



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMPÓSITO Nb-Cu OBTIDO POR AÇÃO MECÂNICA
E SINTERIZAÇÃO – COMPORTAMENTO FÍSICO,
TÉRMICO E ELÉTRICO.

Autor : Maycon Rotta
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Co-orientador: Prof. Dr. Walter Moreira Lima

Maringá
2005

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Antonio Carlos Bento por seus ensinamentos, confiança e paciência que teve comigo durante o desenvolvimento deste trabalho, assim como ter colocado a minha disposição todos os recursos disponíveis dos laboratórios e materiais do programa de pós graduação do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Também gostaria de agradecer ao professor Walter Moreira Lima por todos seus ensinamentos, observações e conselhos, pois sem tudo isso jamais conseguiria realizar este trabalho. E também gostaria de expressar meus sinceros sentimentos de amizade que sinto por ele, pois mais do que um grande amigo, o professor Walter foi para mim em alguns momentos um pai.

Igualmente, ao professor Wilson Ricardo Weinand pois sem sua ajuda, ensinamentos, estímulo e observações, jamais teria conseguido finalizar esta dissertação. Não bastando, gostaria de expressar o meu mais sincero agradecimento por sua amizade, pois seus ensinamentos ultrapassam a barreira acadêmica.

De mesmo modo gostaria de agradecer aos meus amigos Diego Figueiredo dias e Alexandre Rodrigues por estarem sempre ao meu lado nas horas mais difíceis, pois sem amigos não somos nada.

E também aos colegas do laboratório que muito me incentivaram. Ao aluno de doutorado Alysson Steimacher e ao professor Antonio Medina Neto do grupo de fototérmica-UEM pelas medidas de calor específico.

Professor Antonio Carlos Saraiva da Costa do CCA- UEM, pelos difractogramas de raios-X. De mesmo modo ao Professor Eduardo Radovanovic, DQI-UEM pelas análises MEV.

Por ultimo e não menos importante a Universidade Estadual de Maringá e a Capes, pois sem a ajuda financeira e estrutural que estas instituições me concederam seria impossível realizar esta dissertação.

A minha mãe: Judith Virginia de Souza;

A minha tia: Maria de Souza;

Ao meu irmão: Carlos Alberto de Souza Rotta

A minha prima: Michele Aparecida Varotto

**E especialmente ao meu pai: Léo Carlos Men Rotta,
que no decorrer deste trabalho nos deixou, e não teve
a oportunidade de participar desta realização .**

ÍNDICE

1- RESUMO	1
2- ABSTRACT	2
3- INTRODUÇÃO	3
4- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1- Materiais compósitos de matriz metálica (MMC _s)	5
4.1.1- Introdução	5
4.1.2- Tipos de Compósitos de matriz metálica. Fabricação	7
4.1.3- Principais materiais utilizados como matrizes metálicas	10
4.1.4- Principais materiais utilizados como reforço	14
4.1.5- Outros materiais compósitos	15
4.1.6- Referencias Bibliográficas	19
4.2- Obtenção de ligas por ação mecânica “Mechanical alloying” (MA)	22
4.2.1- Introdução	22
4.2.2- Ligas por ação mecânica	25
4.2.3- Características das ligas obtidas por ação mecânica (MA)	26
4.2.4- A física da MA	27
4.2.5- Carga do frasco de moagem	35
4.2.6- Razão bola/massa	36
4.2.7- Velocidade de moagem	36
4.2.8- Contaminação do pó	36
4.2.9- Tempo de moagem	37
4.2.10- Atmosfera de moagem	38
4.2.11- Temperatura de moagem	38
4.2.12- Intensidade de moagem	38
4.2.13- Agentes controladores do processo (ACP)	39
4.2.14- Caracterização dos pós	40
4.2.15- Referencias Bibliográficas	41

5- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
5.1- Introdução	43
5.2- Seleção dos materiais, produção e caracterização do compósito na forma de pó	44
5.2.1- Matéria prima utilizada	44
5.2.2- Obtenção do compósito na forma de pó	45
5.2.3- Caracterização do compósito obtido em forma de pó	46
5.3- Obtenção e caracterização dos compósitos sinterizados	46
5.3.1- Produção dos corpos de prova dos compósitos produzidos	46
5.3.2- Métodos de caracterização do compósito sinterizado	47
5.4- Referencias Bibliográficas	48
6- RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1- Evolução morfológica das partículas de pó do compósito	49
6.2- Efeito do tempo de moagem e da composição na microestrutura dos compósitos obtidos	53
6.3- Efeito da sinterização à vácuo na microestrutura e propriedades avaliadas	60
6.3.1- Evolução da microestrutura dos compósitos sinterizados	61
6.3.2- Propriedades físicas, térmicas e elétricas	65
6.3.2.1- Densidade dos compósitos produzidos	66
6.3.2.2- Propriedades térmicas dos compósitos Nb-Cu	69
6.3.2.3- Propriedades elétricas do compósito Nb-Cu	75
7- CONCLUSÃO	79
APENDICE “A” – Sinterização em fase líquida	80
APENDICE “B” - Difusividade térmica e calor específico	82
Referencia Bibliográfica	85

1- RESUMO.

A crescente demanda por materiais com melhores e diferenciadas propriedades, têm incentivado o desenvolvimento de novas matrizes e novos processos de obtenção destes materiais. É comum a busca por compósitos que combinem a alta condutividade elétrica de alguns elementos com elementos de alta resistência mecânica, semelhantes aos elementos de estrutura FCC como Cr, W, Ta, Nb, Mo e V, a fim de se obter fortalecimento das partículas que constituem o compósito. Entre os compósitos estudados o Cu-Nb tem mostrado ótimas propriedades mecânicas. No entanto, a inversão da matriz metálica com nióbio como matriz e o cobre como reforço tem sido pouco explorada. Assim este trabalho propõe obter compósito de Nb-Cu empregando, inicialmente as técnicas de obtenção de ligas por ação mecânica (Mechanical Alloying) com posterior emprego dos processos de sinterização.

A fim de observar a influência que o tempo de moagem e a quantidade de reforço adicionada para formar os compósitos em pó (Nb-Cu) produz sobre a microestrutura, empregou-se as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta avaliação permitiu observar o comportamento morfológico, a cristalinidade e a interação entre os elementos do material produzido.

Os materiais compósitos após o processo de sinterização, foram caracterizados mediante as seguintes propriedades: densidade, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica e resistividade elétrica. Esta etapa de caracterização dos materiais foi completada mediante aplicação de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

ABSTRACT

The current demand for materials presenting better and peculiar characteristics has stimulated the new matrix development and new obtaining process of such new materials. It is usual the development of composites that combine high electrical conductivity from some elements with elements having high mechanical resistance compared to that for FCC structure found in Cr, W, Ta, Nb, Mo and V, owing to enhance the strength of particles of the composites. Among these composites, the Cu-Nb has shown good mechanical properties. However, the inversion of the metallic matrix with Nb being the matrix and Cu being the reinforcing less exploited. Thus, this work proposes the obtaining of the Cu-Nb composite using initially the Mechanical Alloying technique and after that the usage of sintering process. In order to study the influence of milling time (8, 16, 24 and 32 h) and the amount of reinforcement added to Nb in the composite microstructure, several techniques were applied such as X-ray diffraction (XRD) scanning electronic microscopy (SEM). These analyses allowed studying the morphology, crystalline degree and the interaction between the components in the composite $\text{Nb}_{1-x}\text{-Cu}_x$ ($x = 5, 10, 15, 20\%$ of Cu in fractional volume). The final composites were characterized after the sintering process and the mass density, thermal diffusivity, specific heat, thermal conductivity and electrical resistivity were obtained. SEM technique was also utilized in the analysis of the sintered samples. The results showed that the amount of reinforcement presents great influence in the final composite, since the small amount of Cu added to Nb did not allow the complete interaction between matrix and reinforcement with respect to milling process. This fact is a problem in the sinterability, which severely influences the final microstructure behavior as well as the densification, reflecting strongly in the thermal and electrical properties of this composite.

3- INTRODUÇÃO.

O lançamento das fibras de vidro nos anos 30 e o desenvolvimento da resina de poliéster, rapidamente colocaram o mundo em uma nova era dentro do campo dos materiais empregados como materiais de engenharia. À medida que a eficiência dos compósitos de matriz polimérica era posta em uso, a demanda por fibras de maior módulo elástico aumentou e permitiu o desenvolvimento de outras fibras. Assim, as fibras de boro, de carbono, de aramida e outros reforços orgânicos de alto rendimento se desenvolveram e foram lançadas ao mercado produtor de bens de consumo. Hoje, a grande variedade de fibras de carbono e outras de alto módulo elástico comercialmente disponíveis, atende virtualmente a todos os requisitos exigidos nos reforços empregados nos compostos de matriz metálica.

Na década de 80, os estudos dos compósitos de matriz polimérica tinham alcançado seu auge e a etapa seguinte na evolução dos materiais reforçados, se dirigiu principalmente para maiores temperaturas de serviço, para fins aeroespaciais e motores automotivos. Neste sentido, um grande volume de pesquisas se realizaram a fim de obter materiais compostos de matriz metálica (MMC), de matriz cerâmica (CMC) e de matriz intermetálica (IMC). Os materiais empregados nestes compósitos devem possuir não só alta resistência mecânica e alto modo elástico, mas também exibir excelente estabilidade química e termodinâmica, a fim de resistir ao processamento e ao emprego de temperaturas, que em princípio, podem exceder os 1500 °C. Sob estes critérios, as fibras base silício não oxidas, os carbetos de nióbio e as base óxido de alumínio tem sido considerados os reforços mais úteis empregados em materiais compostos submetidos a altas temperaturas de serviço. Apesar do desenvolvimento e do lançamento de dezenas de tipos de fibras nos últimos anos, ainda não foi conseguida uma fibra que possa ser exposta continuamente a temperaturas superiores a 1200 °C sem mostrar nenhuma deterioração em suas propriedades. A pesquisas de uma fibra que suporte temperaturas acima de 1500 °C, ainda continua sendo uma área muito dinâmica de investigação. Por outro lado, os compósitos de matriz metálica, desde seu início estão em contínua evolução. As investigações com estes materiais, inicialmente empregaram como matriz o alumínio, com a intenção de obter ligas leves para aplicações aeroespaciais e aeronáuticas. No entanto, a crescente demanda por materiais com melhor e diferenciadas propriedades, têm incentivado o desenvolvimento de novas matrizes e novos

processos de obtenção destes materiais. Entre as várias técnicas para processamento de materiais compósitos e de novas ligas, a “mechanical alloying” (MA), vem sendo desenvolvida em um nível cada vez mais intenso, e a atividade industrial na produção comercial com baixo custo de uma grande variedade de estruturas avançadas como materiais nanocristalinos, síntese de intermetálicos, ligas amorfas, etc, já é uma realidade. Além disso, sendo esta uma técnica relativa à metalurgia do pó, uma das vantagens imprescindíveis do método é a possibilidade de sínteses de ligas que são impossíveis de serem conseguidos por outros meios, como no caso de materiais imiscíveis entre si e com grande diferença em seus pontos de fusão. Assim é comum a busca por compósitos que combinem a alta condutividade elétrica de alguns elementos com elementos de alta resistência mecânica, semelhantes aos elementos de estrutura CFC como Cr, W, Ta, Nb, Mo e V. Entre os compósitos estudados o Cu-Nb tem mostrado ótimas propriedades mecânicas. No entanto, a inversão da matriz metálica com nióbio como matriz tem sido pouco explorada.

A pouca quantidade de estudos referente à produção do compósito Nb-Cu, a possibilidade do emprego do nióbio que é muito abundante no Brasil e a dificuldade da obtenção deste compósito pelas técnicas convencionais servem de estímulos para novos estudos.

Considerando estes fatores como fundamentais no estudo e desenvolvimento de novos materiais e novas matrizes, esta dissertação tem por objetivos:

- 1. Obter um material compósito de matriz nióbio reforçado com 5 , 10, 15, 20% de cobre, através do emprego da técnica de produção de ligas por moagem de alta energia, em um moinho de bolas, em quatro tempos de moagem diferentes: 8, 16, 24 e 32 horas.**
- 2. Sinterizar o compósito obtido sob vácuo a temperatura de 950 °C.**
- 3. Aplicar as técnicas de fotoacústica de célula aberta (OPC) e de calorimetria de relaxação térmica não-adiabática (NATRC), na obtenção das propriedades térmicas (calor específico, difusividade e condutividade térmica).**
- 4. Verificar as possíveis alterações das características microestruturais, físicas, térmicas e elétricas do compósito obtido.**

4- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

4.1- Materiais Compósitos de matriz metálica (MMCs).

4.1.1- Introdução.

Um material compósito pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais distintos, que são essencialmente insolúveis entre si e com uma relação interfacial entre eles, que unidas as suas propriedades de caráter positivo tratam de diminuir os defeitos entre os elementos, fornecendo um produto de melhor qualidade. Normalmente, nos compósitos, um dos componentes faz o papel de matriz e o outro de reforço¹.

A tecnologia tem proporcionado uma ampla gama de reforços e matrizes que podem ser combinados para melhor aproveitar as características estruturais e geométrica dos constituintes, sua forma, estrutura, distribuição e quantidades relativas que influem sobre as propriedades finais do compósito².

As matrizes poliméricas alcançaram seu auge de desenvolvimento na década de 80, a etapa seguinte na evolução dos materiais reforçados, dirigiu-se para maiores temperaturas de serviço, para fins aeroespaciais e motores de automóveis. Neste sentido, um grande volume de estudos foram realizados a fim de obter materiais compósitos de matriz metálica (MMC), de matriz cerâmica (CMC) e de matriz intermetálica (CMI). Os reforços empregados nestes compósitos devem possuir não só uma elevada resistência mecânica e elevado módulo elástico, mais também devem exibir excelente estabilidade química e termodinâmica, a fim de resistir ao processamento e ao emprego de temperaturas, que em principio, podem exceder os 1500°C¹. Sob estes critérios, as fibras base silício não óxidas, os carbetos de nióbio e a base de óxido de alumínio têm sido considerados os reforços mais úteis empregados em materiais compósitos submetidos a altas temperaturas de serviço. Apesar do desenvolvimento e lançamento de uma dezena de tipo de fibras nos últimos anos, ainda não se tem conseguido uma fibra que possa ser exposta continuamente a temperaturas superiores a 1200°C, sem mostrar alguma

deterioração em suas propriedades. Porém os problemas de desgaste e corrosão tem incentivado o desenvolvimento de novas matrizes e novos processos de obtenção destes materiais. Somente alguns anos atrás estes materiais começaram a ser empregados na produção de componentes no setor industrial. Pois havia necessidade de encontrar condições, tanto em nível de propriedades mecânicas, como de microestrutura, capazes de garantir a reprodutibilidade em escala industrial de componentes produzidos com estes materiais, esta preocupação estimulou uma incansável busca de propriedades que fizeram possível essa reprodutibilidade. Como consequência destes estudos, foi desenvolvida uma crescente demanda dentro de indústrias como a aeroespacial e outros setores produtivos de materiais com propriedades mecânicas e físicas superiores a dos apresentados por ligas avançadas monolíticas. Dada a natureza dos materiais compósitos, é evidente que seu comportamento e propriedades sejam determinadas pelos materiais que os constituem, sua forma, estado estrutural e a interação entre eles. As propriedades intrínsecas dos elementos que constituem os compósito são de grande importância, pois através das combinações dessas propriedades pode-se produzir um grande número de materiais compósitos, existindo combinações possíveis de materiais (metálicos, orgânicos, e inorgânicos) com propriedades praticamente ilimitadas³. No entanto, a interação entre eles dará lugar a um novo conjunto de características do compósito que podem diferir daquelas dos materiais de partida. Assim, melhoras significativas nas propriedades mecânicas de uma matriz metálica podem ser alcançadas pela incorporação de reforços que apresentem fases mais resistentes e duras⁴. Além, as propriedades físicas dos compósitos de matriz metálica são também melhoradas como resultado desta incorporação. Por este ponto de vista, hoje se reconhece que as propriedades mecânicas e a microestrutura apresentam uma considerável influência sobre o desempenho global de um material compósito. Isto é uma característica observada nos compósitos de matriz metálica, porque cada tipo de reforço empregado (fibras, whisker, partículas) podem produzir uma alteração na microestrutura da matriz metálica e conseqüentemente naquelas propriedades que se relacionam com a microestrutura, como a resistência a tração e a rigidez.

Em geral, os compósitos de matriz metálica têm o objetivo de combinar a excelente ductilidade e maquinabilidade da matriz, com a resistência e capacidade de

carga do reforço, ou talvez, unir a alta condutividade térmica da matriz com a baixa expansão térmica do reforço.

4.1.2 – Tipos de Compósitos de matriz metálica. Fabricação.

Hoje, a maioria dos compósitos de matriz metálica utiliza reforços em forma de partículas ou fibras curtas (“whisker”). Este tipo de reforço é mais econômico que o emprego de fibras ou laminas contínuas, pois este tipo de reforço é mais barato e apresenta um custo de produção menor. Seguindo esta linha, pode-se classificar os compósitos de matriz metálica em três grupos distintos, que diferem em função do tipo de reforço empregado. Assim, é possível obter-se compósitos de matriz metálica reforçados por partículas, por fibras curtas e por fibras ou laminas contínuas⁵.

Os compósitos de matriz metálica, reforçados por partículas ou fibras curtas, têm assumido um papel importante nos distintos setores tecnológicos, principalmente durante os últimos anos. Esta importância se deve as seguintes razões:

- Apresentam mais vantagens econômicas que os compósitos reforçados por fibras ou laminas contínuas. O preço é um fator importante e essencial quando se emprega uma grande quantidade de material.
- Na produção destes materiais é de costume empregar técnicas convencionais de processamento metalúrgico ou de metalúrgica do pó, acompanhados por processos secundários convencionais de acabamento, como laminação, forja ou extrusão.
- Estes materiais permitem utilizar temperaturas de serviço maiores, que possivelmente não poderiam ser empregadas em materiais não reforçados.
- Em geral a estabilidade térmica destes materiais é melhorada com respeito aos metais de referência.
- Com relação ao desgaste, em geral apresentam um melhor comportamento.
- As propriedades que caracterizam estes materiais são relativamente isotrópicas, quando são comparadas com os compósitos reforçados por fibras ou laminas contínuas.

Os compósitos de matriz metálica, reforçados por partículas, podem ser obtidos por distintos métodos de fabricação ⁶⁻⁸. Basicamente, a fabricação destes materiais está definida em três distintos métodos de produção:

- Reofusão, que corresponde à adição de partículas a uma liga em fase líquida ou pastosa;
- Metalurgia do pó, processo em estado sólido, com ou sem fase líquida presente.
- Processos de deposição por pulverização, que freqüentemente são seguidos por processos de ligas em estado sólido (soldagem por difusão).

Na atualidade, os compósitos de matriz metálica produzidos pela técnica de incorporação de partículas a uma liga em fase líquida são os que apresentam as principais aplicações industriais viáveis ⁹. No entanto esta técnica apresenta sérios problemas de molhamento de partículas quando estas entram em contato com a matriz no estado líquido, fator que dificulta sua reprodutibilidade. Estes problemas, provavelmente se devem as dificuldades encontradas no momento de controlar as condições ideais do processo de produção e reações químicas indesejáveis que podem ocorrer na interface formada entre o metal fundido e o reforço¹⁰. Este processo corresponde à reofusão e está esquematicamente representado na figura 4.1.

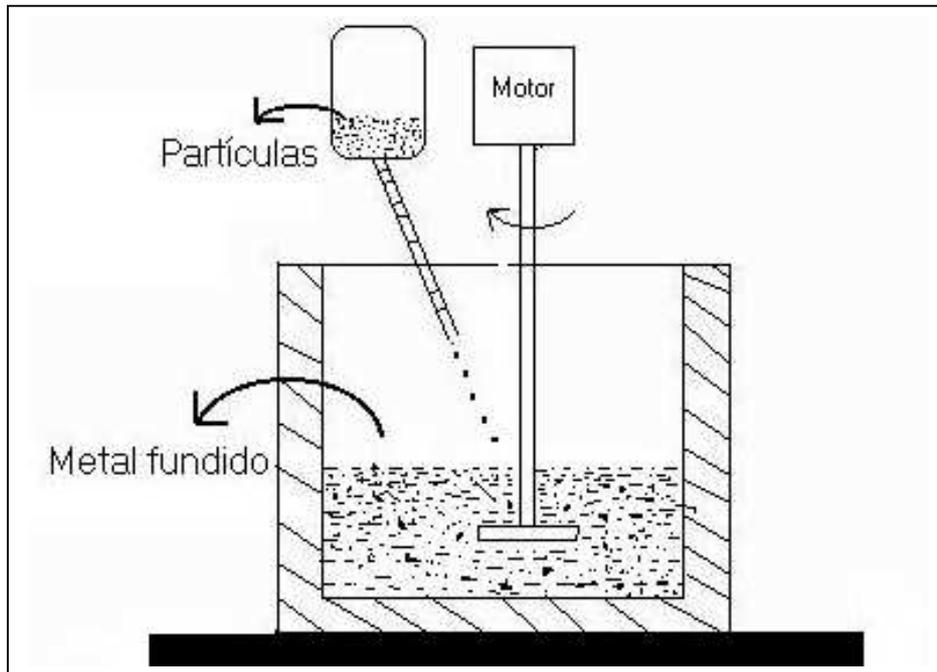


Figura 4.1. Representação esquemática do processo de Reofusão.

Por outro lado, os processos de metalurgia do pó são geralmente utilizados quando se deseja obter materiais com altas propriedades mecânicas. Este processo apresenta a vantagem de utilizar temperaturas menores durante a preparação dos compósitos, em comparação com a obtenção de compósitos no estado líquido. Desta forma, a interação entre a matriz e o reforço é menor, pois se minimiza as indesejáveis reações interfaciais, possibilitando desta forma um aumento nas propriedades mecânicas.

Finalmente, desejando-se alcançar uma microestrutura constituída de grãos relativamente finos e de baixa segregação, emprega-se o processo de deposição por pulverização via spray, conforme a ilustração da figura 4.2. Neste processo, o contato entre o reforço e o metal que se encontra no estado líquido é muito rápido, fator que minimiza as reações interfaciais e permite a formação de materiais compósitos de duas fases termodinamicamente metaestáveis.

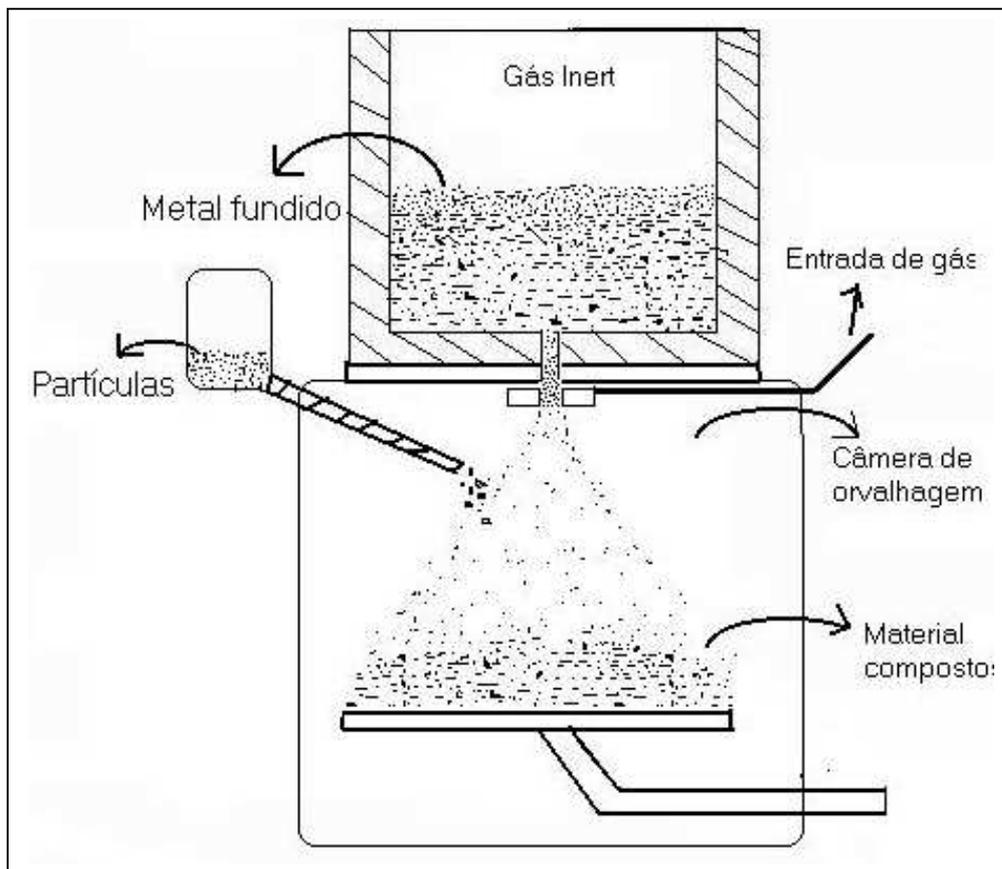


Figura 4.2. Representação esquemática do processo de pulverização por spray.

4.1.3 – Principais materiais utilizados como matrizes metálicas.

Pode-se empregar como matriz uma grande variedade de metais e suas ligas. Deixando de lado o metal duro, as matrizes mais empregadas são as ligas leves não férreas de Al, Mg, e Ti utilizadas como materiais estruturais, visto que ocorre uma melhora de algumas propriedades específicas destes materiais possibilitando substituir materiais monolíticos mais pesados ¹¹. Por outro lado, pode-se empregar matrizes de base ferro em produção de materiais compósitos. As principais características dos materiais mais comumente utilizados como matriz será discutida a seguir:

Ligas de alumínio.

As ligas de alumínio são muito atrativas e ocupam um papel importante nas aplicações aeronáuticas e aeroespaciais, devido as suas baixas densidades e excelente comportamento mecânico, tenacidade e resistência à corrosão. A principal limitação é a temperatura de utilização que deve ser da ordem de 300°C, temperatura que pode modificar a microestrutura provocando uma mudança nas suas propriedades^{12, 13}. As mais importantes, neste caso são as ligas de AlCu-Mg e Al-Zn-Mg-Cu endurecíveis por precipitação. Entretanto, as últimas, junto com as ligas da série Al-Li formam o grupo de maior interesse no espectro de ligas de alumínio endurecíveis por precipitação. O lítio adicionado ao alumínio como um elemento de liga primária tem a função de aumentar o módulo elástico e reduzir a densidade da liga. As etapas seguidas durante o processo de endurecimento nas ligas Al-Li são no entanto muito mais complexas do que as observadas nas ligas convencionais de alumínio. Geralmente, estas ligas contêm muito lítio, e um pouco de bronze, zircônio e magnésio¹⁴.

Ligas de Al e elementos de transições metálicas obtidas por solidificação rápida (RST).

As ligas de alumínio capazes de competir com as de titânio, em relação, principalmente a resistência mecânica em temperaturas de serviço até 375°C, pode ser obtida empregando reforços constituídos de compósitos intermetálicos de transição metálica. A “Allied Signal Corporation” tem desenvolvido uma série de ligas Al-Fe-V-Si utilizando a técnica de solidificação rápida com velocidade de esfriamento maior que 10⁶ K/s, produzindo uma excelente combinação de propriedades mecânicas¹⁵. A alta velocidade de esfriamento resulta em um tamanho de grão extremamente fino, proporcionando uma combinação de propriedades que não poderiam ser alcançadas pelos meios da metalurgia convencional¹.

Ligas de titânio.

O titânio é o material de maior importância na indústria de componentes aeroespaciais. Este material apresenta uma densidade de $4,5 \text{ g/cm}^3$ e um módulo elástico de 115 GPa, enquanto que as ligas de titânio, a densidade pode variar entre 4,3 e $5,1 \text{ g/cm}^3$ e o módulo elástico pode alcançar valores de 80 a 130 GPa. Por outro lado, o titânio tem um ponto de fusão relativamente alto (1672°C) e mantém sua resistência mecânica para altas temperaturas de serviço. Esta característica faz deste material ideal para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais. No entanto, este material apresenta um alto custo. Não obstante, o titânio tem uma grande afinidade pelo oxigênio, o nitrogênio e o hidrogênio. Uma pequena quantidade destes elementos nos interstícios do titânio pode alterar dramaticamente as propriedades mecânicas e produzir fragilização do material^{16, 17}.

Ligas de magnésio e cobre.

O magnésio e suas ligas formam um outro grupo de materiais muito leves. O magnésio é um dos metais mais leves, com uma densidade igual a $1,74 \text{ g/cm}^3$. Devido a seu peso, estes materiais são empregados em dispositivos utilizados na indústria aeroespacial, se bem que sua estrutura cristalina (HC) dificulta a utilização de outras técnicas metalúrgicas que não sejam os processos convencionais de fusão. Por outro lado, o cobre com uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) facilita a sua manipulação e aplicação em vários campos tecnológicos¹.

Compósitos intermetálicos.

Os compósitos intermetálicos e as ligas são normalmente constituídos de dois elementos. Constituem uma classe de materiais com uma estrutura cristalina ordenada de longo alcance a uma temperatura inferior a temperatura crítica de ordenação, em alguns casos, ou a temperaturas inferiores a temperatura de fusão, em outros. Este comportamento indica que os diferentes átomos que formam estes compósitos ocupam

posições específicas na rede cristalina. Devido a esta estrutura ordenada, as deslocamentos são mais restringidas que das ligas desordenadas. Isto se reflete na preservação da resistência mecânica a elevadas temperaturas de serviço, característica muito desejada. Por exemplo, os aluminetos de níquel exibem um aumento na resistência mecânica a temperaturas até 800 °C. Por outro lado, uma das características não desejáveis dos intermetálicos é sua baixa ductilidade¹⁸.

Com o Ni₃Al, um dos intermetálicos mais estudados, muitas técnicas metalúrgicas tem sido empregadas para reduzir este problema. A técnica de solidificação rápida é uma delas, mas a que melhor resultado tem apresentado é a adição de boro, visto que este elemento forma uma segregação no contorno de grão, produzindo um sensível aumento da resistência mecânica¹⁹. Também, a grande gama de ordenação produz efeitos significativos sobre os fenômenos de difusão controlada (recristalização e crescimento de grão). A energia de ativação aumenta para estes processos e como consequência disto, a velocidade de difusão diminui. Desta forma, os compostos intermetálicos têm uma tendência a exibir alta resistência ao deslizamento. Estas características possibilitam a obtenção de materiais de matriz intermetálica altamente resistentes.

Aços de baixa liga e aços rápidos.

O emprego de aços de baixa liga se justifica por questões de custo. Podendo ainda obter-se materiais com propriedades comparáveis aos dos aços rápidos sem utilizar materiais estratégicos nem caros²⁰⁻²³. A utilização de aços rápidos como matriz é aplicada para obter-se materiais com resistência ao desgaste muito elevadas²⁴⁻²⁶. Nestes últimos materiais, pode-se variar não somente a quantidade e o tamanho dos materiais cerâmicos adicionados, mais também variar o tipo e a fração volumétrica dos carbeto precipitados dentro da matriz, a fim de obter matrizes com altas resistências ao desgaste²⁷.

4.1.4 – Principais materiais utilizados como reforço.

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais compósitos de matriz metálica tem estimulado a busca de reforços que apresentem propriedades que possibilite a melhora do comportamento dos compósitos produzidos e com custo reduzido, comparado com os materiais existentes. Na atualidade, os principais reforços em forma de partículas ou fibras curtas empregadas na produção destes materiais, correspondem aos cerâmicos e aos intermetálicos.

Ao selecionar um reforço cerâmico se deve levar em conta sua reatividade e o tipo de molhamento que se pode produzir com a matriz escolhida. Assim, a escolha de um reforço cerâmico implica na eleição de uma matriz satisfatória para sua mistura e posterior sinterização. Por exemplo, a alumina (Al_2O_3), que pode ser utilizada com todo tipo de matrizes, apresenta uma baixa molhabilidade com uma fase líquida presente. Este comportamento indica que as forças de adesão entre o sólido e o líquido formado são relativamente pequenas. No entanto, o sistema base (Al_2O_3) pode desenvolver a formação de espinelas na interface matriz/reforço proporcionando uma melhor interação química entre elas ²⁸. Outro elemento, amplamente utilizado como reforço dos aços inoxidáveis é a Ytria (Y_2O_3), sua adição aos aços inoxidáveis produz uma melhor sinterabilidade, comparada com a alumina ²⁹. Por outro lado, deve-se ressaltar que outros tipos de óxidos podem ser empregados com este fim (TiO_2 , ZrO_2 , etc.).

Outro exemplo característico é o carbetos de silício (SiC), que tanto na forma de partícula ou fibras curtas, é amplamente utilizado no caso de matrizes de base alumínio, com quem apresenta uma melhor interação. Este elemento também é instável nas ligas de titânio que segundo sua composição, podem propiciar a formação de uma série de compósitos na interfase a qual é constituída por compósitos muito frágeis ³⁰. Apesar dos problemas que os carbetos podem proporcionar aos compósitos de matriz metálica, estes elementos são frequentemente empregados na produção de ligas cada vez mais avançadas. Assim, o carbetos de tungstênio e de titânio são muito utilizados nos “cermets” e nos aços. Os aços reforçados com TiC apresentam uma melhor resistência ao impacto do que os carbetos cementados e podem-se fabricar facilmente. Tanto o carbetos de titânio como o de nióbio não são solúveis em ferro, no entanto, os carbetos

de cromo, vanádio, tungstênio, molibdênio e silício são solúveis e muito usados. Os nitretos de titânio (TiN) e de silício (Si₃N₄) formam outra classe de reforços que freqüentemente se empregam para reforçar os aços. Estes elementos são relativamente estáveis em ligas base ferro. Por outro lado, os intermetálicos aparecem como uma solução em aplicações estruturais a alta temperatura, sendo às vezes duros e resistentes a oxidação e corrosão. Apesar disto, são pouco utilizados como reforços em materiais compósitos de matriz metálica^{31, 32}.

Entre os compósitos intermetálicos, os aluminídeos são os que mais têm sido reconhecidos como potencialmente úteis, tanto para aplicações estruturais ou como reforço de materiais compósitos de matriz metálica. A tabela 1 apresenta um resumo das distintas estruturas cristalinas, assim como a temperatura de fusão de cada compósito e suas densidades. Como se indicou previamente, o principal problema com estes materiais é a baixa ductilidade que apresentam a temperatura ambiente. Este problema tem sido superado (como se foi explicado em 4.1.3.), com a incorporação de pequenas quantidades (300 a 1000 ppm) de boro³³, o que melhora a ductilidade e o modo da fratura que se transforma integralmente de intergranular em trãnsgranular.

Tabela 1: Estruturas cristalinas, ponto de fusão e densidade dos principais aluminídeos utilizados na metalurgia convencional e na metalurgia do pó³⁴.

Compostos	Estrutura cristalina	Temperatura de fusão °C	Densidade g/cm ³
AlCr ₂	BCC	910	6,29
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	7,50
NiAl	B2	1640	5,90
Fe ₃ Al	DO ₃	1540	6,70
FeAl	B2	1330	5,60
Ti ₃ Al	DO ₁₉	1600	4,20
TiAl	L1 ₀	1460	3,90
Al ₃ Ti	DO ₂₂	1350	3,30
Nb ₃ Al	A15	1960	7,30

A seleção de um compósito intermetálico como reforço de uma matriz metálica deve levar em conta principalmente, sua reatividade com a matriz metálica, para que o reforço adicionado possa transmitir suas características benéficas para a matriz. Assim ,

o intermetálico e a matriz devem formar uma interface capaz de produzir um compósito estável, evitando que se produzam fronteiras relativamente frágeis como consequência de uma débil união durante sua consolidação. Visto que alguns destes compósitos possuem uma capa protetora de óxido que dificulta a difusão, tanto do reforço para a matriz, como da matriz para o reforço. Este comportamento é observado no Ni_3Al ao ser consolidado por compactação isostática em quente (HIP) ^{1, 35}.

Outro aspecto a considerar é a forma e o tamanho das partículas utilizadas como reforço. Partículas de forma irregular e com tamanho da mesma ordem ou menor que as partículas que constituem a matriz produzem uma melhor interação e diminuem a porosidade interconectada, fator que afeta profundamente a resistência mecânica, a corrosão e oxidação do compósito³⁴. Além disso, quando se deseja empregar a técnica de sinterização com fase líquida, o elemento utilizado como reforço deverá possuir uma temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão do elemento utilizado como matriz, o que possibilitará alcançar uma maior densificação com eliminação parcial ou total da porosidade interconectada.

4.1.5 –Outros materiais compósitos.

Ligas para contatos elétrico.

Nesses materiais procura-se combinar as características de alta condutibilidade elétrica de metais como o cobre e a prata, com os característicos de alta resistência ao calor, elevada resistência ao desgaste e elevada resistência ao efeito da formação de arco de metais refratários como tungstênio e o molibdênio. Na atualidade, existe uma série de materiais utilizados na produção de contatos elétricos. Entretanto, a pesquisa por materiais mais factíveis economicamente não tem cessado, assim podemos citar o desenvolvimento de contatos elétricos, tais como: Ag-CdO, Ag-SnO₂, Ag-NiO, Ag-CuO, Ag-ZnO y Ag-SnO₂-In₂O₃-Ag-CdO ^{36, 37}. Como se pode observar, Ag é um elemento que sempre está presente na composição do material utilizado como contato elétrico, fator fundamental no custo de produção destes materiais. Além disso, o Cd que é um outro elemento de composição da liga utilizada na produção destes materiais, produz gases tóxicos ao ser aquecimento devido à passagem de correntes elétricas

relativamente altas e provavelmente deverão cair em desuso nesta primeira década deste século³⁸.

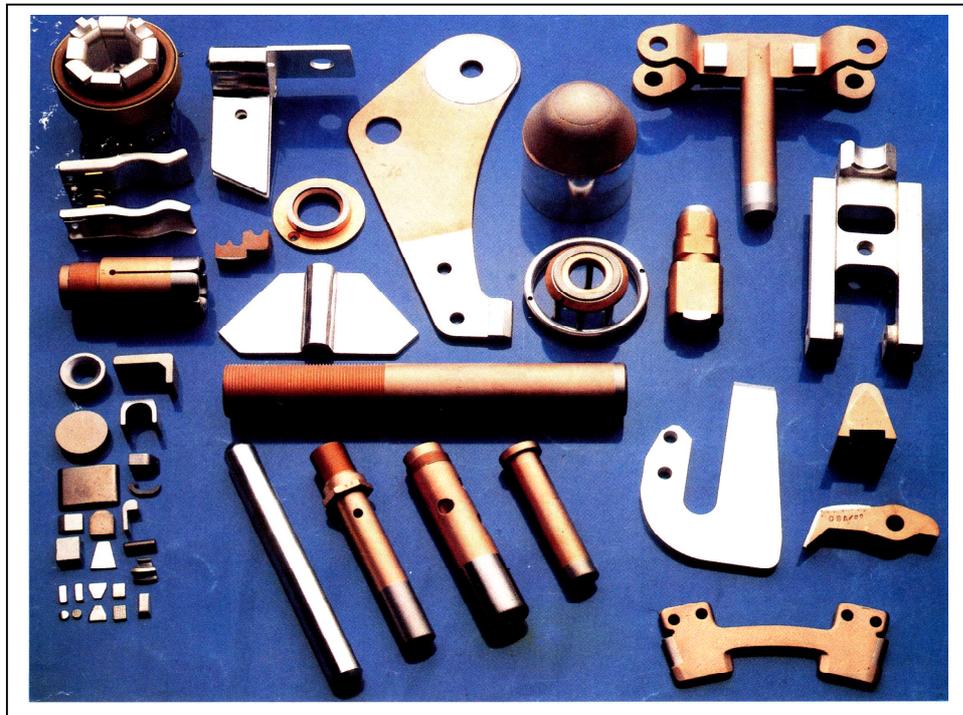


Figura 3.3. Alguns contatos elétricos produzidos comercialmente.

Ligas semicondutoras.

Os estudos de novos compósitos e ligas semicondutoras são de grande interesse, pois novos materiais com propriedades mais avançadas e diferenciadas podem ser produzidos, fator importante para a indústria militar, aeroespacial e aparelhos para a comunidade civil, além da possibilidade de se baratear a produção de alguns componentes. Na atualidade, existe uma série de materiais utilizados na produção de semicondutores. Porém, a pesquisa por materiais mais factíveis economicamente e com propriedades diferenciadas não tem cessado, assim podemos citar o desenvolvimento de compósitos semicondutores, tais como: CuAlO , $\text{Ca}_3\text{Ce}_3\text{Ti}_7\text{Nb}_2\text{O}_{26,5}$, CuGaS_2 , AsGa . Os métodos de produção geralmente utilizados são a deposição pulsada a laser, deposição química a vapor, sol-gel, “co-sputtering” onde material ao ser evaporado reage com a atmosfera da câmara de evaporação (oxigênio, hidrogênio e etc.) antes mesmo da

formação do filme e recentemente está em grande expansão o uso das técnicas da metalurgia do pó (M/P)^{39 - 42}. Geralmente estes compósitos são utilizados na produção de sensores de gás e de temperatura, além de serem utilizados na produção de componentes eletrônicos como circuitos integrados (CI).

4.1.6- Referencias Bibliográficas.

1. Lima, W. M., “Materiais Compuestos de Matriz Acero Inoxidable Austenítico Reforzado com Intermetálicos: Comportamento Mecánico, a Corrosión y Desgaste”. Universidade Carlos III de Madrid, Madrid, Espanha, 1999.
2. Holliday, Ed. L., “Composite Materials”. Elsevier, Chicago, EUA, 1966.
3. Ghosh, A. K.. “Solid-State Processing”. Fundamentals of Metal Matrix Composites. Butterworth – Heinemann, Boston,EUA, 1993.
4. Piggott, M. A. “Load bearing fibre composites”. Pergamon Press, London, UK, 1980.
5. Ghosh, A K. In: “Principles of solidification and materials processing”. Vol. 2. (R. Trivedi, J. A. Sekhar and J. Mazumdar, eds. 585, Oxford & IBH. Publishing Co. Pvt. Ltda), New Delhi, India, 1989.
6. Chawla, K.K. “Composite materials”. Science Engineering, New York, USA, 1987.
7. Da Costa, C. E, “Obtenção de materiais compuestos de matriz de aluminio reforzados com intermetalicos via pulvimetalurgica. Estudio Y optimizacion de la aleacion base y los intermetalicos obtenidos por aleacion mecanica”. Universidade Carlos III de Madrid, Madrid, Espanha, 1998.
8. Grierson, R. e Krock, R. H. “Techniques for fabrication of composites materials, Techniques of metals”. Research, vol. VII, part 1 (R. F. Bunshad, ed.), Interscience Publishers, Toulouse, Frace 1972.
9. Papanicolaou, G. “Hydrodynamic behaviour and Interacton particulates Systems”, Vol. 9, New York, USA ,1987.
- 10.Cornie, J. A., Moon, H. K. e Flemings, M. C. In “Fabrication of particulates reinforced metal composites”. (J. Masounave and F. G. Hamel, eds.), 63-78, Materials park. OH: ASM International, Boston, EUA, 1990.

11. Rohatgi, P. K., Asthana, R. e Yarandi, F. In: "Solidification of metal matrix composites". (P. K. Rohatgi, ed.), 51-75, Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials society, Ontario, Canada 1990.
12. Ochiai, S. "Mechanical properties of metallic composites". Marcel Dekker, Inc, New York, EUA, 1994.
13. Lee, C. S. Et al. "Wear Behaviour of aluminium matrix composite materials". Journal of Material Science, Dresden, Germani vol. 27, p. 793-800, 1992.
14. Wodi, O.P., Prasad, B. K., Yegneswaran, A. H. e Vaidya, M. L. "Dry sliding wear behaviour of squeeze cast aluminium alloy-silicon carbide composite" Materials Science and Engineering, vol. 151, p. 235-245, 1992.
15. Kim, J. N., "Rapid Solidification Processing of High Temperature Aluminum Alloys" . Powder Metallurgy, p. 317-322, Pohang, China, 1997
16. Vasudevan, A. K. E Doherty, R.D. "Aluminium alloys-comtemporary research applications". Boston: Academic, Espoo, Finland 1989.
17. Chawla, K. K. "Metal Matrix composites". Materials Sicence and Technology, vol. 13, p. 121-182, New York, EUA, 1993.
18. Vasudevan, A. K. e Petrovic, J.J. "high temperature structural silicides". msterdam´ North-Holland, 1992.
19. Aoki, K, e Izumi, O. "Imporvement in room temperature ductility of the L1₂ type intermetallic compond Ni₃Al by born addition". J. Jpn. Inst. Met., vol. 43, p 1190-1196, Madson, USA. 1979.
20. Thümmmler, F., Oberacker, R. e Klausmann, R. "Sintered Steel with high carbide content". Modern Developments In Powder Metallurgy, vol. 20, P. 431-441, Belfort, France, 1988.
21. Thümmmler, F. e Gustsfeld, C. "Sintered steels with high content of hard phases". Powder Metallurgy International, vol. 23, n°5, p. 85-290, Belfort, France, 1991.
22. Yankee, S. K. e Pletka, B. J. "transient liquid phase sintering of ceramic reinforced Fe- based composites". Journal of Materials Science, vol. 26, p. 5067-5074, Iowa, USA, 1991.

23. Beltz, R. J., Dankoff, J. D. e Queeney, R.A. “Microstructure and properties of PM High speed steel containing a dispersion of fine alumina”. Progress In Powder Metallurgy, vol. 41, p. 235-250, New York, EUA, 1985.
24. Queeney, R. A, Beltz, R. J. e Dankoff, J. D. “Mechanical Behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels”. Proceedings of P/M’ 90, London, UK, 2-6 July 1990.
25. Torralba, J. M. Cambronero, L. E. G., Ruiz, J. M. E das Neves, M. M. “Sinterability study of PM M2 and T15 high speed steels reinforced with tungsten ad titanium carbides”. Powder Metallurgy, vol. 36m nº1, 1993.
26. Zapata, W.C., da Costa, C. E. e Torralba, J. M. “PM high speed steels reinforced with NbC”. World Conference in Powder Metalurgy, P/M’94, Paris, 6-9 junio 1994, vol. 1, p. 455-458.
27. Lewis, D. In “Metal Matrix Composites; Processing and Interfaces”. San Diego: Academic, EUA, p. 121, 1991.
28. Hamajima, K. et al. “Developments of In situ Hybrid MMC for high performance diesel engine piston”. JSAE Review, vol. 11, nº2, p. 80, Taiwan,1990.
29. Vardavoulias, M., Jeandin, M., Velasco, F. E Torralba, J. M. “Dry sliding wear mechanism for P/M autenitic stainless steels and their composties containing Al_2O_3 and Y_2O_3 particles”. Tribology International, vol. 29, nº6, p. 499-506, 1996.
30. Warner, T. J., Withers, P.J. e White, J. In : “Second International Conference on Composites Interfaces (ICCI-II)”. Elsevier, New York, EUA, 1988.
31. da Costa, C. E., torralba, J. M., Ruiz-Prieto, J. M., Badía, J. M., Amigó, V. e Zapata, W. C. “P/M 2014 aluminium alloy obtained by mechanical alloying”. World Congress on Powder Metallurgy, Washington, EUA, 16-21, June 1996, vol. 1, p. 2.23-2.30.
32. Ben, R. C., Mirchandini, P. K. E Watwe, A. S. “Intermetallic systems produced by mechanical alloying”. Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 21, p. 479-493, 1988.
33. Liu, C. T. e Sikka, V. K. “Nickel and Aluminides for Structural Use”. J. Met., vol. 38, p. 19-21, Japan, 1986.

- 34- Perez, P, Gonzalez-Carrasco, J. L., Caruana, G., Liebllich, M. y Adev, P. “microstructural characterisation of P/M Ni₃Al consolidated by HIP”. *Materials Characterisation*. Vol. 33, p. 349-356, Vancouver, Canada, 1994.
- 35- Lograsso, B., Bose, A., Camus, G., Stoloff, N. S., Duquette, D. J. y German, R. M. “The effect of the tensile properties of as sintered and HIP’ped Ni₃Fe intermetallic Compound”. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 20, p. 559-572, 1988.
36. YUAN-SHOU-SHEN, W.D. Cote and L.J. Gould. “A Historic Review of Ag-MeO Materials”, *Proc. of the 32nd IEEE Holm Conf. on Electrical Contacts*, 1986, compiled by E.W. Glossbrenner, IEEE Service Centre, Piscataway, NJ, p. 71.
37. Schröder K.H., “Silver-Metal Oxides as Contact Materials”. *Trans IEEE, Component, Hybrids and Manufacturing, Technology*, vol. -10, p. 127, Boston, EUA, 1987.
38. Poniatowski M., E.D. and A. Wirths. “The replacement of silver / Cadmium Oxide by silver / Tin-Oxide in Low-Voltage Switching Devices”, *Proc. of the 8th Int. Conf. on Electrical Contacts Phenomena*, 1976, Compiled by Z. Kitamura, Keigaku Publishing Co. Ltda., Japan, p. 359.
39. Wu Xiao-Xuan, Zheng Wen-Chen, Tang Sheng, Zi Jian, “Studies of the anion position parameter χ of the ternary semiconductor CuGaS₂ by use of Ni⁺ ion probe”, *Materials Science and Engineering*, B107, pg. 186-188, Changhai, China 2004.
40. Cantalini C., Sun H.T., Faccio M., Ferri G., Pelino M., “Niobium-doped α -Fe₂O₃ semiconductor ceramic sensors for the measurement of nitric oxide gases”, *Sensors and Actuators B* 24-25, pg 673-677, L’Aquila, Italia, 1995.
41. Chin Hock Ong, Hao Gong, “Effects of aluminum on the properties of p-type Cu-Al-O Transparent oxide semiconductor prepared by reactive co-sputtering”, *Thin Solid Films* 445, pg 299-303, Crescent, Singapore, 2003.
42. Prabhakar Rao P., Liji S.J., Ravindran Nair K., Peter Koshy, “Ca₃Ce_{3- χ} M _{χ} Ti₇Nb₂O_{26,5} (M = Y, Sm or Gd; χ = 0,1 or 2) pyrochlore-type ceramic oxide semiconductors”, *Physica B* 349, pg 115-118, Trivandrum, India, 2004.

4.2- Obtenção de ligas por moagem de alta energia “Mechanical alloying” (MA).

4.2.1 - Introdução

Esta técnica, internacionalmente conhecida como “Mechanical alloying”, ou simplifiadamente MA, consiste do processamento de materiais na forma de pós secos e em estado sólido envolvendo repetida e sistemática solda, fratura e ressolda das partículas de pós em um moinho de bolas, através de um número muito elevado de impacto das mesmas, geralmente de aço, em enérgico movimento e em contato com os pós. Este procedimento é capaz de melhorar as propriedades de um compósito já existente ou de sintetizar uma variedade de ligas e materiais com propriedades de interesse científico ou para uso no setor industrial, partindo de uma mistura homogeneizada de elementos ou de pós pré-ligados ^{1,2}.

A pesquisa científica no sentido de se obter materiais com melhores características físicas, mecânicas, químicas e elétricas é muito grande, na atualidade. A alta demanda por materiais mais resistentes mecanicamente e ao calor, mais resistentes e leves levam ao desenvolvimento de materiais cada vez mais avançados.

Sabe-se que o controle das características, estrutura e constituição dos materiais podem ser melhor desenvolvidos por processamentos longe do equilíbrio³. Os vários métodos para se obter os efeitos citados tem recebido séria atenção dos pesquisadores, como a solidificação rápida, processamento via plasma, produção de ligas por ação mecânica, deposição de vapor, entre outros. Todas estas técnicas têm como objetivo produzir materiais em um estado metaestável^{4 - 6} por ativação ou por resfriamento brusco. Uma representação esquemática destes procedimentos pode ser vista na figura 4.4. A ativação implica conduzir o material para um estado de não-equilíbrio (metaestável) por uma força externa dinâmica, em geral, através de fusão, evaporação, irradiação, aplicação de pressão ou através de energia mecânica por deformação plástica.

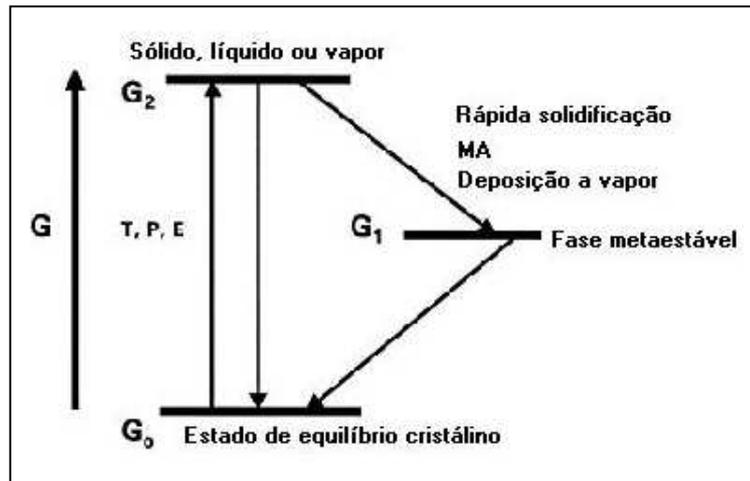


Figura 4.4. Conceito básico de ativação para produção de materiais em um estado de não-equilíbrio⁴.

A técnica foi desenvolvida em 1960 pelo International Nickel Company (INCO). E na década de 60, um grande esforço de pesquisa foi feito para produzir superligas base níquel para aplicações na indústria aeroespacial, mais precisamente em turbinas a gás. Entretanto na década de 80, estudos foram feitos na busca da síntese de fases estáveis e não-estáveis incluindo solução sólida supersaturada, fases intermediárias cristalinas e quase-cristalinas e ligas amorfas. Em 1981, conseguiu-se sintetizar uma fase amorfa de um composto intermetálico Y-Co e em 1983 reconheceu-se que o método é um processo técnico de não-equilíbrio⁷. Foi na década de 80 que a aplicação comercial da técnica de MA realmente se desenvolveu⁸, e o entendimento da física envolvida no processo se consolidou^{9,10}.

A principal diferença desta técnica, comparada com outros métodos de processamento de materiais é que não ocorre a fusão dos componentes, e a microestrutura que se obtém para os pós é mais fina que a conseguida no processo de solidificação rápida.

Todos estes atributos da MA vem sendo aplicados intensamente à pesquisa científica na busca de novos elementos ou de melhores características para elementos já existentes, como metais e ligas de metais, materiais cerâmicos, polímeros, materiais compósitos, etc.

A figura 4.5 mostra o caso de uma distribuição uniforme do elemento de reforço na matriz metálica, alcançada após o uso da técnica de MA.

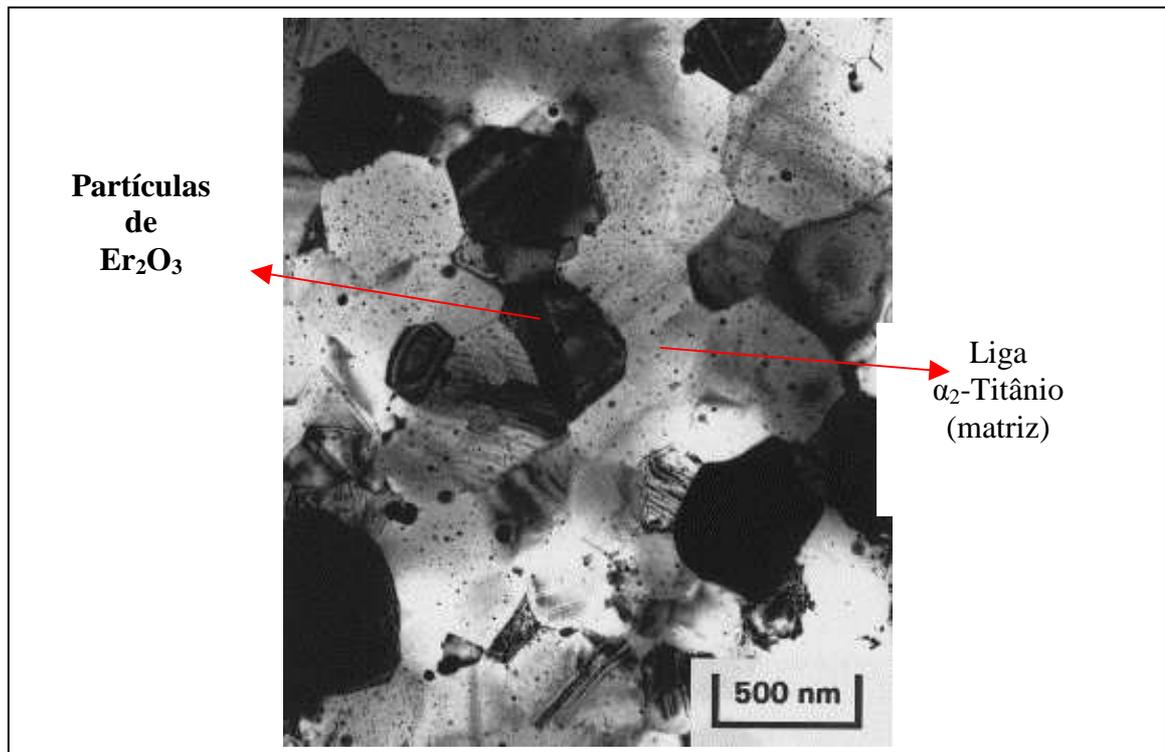


Figura 4.5. Dispersão uniforme de partículas de Er_2O_3 em matriz da liga α_2 -titânio⁷.

4.2.2- Ligas por ação mecânica.

A técnica de (MA) é um processo a seco de moagem de alta energia para a produção de pós metálicos, compósitos e cerâmicos com uma microestrutura fina e controlada. Em geral, o material de partida pode ser uma mistura de pós puros elementares, pré-ligações e/ou intermetálicos cristalinos. O processo de ação mecânica na produção de novos materiais consiste na deformação repetida, fratura e solda a frio das partículas do pó “retidas” entre as bolas e o moinho ¹¹. Figura 4.6.

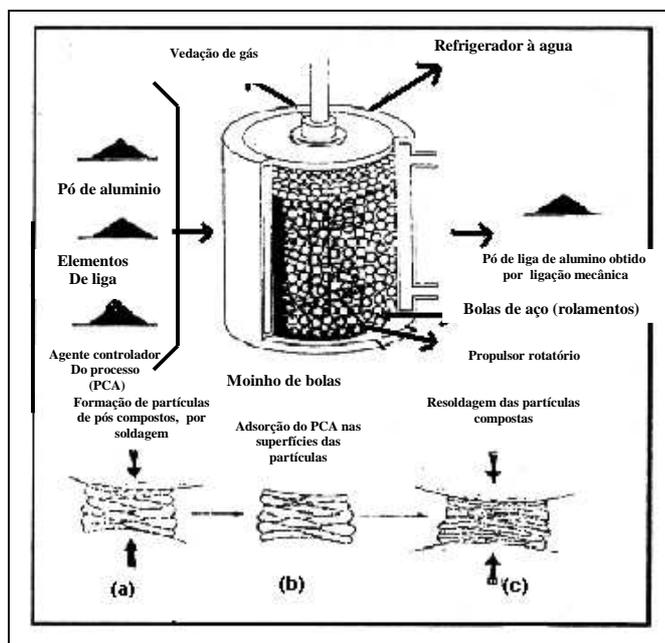


Figura 4.6. Seqüência do processo de ligação mecânica dos pós em um moinho de alta energia (atritor)¹³.

Este processo refina a microestrutura e mistura intimamente os constituintes, que depois de um tempo suficiente, formam uma verdadeira liga. O processo pode ser mecânico, ou levar consigo reações químicas entre os constituintes. Estas reações podem gerar difusão de solutos, podendo acelerar o processo pelo excesso de defeitos pontuais e de rede gerados durante a moagem. Este processo pode, da mesma forma que o processo de solidificação rápida (RST), ultrapassar as barreiras impostas pelos processos convencionais de solidificação, como o limite de solubilidade em estado

sólido que sendo ultrapassados, produziria uma estrutura anisotrópica devido às segregações.

O uso da moagem é uma tecnologia utilizada desde muitos anos na indústria farmacêutica, melhorando a homogeneização dos diferentes produtos que depois é compactada a frio; na indústria metalúrgica em processos de trituração, refinamento e homogeneização de pós e na química extrativa (preparação de cimentos e concretos, preparação tintas e pigmentos metálicos). A utilização da moagem para obter novos materiais, inicia-se com a produção de ligas endurecidas por dispersão de óxidos (ODS).

4.2.3- Características das ligas obtidas por ação mecânica (MA).

Inicialmente, a MA foi considerada uma técnica mais de amorfização de estado sólido, análoga, por exemplo, à contração isotérmica de sistemas compostos por dois elementos e que formam multicamadas. A partir desta consideração estudos foram realizados para que se observa-se quais fatores que mais influem na amorfização em estado sólido. As seguintes conclusões foram obtidas¹¹:

- a) O fator termodinâmico, que impõe a condição: $\Delta H_{\max} \ll 0$. Quanto mais negativa a entalpia da mistura, mais favorável é o processo de formação da liga amorfa. Entretanto, neste processo se produz a transição de cristalino para amorfo nos sistemas binários com $\Delta H_{\max} > 0$, como por exemplo: Si-Sn, Si-Zn, Cu-W. Também se observa a amorfização por ação mecânica de sistemas binários de metais para $\Delta H_{\max} \cong 0$, seguramente devido à existência de um gradiente de concentração das camadas amorfas que eliminam a força impulsora termodinâmica devido à nucleação dos compostos intermetálicos.
- b) O fator cinético: a velocidade de difusão de um elemento ao se produzir a liga, deve ser muito superior aos de outros processos, se houver uma difusão assimétrica entre os diferentes elementos. Para impedir a nucleação de forma efetiva, a temperatura de trabalho deve ser inferior a de

recristalização. Contudo, no processo de ligas por ação mecânica tem-se observado a ocorrência de amorfização em sistemas onde não há um elemento que permita uma rápida difusão. Por exemplo: V-Zr e Sn neste segundo caso também não se cumpre a condição termodinâmica.

4.2.4- A física da MA.

O primeiro ponto importante a se destacar é que a maior parte da energia transferida no processo é transformada em calor. O máximo da energia transformada em trabalho útil fica bem abaixo dos 1% (e para um moinho convencional, pouco acima de 0,1%). O mecanismo de ruptura e solda de partículas está representado na figura 4.7. Como se vê, o impacto gera uma deformação plástica e trituração, e se duas ou mais partículas são deformadas sobrepostas, podem se agregar pelo mecanismo de solda a frio, formando uma partícula que será maior do que as duas iniciais se não houver quebra. Como a quebra também ocorre, forma-se um conjunto de partículas de tamanhos diversos, e estrutura consistindo das mais diferentes combinações dos pós iniciais. Já num segundo estágio, com a repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura por colisões entre as bolas e as paredes do recipiente de moagem, as partículas são levadas a um trabalho de endurecimento e quebra por fadiga do material ou por fragmentação dos flocos frágeis. Os fragmentos gerados por este processo podem continuar a serem reduzidos de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Aqui, a tendência para fratura predomina sobre a solda a frio¹².

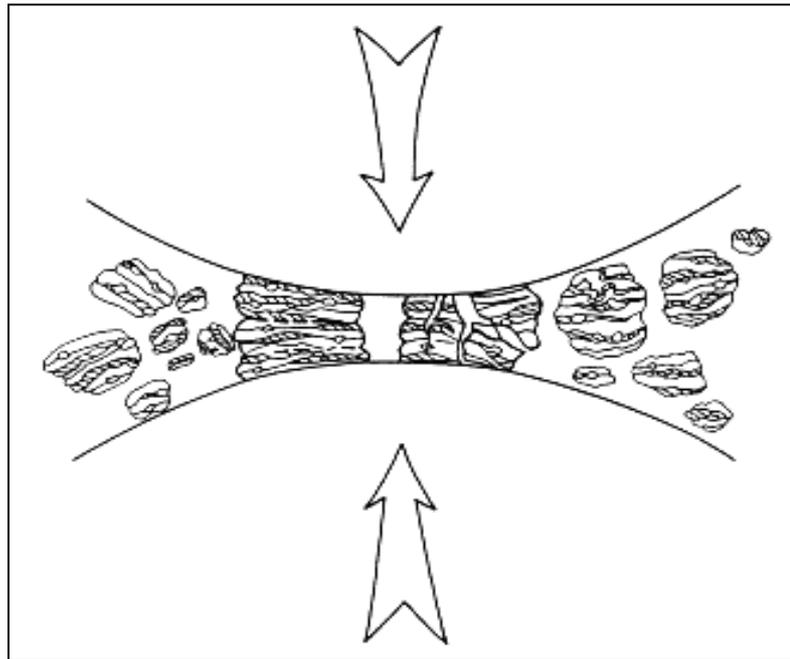


Figura 4.7. Ilustração de uma colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante um processo de MA¹³.

Devido aos impactos repetitivos, após um certo tempo de moagem o tamanho médio das partículas se estabiliza atingindo um estágio estável, assim tanto a fragmentação quanto solda a frio se equilibram, o que indica um limite de saturação com relação ao tamanho¹³. Como o tamanho das partículas se estabiliza, mas o processo de deformação continua, aumenta-se assim continuamente o número de camadas em cada partícula, o que faz com que a estrutura das partículas atinja uma homogeneidade tanto na forma quanto no tamanho. Os resultados finais do processo são partículas formadas obedecendo à média das proporções dos pós inicialmente utilizados, figura 4.8.

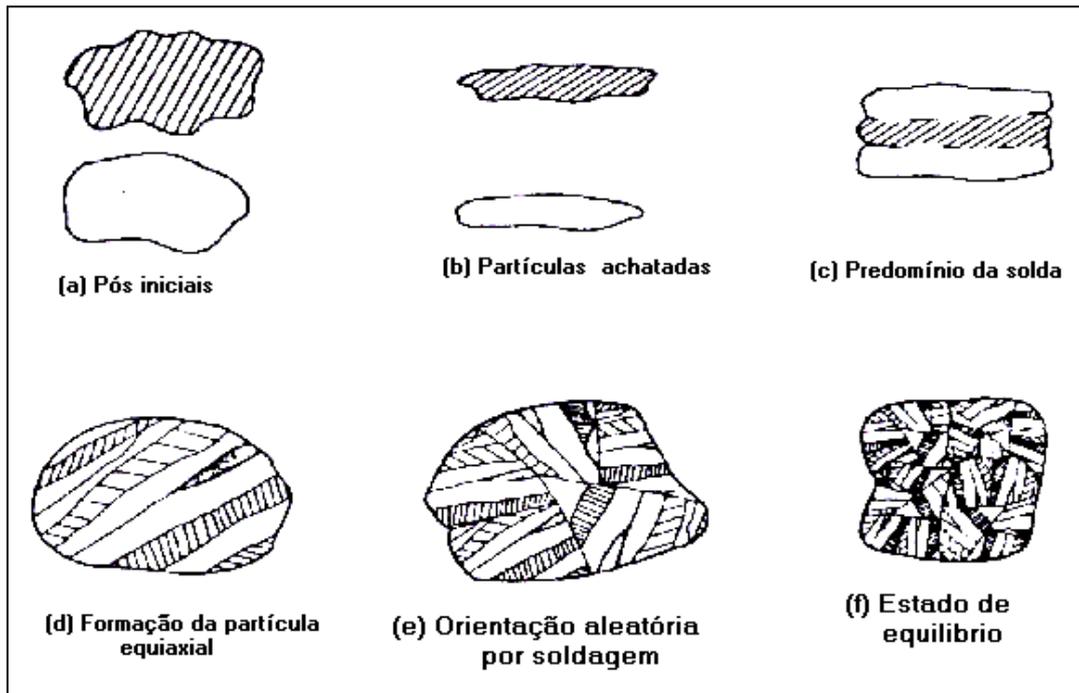


Figura 4.8. Algumas etapas de um material dúctil após moagem em um moinho de bolas. (a) Partindo dos pós em mistura primária; (b) Como resultado da deformação as partículas são inicialmente deformadas; (c) Período em que predomina a solda; (d) Avançando na moagem, as partículas tendem para a forma equiaxial com uma orientação laminar; (e) Orientação aleatória da estrutura lamelar por repetida soldagem; (f) finalmente se alcança um estado de equilíbrio, com refinamento microestrutural contínuo, mantendo o mesmo tamanho médio na distribuição entre as partículas¹³.

O gráfico da figura 4.9 demonstra claramente o comportamento do tamanho de partículas (no caso de tântalo e de níquel) enquanto o tempo de moagem é aumentado, e as figuras 4.9-a,b,c,d mostram microfotografias do material para quatro tempos de moagem diferentes.

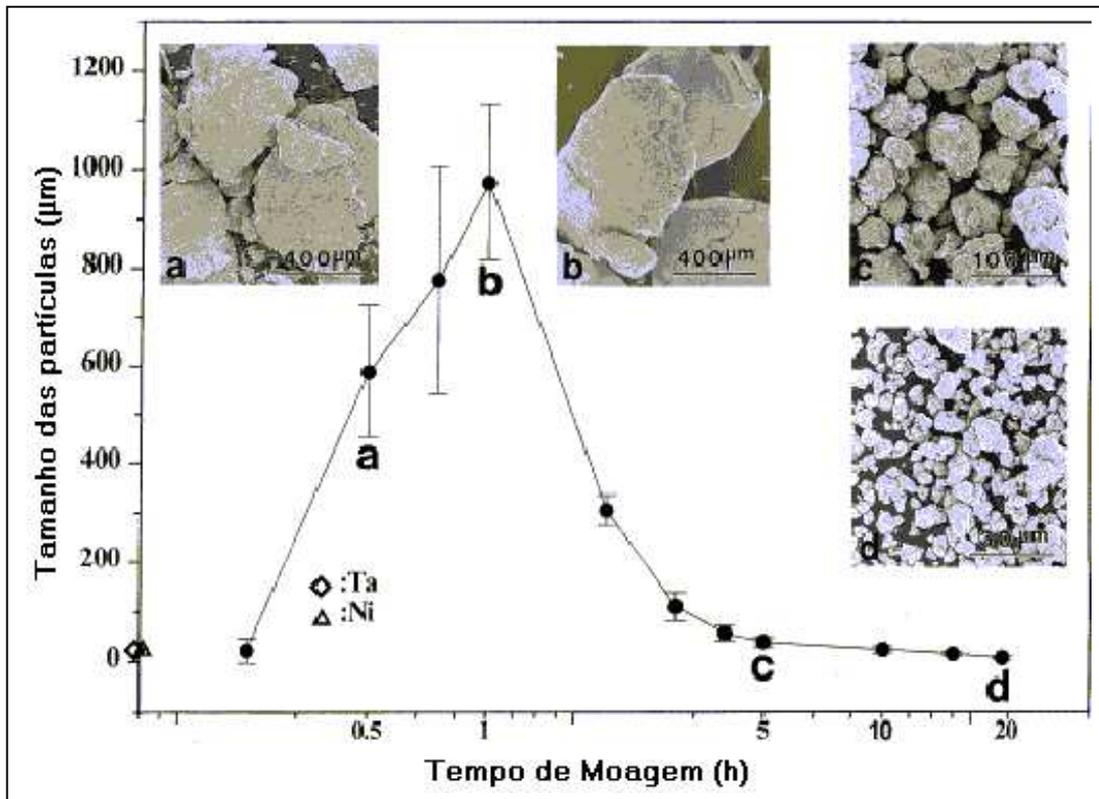


Figura 4.9. Distribuição típica do tamanho das partículas, causada pela tendência das partículas pequenas se unirem, e das partículas maiores para a fratura, até que se atinja o estado limite de redução do tamanho das partículas.

Parte-se de pós com tamanho de aproximadamente 20 µm, e na figura 4.9-a, a figura mostra o material após meia hora de moagem, cujo tamanho das partículas aumentou para 590µm e de aspecto das mesmas tende claramente para o chapeado. Na figura 4.9-b, atingiu-se o tamanho máximo, de aproximadamente 950 µm e de aspecto lamelar permanece. Observa-se que esta primeira fase se processa rapidamente e de forma aproximadamente linear. Após este comportamento, inicia-se uma segunda fase, em que as partículas do pó têm seu tamanho reduzido rapidamente, deixando a forma anterior para atingir formas mais aquixiais, como é mostrado na figura 4.9-c. A partir deste ponto, atinge-se o estado estável de processamento das partículas, em relação à forma e ao tamanho, e com maiores tempos de moagem refletiriam como resultado

final, partículas com forma e tamanho inalterado, como mostra a figura 4.9-d, mas com um refinamento contínuo da estrutura interna dos pós obtidos.

No processo de MA, são introduzidas grandes deformações nas partículas, como lacunas, deslocamentos e outros defeitos na estrutura cristalina, e o maior número de grãos fronteiros. A presença de grandes defeitos estruturais aumenta a difusividade dos elementos solutos na matriz. Assim, a microestrutura refinada produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão. Adicionalmente, a pequena elevação na temperatura durante a moagem ajuda a difusão, e, conseqüentemente, um processo de ligação tem lugar entre os elementos constituintes.

A razão de refinamento da estrutura interna é aproximadamente logarítmica, com o tempo de processamento, como mostra a figura 4.10, e por esta razão o tamanho das partículas iniciais não tem muita importância. Geralmente, até no máximo uma hora, o espaçamento lamelar e o tamanho dos cristalitos são refinados para o tamanho nanométrico. A facilidade com que materiais nanoestruturados podem ser sintetizados por MA é intensamente explorada para produzir materiais nanocristalinos¹³.

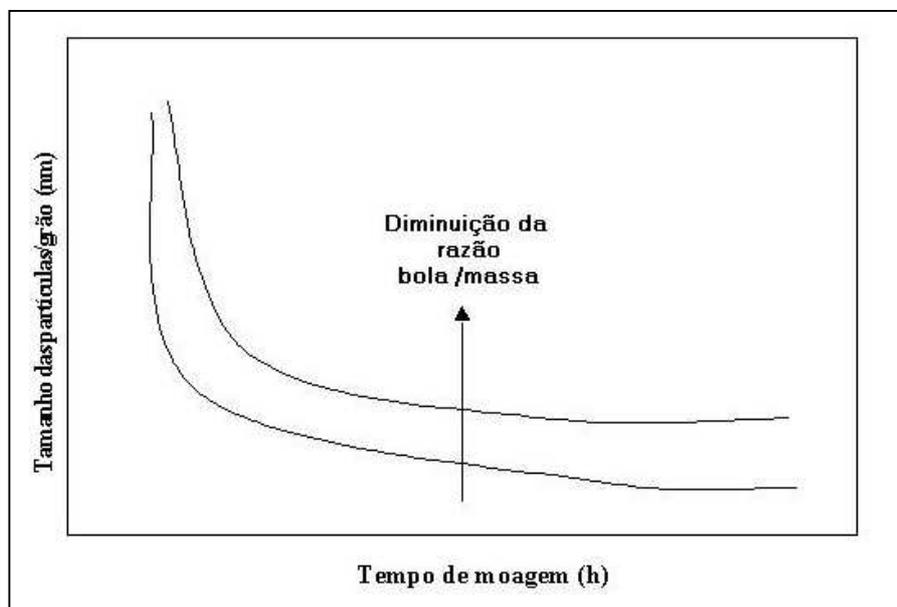


Figura 4.10. Gráfico característico da alteração do tamanho das partículas versus tempo¹³.

As matérias primas empregadas, quanto ao comportamento em função do uso da energia mecânica, podem ser classificadas como (a) *dúcteis*, que se deformam

plasticamente com mais facilidade, ou (b) *frágeis*, que apresentam uma tendência maior para se partirem em pedaços menores do que se deformarem¹¹.

Assim, existem três possíveis combinações de materiais: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. A figura 4.11 mostra as deformações que normalmente acontecem durante o processamento via MA, para diversos tipos de materiais comumente utilizados.

Na Combinação dúctil-dúctil, há uma tendência maior para a solda dos materiais do que para a fratura, formando-se nos primeiros estágios de moagem uma estrutura laminar que aos poucos desaparece, fornecendo, ao final do processo, um material bastante homogêneo. Esta é a combinação que melhor se adapta à MA. Segundo Benjamin², 15% de material dúctil seria necessário ser adicionado para que ocorresse a formação de ligas, pois o processo de solda a frio só acontece se as partículas são dúcteis.

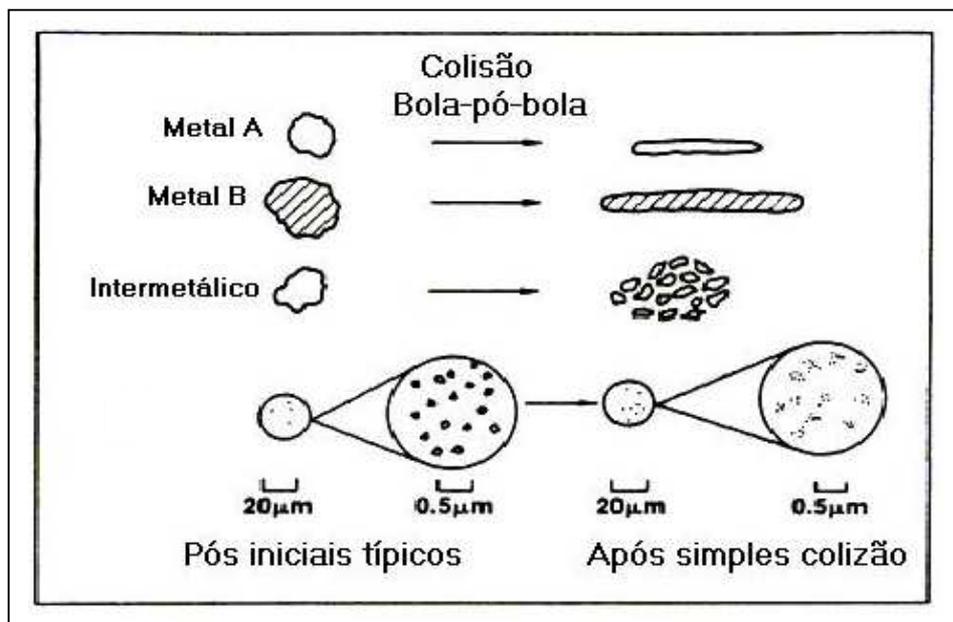


Figura 4.11. Deformações características de pós comumente utilizados em MA¹³.

Num primeiro estágio de moagem, as partículas tendem a apresentar uma forma achatada e o tamanho delas aumenta. A solda a frio se processa de forma intensa e as micropartículas passam a ter uma microestrutura lamelar¹³. Com o transcorrer do tempo de moagem, as partículas tendem a um endurecimento e conseqüentemente a

fragilidade aumenta, passando a ocorrer a fratura dos pós, levando à diversos tamanhos de partículas, que deixam a forma de lâmina para adquirir formas mais equiaxiais. Avançando-se no processo de moagem, as fraturas aumentam e a estrutura lamelar, devido aos repetidos golpes recebidos, passa a ser torcida e enrolada aleatoriamente, sem uma direção preferencial. Conforme se observa na figura 4.12. Neste estágio passa a ocorrer a formação de ligas, devido a menor distância entre grãos fronteiros e espaços interlamelares, e também ao aumento de defeitos, como lacunas e deslocamentos na estrutura cristalina, além de algum aquecimento. Nesta etapa, o material encontra-se num estado estável de processamento em relação ao tamanho. Após este estágio, a ligação passa a ocorrer em nível atômico, podendo-se então obter soluções sólidas, intermetálicos e até fases amorfas. O espaço interlamelar torna-se muito fino ou desaparece neste ponto do processamento.

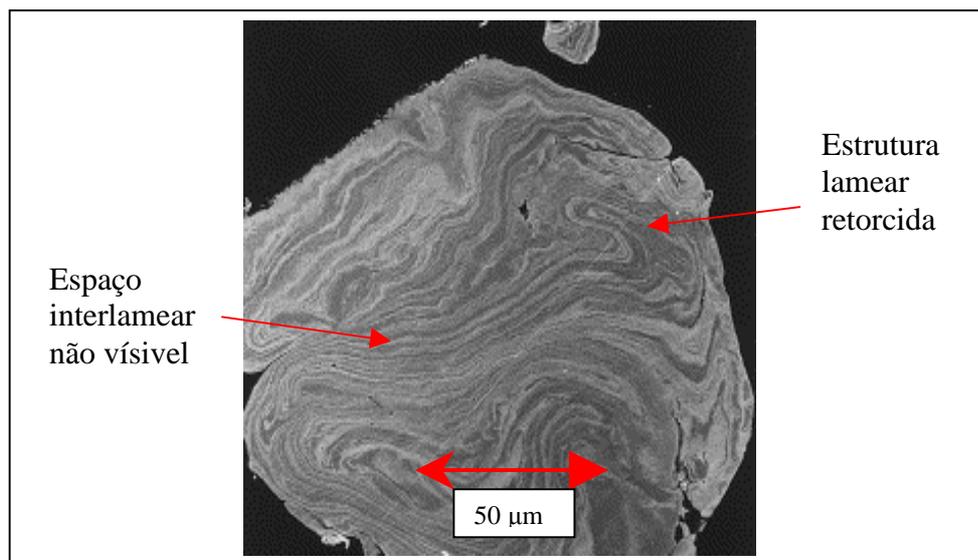


Figura 4.12. Aspecto final da estrutura lamelar obtida durante moagem de uma combinação dúctil-dúctil (Ag-Cu)¹³.

Por outro lado, ao utilizar-se a combinação dúctil-frágil, no estágio inicial de moagem as partículas dúcteis tomam a forma achatada, como foi discutido, e as frágeis são quebradas assumindo a forma de pós de tamanho menor que o tamanho inicial. Com o transcorrer do processo de moagem, o material pulverizado tende a ser envolvido ou a ficar retido no espaço interlamelar das partículas dúcteis que foram achatadas¹³,

conforme pode se ver na figura (4.13-a), num processo de difusão bastante rápida, que é favorecido pelo aquecimento inerente da técnica.

Com a continuidade do processo, o material dúctil atinge o estágio de encruamento máximo, deixando a tendência para a laminação, assim o material pode também ser quebrado, refinando-se numa estrutura lamelar, que passa a apresentar um aspecto retorcido como se observa na figura 4.13-b. Com o tempo, o espaço interlamelar decresce e as partículas duras atingem uma dispersão uniforme na matriz metálica. A reação entre os componentes pode-se dar de dois modos:

- a) As partículas frágeis são insolúveis na matriz dúctil. Ocorre em geral uma liga de dispersão oxidada reforçada mostrada na figura 4.13-c.
- b) As partículas frágeis são solúveis na matriz dúctil. Neste caso, a ligação ocorre e alcança-se um estado de homogeneidade química. Neste caso a interação entre os elementos não depende somente de moagem adequada, mas também de uma suficiente solubilidade sólida do componente frágil na matriz dúctil.

Finalmente, na combinação frágil-frágil, a princípio não seria possível a ocorrência de ligação neste tipo de combinação de partículas, mas foi observada experimentalmente a possibilidade de sua ocorrência¹⁴.

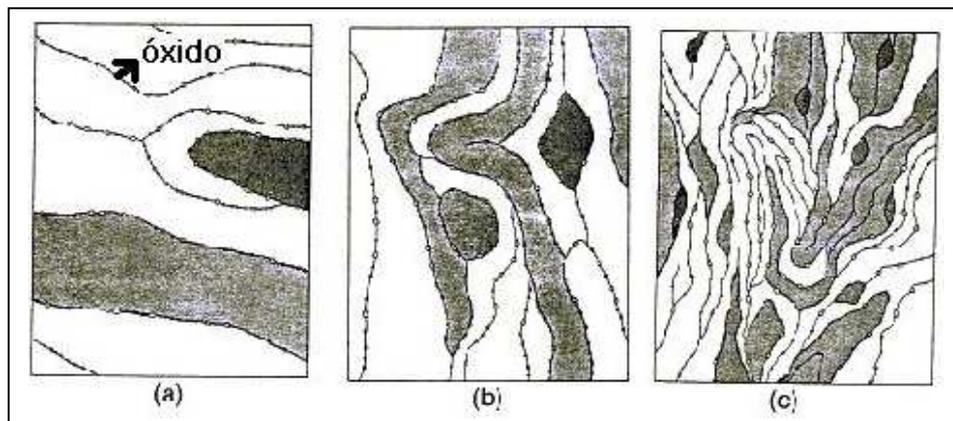


Figura 4.13. Evolução microestrutural durante moagem de uma combinação dúctil-frágil, no caso típico de uma dispersão oxidada reforçada¹⁴.

A explicação para este fato está em que, num primeiro estágio de moagem, as partículas se fragmentam, sendo reduzidas continuamente, mas até um certo limite¹⁴. Neste limite, as partículas reduzidas a pó se tornam muito finas, passando a se comportar como se fossem partículas dúcteis. Esse fenômeno é chamado de *limite de redução do tamanho de partículas*. Assim, com o transcorrer do processo de moagem desta combinação de materiais, a partícula mais dura é inserida no componente menos duro, exatamente como numa combinação dúctil-frágil. No caso, por exemplo, de um sistema Si-Ge, as partículas de Si (mais duras) são envolvidas pela matriz Ge (menos dura), como está ilustrado na figura 4.14.

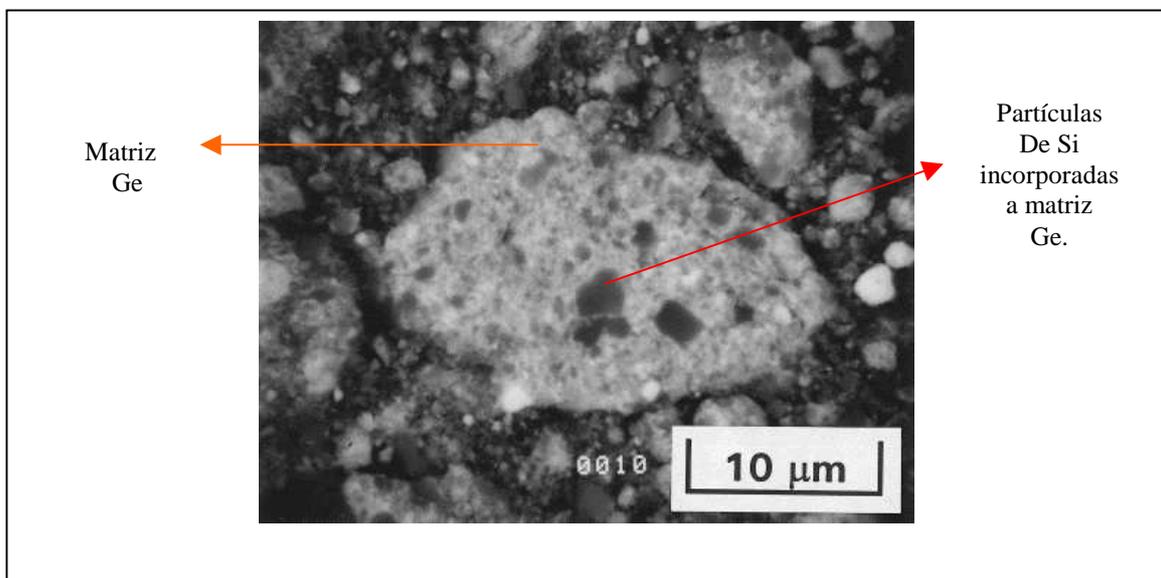


Figura 4.14. Partículas duras de Si incorporadas na matriz menos dura Ge (12 horas de moagem)¹⁴.

4.2.5- Carga do recipiente de moagem.

Como regra geral, recomenda-se que a extensão máxima de preenchimento seja em torno de 50% da capacidade total do frasco de moagem. Se o volume de preenchimento for muito pequeno em relação ao tamanho do recipiente, a razão de produção será muito baixa; por outro lado, se for muito alta, o pequeno espaço restringe

o movimento das bolas e a transferência de energia é prejudicada, ou mesmo deixa de ocorrer.

4.2.6- Razão bola/massa.

Este é um parâmetro importante, pois interfere diretamente no tempo necessário para se alcançar os resultados requeridos. Para uma carga de bolas muito baixa, a transferência de energia é pequena³⁵ e conseqüentemente o tempo de moagem muito maior; se for alta¹⁵, a razão de transferência de energia é alta e ocorre aquecimento excessivo, podendo ser alterada a constituição dos pós em razão da alta temperatura. Recomenda-se uma razão bola/massa baixa, por exemplo, 6/1 para moinhos de baixa capacidade como o “Pulverisette”, e uma alta razão, por exemplo, 50/1, para os de alta capacidade como um “Attritor”.

4.2.7- Velocidade de moagem.

Este parâmetro depende muito do tipo de moinho utilizado, pois alguns aparelhos possuem uma velocidade crítica em que o movimento adequado das bolas pode não ocorrer. Além disso, altas velocidades implicam altas temperaturas. Este incremento na temperatura pode ser aproveitado no caso onde a difusão é vantajosa para promover a homogeneização e/ou ligação dos pós, mas em outros casos é desvantajosa ou mesmo inutilizaria a amostra que está sendo trabalhada¹¹.

4.2.8- Contaminação do pó.

A contaminação do pó pode ocorrer por força de dois fatores. O primeiro é devido a ação mecânica da moagem em que o equipamento (bola, recipiente, etc.) se desgasta durante o processo e contamina o pó com o material de que é constituído. A solução deste fator de desgaste, se o problema não se encontra num equipamento frágil, e a utilização de ciclos de moagem no sentido de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado.

O segundo fator de contaminação se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera. Soluciona-se este fator com a adoção de atmosferas de moagem apropriadas¹⁶.

4.2.9- Tempo de moagem.

Normalmente o tempo de moagem é função de uma combinação de parâmetros citados no tabela (2), e após definidos pode-se determinar com exatidão o tempo ótimo de moagem para cada configuração de pó. De qualquer modo, tempos muito grandes de moagem devem ser evitados, pois desgastam em demasia o equipamento e conseqüentemente podem contaminar o material sob moagem. Por outro lado, tempos muito curtos de moagem, devido a uma alta intensidade de moagem, podem significar aquecimento excessivo do material e do equipamento¹⁶.

Tabela 2. Parâmetros mais importantes da técnica de produção de ligas por ação mecânica.

- O tipo de equipamento de moagem utilizado;
- O preenchimento do frasco de moagem;
- A relação bola/massa;
- A velocidade de moagem;
- A contaminação do pó;
- O tempo de moagem;
- A atmosfera de moagem;
- A temperatura de moagem;
- A intensidade de moagem;
- Os agentes controladores de processo;
- Os elementos utilizados e suas combinações (dúctil-dúctil, dúctil-frágil, frágil - frágil).

4.2.10- Atmosfera de moagem.

Para muitos compósitos há a necessidade do controle da atmosfera, pois a presença do ar atmosférico pode acarretar reações químicas não previstas, como a oxidação de algum dos componentes da amostra. As atmosferas de moagem mais utilizadas são o vácuo ou algum gás inerte como o argônio e o hélio. Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação química que se queira obter. Por exemplo, a moagem de compósitos na presença de nitrogênio pode gerar nitretos¹⁶.

4.2.11- Temperatura de moagem.

A importância deste parâmetro reside no fato de que a alteração da temperatura do compósito sob moagem pode alterar sua constituição, ou interferir no controle do resultado final. Se o equipamento não possui sistema de refrigeração, pode-se obter um controle relativamente bom da variação da temperatura com a inclusão de um esquema de ciclos com pausas, intercaladas no tempo total de moagem. Por exemplo, são muito utilizados 10 minutos de pausa a cada 30 minutos da ação de moagem, ou 30 minutos de intervalo a cada 2 horas de moagem. Nos moinhos que possuem controle de temperatura, não devem ocorrer maiores problemas devido a este fator, sendo então o tempo de moagem menor do que o dos aparelhos que não possuem este controle¹⁶.

4.2.12- Intensidade de moagem.

Este item é função de alguns dos fatores anteriormente descritos. Os resultados experimentos realizados, mostraram que a intensidade de moagem (I) aumenta diretamente com a massa (M_b) das bolas, a velocidade (v) e a frequência de impacto (f) das bolas, e de maneira inversamente proporcional com a massa (M_p) do pó. Como um resultado empírico, a intensidade de moagem pode ser descrita pela equação 4.1:

$$I = M_b \cdot v \cdot f / M_p \quad (4.1)$$

O fato mais importante quanto à intensidade de moagem é que quanto maior for este parâmetro menor será o tempo de moagem, e conseqüentemente a contaminação do pó pode ser reduzida, se este fator puder ser maximizado. Não se deve esquecer que para uma relação muito intensa de moagem, o aumento da temperatura do pó deve ser bastante intenso e uma programação de um esquema de pausas adequado será necessária, se o aparelho não possuir um sistema de refrigeração.

4.2.13- Agentes controladores do processo (PCA).

Para várias matérias primas utilizadas, sobretudo no caso dos materiais muito dúcteis, a solda predomina sobre a fratura, ocorrendo à aglomeração dos pós. Neste caso, pode-se utilizar um agente controlador que diminua a superfície de contato natural, diminuindo assim este efeito.

Estes agentes, além do efeito citado, podem introduzir mudanças na pureza e composição do material, tamanho e forma das partículas, e em muitas outras propriedades, podendo assim ocorrer à formação de materiais com propriedades novas, de interesse tecnológico ou não. Se o aditivo não é inerte, e reage com o material, passando a fazer parte da liga, é necessário avaliar esta contaminação para determinar a interferência no produto final¹. Existem vários agentes controladores, como:

- Pós metálicos: O controle se efetua por deposição do material entre as superfícies das partículas, inibindo a ocorrência de solda e conseqüentemente de aglomerados de pó.
- Pós cerâmicos: Com este tipo de material é possível obter um comportamento inerte ou uma otimização do processo de amorfização. Os pós cerâmicos atuam como abrasivos no procedimento de moagem.
- Compósitos orgânicos: Geralmente, utilizam-se os mesmos agentes que são empregados na metalurgia do pó (ceras, estearatos, etc.). Estes agentes controladores apresentam dois problemas: a) Para grandes tempos de moagem o produto se evapora, podendo formar vapores tóxicos. b) A necessidade da eliminação do agente controlador do produto final, em que se deve proceder, por exemplo, a uma desgaseificação da amostra¹⁶.

4.2.14- Caracterização dos pós.

Os pós obtidos por MA devem ser caracterizados segundo o tamanho de partícula, forma, fases constituintes e parâmetros microestruturais. Adicionalmente, também deve-se caracterizar a mudança do comportamento dos pós misturados mecanicamente ou por outro tipo de tratamento. A medida do tamanho do cristalito e a tensão na rede cristalina dos elementos que constituem o pó mecanicamente misturado é muito importante, pois a constituição das fases e as mudanças de comportamento são dependentes destes parâmetros.

O tamanho e a forma das partículas dos pós podem ser determinados diretamente com o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por granulômetro a laser. O tamanho do cristalito e a tensão na rede cristalina dos pós podem ser determinados usando a técnica de difração de Raios-X. Comumente, o tamanho do cristalito é determinado usando a medida da meia altura do pico de máxima intensidade e usando a fórmula de Scherrer, como é mostrado na equação 4.2¹⁶:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta} \quad (4.2)$$

onde d é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do elemento que produz os Raios-X usado, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg. Este método pode fornecer valores corretos, no entanto, é necessário que o equipamento de raios-X esteja bem calibrado.

Enquanto que a largura do pico dos raios-X devido ao pequeno tamanho do cristalito é inversamente proporcional a $\cos\theta$, a tensão na rede cristalina é proporcional a $\tan\theta$. Conforme se observa na equação 4.3. :

$$B = \frac{0,9\lambda}{d \cos \Theta} + \eta \tan \Theta \quad (4.3)$$

onde η é tensão na rede cristalina, com o rearranjo das equações pode-se escrever:

$$B \cos \Theta = \frac{0,9\lambda}{d} + \eta \sin \Theta \quad (4.4)$$

O lado esquerdo da equação (4.4) pode ser lançado num gráfico em função de $\sin \theta$. Este gráfico dá origem a uma linha reta, a inclinação desta curva permite obter η e a interseção desta com o eixo ($\beta \cos \theta$) proporcionará o cálculo do tamanho do cristalito 'd' e a tensão da rede cristalina¹⁶.

4.2.15.- Referências Bibliográficas.

- 1- Weidenbaum, S. S. "Mixing of powders", Handbook of Powder Science, p. 345, London, UK, 1987.
- 2- ASTM Committee on Milling, "Milling of Brittle and Ductile Materials", Metals Handbook, vol. 7, p. 56-70, New York, EUA, 1984.
- 3- Zoz, H.; Ren, H.; "Improved Ag-SnO₂ Electrical Contact Material Produced by Mechanical Alloying", Metall-Internationale Fachzeitschrift Fur Metallurgie, Germany, 1999.
- 4- Suryanarayana, C. Editor, "Non-equilibrium Processing of Materials", Pergamon Press, Oxford, EUA, 1999.
- 5- Turnbull, D., "Metastable structures in metallurgy". Physical metallurgy and materials science. Uni. Cambridge, Ma-USA, p. 695-708, 1981.
- 6- Anantharaman, T.R, Suryanarayana, C. "Rapidly Solidified Metals – a Technological Overview", Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland : 1987.
- 7- Froes, F.H.; Suryanarayana, C.; Russell, K. e Li, C. G. "Mater. Sci. and Eng.". p. 612-623, Oxford, EUA, 1995.
- 8- Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G. and Scarbrough, J.O., "Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ By mechanical Alloying" Appl. Phys. Lett **43**, p. 1017-1019, New York, EUA, 1983.
- 9- Froes, F.H.; Suryanarayana, C.; Russell, K. e Ward-Close, C.M. In: J. Singh and S.M. Copley, Editors, "Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials", TMS, Warrendale, PA, Colorado, EUA p. 1-21, 1994.

- 10- Koch, C.C. In: Cahn, R.W. Editor, "Processing of Metals and Alloys", vol. 15 of Materials Science and Technology – a Comprehensive Treatment", VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, p. 193–245, Germany: 1991.
- 11- Da Costa, C. E, "Obtenção de materiais compuestos de matriz de aluminio reforzados com intermetalicos via pulvimetalurgica. Estudio Y optimizacion de la aleacion base y los intermetalicos obtenidos por aleacion mecanica". Universidade Carlos III de Madrid, Madrid, Espanha, 1998.
- 12- Murty, B.S. e Ranganathan, S. Internat. Mater. "Novel materials sinthesis by mechanical alloying/milling" Rev **43**: p. 101–141, 1998
- 13- Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science, Colorado, EUA, p. 31-37, 2001.
- 14-Suryanarayana C. In: "Powder Metal Technologies and Applications-ASM Handbook" vol. **7**, ASM International, Materials Park, Colorado, EUA, p. 80–90, 1998.
- 15- Varga, K. e Beke D.L. Mater. Sci. Forum **225-227**, p. 465–470, 1996.
- 16- Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science, Colorado, EUA, p. 39-42, 2001.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .

5.1 Introdução.

Este estudo pretende alcançar os objetivos propostos para a obtenção dos resultados seguindo as metodologias descritas na planificação experimental elaboradas e as quais deverão permitir executar todas as etapas e viabilizando a execução dos mesmos. A planificação experimental proposta é constituída de duas fases.

- Seleção dos materiais, produção e caracterização do compósito na forma de pó.
- Obtenção e caracterização dos compósitos sinterizados.

As duas fases propostas neste estudo estão contidas no fluxograma da figura 5.1.

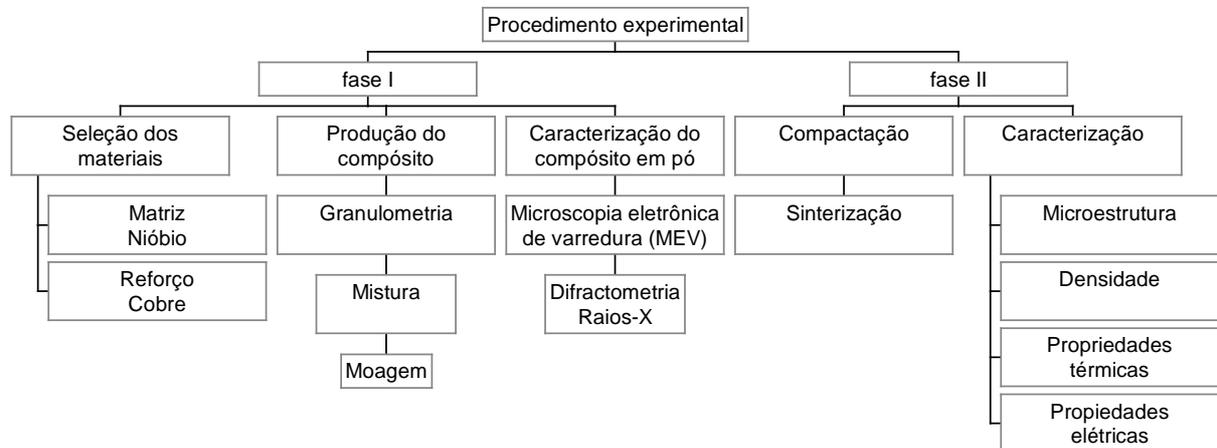


Figura 5.1. Representação esquemática dos procedimentos experimentais.

5.2 – Seleção dos materiais, produção e caracterização do compósito na forma de pó.

O procedimento experimental relativo à fabricação do compósito em estudo, Nb-Cu, tem como base as técnicas convencionais da metalurgia do pó associada a técnica de produção de ligas por ação mecânica (MA).

Como o procedimento de moagem traz alterações nas diversas propriedades de um compósito, com a introdução de variados tempos de moagem, presume-se obter comportamentos diferenciados das características sob avaliação (densidade, resistividade, estrutura do grão, etc.).

A análise das propriedades de um material, não é uma tarefa simples, sendo assim necessário às vezes conhecer todas as etapas de fabricação do produto em estudo, desde os processos pela qual os pós utilizados foram fabricados, até a obtenção do produto final.

5.2.1- Matéria prima utilizada.

Na produção do compósito Nb – Cu utilizou-se como matriz metálica o nióbio. Este material, inicialmente corresponde a cavacos resultantes do corte de lingotes do referido material. Para poder utiliza-lo, este material foi submetido a hidratação seguida de moagem, o processo de hidratação faz com que o nióbio que naturalmente é dúctil, torna-se frágil facilitando a quebra das partículas quando o elemento é submetido à moagem, possibilitando a obtenção do material em forma de pó¹. O cobre eletrolítico foi fornecido pela indústria “Alcan powders and pigments” e possui pureza de 99,97%. Este material possui propriedades térmicas e elétricas excepcionais que combinadas com as do nióbio poderão fornecer propriedades aceitáveis para o compósito obtido. Com o propósito de estudar a influência do cobre nas diferentes propriedades dos compósitos produzidos, este elemento foi adicionado em volume nas quantidades de 5, 10, 15, e 20% respectivamente.

As características mais importantes destes elementos, de acordo com os objetivos desta pesquisa, estão relacionados na tabela 3

Tabela 3. Características dos materiais empregados.

Características dos elementos utilizados	Nióbio	Cobre
Estrutura cristalina	CCC	CFC
Densidade (g/cm ³)	8,57	8,93
Raio atômico (nm)	0,1278	0,1429
Eletronegatividade	1,3	1,8
Resistividade elétrica (μΩ/cm)	17	1,67
Difusividade térmica (cm ² /s)	0,543	1,12

5.2.2- Obtenção do compósito na forma de pó.

Após a seleção da matéria prima, tanto o nióbio como o cobre passaram por um processo de peneiramento, para isso empregou-se o sistema de peneiras “Tyler Standard”, esse procedimento permitiu eliminar partículas fora do padrão e fazer uma estimativa do tamanho inicial das partículas dos pós, parâmetro este ficando em torno de 37 μm, em seguida foi feito a pesagem do material levando em conta as proporções pré-estabelecidas. Depois, as misturas pré-selecionadas foram postas a moer em um moinho de bolas por 8, 16, 24 e 32h, num processo de moagem a seco, conforme os parâmetros da tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de moagem (aparelho de moagem “Planetary Mono Mill”, modelo “Pulverisette” 6).

Capacidade da câmara de moagem	86,28 cm ³
Atmosfera.....	Ar ambiente
Razão bola/massa.....	6/1
Velocidade de rotação.....	300 rpm
Programa de pausas de moagem.....	10 minutos a cada 30 de moagem
Temperatura inicial.....	Ambiente

Nos intervalos de tempo escolhidos, uma moagem ininterrupta acarretaria problemas de aquecimento excessivo. Para se evitar qualquer dano ao material, ou variações da intensidade de moagem por falta de controle de parâmetros (temperatura), programou-se o tempo total intercalados com pausas periódicas de 10 minutos a cada meia hora de moagem, o que permite o resfriamento do material, evitando assim aquecimentos expressivos.

5.2.3- Caracterização do compósito obtido em forma de pó.

Um objetivo importante deste trabalho é a caracterização dos compósitos produzidos. Esta caracterização abrangerá diferentes aspectos relacionados com as possíveis aplicações dos materiais em estudo:

- 1- Microscopia eletrônica de varredura. Esta técnica possibilitará identificar a forma e o tamanho das partículas que constituem os compósitos obtidos.
- 2- Difractometria de raios-X. Através desta análise será possível identificar as possíveis fases que poderão ser formadas. E também observar o comportamento do tamanho do cristalito referente ao tempo de moagem e a composição dos diferentes compósitos obtidos.

5.3- Obtenção e caracterização dos compósitos sinterizados.

5.3.1- Produção dos corpos de prova dos compósitos produzidos.

Definidos os parâmetros empregados para realizar a sinterização, conforme tabela 5, o processo de compactação foi o seguinte passo e com esse propósito, utilizou-se uma máquina de compressão convencional. A produção dos corpos de prova foi realizada numa matriz rígida sob uma pressão uniaxial de 700 MPa. Estes corpos de prova de forma cilíndrica de 10 mm de diâmetro e espessura variando entre 1,0 e 4,0 mm foram utilizadas para medir as diferentes propriedades a serem estudadas.

Tabela 5. Parâmetros de sinterização (forno tubular).

Temperatura.....	950° C
Atmosfera.....	Vácuo de 10^{-4} Torr
Tempo de Sinterização.....	30 minutos
Tempo total (rampa + sinterização).....	7 horas e 52 minutos

A sinterização é a etapa do processo da metalurgia do pó que requer uma maior atenção e cuidado, visto que, nesta etapa podem ocorrer todos os processos de interação físico-químicos entre as diferentes partículas que formam o material a ser sinterizado. Assim, a temperatura, a atmosfera, o tempo e a velocidade de aquecimento e esfriamento devem obedecer a um controle rígido para evitar que se formem precipitados, regiões contendo fases líquidas ou a formação de segregações que possam modificar a homogeneidade do compósito, alterando substancialmente as propriedades físico-químico do mesmo. Conforme o exposto, a sinterização foi realizada sob vácuo (10^{-4} torr) na temperatura de 950 °C durante 30 minutos. A taxa de aquecimento e de esfriamento foi de 5°C/ minutos. A escolha da temperatura de 950 °C deve-se ao fato de evitar a formação de uma fase líquida, visto que o cobre, um dos elementos do compósito funde à 1083 °C e além disso, metais refratários como o nióbio podem reagir com o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e o monóxido de carbono da atmosfera^{2, 3}. Sendo assim necessária a utilização de um ambiente adequado para o processo. A atmosfera de sinterização escolhida foi o vácuo.

Terminando o processo de sinterização, as peças foram preparadas para o levantamento das suas propriedades de interesse neste estudo.

5.3.2- Métodos de caracterização do compósito sinterizado.

A caracterização dos compósitos é um fator primordial, pois através desta metodologia é possível definir-se a viabilidade ou não da utilização de certos compósitos e também se obtém dados sobre a influência de certos materiais em compósitos ou ligas já conhecidas, dando a possibilidade de gerar outras propriedades de materiais já conhecidos.

Neste presente trabalho as propriedades físicas, térmicas e elétricas avaliadas, correspondem à densidade, conforme a norma MPIF Standard 42⁴, resistividade e condutividade elétrica, conforme a norma espanhola UNE 20-027-798 parte III⁵. A microestrutura dos compósitos sinterizados foram analisados pôr microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que o comportamento da difusividade térmica foi obtido através do uso da técnica de fotoacústica de célula aberta (OPC) e já o comportamento do calor específico foi obtido com o emprego da técnica de calorimetria de relaxação térmica não-adiabática (NATRC) (ver apêndice B).

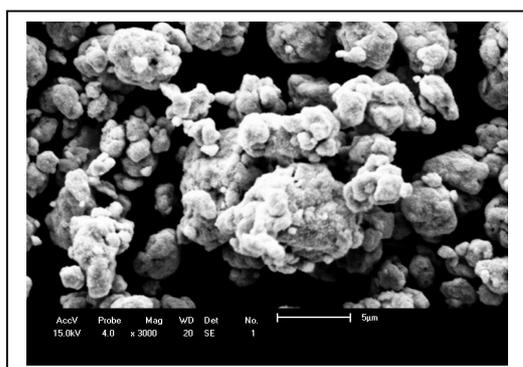
5.4 - Referencias Bibliográficas.

- 1- Lima, W. M.; Colucci, C. C.; Weinand, W. R. e Velasco, F. “ Production of the Powder Niobium by Hidretation and Single Milling”, AMPT’01, New Developments on Powder Technology, vol. 3, pag. 1243, Editado por J. M. Torralba, 2001.
- 2- Lenel, F. V. “Powder Metallurgy: Principles and Applications”. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, EUA, 1980.
- 3- Joshi, P. B.; Krishnan, P. S.; Pastel, R. H.; Murti, N. S. S.; Gadgeel V. L. e Romakrishnan, P. “Improved P/M silver-zinc oxide electrical contacts”, Int. Journal of Powder Metallurgy, vol. 34. N°. 4, 1998.
- 4- “Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powder”. MPIF Standard n° 43, 1991.
- 5- Norma Espanõla, Resistividad. UNE 20 – 27 – 78, Parte III, IRANOR, Madrid: 1978.

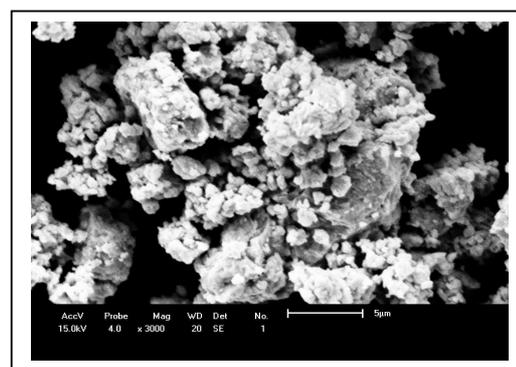
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

6.1- Evolução morfológica das partículas de pó do compósito.

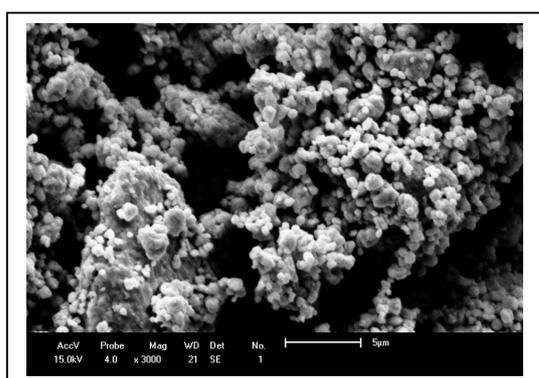
A técnica escolhida para obtenção do compósito proposto (Nb-Cu) permite avaliar a morfologia das partículas com o tempo de moagem. Assim, para cada compósito de composição fixada avaliou-se a influência do tempo de moagem. A evolução morfológica das partículas que constituem o compósito foi realizada empregando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A evolução morfológica pode ser observada nas figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 que corresponde a microfotografia obtidas via MEV.



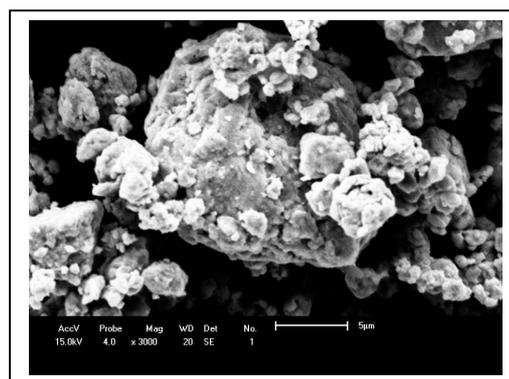
(a)



(b)



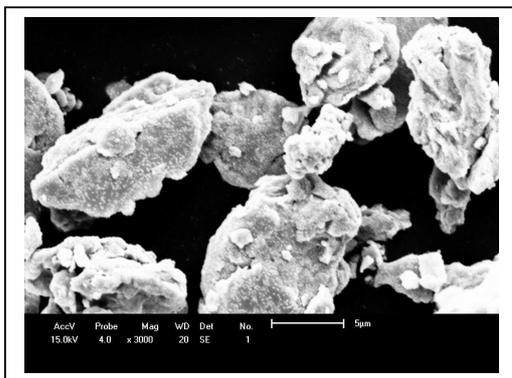
(c)



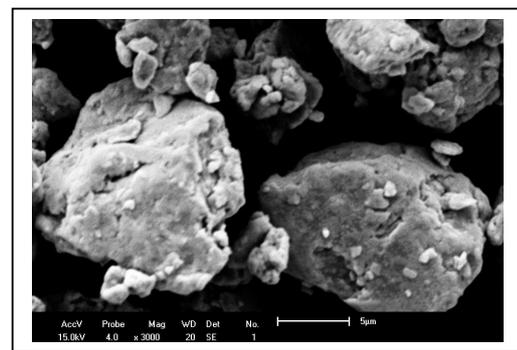
(d)

Figura 6.1. Estrutura morfológica do pó com 95% Nb + 05% Cu, moído por : (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

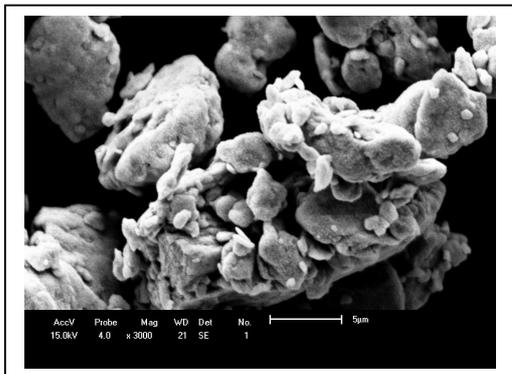
Nestas microfotografias, observa-se que para cada composição o efeito do tempo de moagem é similar, ou seja, para todas as composições inicialmente observa-se a formação de aglomerados com tamanhos que variam entre 5 a 20 μ m misturados com partículas menores do que 5 μ m. O tamanho, tanto das partículas como dos aglomerados, são menores do que o tamanho das partículas dos elementos utilizados para obter os compósitos produzidos. As reações de estado sólido produzidas durante o processo de moagem produzem uma série de efeitos.



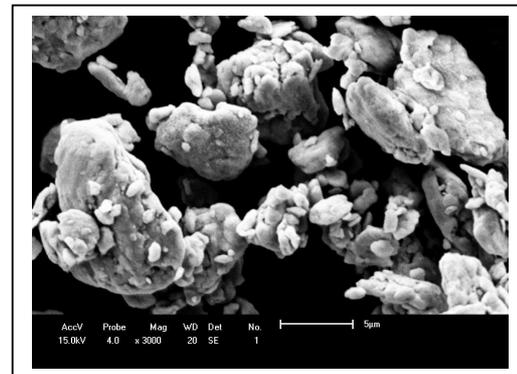
(a)



(b)



(c)



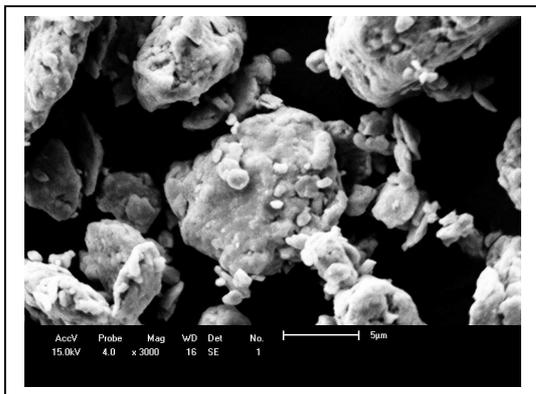
(d)

Figura 6.2. Estrutura morfológica do pó com 90% Nb + 10% Cu, moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

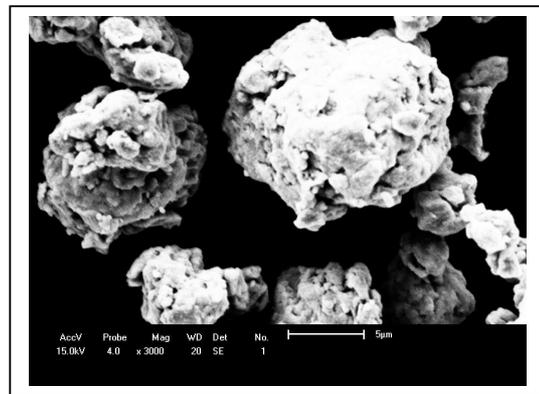
A quantidade de cobre adicionada ao nióbio para se obter o compósito afeta de forma significativa à morfologia das partículas. Com 5% de cobre observa-se que para 8 e 32

horas de moagem é dominante a presença de aglomerados produzidos pela moagem. No entanto, com 16 horas de moagem observa-se a presença de partículas que não estão interagindo para a formação de aglomerados, este mesmo comportamento é mais predominante para o compósito moído por 24 horas (fig. 6.1).

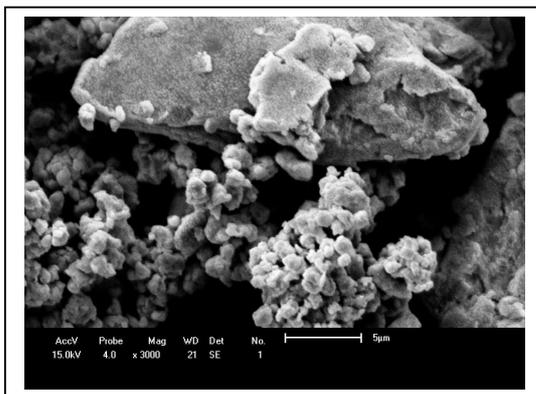
Para o compósito com 10% de cobre observa-se para todos os tempos de moagem que é predominante a presença de aglomerados. Porém a influência da moagem está no formato e no tamanho dos aglomerados produzidos, para 8h e 16h de moagem as microfotografias mostram que a moagem não teve grande influência no pó produzido, no entanto para 24h



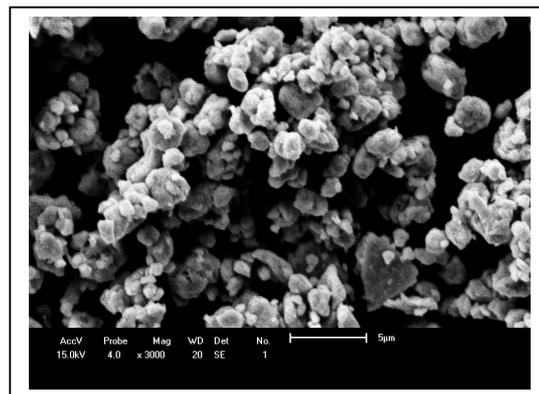
(a)



(b)



(b)

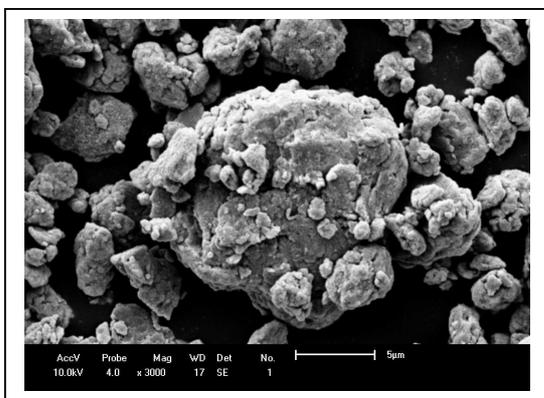


(d)

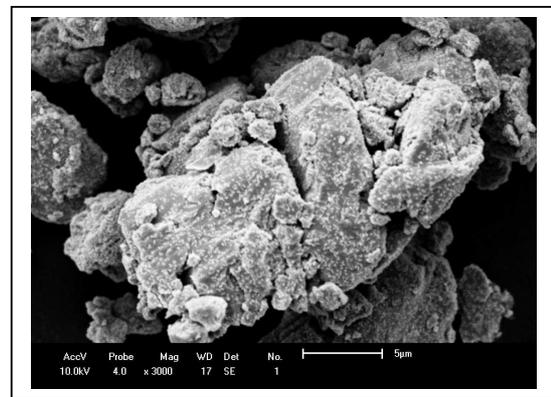
Figura 6.3. Estrutura morfológica do pó com 85% Nb + 15% Cu, moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

de moagem é observado a presença de soldas e para 32 horas de moagem os aglomerados apresentam quebras indicando a tendência à uma homogeneidade tanto na forma quanto no tamanho dos aglomerados (fig. 6.2).

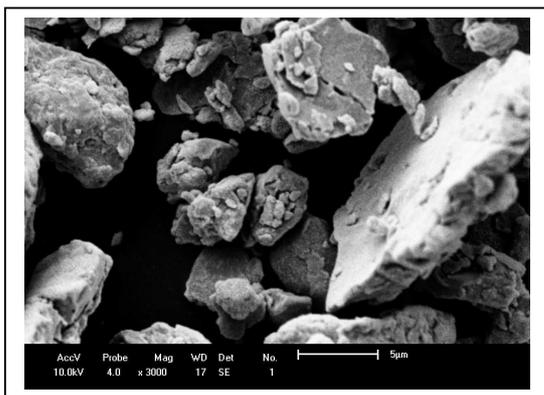
O compósito com 15% de cobre apresenta um comportamento semelhante ao constituído por 5%. Para 8h e 16h de moagem é predominante à formação de aglomerados. No entanto, com 24h de moagem começa a se produzir partículas de tamanho menor que não estão interagindo para a formação de aglomerados e para 32h de moagem a presença destas partículas é ainda maior (fig. 6.3).



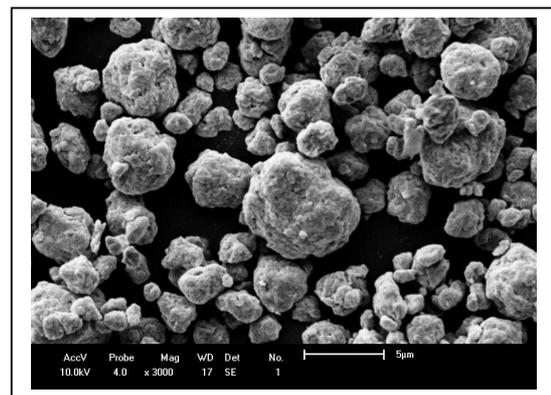
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.4. Estrutura morfológica do pó com 80% Nb + 20% Cu, moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

Para o compósito com 20% de cobre observa-se que a moagem produziu apenas aglomerados e é muito clara praticamente todas as etapas da técnica de MA. Para 8 horas de moagem se produz a quebra das partículas, com 16 horas é predominante a formação de soldas entre os aglomerados, posteriormente para o compósito moído por 24 horas é produzida novamente a quebra dos aglomerados e o seu completo refinamento ocorre para 32 horas de moagem e para este tempo de moagem as partículas e aglomerados de pó do compósito apresentam uma distribuição de tamanho relativamente homogênea com um formato esférico e com um tamanho menor do que $5\mu\text{m}$ (ver figura 6.4. d).

6.2- Efeito do tempo de moagem e da composição na microestrutura dos compósitos obtidos.

Para proceder esta avaliação empregou-se a técnica de difração de raios-X. As figuras 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 mostram os difractogramas para cada composição. Nestas análises, observa-se a influência do tempo de moagem na microestrutura do compósito

Na figura 6.5 é representado as análises de raios-X padrão dos elementos utilizados e do compósito em pó, de composição 95% Nb + 05%Cu, produzido por MA. Estes difractogramas indicam uma mudança na microestrutura do compósito. Nestas análises, observa-se que com o decorrer da moagem uma amorfização do cobre é produzida, também é observado que para 32h de moagem o duplete tende a deixar de existir, permanecendo apenas o pico do $\text{NbH}_{0,89}$, este comportamento deve estar relacionado com as reações de estado sólido que ocorrem durante o processo de moagem que gera um aumento de temperatura na amostra e essa energia cedida aos componentes propicia uma difusão do hidrogênio de uma forma global no compósito propiciando o predomínio do pico referente ao hidreto. A difusão do hidrogênio também facilita a diminuição das partículas dos elementos empregados, visto que estes materiais são inicialmente dúcteis mas com o uso do Nb hidretado consegue-se uma combinação dúctil-frágil, o que facilita o emprego da técnica de MA.

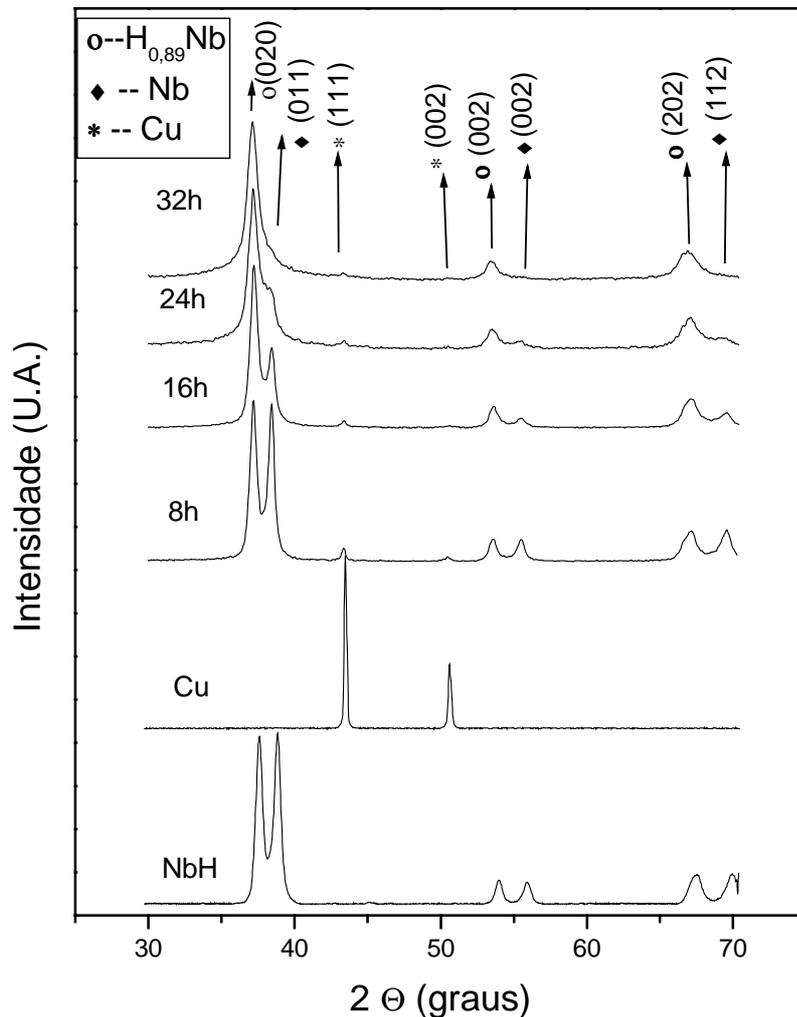


Figura 6.5. Difração de raios-X para o material com 95% Nb + 05% Cu moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

Para a amostra com composição de 90% de Nb + 10% Cu, conforme apresentado na figura 6.6, observa-se que os difractogramas para os vários tempos de moagem não sofrem uma grande variação com a aplicação do processo, este comportamento deve estar associado ao fato de que o nióbio hidretado utilizado para a produção deste compósito tornou-se mais dúctil devido ao reprocessamento mecânico (dupla aplicação de moagem) a que foi submetido para obter partículas iniciais menores que 37 μ m, procedimento este que não foi utilizado para as outras composições. No decorrer deste processo, pode ter ocorrido uma desidratação parcial do elemento, gerando assim um compósito constituído de elementos dúctil-dúctil o que dificulta o processo de MA. Este comportamento explica a morfologia das partículas observadas na figura 6.2. Este fato indica que para re-passar o

nióbio no intuito de obter partículas menores que as partículas iniciais é necessário também uma re-hidretação.

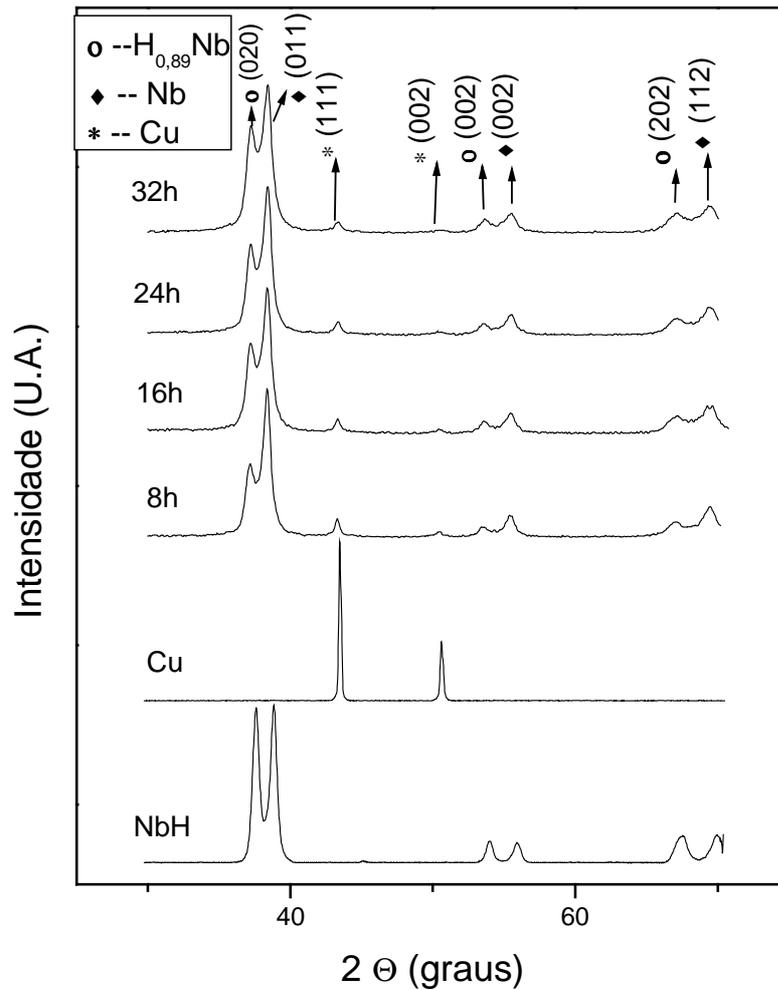


Figura 6.6. Difração de raios-X para o material com 90% Nb + 10% Cu moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

Nos difractogramas representados pela figura 6.7 e 6.8, para as composições de 85% Nb + 15% Cu e 80% Nb + 20% Cu respectivamente, observa-se um comportamento semelhante aos apresentados na figura 6.5, um fator de destaque é que pode-se observar com clareza que com o aumento da quantidade de Cu os picos referentes a este elemento ficam mais intensos, apontando um limite da saturação para a amorfização, o que indica

que quanto para mais quantidade de cobre, mais tempo de moagem tem que ser empregado para que se consiga o mesmo grau de amorfização.

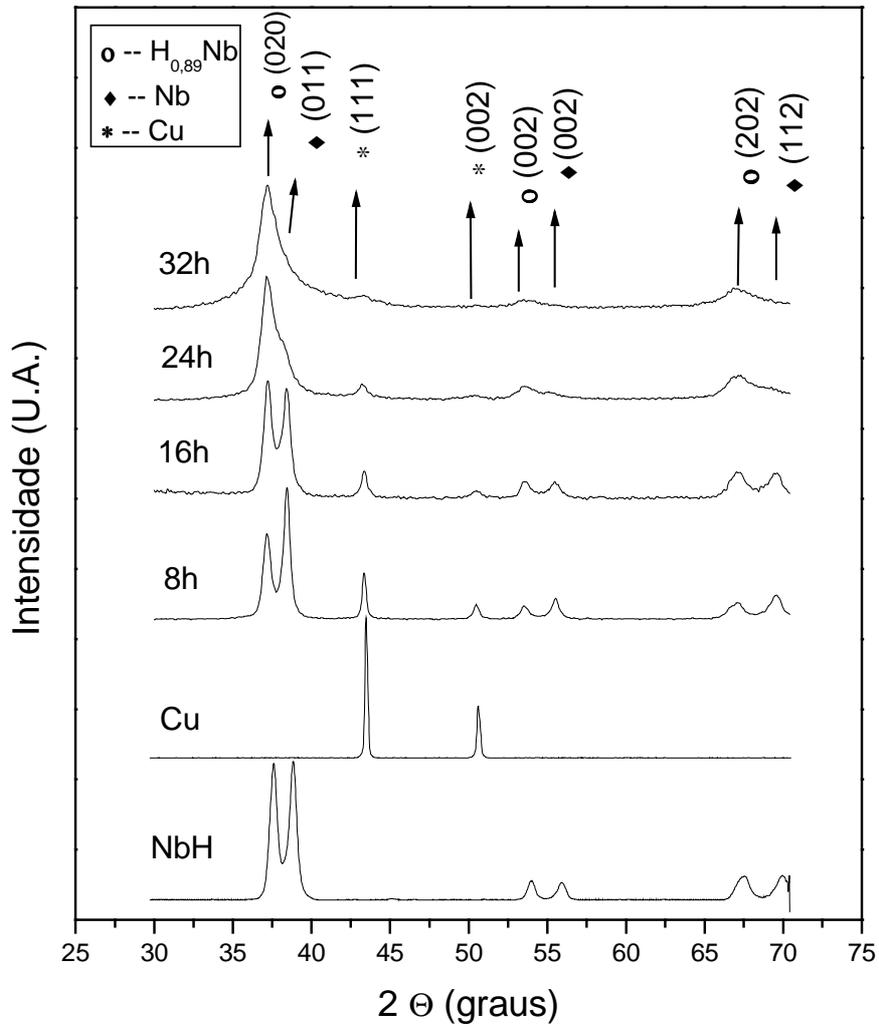


Figura 6.7. Difração de raios-X para o material com 85% Nb + 15% Cu moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

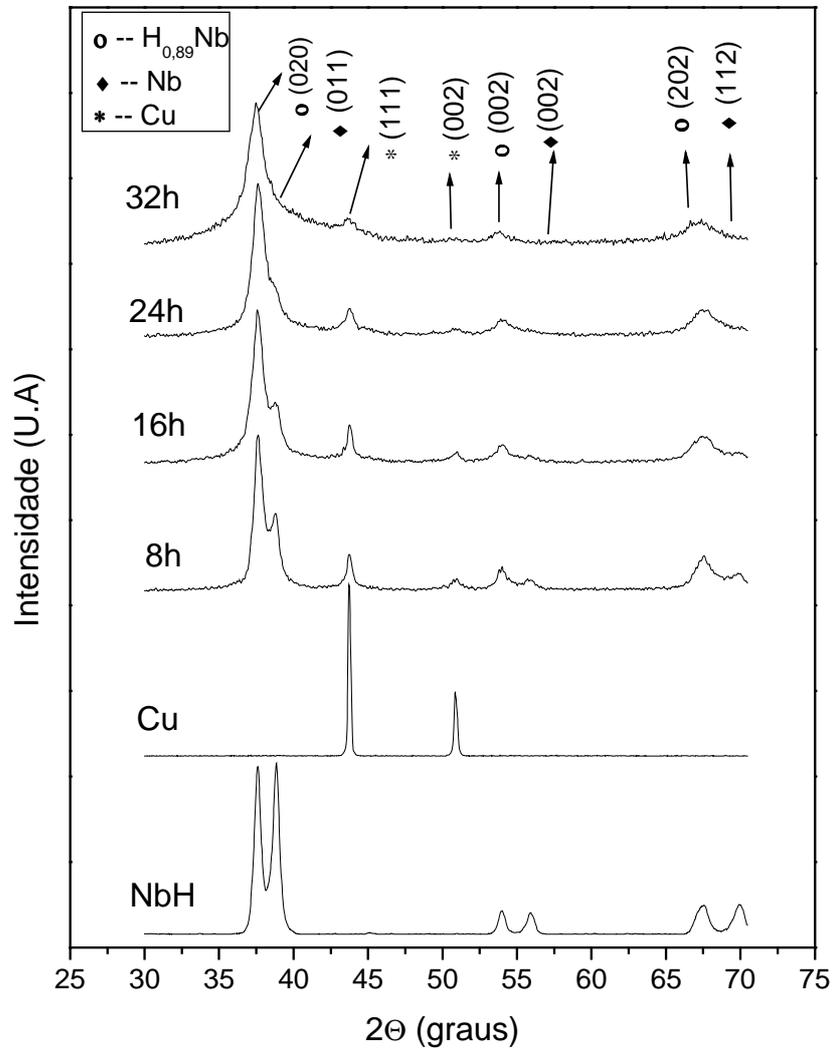


Figura 6.8. Difração de raios-X para o material com 80% Nb + 20% Cu moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

As análises de difratometria de raios-X combinadas com a equação de Sherrer e o sistema de ajuste de curva Lorentziana podem ser utilizados para avaliar a evolução do tamanho do cristalito do compósito produzido pela técnica de produção de liga por moagem de alta energia (MA). A evolução do tamanho do cristalito dos compósitos produzidos, devido a aplicação de moagem pode ser observada nas figuras 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12.

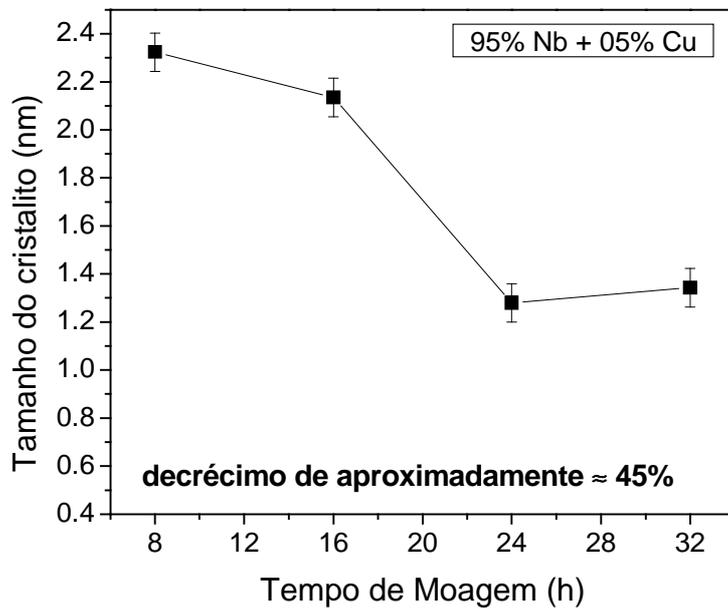


Figura 5.9. Tamanho do cristalito em função do tempo de moagem para o material com 95% Nb + 05% Cu, moído por : 8h, 16h, 24h e 32h.

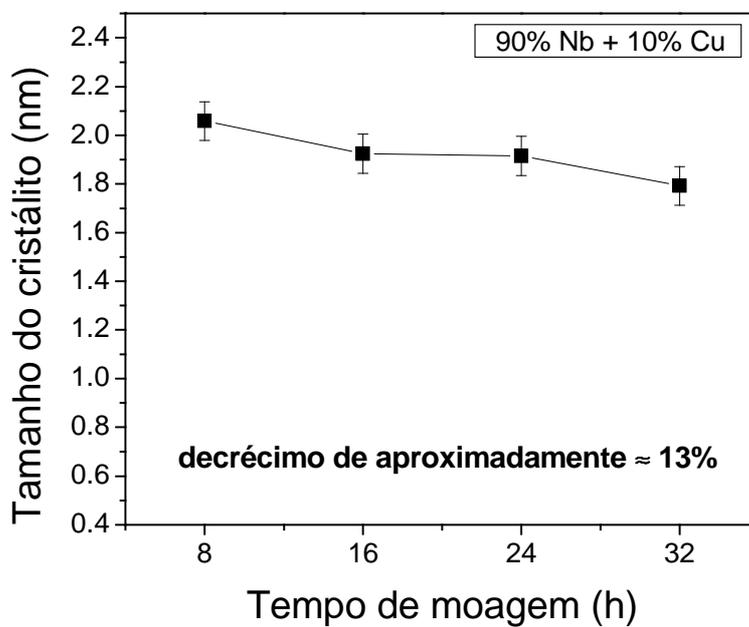


Figura 5.10. Tamanho do cristalito em função do tempo de moagem para o material com 90% Nb + 10% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

Nestas figuras, observa-se de forma geral, um decréscimo do tamanho do cristalito para todas composições em função do tempo de moagem. Este decréscimo chega a 69% para o compósito com 15% de cobre. Entretanto, os resultados contidos na figura 6.10 diferem dos resultados correspondentes as outras composições. Estes resultados estão associados ao fato de que nesta composição utilizou-se nióbio submetido a um duplo processo de moagem, como discutido anteriormente. Um outro resultado interessante é a tendência de estabilização do tamanho do cristalito observada quando do emprego de 5 e 20% de cobre. No compósito contendo 5% de cobre a tendência de estabilização do parâmetro em estudo ocorre entre 24 e 32 horas de moagem. Entretanto, este mesmo comportamento é observado no compósito contendo 20% de cobre entre 16 e 24 horas de moagem.

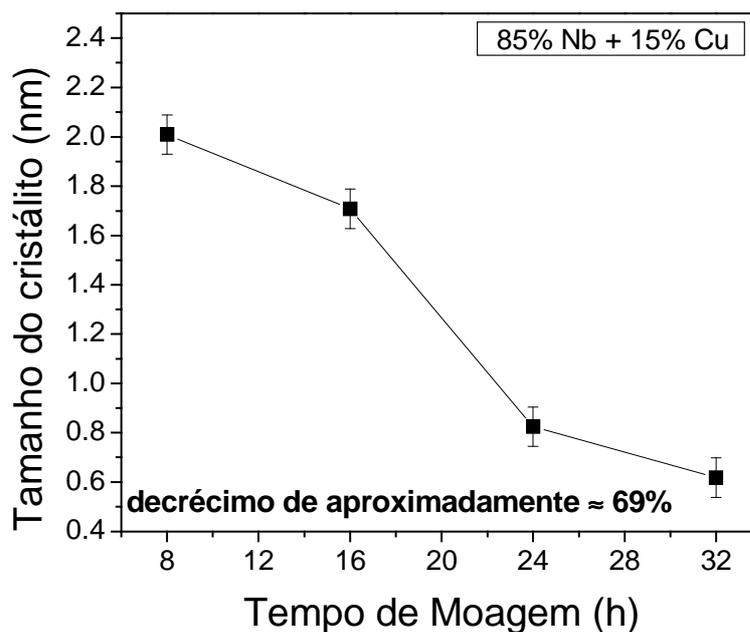


Figura 6.11. Tamanho do cristalito em função do tempo de moagem para o material com 85% Nb + 15% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

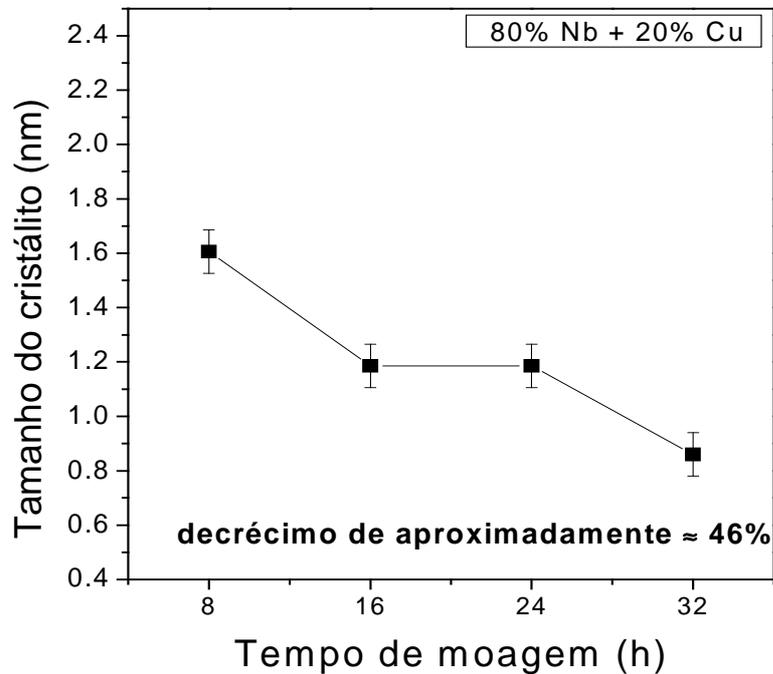


Figura 6.12. Tamanho do cristalito em função do tempo de moagem para o material com 80% Nb + 20% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

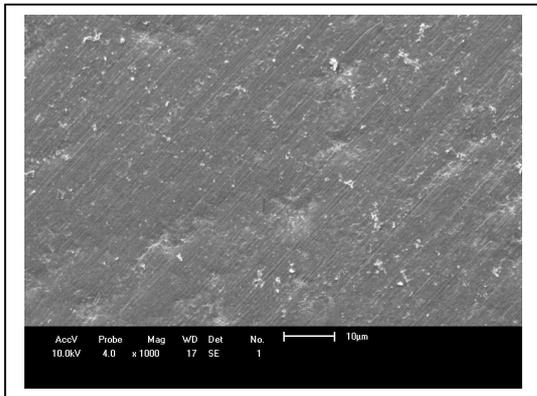
6.3 – Efeito da sinterização a vácuo na microestrutura e propriedades avaliadas.

A sinterização é o processo mais importante na fabricação de um produto via metalurgia do pó, podendo ser realizada por reações de estado sólido ou na presença de fase líquida (apêndice A) transitória ou permanente. Durante este processo podem ocorrer reações químicas indesejáveis, com a formação de compósitos, que de alguma forma ou de outra, podem modificar a microestrutura e as propriedades desejáveis para o compósito produzido. No intuito de controlar as possíveis reações entre os elementos que constituem os compósitos em estudo e a atmosfera envolvente, a sinterização realizou-se à vácuo num forno tubular.

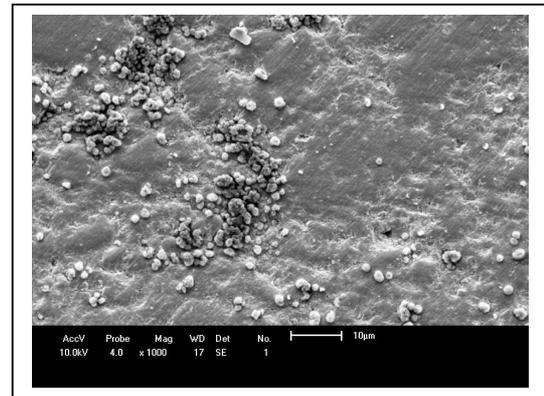
6.3.1 – Evolução da microestrutura dos compósitos sinterizados.

A fim de observar a influência que o tempo de moagem e a quantidade de cobre adicionada para formar os compósitos (Nb-Cu) produz sobre a microestrutura, empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente, avaliou-se a influência que o tempo de moagem produz em cada composição, a interação entre as partículas ou entre partículas e aglomerados e a condição de sinterização empregada.

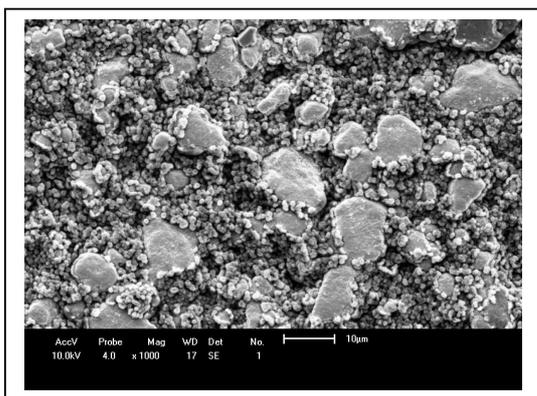
Nas figuras 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16 observam-se as microestruturas dos compósitos (Nb-Cu) sinterizados à vácuo. De forma geral, a heterogeneidade na forma e no tamanho, tanto das partículas como nos aglomerados, combinada com a baixa temperatura de sinterização empregada, proporcionam, para alguns tempos de moagem, uma baixa sinterabilidade.



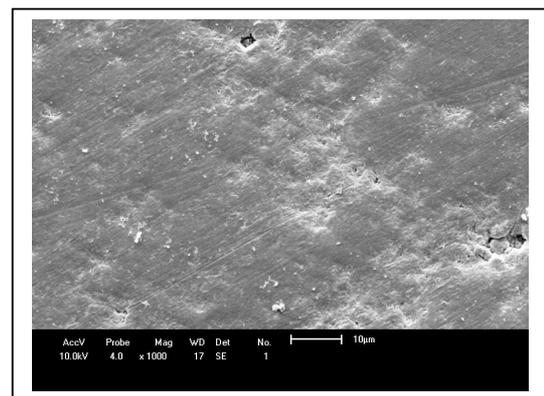
(a)



(b)



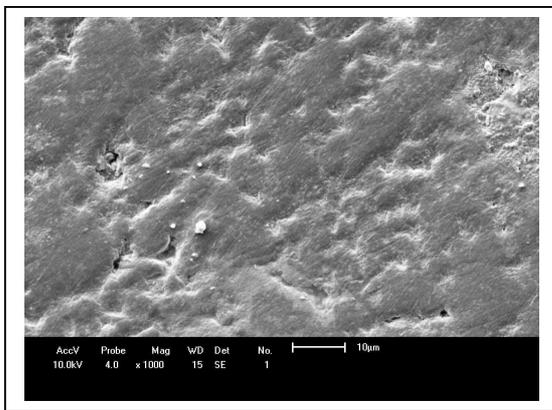
(c)



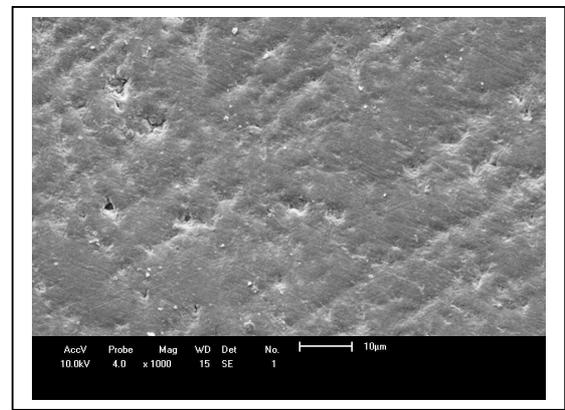
(d)

Figura 6.13. Microestrutura do compósito sinterizado (95% Nb + 05% Cu) moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

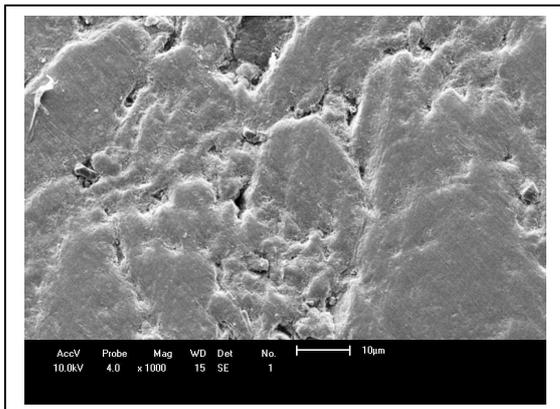
As microfotografias obtidas através do emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura mostram para o compósito com 5% de cobre (fig. 6.13) que foi alcançado uma boa qualidade de sinterização para os compósito moídos por 8h e 32h, onde comparando com as fotos dos pós (fig. 6.1- a e d) se observa que nesses tempos de moagem predominou a formação de aglomerados. No entanto, para os tempos de moagem de 16h e 24h onde houve a formação de partículas que não formam aglomerados (fig. 6.1- b e c) uma baixa sinterabilidade foi obtida.



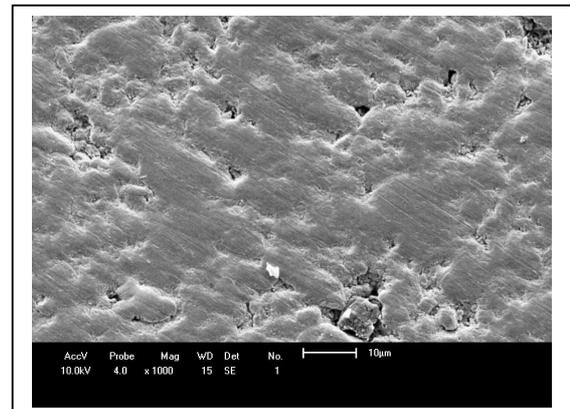
(a)



(b)



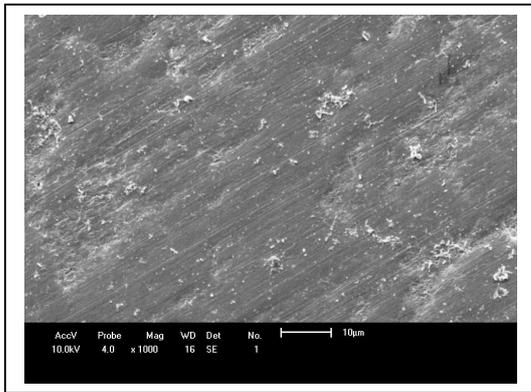
(c)



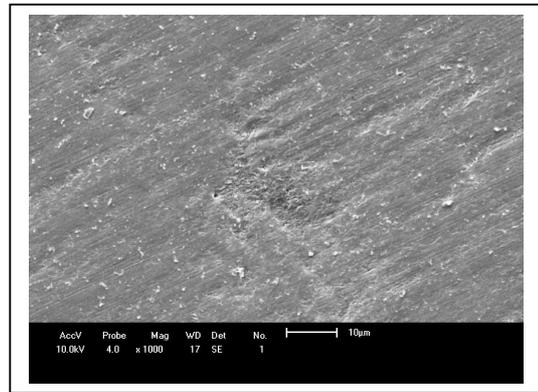
(d)

Figura 6.14 – Microestrutura do compósito sinterizado (90% Nb + 10% Cu) moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

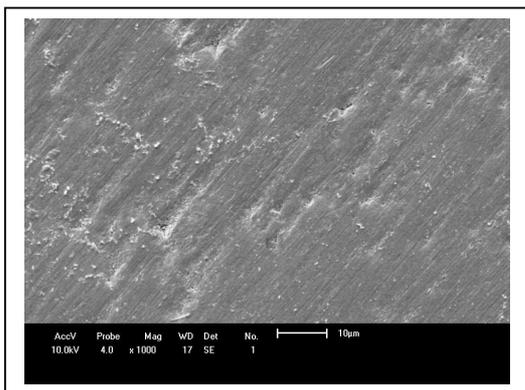
Nas microfotografias para o compósito com 10% de cobre (fig 6.14), obtidas através do emprego MEV, observa-se que para todos os tempos de moagem o material em verde era constituído de aglomerados distribuídos de forma homogênea (ver figura 6.2) permitindo uma boa interação entre os mesmos, isto possibilitou uma melhor qualidade do compósito após o emprego de sinterização. Este comportamento é bem definido, mostrando que as reações de estado sólido entre os aglomerados podem ser mais facilmente alcançadas nas condições de sinterização empregada do que as reações de estado sólido que ocorreu entre partículas. Provavelmente, as partículas muito pequenas correspondam a nióbio puro e a condição de sinterização empregada não é suficiente para produzir uma boa sinterabilidade do compósito.



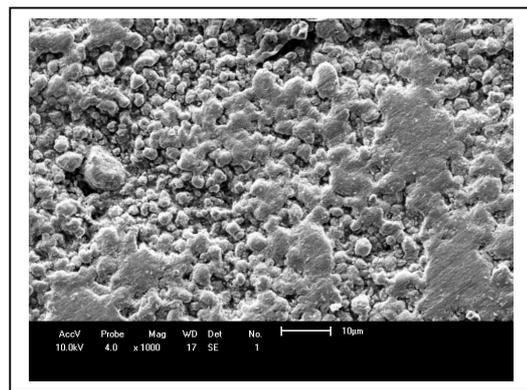
(a)



(b)



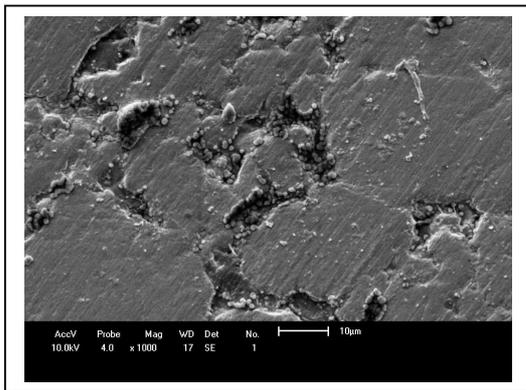
(c)



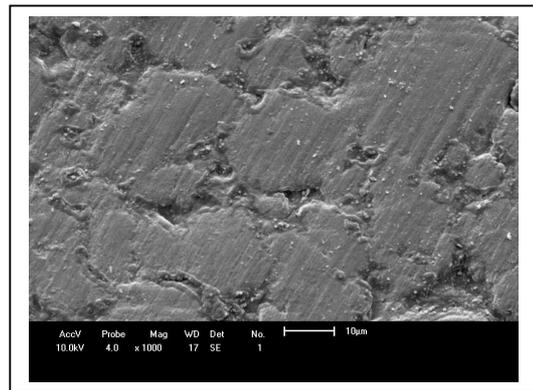
(d)

Figura 6.15. Microestrutura do compósito sinterizado (85% Nb + 15% Cu) moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

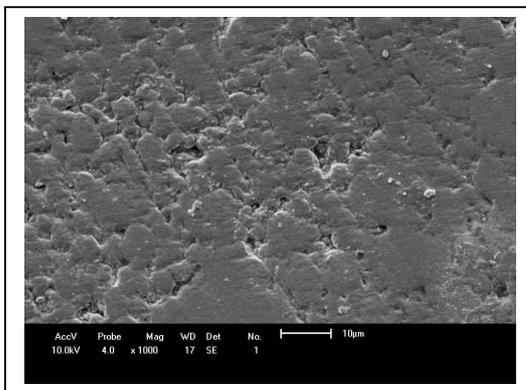
Para o compósito com 15% de Cu (fig. 6.15), as microfotografias mostram que ele apresenta comportamento semelhante ao compósito com 5% Cu, pois onde o processo de moagem produziu aglomerados, uma melhor qualidade no sinterizado foi obtido (fig.6.3). No entanto, onde o processo não produziu esta interação entre os elementos para a formação de aglomerados (fig. 6.3-d), a sinterabilidade foi baixa, como pode ser visto na figura 6.15-d.



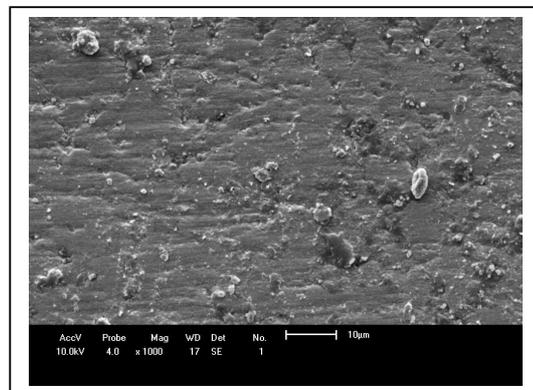
(a)



(b)



(a)



(b)

Figura 6.16 – Microestrutura do compósito sinterizado (80% Nb + 20% Cu) moído por: (a) 8h, (b) 16h, (c) 24h e (d) 32h.

As microfotografias obtidas através do emprego de MEV nos compósito com 20% de Cu revelam uma continua evolução da qualidade do sinterizado com o decorrer do processo de moagem, isto reflete o continua evolução que a moagem produziu no compósito em pó (ver fig. 6.4). Observa-se para 8h de moagem contornos de grão bem definidos com grande porosidade entre eles, para 16h as microfotografias mostram que é formado pescoços e a porosidade é diminuída, indicando uma melhora no sinterizado. O compósito moído por 24h apresenta uma porosidade bem menor e uma diminuição significativa dos grãos. No entanto, para 32h de moagem o compósito apresenta pouca porosidade e os contornos de grãos tendem a sumir, indicando uma melhor sinterabilidade (fig. 6.16).

Em geral, em todas as composições onde predomina a forma de aglomerados, a sinterabilidade é melhor do que nas composições onde existe uma mistura de partículas e aglomerados.

Em todas as composições e para todos os tempos de moagem observa-se a formação de uma porosidade, e esta é mais visível nos compósitos constituídos de partículas e aglomerados distribuídos de forma heterogênea. Esta porosidade que em alguns casos é aberta e talvez não interconectada deve afetar as propriedades físicas, térmicas e elétricas dos compósitos.

6.3.2- Propriedades físicas, térmicas e elétricas.

As novas tecnologias implantadas permitem a obtenção de novos materiais e este avanço é mais visível, particularmente nos materiais que apresentam fenômenos de segregação durante a sua solidificação. A ausência de segregação e o refino do grão, juntamente com a obtenção de novas fases, representam a maior contribuição que a metalurgia do pó tem oferecido nestas últimas décadas. A aplicação prática de qualquer material requer uma cuidadosa avaliação de suas principais propriedades, a fim de definir de forma clara e objetiva a área de aplicação do material produzido. Os compósitos produzidos foram avaliados com relação a densificação, ao comportamento térmico e elétrico.

6.3.2.1 – Densidade dos compósitos produzidos.

A propriedades avaliadas neste estudo relacionam-se com a densificação, fator importante na produção de materiais obtidos via metalurgia do pó.

Os resultados relativos a densificação dos compósitos (Nb-Cu) estão contidos nas figuras 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20.

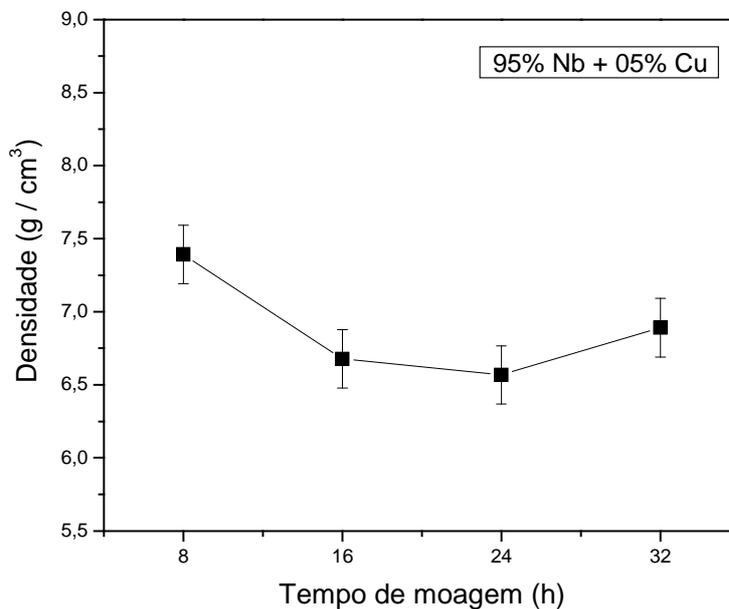


Figura 6.17. Densidade do compósito sinterizado em função do tempo de moagem para o material com 95% Nb + 05% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

No compósito com 5% de cobre o decréscimo observado na densidade é provavelmente devido a má sinterabilidade obtida, principalmente para os tempos de moagem 16h e 24h (fig. 6.17). No entanto, onde se observa uma melhor qualidade do sinterizado para os tempos de 8h e 32h (ver fig. 6.13 – a e d) o compósito apresenta um maior valor de sua densidade.

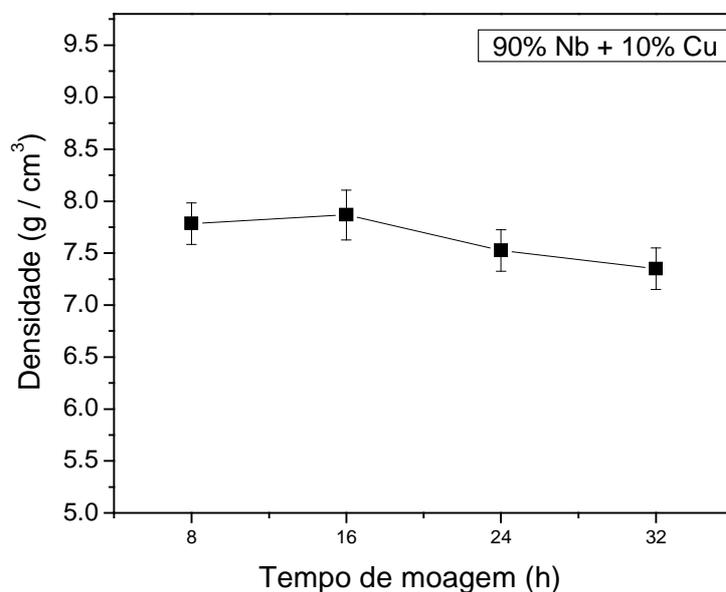


Figura 6.18. Densidade do compósito sinterizado em função do tempo de moagem para o material com 90% Nb + 10% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

A variação da densidade é menos acentuada para o compósito com 10% de cobre (fig. 6.18). Neste caso, a distribuição homogênea de aglomerados favorece a produção de reações de estado sólido para as condições de sinterização empregada, o que resulta em uma boa sinterabilidade (ver fig. 6.14). No entanto, esta pequena variação da densidade pode ser proveniente da porosidade produzida devido heterogeneidade de forma e tamanho dos aglomerados (ver fig. 6.2). Além disso, a porosidade intrínseca destes materiais produz a retenção de gases, provocando um decréscimo na densidade.

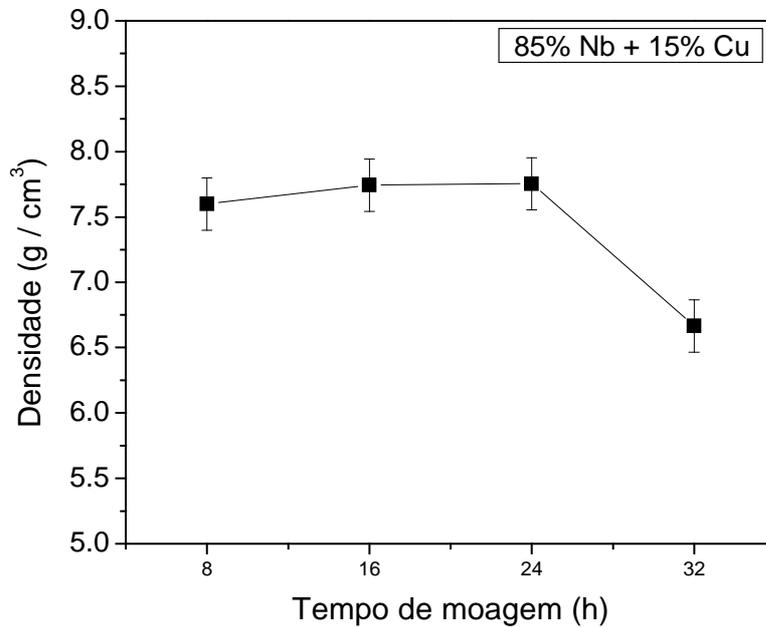


Figura 6.19. Densidade do composto sinterizado em função do tempo de moagem para o material com 85% Nb + 15% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

O comportamento observado para o composto com 15% de cobre para o tempo de moagem de 32h é similar ao observado no composto com 5% de cobre. Neste caso, este efeito se deve ao fato de que o material em verde seja composto em sua maioria de partículas de nióbio puro (ver fig. 6.15-d), e nestas condições a temperatura de sinterização está a baixo da temperatura ideal para que ocorra a sinterabilidade do composto, o que reflete em uma queda na densificação. No entanto, para os outros tempos de moagem 8h, 16h e 24h onde foi alcançada uma boa qualidade no sinterizado, a densidade não sofreu grandes alterações, ficando dentro do erro experimental.

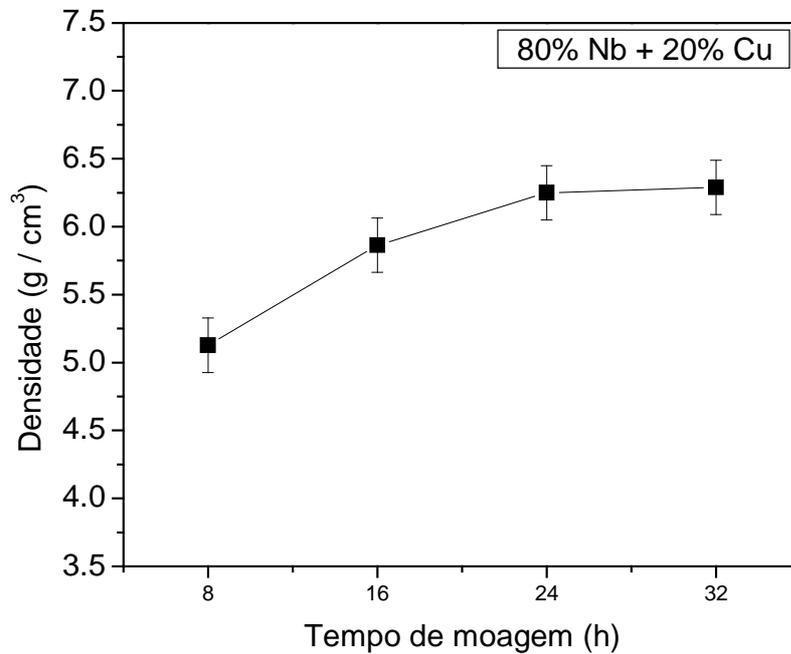


Figura 6.20. Densidade do compósito sinterizado em função do tempo de moagem para o material com 80% Nb + 20% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

No compósito com 20% de cobre, observa-se inicialmente que para todos os tempos de moagem há formação de aglomerados, porém para 32h de moagem, estes apresentam uma distribuição homogênea, tanto na forma como no tamanho, possibilitando uma maior eficiência na sinterabilidade (ver fig. 6.4 – d). A contínua melhora da sinterabilidade com o aumento do tempo de moagem e a presença de aglomerados em todo o processo, se reflete no contínuo aumento observado na densidade deste compósito (fig. 6.20).

6.3.2.2 – Propriedades térmicas dos compósitos Nb – Cu.

As propriedades térmicas de materiais compósitos obtidos via metalurgia do pó dependem essencialmente das frações volumétricas dos elementos que constituem o compósito e das possíveis fases formadas após o processo de sinterização.

As análises estruturais e morfológicas apresentam claramente as mudanças geradas pelo processo de “mechanical alloying” e da metalurgia do pó utilizados na obtenção das amostras. Estas mudanças podem proporcionar a obtenção de materiais com densidades variadas fornecendo um sinterizado que apresenta grãos de diferentes formatos: lamelares, circulares, irregulares etc., com uma estrutura mais homogênea ou com presença de fases distintas. Estas várias mudanças influenciam nas diversas propriedades de um material.

Como observado anteriormente, as propriedades térmicas dependem do processo de produção das amostras, pois um material com grande porosidade apresenta menor contato entre as partículas que constituem a amostra, conseqüentemente com maior quantidade de gás em seu interior, considerando que o ar não possui boas propriedades térmicas o material produzido apresentará propriedades de baixa qualidade. No entanto, se o material sinterizado apresenta grãos lamelares e alta densidade, sabe-se que estes dois fatores ajudam na difusão de calor e conseqüentemente o material apresentará uma melhora nas suas propriedades.

As propriedades térmicas avaliadas neste estudo correspondem a capacidade térmica, a condutividade e difusividade térmica. As figuras 6.21, 6.22, 6.23 e 6.24 contêm estas propriedades para cada composição em função do tempo de moagem.

As análises destas figuras revelam claramente que o processo aplicado para a obtenção dos compósitos, tem grande influência no comportamento das diferentes propriedades avaliadas, devido às mudanças morfológicas e estruturais produzidas durante o processo de moagem e sinterização.

Observa-se para o compósito com 5% de cobre, que onde a qualidade da sinterização foi baixa, produzindo poros, a condutividade térmica teve seu valor diminuído, como pode ser observado nos compósitos com 16h e 24h de moagem (fig 6.21). Porém, para 32h de moagem quando é conseguida uma melhor sinterabilidade a condutividade torna a ter seu valor aumentado (ver fig. 6.13-d). A difusividade térmica para este compósito apresenta um comportamento semelhante ao obtido para a condutividade térmica, este comportamento é esperado, pois a difusividade térmica é diretamente proporcional a condutividade térmica. No entanto, o calor específico não apresentou variações consideráveis, este comportamento é esperado, uma vez que o calor específico é uma propriedade intrínseca de cada material.

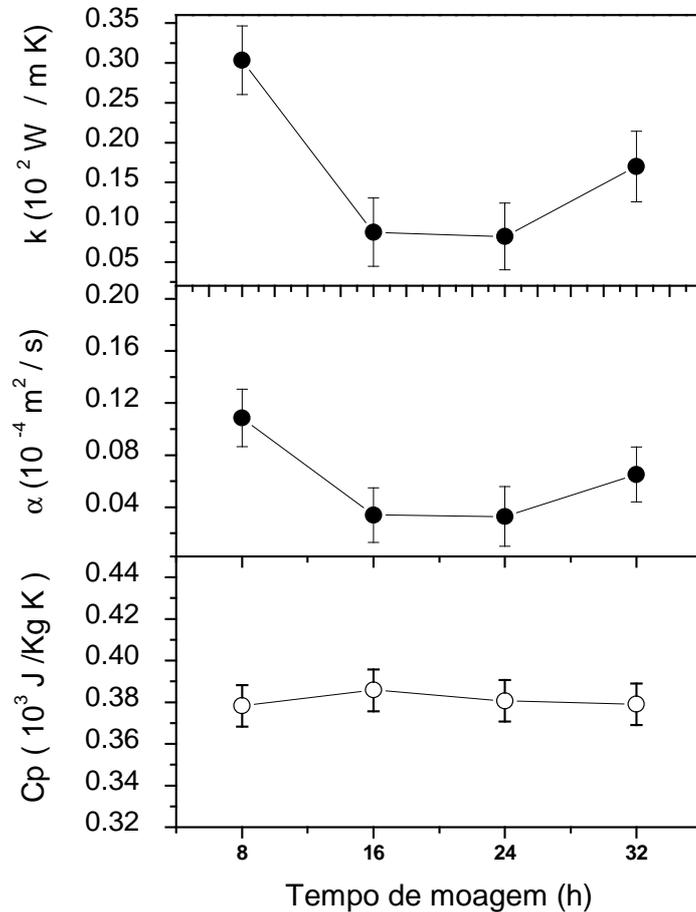


Figura 6.21. Calor específico, difusividade e condutividade térmica em função do tempo de moagem para o material com 95% Nb + 05% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

Para o compósito com 10% de cobre observa-se um decréscimo da condutividade térmica entre 8h e 16h de moagem e a partir daí uma tendência à estabilização, isto pode ser proveniente da quantidade de poros produzida durante a sinterização e da interação entre as partículas devido a moagem. A difusividade térmica apresentou um comportamento semelhante ao da condutividade térmica, pois a difusividade é diretamente proporcional a condutividade térmica, o calor específico sendo uma propriedade intrínseca do material não apresentou grandes alterações, como já foi discutido anteriormente para o compósito com 5% de Cu.

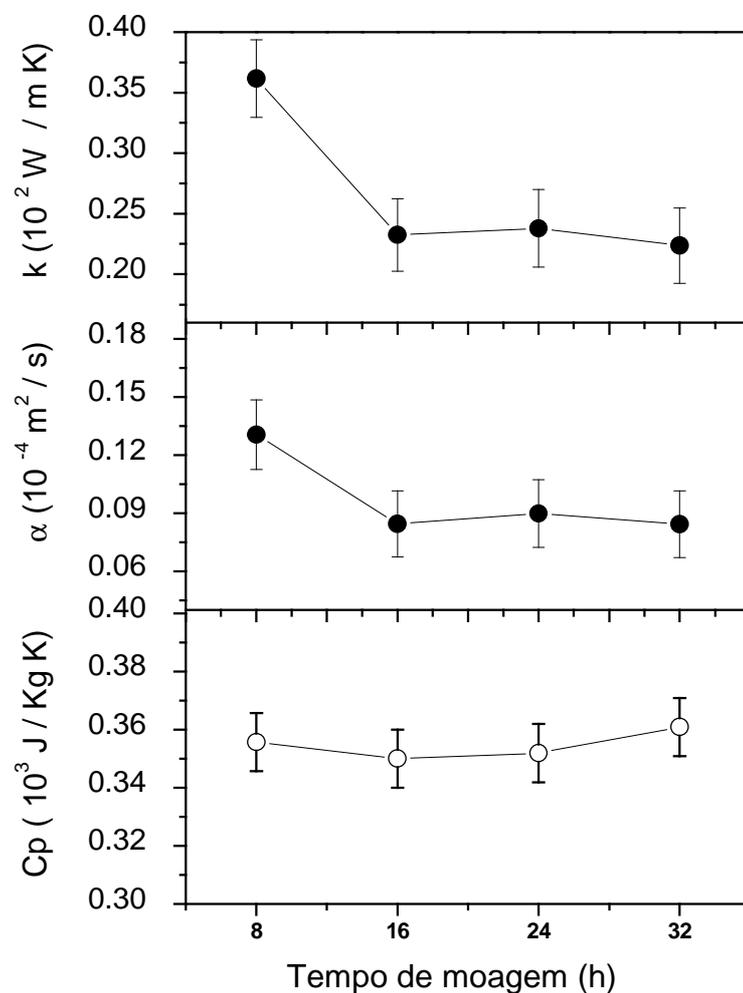


Figura 6.22. Calor específico, difusividade e condutividade térmica em função do tempo de moagem para o material com 90% Nb + 10% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

O compósito com 15% de Cu tem um comportamento semelhante ao do compósito com 5% de Cu. Pois onde se obteve uma baixa qualidade do sinterizado com 32h de moagem, houve uma queda no valor da condutividade térmica. Como discutida anteriormente a difusividade térmica teve o mesmo comportamento em relação a condutividade térmica e o calor específico não apresentou alterações.

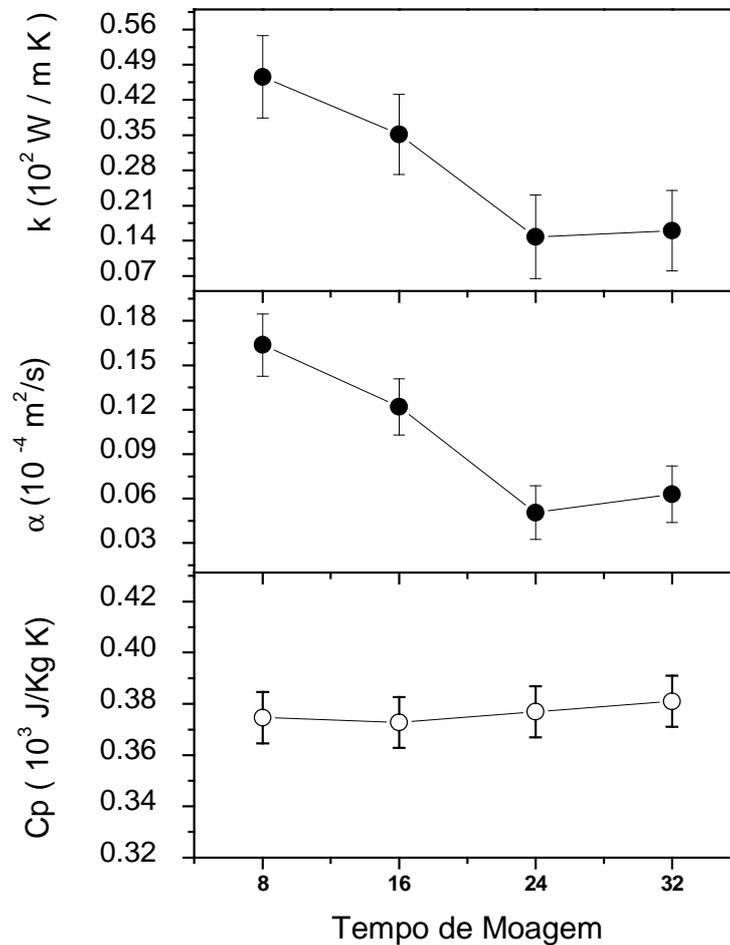


Figura 6.23. Calor específico, difusividade e condutividade térmica em função do tempo de moagem para o material com 85% Nb + 15% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

Mesmo com uma continua melhora da sinterabilidade observada para os compósitos com 20% de Cu (fig. 6.16), as análises mostram que a condutividade térmica tem um decréscimo de 8h a 24h de moagem (fig. 6.24). No entanto, esta propriedade tem seu valor aumentado para 32h de moagem, onde inicialmente nas microfotografias dos compósitos em pó (fig. 6.4-d) observa-se que a moagem produziu aglomerados de formatos esféricos e de tamanho homogeneamente distribuídos, o que indica que a moagem não influi somente

na qualidade do sinterizado, mais também em todas as propriedades medidas. Como discutido anteriormente a difusividade apresentou o mesmo comportamento da condutividade térmica e o calor específico não apresentou variações consideráveis.

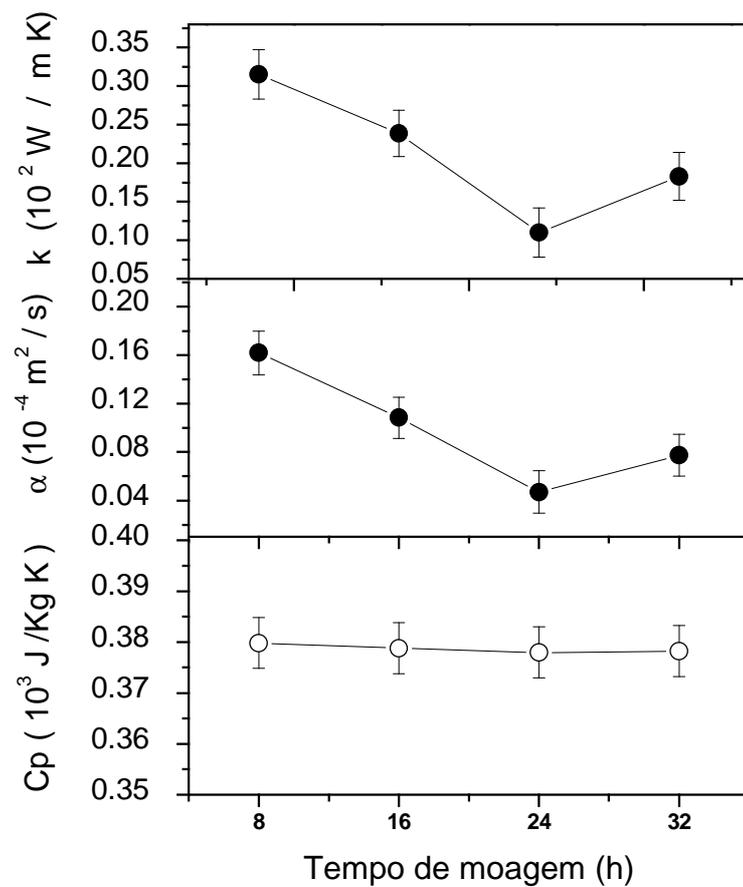


Figura 6.24. Calor específico, difusividade e condutividade térmica em função do tempo de moagem para o material com 80% Nb + 20% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

6.3.2.3 – Propriedades elétricas do compósito Nb-Cu.

As propriedades elétricas do compósito em estudo dependem das características das fases, da forma dos grãos e da forma de contato entre as partículas, que o formam. Portanto, o fluxo de energia elétrica num material, com menor porosidade e conseqüentemente com maior contato superficial entre as partículas, apresenta mais vias de comunicação do que em outra com maior porosidade, o que garante uma maior retenção de ar em seu interior dificultando o processo de condução elétrica. Assim, a condutividade elétrica tende a aumentar para amostras com estruturas menos porosas e com grãos lamelares e, inversamente, a resistividade diminui.

Nas figuras 6.25, 6.26, 6.27 e 6.28 contêm os resultados da resistividade, para cada composição em função do tempo de moagem.

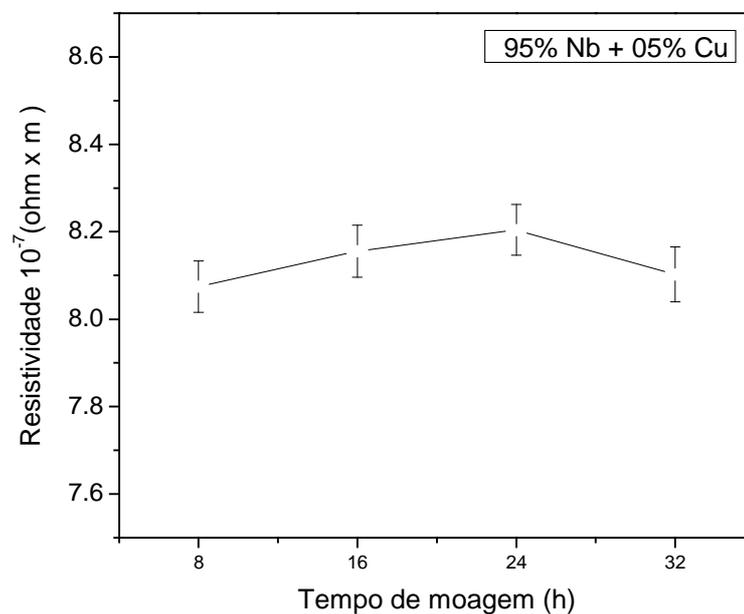


Figura 6.25. Resistividade em função do tempo de moagem, para o material com 95% Nb + 05% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

O compósito com 5% de cobre apresenta uma tendência de crescimento da resistividade para os tempos de moagem de 16h e 24h, este comportamento reflete a baixa qualidade do sinterizado quando empregado estes tempos de moagem. Para os compósitos contendo 10 e 15% de Cu, observa-se, entre 8 e 24 horas de moagem, uma diminuição da resistividade e para 32 horas de moagem um ligeiro acréscimo. Para o compósito com 10% de cobre o causador deste comportamento são as diferentes quantidades de poros produzidas, uma vez, que a qualidade do sinterizado foi relativamente boa. No entanto, para o compósito com 15% de Cu, o aumento da resistividade para 32h de moagem deve-se a baixa qualidade do sinterizado produzido devido a predominância de partículas de Nb, as quais requerem uma temperatura de sinterização maior para produzir as reações de estado sólido desejadas, que possibilitem uma maior difusão entre as partículas e aglomerados.

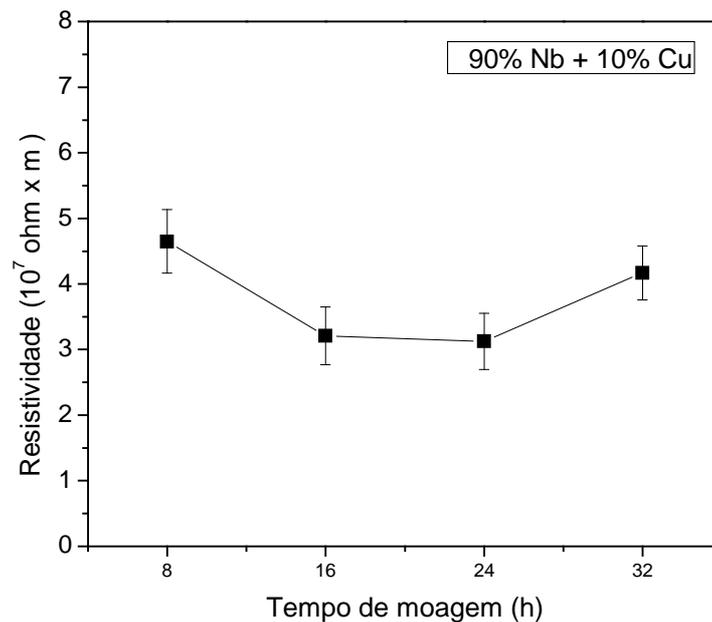


Figura 6.26. Resistividade em função do tempo de moagem, para o material com 90% Nb +1 0% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h

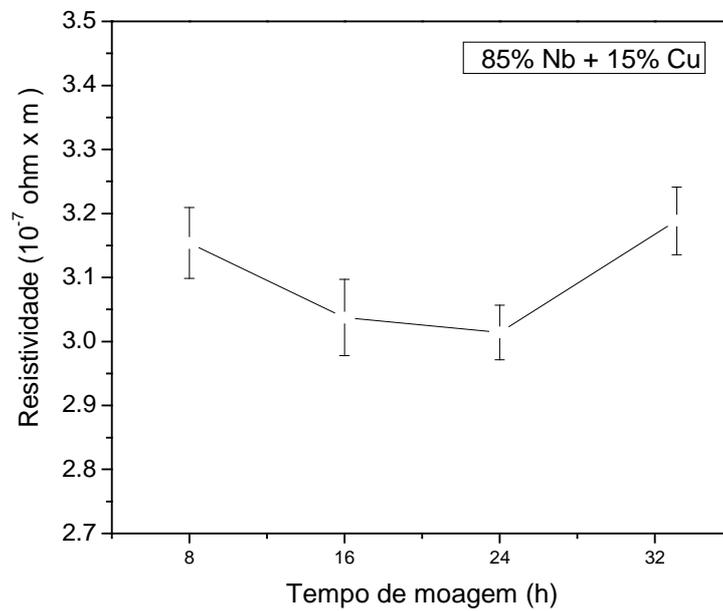


Figura 6.27. Resistividade em função do tempo de moagem, para o material com 85% Nb + 15% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

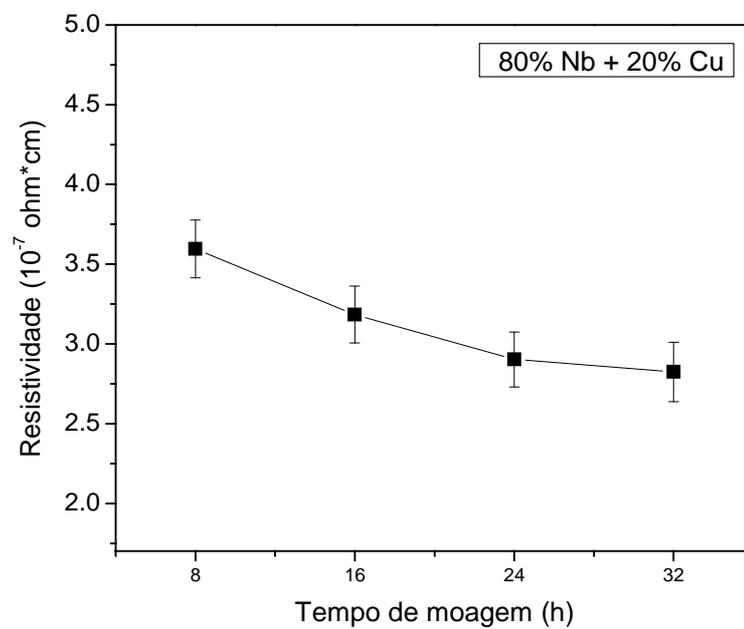


Figura 6.28. Resistividade em função do tempo de moagem, para o material com 80% Nb + 20% Cu, moído por: 8h, 16h, 24h e 32h.

O compósito com 20% de cobre apresenta um contínuo acréscimo da resistividade em função do tempo de moagem. Neste caso, para todos os tempos de moagem, a morfologia e a forma dos aglomerados favorecem a sinterabilidade do material e proporcionam uma melhor resposta da propriedade em estudo.

Com estes resultados, pode-se programar várias alterações nos procedimentos experimentais objetivando a continuidade das pesquisas, na tentativa tanto de melhorar as propriedades do material em estudo como de avançar na obtenção de novas características e conhecimentos do compósito Nb-Cu.

Uma das possibilidades é a introdução de fase líquida no processo de sinterização (ver apêndice A). Uma maneira de se fazer isso é escolher uma temperatura de sinterização maior do que a temperatura de fusão do cobre. Assim, a fase líquida produzida resultará na difusão do Cu para o Nb e vice-versa, proporcionando uma melhor interação entre as partículas dos componentes e diminuição da porosidade, alterando profundamente as propriedades dos materiais assim sinterizados, o que se espera resultar na minimização ou mesmo a eliminação dos problemas estruturais observados nos materiais produzidos.

7- CONCLUSÃO .

Este estudo perseguia a possibilidade de utilizar a técnica de produção de ligas por ação mecânica (MA) e a sinterização na obtenção de compósitos que pudessem apresentar propriedades intimamente ligadas à microestrutura resultante dos processos empregados. A produção de ligas por ação mecânica proporcionaria a obtenção de um compósito com uma temperatura de sinterização muito inferior a temperatura de fusão do Nb. Os processos de sinterização permitiriam a formação de fases que explicassem o comportamento das propriedades avaliadas.

As seguintes conclusões são validas com relação ao emprego da técnica de produção de ligas por ação mecânica:

- O tempo de moagem produz a redução do tamanho das partículas seguida de formação de aglomerados com tamanho menores do que os elementos utilizados na obtenção dos compósitos.
- O tempo de moagem tem maior efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados, nos compósitos com maior quantidade de cobre adicionado.
- O tempo de moagem afeta a microestrutura do compósito na forma de pó, proporcionando uma redução do tamanho do cristalito, principalmente nos compósitos contendo 15% a 20% de cobre.

Com relação aos efeitos da sinterização na microestrutura e nas propriedades avaliadas dos compósitos obtidos podem-se destacar as seguintes conclusões:

- As condições de sinterização não são adequadas em compósitos onde não há a formação de aglomerados com forma e tamanho homogeneamente distribuídos.
- As reações de estado sólido que ocorrem na sinterização não produzem uma densificação satisfatória nos compósitos que apresentam heterogeneidade de forma e tamanho de aglomerados.
- As propriedades térmicas e elétricas dos compósitos obtidos refletem o comportamento microestrutural e de densificação observado nos diversos compósitos produzidos.

APENDICE “A”

Sinterização em fase líquida.

Nas técnicas de metalurgia do pó é comum a introdução da chamada *fase líquida* no processo de sinterização. Uma maneira de se fazer isso é escolher um dos componentes do compósito com temperatura de fusão menor que a dos outros componentes. Neste caso, a temperatura de sinterização deve ser superior à temperatura de fusão do primeiro componente e inferior a dos outros materiais.

Os aspectos mais importantes da técnica são:

- Diminuição da porosidade, podendo-se, com as condições adequadas, eliminá-la por completo;
- Possibilidade de sinterizar materiais com alto ponto de fusão;
- Possibilidade de sinterizar materiais insolúveis ou pouco solúveis;
- Rápida difusão;

Os fenômenos que ocorrem nos processos envolvidos com a fase líquida são hoje melhor entendidos, o que provocou um crescimento do uso da técnica, permitindo a produção de novos compósitos, inclusive para materiais utilizados em componentes elétricos. O reforço pode ser colocado para formar uma fase líquida transitória ou permanente, diminuindo a porosidade interligada, aumentando assim a densidade do material e conseqüentemente a condutividade elétrica e térmica. Além disso, a fase líquida pode conferir excelentes propriedades mecânicas, devido aos fenômenos característicos da difusão, solda de partículas, densificação do material, etc¹.

Na sinterização com fase líquida, a fase líquida se forma e coexiste com as partículas sólidas, promovendo profundas alterações na estrutura da microporosidade, modificando assim as propriedades mecânicas do material. Assim, ocorre redução da área superficial e como consequência obtém-se uma maior densificação do material, melhorando consideravelmente as propriedades deste.

Devido à complexidade do processo, há muitas etapas a considerar. Contudo, uma divisão em três estágios resume bem a física envolvida^{2,3}:

- a) – Rearranjo das partículas e densificação, devido a um movimento bastante intenso das partículas quando o material de menor temperatura de fusão se funde. Diz-se que nessa fase há uma tendência de o líquido “molhar” o sólido, devido ao reduzido decréscimo da energia livre e conseqüente aumento da energia (tensões superficiais) que promovem a densificação do material (molhamento).
- b) – Acomodação do material no caso de solubilidade limitada do sólido na fase líquida. Seu efeito consiste também no aumento da densidade, mas em uma velocidade menor do que a do estágio (a).
- c) – Ligação de fase sólida ou coalescência. Nesta última etapa a sinterização com fase líquida passa a se comportar como uma sinterização de fase sólida convencional, devido a uma densificação causada pela difusão produzida no estado sólido.

APENDICE “B”

Difusividade térmica e calor específico.

- Fotoacústica de célula aberta (OPC).

A técnica OPC consiste de um microfone de eletreto comercial, onde o mesmo comporta-se como câmara da célula fotoacústica. As figuras 1 (a) e (b) mostra o dispositivo usado no experimento. A amostra é colocada diretamente em sobre câmara da célula fotoacústica. Um feixe de luz modulado é incidido na superfície da amostra, e um aquecimento periódico é gerado o qual, induz uma variação de pressão no interior da câmara. A pressão na câmara deve ser calculada resolvendo um grupo de equações de difusão térmica, equações com condições de contorno apropriadas⁴, como perda de calor lateral na célula e uma alta absorção do material, com $\beta(\lambda)l_s \gg 1$, onde $\beta(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica e l_s a espessura da amostra. Com isso, a pressão dentro da célula é dada abaixo⁵:

$$p(f) = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{\frac{1}{2}}}{\pi T_0 l_g k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} \frac{e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}}{f} \quad (1)$$

Os parâmetros termofísicos e geométricos são definidos por: I_0 = intensidade de luz (W m^{-2}), $\gamma = c_p / c_v$ é a razão do calor específico (p é a pressão e c o volume), P_0 = pressão ambiente (atm), T_0 = Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$), κ_s = condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), σ_s = vetor de onda térmica, $\omega (=2\pi f)$ = frequência angular (rad s^{-1}) e α = difusividade térmica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) (s: amostra e g: gás).

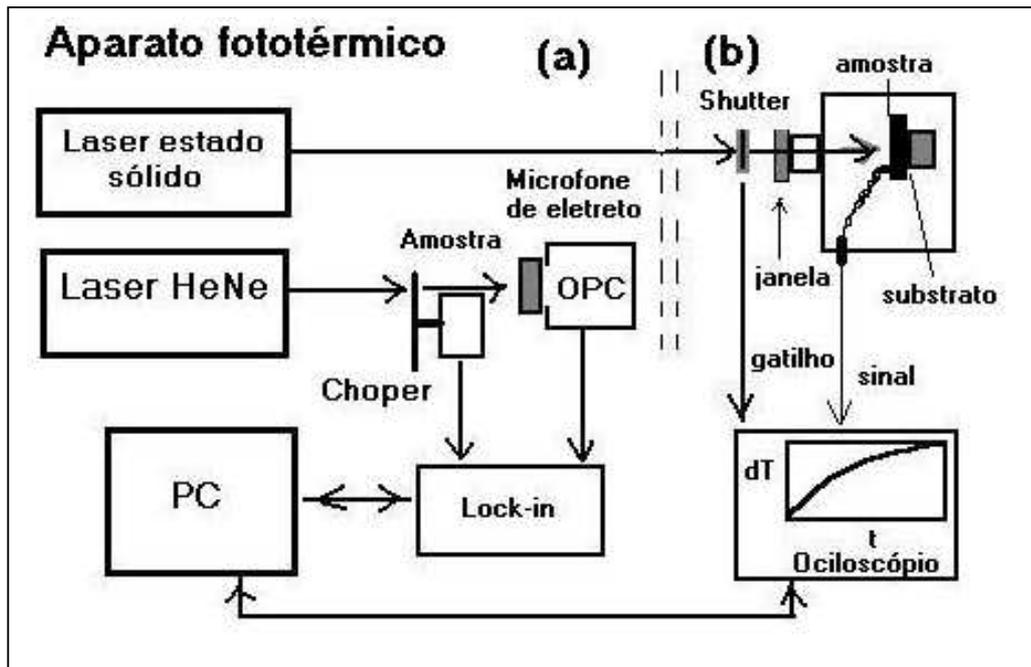


Figura 1. Arranjo experimental para medidas das propriedades térmicas: (a) difusividade térmica e (b) condutividade térmica.

No caso de uma amostra opaca e termicamente grossa (espessura maior que o comprimento de onda térmica, $l \gg \mu = (\alpha_s / \pi f)^{1/2}$), pode ser considerado que a pressão na câmara varia como uma função exponencial da modulação da frequência. Então o sinal fotoacústico pode ser dado por:

$$P(f) \propto S(f) \cong \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad (2)$$

O parâmetro b está relacionado com difusividade térmica por: $b = l_s (\pi \alpha_s)^{1/2}$ e a espessura da amostra que é um parâmetro conhecido, a difusividade térmica será obtida através do ajuste dos dados experimentais da equação acima. A condutividade térmica κ_s é então calculada da difusividade térmica através da relação $\alpha = \kappa_s / \rho c_p$, onde a densidade e o calor específico são conhecidos.

- Calorimetria de relaxação térmica não adiabática (NATRC).

NATRC consiste em analisar a variação, em função do tempo, da temperatura na amostra após aplicação de um pulso de calor ao substrato, onde a amostra se encontra.; Figura 1 (b). A energia absorvida total P é dada por^{6,7}:

$$P(t) = C \frac{d}{dt} \Delta T + K \Delta T \quad (4)$$

Onde C é a capacidade térmica do sistema, K é a condutância térmica efetiva total do sistema (substrato mais amostra) e ΔT é a diferença entre a temperatura do sistema e do reservatório térmico.

À medida que o substrato absorve energia, há um aumento do ΔT e, conseqüentemente um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório. Após um tempo suficiente longo, o sistema entra em um regime estacionário, no qual a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório e a partir deste instante a diferença de temperatura ficará estável. Assim temos:

$$P = K \Delta T_{\max} \quad (4)$$

Se nesse instante, interrompermos a incidência de luz (potência) os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada ($C \Delta T$) no substrato. Portanto, considerando $P = 0$ na equação 3 temos:

$$C \frac{d}{dt} \Delta T + K \Delta T = 0 \quad (5)$$

E com o passar do tempo a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até $T(t) = T_0$. Assim, usando a condição $\Delta T(0) = \Delta T_{\max}$, teremos:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (6)$$

Na qual definimos o tempo de relaxação como $\tau = C/K$. Assim conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima ΔT_{MAX} , obtemos a condutância térmica efetiva (K) usando a equação (4). Pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t) \times t$ podemos determinar o valor de tempo τ e usando a equação (4) e a relação $\tau = C/K$ podemos determinar a capacidade térmica (C) do substrato, dada por:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{MAX}} \quad (7)$$

Onde, $c_p = (C - C_{substrato}) m^{-1}$. $C_{substrato}$ deve ser conhecido ou pode ser obtido plotando τ por ΔT_{MAX} .

Referencias Bibliográfica.

- 1- Lima, W. M.; Antón, C. E.; Martínez, M. A.; Velasco, F. J. V.; Torralba, J. M. “Aceros Inoxidables Reforzados com γ -Tial: Comportamiento Mecânico, a Corrosión y Desgaste”, 2º Congresso Nacional de Materiais Compósitos, Madrid, Espana: 25- 28 de Novembro de 1997.
- 2- Lima, W. M. “ Mateiriales jCompuestos de Matriz Acero Inoxidable Austenítico Reforzado com Intermetálicos: Comportamento Mecânico, a Corrosión Y Desgaste”, Tese de Doutorado obtida na Universidad Carlos III de Madrid, Espanha: 1999.
- 3- German, R. M., “Liquid Phase Sintering”. Ed. Plenum Press, New York, EUA, 1997.
- 4- A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of photoacoustic effect with solids” J. Appl. Phys. 47, 64 (1976).
- 5- M. D. da Silva, I. N. Bandeira and L. C. M. Miranda, “Open-cell photoacoustic radiation detector” J Phys. E. Sci. Instrum. 20, 1476 (1987).
- 6- A. N. Medina, A M. F. Caldeira, A C. Bento, M. L. Baesso, J.ª Sampaio, T. Catunda, F. G. Gandra,. “Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses”. J. Non-Cryst. SolidS 304, 299 (2002).
- 7- R. Bachmann, R. E. Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck, C. N. King, H. C. Kirsch, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, K. N. Lee, R. E. Howard, R. L. Greene,. Heat-capacity measurements on small samples at low-temperatures” Rev Sci, Instrum. 43(2), 205 (1972).