

# ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DO PROCESSO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE PÓS DE Ni e Al<sup>1</sup>

Evaldo Toniolo Kubaski<sup>2</sup>  
Fernanda Aparecida Farias<sup>3</sup>  
Luciana Biagini Mendes<sup>4</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>5</sup>

## Resumo

Durante a moagem de alta energia de pós de Ni e Al, composição Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> (% atômica), a formação do composto intermetálico NiAl, dependendo das condições de moagem, pode ocorrer através de uma reação exotérmica. A influência de parâmetros de moagem no tempo de ignição da reação foi avaliada através de um planejamento fatorial em dois níveis e quatro variáveis (2<sup>4</sup>). As moagens foram realizadas em um moinho Spex 8000M, que permite a medição da evolução da temperatura do jarro de moagem, sob atmosfera de argônio. Os produtos das moagens foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que pós de Ni com menores tamanhos de partícula, maiores poderes de moagem e a ausência de agente controlador de processo tendem a diminuir o tempo de início da reação. As imagens do MEV também indicaram que, embora as partículas de Ni possuíssem uma maior dureza, estas deformam preferencialmente quando são maiores que as partículas de Al.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia; Planejamento fatorial; Intermetálico NiAl.

## QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE PROCESS OF HIGH-ENERGY MILLING OF Ni AND Al POWDERS

### Abstract

During high-energy milling of Ni and Al powders at Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> (at. %) composition, NiAl intermetallic compound formation takes place through an exothermic reaction depending on milling conditions. The influence of milling parameters on the ignition time was evaluated using a 2<sup>4</sup> factorial design. The millings were performed in a Spex 8000M Mill that allows measurement of the evolution of vial temperature during milling, under argon atmosphere. The as-milled powders were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The results have indicated that when smaller Ni powders, greater ball-to powder ratios and no PCA were used the ignition time tends to be decreased. SEM images indicated that, although Ni particles are harder than Al one, they deform first as they are greater than the Al particles.

**Keywords:** High-energy milling; Factorial design; NiAl intermetallic compound.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais. M.E. Aluno de Doutorado. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. evaldotk@usp.br

<sup>3</sup> Engenheira de Materiais. Aluna de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. farias.nanda@gmail.com

<sup>4</sup> Engenheira de Materiais. Aluna de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. lucianabiagini@uol.com.br

<sup>5</sup> Engenheiro de Materiais. M.E. Dr. Professor Adjunto. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. omcintho@uepg.br

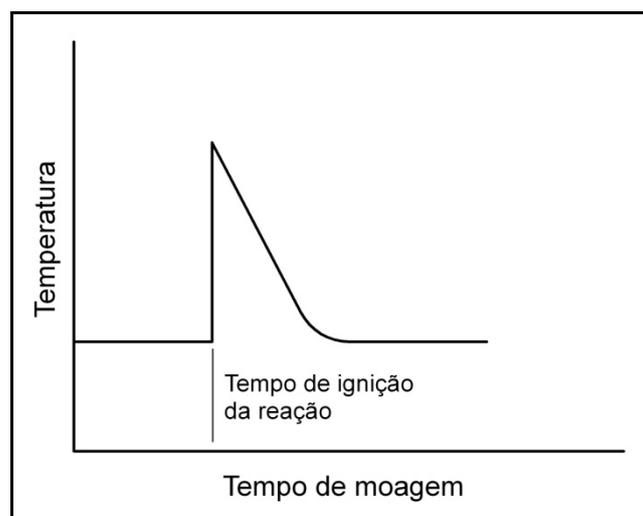
## 1 INTRODUÇÃO

Existem vários parâmetros que podem alterar o processo de moagem de alta energia, incluindo poder de moagem, diâmetro das esferas utilizadas como meio de moagem, o uso de agente controlador de processo e o tamanho de partícula inicial dos reagentes. No entanto, não existe uma descrição geral de como estes parâmetros afetam a cinética e a ocorrência de reações em diferentes sistemas processados.<sup>(1)</sup>

O objetivo deste trabalho foi promover uma avaliação qualitativa da influencia do tamanho médio de partícula do pó de Ni durante o processo de moagem de uma mistura de pós com a composição Ni50Al50 (% atômica). Além disso, utilizando-se um planejamento fatorial  $2^4$  (dois níveis e quatro variáveis) estudou-se a influência das seguintes variáveis: tamanho médio de partícula do pó de Ni, poder de moagem, o uso de agente controlador de processo e o diâmetro das esferas de moagem. O planejamento fatorial foi realizado com o objetivo de avaliar quantitativamente a influências destas quatro variáveis na moagem de misturas de pós de Ni e Al. O estudo considerou principalmente o tempo de ignição da reação exotérmica responsável pela formação do composto intermetálico NiAl.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de Ni e Al, com níveis de pureza iguais a 99,9% e 99,8%, respectivamente, foram misturados com a composição Ni50Al50 (% atômica). As misturas de pós foram processadas em um moinho Spex CertPrep 8000M *mixer/mill*, sob atmosfera de argônio, com jarros e esferas de moagem confeccionados em aço. A temperatura do jarro de moagem foi monitorada durante o processamento com dois termopares do tipo K, fixos na superfície inferior do jarro e conectados a um sistema de aquisição de dados da Delta Ohm, modelo DO 9416. Esta configuração permitiu a determinação do tempo de ignição da reação exotérmica, conforme mostrado na representação esquemática da Figura 1. Os pós de Ni e Al, antes de serem submetidos ao processo de moagem, possuíam microdureza Vickers igual a 116,4 HV e 21,7 HV, respectivamente.



**Figura 1.** Representação esquemática da determinação do tempo de ignição da reação exotérmica.

O trabalho experimental foi dividido em duas partes. A primeira etapa consistiu da moagem, por diversos tempos, de misturas de pós com o tamanho

médio de Al fixo, variando somente o Ni utilizado. As partículas do pó de alumínio empregado nesta etapa do trabalho possuíam tamanho médio igual a 49,31  $\mu\text{m}$ . Os pós de Ni utilizados possuíam os tamanhos de partículas mostrados na Tabela 1. Assim, utilizando estes pós elementares, cinco diferentes misturas foram processadas no moinho Spex com um poder de moagem (relação entre massa de esferas e massa de pó processado) igual a 7:1 e usando duas esferas de 12,7 mm de diâmetro e quatro esferas de 6,35 mm de diâmetro. As moagens foram conduzidas pelos tempos também mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Misturas processadas no moinho Spex para a análise qualitativa

Mistura	Alumínio ( $\mu\text{m}$ )	Níquel ( $\mu\text{m}$ )	Tempos de moagem (min)
1	49,31	13,76	15; 30; 45; 90
2	49,31	35,56	120
3	49,31	47,04	15; 30; 45; 90
4	49,31	147,73	15; 30; 45; 90
5	49,31	356,30	120

A segunda parte do trabalho foi conduzida utilizando um planejamento fatorial em dois níveis e quatro variáveis ( $2^4$ ), de acordo com a metodologia descrita em Box, Hunter e Hunter.<sup>(2)</sup> Durante esta etapa, as variáveis em estudo foram: tamanho médio das partículas de Ni ( $\varnothing\text{Ni}$ ), poder de moagem (PM), agente controlador de processo (ACP) e o conjunto de esferas (CJ). Os níveis empregados para cada uma das variáveis estão mostrados na Tabela 2. As amostras foram processadas por 120 min no moinho Spex e a resposta observada foi o tempo de ignição da reação exotérmica que ocorre durante a formação do composto intermetálico NiAl. Os cálculos e gráficos do planejamento fatorial foram realizados com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0.

A Tabela 2 mostra que dois tamanhos médios de partículas de Ni foram utilizados no planejamento fatorial, 16,05  $\mu\text{m}$  e 356,30  $\mu\text{m}$ , enquanto que o tamanho médio de partículas inicial do Al foi mantido constante a 30,45  $\mu\text{m}$ . Dois poderes de moagem distintos, 10:1 e 7:1, foram utilizados e as moagens foram conduzidas com esferas confeccionadas em aço SAE 52100 e dois conjuntos de esferas (CJ) foram empregados: o primeiro conjunto (CJ1) consistiu de duas esferas de diâmetro igual 12,7 mm e quatro de 6,35 mm enquanto que o segundo conjunto (CJ2) consistiu de duas esferas de 6,35 mm e dez de 4,76 mm. Ambos os conjuntos forneceram uma massa de esferas igual a aproximadamente 21 g; assim, 2,1 g ou 3 g de material particulado foram moídos em cada corrida, dependendo do poder de moagem. Com o objetivo de estudar o efeito do agente controlador de processo (ACP), amostras foram processadas sem o uso de ACP e outras com 1% de ácido esteárico. Os poderes de moagem em questão foram selecionados por serem valores usuais para este tipo de moinho e são largamente encontrados na literatura.

**Tabela 2.** Níveis e a notação codificada das variáveis utilizadas no planejamento fatorial

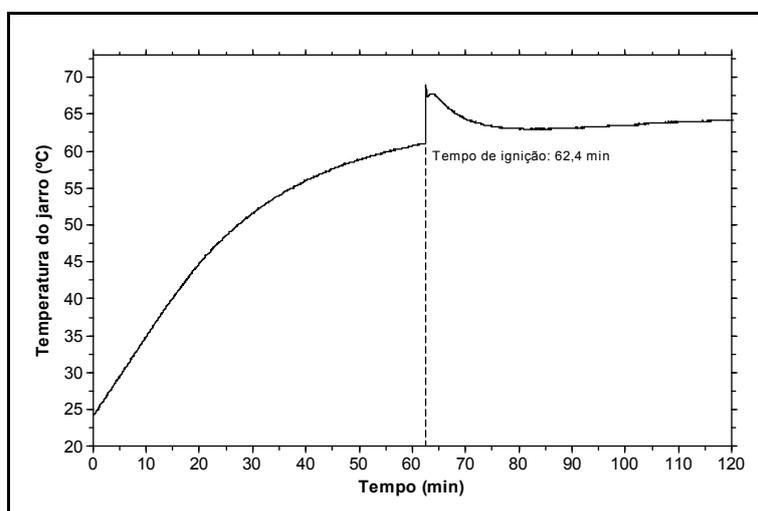
	$\varnothing\text{Ni}$ ( $\mu\text{m}$ )		PM		ACP (% peso)		CJ	
Níveis	16,05 (fino)	356,30 (grosso)	7:1	10:1	0	1	CJ1	CJ2
Código	-	+	-	+	-	+	-	+

As medidas dos tamanhos médios das partículas dos pós empregados no estudo foram realizadas em dois equipamentos de medição de tamanho de partículas por espalhamento de laser de baixo ângulo: Malvern Mastersize Microplus

V.2.19 e Cilas 920. Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando-se microscópios Jeol 6460LD e Shimadzu SSX 550. A microdureza Vickers dos reagentes foi obtida em um microdurômetro Shimadzu HMV-2.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

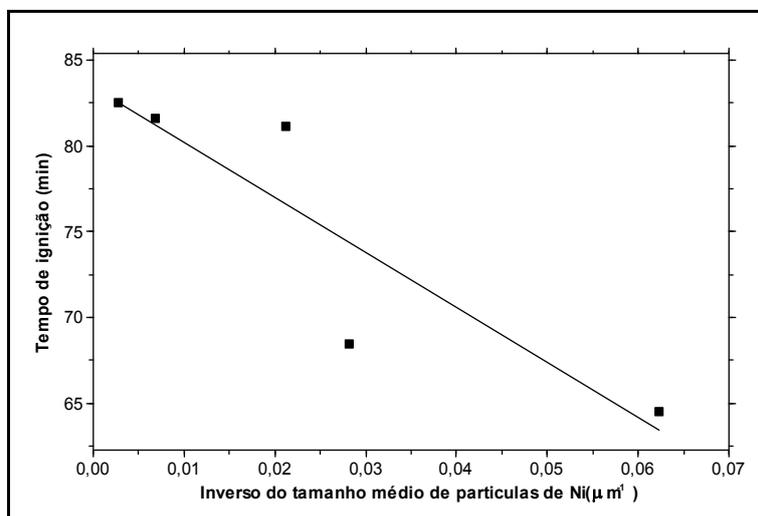
De acordo com pesquisa anterior,<sup>(3)</sup> o composto intermetálico NiAl foi obtido durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Ni e Al com composição Ni50Al50 (% atômica) em um moinho Spex. Durante o processamento desta composição uma reação exotérmica ocorre e esta reação foi detectada através da medição da temperatura externa do jarro durante a moagem, conforme pode ser verificado na Figura 2. Este reação pode ser referida como uma reação auto-propagante induzida mecanicamente<sup>(4)</sup> e existe um tempo de incubação antes da ignição da reação. Na literatura são encontrados outros trabalhos relatando a formação de NiAl através de uma reação exotérmica repentina durante a moagem de alta energia de pós de Ni e Al; exemplos são os trabalhos conduzidos por Pabi e Murty<sup>(5)</sup> e Cardellini *et al.*<sup>(6)</sup>



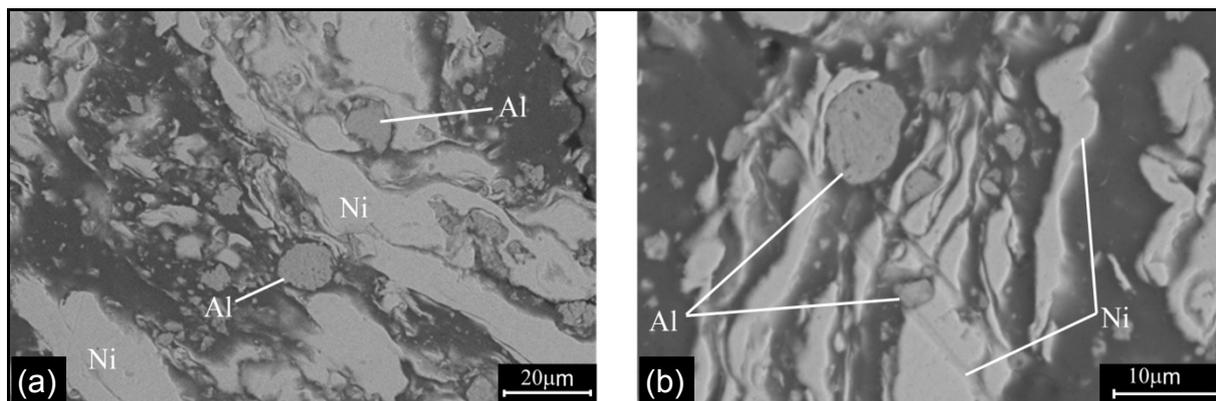
**Figura 2.** Evolução da temperatura do jarro em função do tempo de moagem para uma das composições processada. ØNi: 16,05 µm; PM: 7:1; sem ACP; conjunto de esferas 1 (CJ1).

O tempo de ignição da reação pode variar em função das condições de moagem empregadas, como por exemplo, tamanho inicial dos reagentes e poder de moagem de moagem. Quando o tempo de ignição da reação é analisado em função do inverso do tamanho médio das partículas de Ni (Figura 3), os resultados indicam que o tempo de ignição diminui à medida que as partículas de Ni também ficam menores. Em outras palavras, quando as partículas de Al são maiores que as de Ni a reação de formação do composto NiAl é deslocada para tempos de moagem inferiores. Como as partículas de Al são maiores e possuem menores durezas quando comparadas às partículas de Ni, essas deformam primeiro nos estágios iniciais da moagem. Por outro lado, quando as partículas de Ni possuem tamanho similar ou são maiores que as de Al, a energia de impacto promovida pelas esferas de moagem é principalmente transferida para as partículas de Ni. Nesta última situação, embora as partículas de Ni possuam maior dureza as mesmas deformam antes das que as partículas de Al<sup>(7)</sup> e consomem a maior parte da energia da moagem. Este efeito dificulta a homogeneização durante a moagem e atrasa o início da reação no interior do jarro. As micrografias eletrônicas de varredura mostradas na

Figura 4 exemplificam esta situação onde as partículas de são deformadas preferencialmente nos estágios iniciais da moagem. Além disso, pode ser observado também que as partículas de Al são aprisionadas pelas de Ni que são plasticamente deformadas. Este aprisionamento do Al também pode ser explicado considerando que o tamanho médio de partículas do pós de Al em questão é aproximadamente quatro vezes inferior ao do Ni.



**Figura 3.** Tempo de ignição em função do inverso do tamanho média de partículas de Ni.

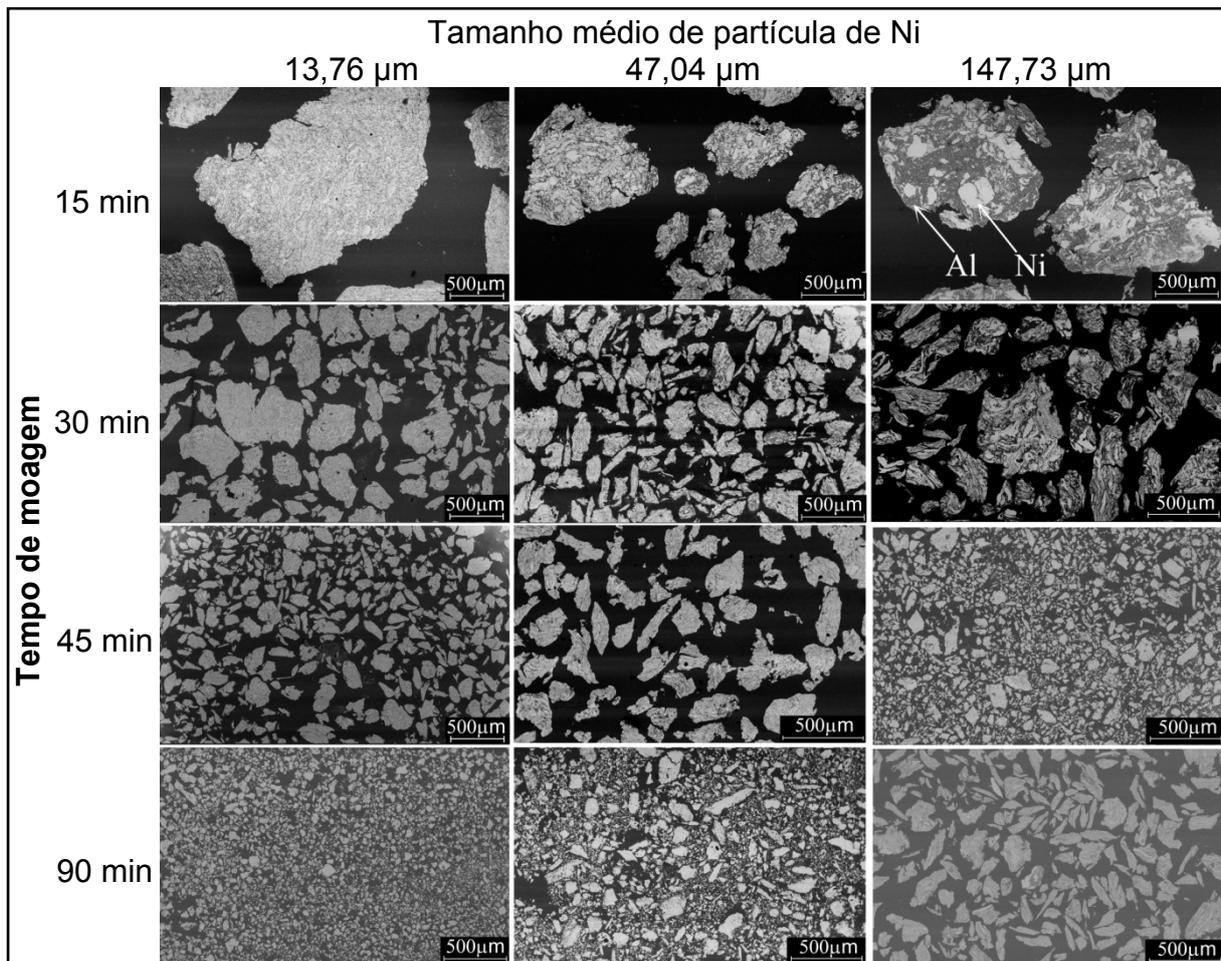


**Figura 4.** Micrografias eletrônicas de varredura utilizando elétrons retroespalhados de amostras da composição Ni50Al50 (% atômica) após 17 min de moagem no moinho Spex. Tamanho médio de partículas dos reagentes: Al 37,0  $\mu\text{m}$  e Ni 158,0  $\mu\text{m}$ . (a) e (b) diferem somente em seus aumentos. <sup>(7)</sup>

A Figura 5 mostra a evolução das morfologias dos pós durante a moagem dos pós de Ni e Al no moinho Spex quando três tipos de pós de Ni com diferentes tamanhos médios de partículas são utilizados. O pó de Al, com um tamanho médio de partículas igual a 49,31  $\mu\text{m}$ , foi mantido constante durante estas moagens. Esta figura indica que quando partículas de Ni mais refinadas são utilizadas o processo de moagem ocorre mais rápido. Além disso, comparando-se a imagem obtida quando Ni 13,76  $\mu\text{m}$  foi utilizado com Ni 147,73  $\mu\text{m}$ , ambas para 15 min de moagem, pode-se sugerir que os estágios da moagem para cada mistura são muito dissimilares. No primeiro caso, as imagens mostram lamelas de Ni e Al; por outro lado, no segundo caso, uma matriz de alumínio (fase mais escura) com partículas de Ni foi observada (setas na figura indicam Al e Ni), ou seja, a estrutura de partículas soldadas é ainda mais grosseira. De acordo com Benjamin,<sup>(8)</sup> a morfologia descrita para Ni 13,76  $\mu\text{m}$  pode ser denominada estrutura estriada. Para tempos mais

longos, o processo de fratura para amostra com Ni mais refinado se também se inicia. Depois de 90 min de moagem existe uma diferença significativa no tamanho de partículas quando Ni 13,76  $\mu\text{m}$  foi novamente comparado com Ni 147,73  $\mu\text{m}$ , este mostrando partículas mais grosseiras.

Os resultados mostrados até agora analisaram a influência do tamanho médio de partículas no tempo de ignição da reação e na evolução da morfologia dos pós durante a moagem. No entanto, existem outras variáveis que podem afetar o processo de moagem em um moinho Spex, como por exemplo, poder de moagem, diâmetro das esferas de moagem e o agente controlador de processo. Assim, o planejamento fatorial foi conduzido com o objetivo de quantificar a influência de tais variáveis no tempo de ignição da reação exotérmica de formação do composto intermetálico NiAl. Os resultados do planejamento fatorial realizado estão mostrados na Tabela 3; os símbolos que aparecem nesta tabela estão de acordo com a notação mostrada na Tabela 2. Os tempos de ignição da Tabela 3 mostram um valor mínimo de 39,6 min e um valor máximo de 73,2 min e divergem consideravelmente do tempo obtido por Cardellini et al.,<sup>(6)</sup> onde os autores encontraram um valor de 180 min. As diferenças entre os resultados podem ser atribuídas às condições de processamento empregadas. De fato, Cardellini et al.<sup>(6)</sup> utilizaram um poder de moagem igual a 5:1 e a moagem foi conduzida em passos de 30 min com intervalos de 10 min para resfriamento. Ainda, a Tabela 3 traz os efeitos principais e de interação calculados de acordo com a metodologia descrita em Box, Hunter e Hunter.<sup>(2)</sup> Os resultados do planejamento fatorial sugerem que os efeitos principais do tamanho médio de Ni ( $\bar{\text{Ni}}$ ), poder de moagem (PM) e agente controlador de processo (ACP) requerem interpretação. Além disso, analisando o gráfico normal dos efeitos (Figura 6(a)), estes três fatores são os únicos distantes da reta ajustada e, de acordo com a metodologia do planejamento fatorial, isto sugere que os mesmos são significativos e que não existem efeitos de interação entre as variáveis estudadas e, assim, os efeitos principais podem ser interpretados separadamente. A análise dos efeitos principais indica que o aumento de  $\bar{\text{Ni}}$  e o uso de ACP atrasam o início da reação exotérmica e não existe divergência entre estes resultados e aqueles descritos na Figura 5. Todavia, os efeitos devido à ação do  $\bar{\text{Ni}}$  e do ACP são muito menores quando comparados ao poder de moagem. Valores mais altos de PM aumentam a energia de colisão e devido a este fato, quando PM foi alterado de 7:1 para 10:1 o tempo de ignição tendeu a ser diminuído em aproximadamente 18 min; estes resultados são similares aos encontrados na literatura.<sup>(9)</sup> Finalmente, um gráfico normal dos resíduos do experimento (Figura 6(b)) confirma a validade do modelo empregado para a análise do planejamento fatorial. De acordo com a metodologia do planejamento fatorial, o modelo pode ser considerado válido, quando os resíduos, ao serem analisados em um gráfico de probabilidade normal, não desviam consideravelmente da linearidade.



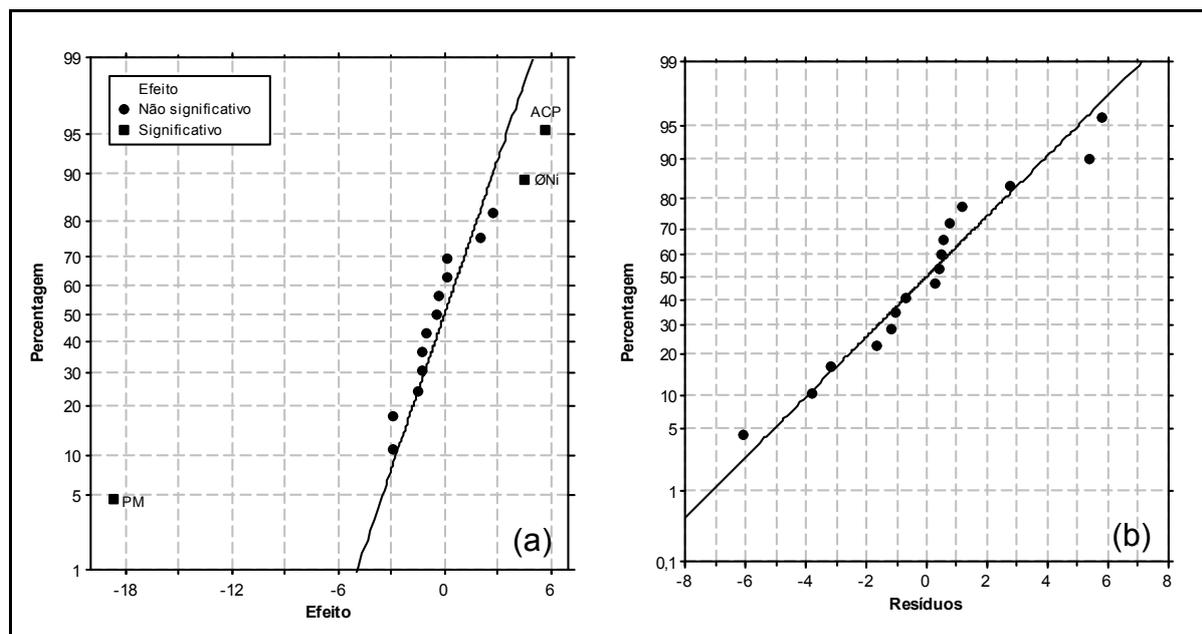
**Figura 5.** Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons retroespalhados) mostrando a evolução da morfologia dos pós após a moagem por diversos tempos e utilizando três tamanhos médios de Ni. Tamanho médio do Al foi mantido constante.

Um importante ponto a ser ressaltado é o fato que, quando PM é mantido constante, o tamanho médio de partículas de Ni tem uma influência importante tanto no tempo de ignição quanto nas mudanças morfológicas dos pós durante o processo de moagem. Por outro lado, os resultados mostraram que valores mais elevados de PM reduzem significativamente o tempo de ignição, no entanto, a evolução da morfologia dos pós não foi avaliada durante a moagem quando PM foi alterado. Valores de PM iguais a 7:1 e 10:1 foram escolhidos porque são valores típicos para um moinho Spex e são frequentemente encontrados em pesquisas com este tipo de moinho.

A presença do ACP deslocou o início da reação exotérmica para tempos de moagem mais longos, fato que está em concordância com relatos anteriores. Schaffer e McCormick<sup>(10,11)</sup> mostraram que quando CuO foi moído com um metal reativo na ausência de ACP, uma reação auto-propagante ocorreu depois de um período de incubação. Porém, quando tolueno foi utilizado como ACP, a redução do CuO ocorreu de maneira controlada e foi completada em aproximadamente 24 h. A presença de ACP pode tanto atrasar como inibir completamente a reação. O uso de ACP também diminui os eventos de soldagem durante o processo de moagem, e isto pode causar uma diminuição da taxa de reação e no tamanho de partículas.<sup>(1)</sup>

**Tabela 3.** Resultados do planejamento fatorial, incluindo os efeitos principais e de interação

Ordem padrão	Ordem real	ØNi	PM	ACP	CJ	Tempo (min)	Efeito	Estimativa ± erro padrão
1	14	-	-	-	-	62,4	Média	57,91±0,65
2	1	+	-	-	-	72,5	ØNi	4,57±1,30
3	8	-	+	-	-	42,2	PM	-18,70±1,30
4	11	+	+	-	-	46,3	ACP	5,73±1,30
5	5	-	-	+	-	67,1	CJ	-2,86±1,30
6	6	+	-	+	-	73,2	ØNi*PM	-0,44±1,30
7	2	-	+	+	-	54,6	ØNi*ACP	-2,86±1,30
8	16	+	+	+	-	56,5	ØNi*CJ	-0,97±1,30
9	3	-	-	-	+	61,1	PM*ACP	2,73±1,30
10	7	+	-	-	+	67,1	PM*CJ	0,20±1,30
11	15	-	+	-	+	39,6	ACP*CJ	-1,25±1,30
12	10	+	+	-	+	49,2	ØNi*PM*ACP	0,18±1,30
13	13	-	-	+	+	68,4	ØNi*PM*CJ	2,08±1,30
14	12	+	-	+	+	66,3	ØNi*ACP*CJ	-1,31±1,30
15	4	-	+	+	+	49,6	PM*ACP*CJ	-1,53±1,30
16	9	+	+	+	+	50,6	ØNi*PM*ACP*CJ	-0,29±1,30



**Figura 6.** (a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos. (b) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

## 4 CONCLUSÕES

Quando o poder de moagem de 7:1 foi empregado, a alteração do tamanho médio de partículas de Ni promoveu alterações morfológicas significativas nos pós processados por moagem de alta energia em moinho Spex. Os resultados sugerem que, quando pós de Ni com tamanho médio de partículas maiores são utilizados, as alterações morfológicas do material processado tendem a ocorrer para tempos superiores de moagem. Além disso, verificou-se também que o tempo de ignição da

reação de formação do composto NiAl também é deslocado para maiores valores à medida que o tamanho médio de partículas de Ni foi aumentado.

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que, entre as variáveis estudadas, o poder de moagem (PM) foi aquela com maior influência no tempo de incubação anterior à ignição da reação exotérmica de formação do composto intermetálico NiAl. A alteração do poder de moagem de 7:1 para 10:1 tende a diminuir o tempo de ignição em 18 min.

## Agradecimentos

Esta pesquisa foi parcialmente financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), auxílio à pesquisa processo FAPESP nº 07/50954-0.

O autor Evaldo Toniolo Kubaski agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

## REFERÊNCIAS

- 1 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, jan. 2001.
- 2 BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. 1 ed. New York: John Willey & Sons, 1978. 652 p.
- 3 KUBASKI, E. T. **Síntese de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al utilizando moagem de alta energia**. 2005, 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- 4 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALAZ, P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. **Solid State Ionics**, v.141-142, p.641-647, maio 2001.
- 5 PABI, S. K.; MURTY, B. S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering A**, v.214, n.1-2, p.146-152, ago. 1996.
- 6 CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; VITTORI ANTISARI, M. Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation. **Acta metallurgica et materialia**, v.42, n.7, p.2445-2451, jul. 1994.
- 7 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MOTOYAMA, V.; CAPOCCHI, J. D. T.; MONLEVADE, E. F.; CINTHO, O. M. Morphology evolution of a Ni50%-Al50% blend during high-energy milling. **Brazilian Journal of Morphological Sciences**, v.22 (suplemento), p.361-362, suplemento 2005.
- 8 BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Scientific American**, v.234, n.5, p.40-48, maio 1976.
- 9 SHENGQI, X.; JINGEN, Z.; XIAOTIAN, W.; DONGWEN, Z. The reduction of CuO by Si during ball milling. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, n.7, p.634-635, jan. 1996.
- 10 SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.21 A, n.10, p.2789-2794, out. 1990.
- 11 SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying. **Journal of Materials Science Letters**, v.9, n.9, p.1014-1016, set. 1990.