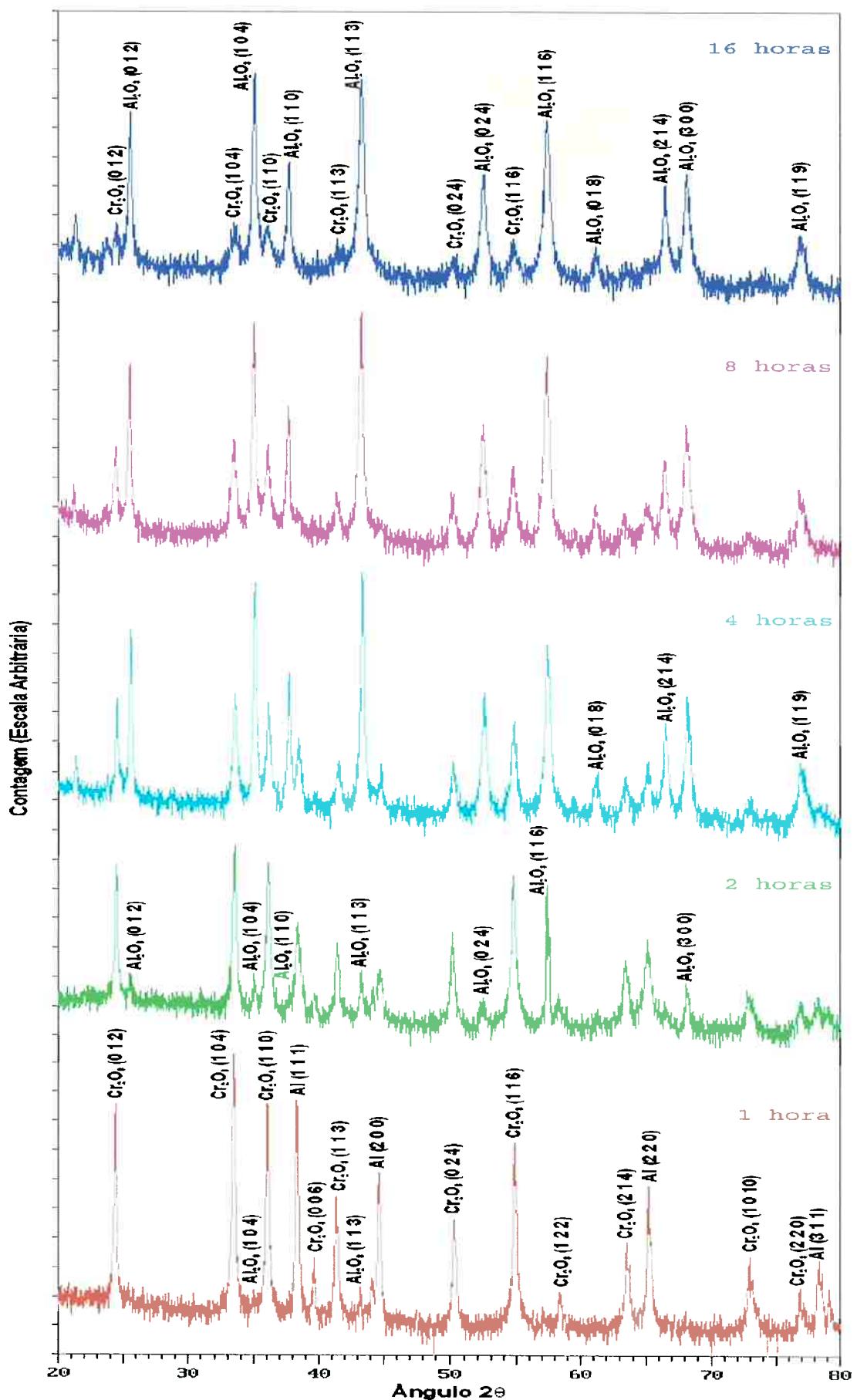


Figura 17: Difratogramas das amostras moídas em vários tempos em corpos de moagem de alumina

## 5. CONCLUSÕES

- Houve contaminação do pó com carbeto de tungstênio nas experiências realizadas com corpo de moagem deste material.
- Nas experiências realizadas em corpos de moagem de alumina houve um grande desgaste da bola de moagem e consequente contaminação do pó obtido.
- Tanto nas experiências realizadas em corpos de moagem de carbeto de tungstênio quanto nas em corpos de moagem de alumina, houve aumento do tamanho de partícula após a moagem de 1 hora em relação aos tamanhos de partícula dos reagentes devido à “soldagem” das partículas de pó.
- A redução do óxido de cromo a cromo metálico ocorreu mais rapidamente em corpos de moagem de carbeto de tungstênio se comparado a experiências realizadas em corpos de moagem de aço devido a maior densidade do carbeto de tungstênio.
- Nas experiências realizadas em corpos de moagem de alumina não foi verificada, através de análise por difração de raios-X, a redução do óxido de cromo, pois a baixa densidade da alumina não gerou forças de impacto suficientes.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Titular José Deodoro Trani Capocchi pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao co-orientador Professor e Doutorando Osvaldo Mitsuyuki Cintho pelo auxílio na realização das experiências e análises.

A minha família pelo suporte dado para a conclusão deste curso.

A minha namorada Erica pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos Douglas, Elio, José Vinícius e William pela amizade ao longo destes anos.

Aos meus colegas de graduação que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling.** Progress in Materials Science, v.46, p.1-39, 2001.
2. CINTHO, O.M. & CAPOCCHI, J.D.T. **Redução de Óxido de Cromo com a Utilização de Moagens de Alta Energia.** In: Anais do XV CBECIMAT, Natal-RN, nov. 2002, trabalho a ser publicado.
3. CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison-Wesley, p.107-145, 1978.
4. MAURICE, D.R. & COURTNEY, T.H. **The Physics of Mechanical Alloying: A First Report.** Metallurgical Transactions. v.21A, p.289-303, Feb., 1990.
5. HONMA, T.; KURIYAMA, M.; KANDA, Y.; HASEGAWA, M. **Grinding Rate of a Ball Mill Operated -Under Centrifugal Force.** Kona. n.4, p.54-60, 1986.
6. SPEX CERTIPREP. Disponível em: <<http://www.spexcsp.com>>. Acesso em: 21 de novembro de 2002.
7. OSSO, D.; TILLEMENT, O.; LE CAER, G.; BABUSHKIN, O. & LINDBÄCK, T. **Mechanical-Thermal Synthesis of  $Al_2O_3$ -Cr Composite Powders.** Journal of European Ceramic Society. V.15, p.1207-1212, 1995.
8. BASSET, D.; MATTEAZZI, P. & MIANI, F. **Designing a High Energy Ball-Mill for Synthesis of Nanophase Materials in Large Quantities.** Materials Science and Engineering. vol.A168, p.149-152, 1993.