

EFEITO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DURANTE A MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE PÓS DE Ni E Al¹

Evaldo Toniolo Kubaski²
Oswaldo Mitsuyuki Cintho³
José Deodoro Trani Capocchi⁴

Resumo

Pós de Ni e Al foram misturados na composição Ni₅₀Al₅₀ (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em moinho “Spex” (62min, 65min, 2h, 5h e 15h) e “Attritor” (8h, 15h e 24h). No “Attritor”, realizaram-se moagens adicionais seguindo um planejamento fatorial em 2 níveis e 3 variáveis. Todas as moagens foram conduzidas em atmosfera de argônio. Monitorou-se a evolução da temperatura do jarro durante as moagens. Os produtos foram caracterizados utilizando-se difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A análise dos difratogramas de raios X em conjunto com as curvas da temperatura do jarro em função do tempo de moagem indicou a formação do composto NiAl tanto em pós processados em moinho “Spex” quanto “Attritor”. No entanto, no “Spex” a formação ocorre para tempos inferiores de moagem. O planejamento fatorial indicou que menores poderes de moagem levam a um maior aproveitamento do pó de entrada nos experimentos com o “Attritor”. As micrografias eletrônicas de varredura indicaram que as amostras processadas no “Attritor” produziram partículas na forma de “flakes” e de menor tamanho em relação às aquelas processadas no “Spex”.

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

ON SOME VARIABLES DURING HIGH-ENERGY MILLING OF Ni AND Al POWDERS

Abstract

Blends of Ni and Al powders were mixed at Ni₅₀Al₅₀ composition (%at). These blends were processed by high-energy milling in a “Spex” mill (62min, 65min, 2hr, 5hr, and 15hr), and in an “Attritor” mill (8hr, 15hr, and 24hr). In the “Attritor” mill, additional millings following a factorial design in 2 levels and 3 factors were performed. All milling runs were conducted under argon atmosphere, and jar temperature during milling were measured. The milling products were characterized by X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM). Analysis of X-ray diffraction patterns, in addition to the evolution of jar temperature during milling, indicated NiAl intermetallic synthesis either in “Spex” or “Attritor” mills. However, in “Spex” this compound formation occurs in lower milling times. The factorial design results suggested that, when using an “Attritor” mill, lower ball-to-powder ratios promotes greater values of η . Observing SEM images, the “Attritor” samples showed a flake-like morphology with larger particles as compared to those produced in the “Spex” mill.

Key words: High-energy milling; NiAl intermetallic compound; Factorial design.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *MSc. Evaldo Toniolo Kubaski. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

³ *Prof. Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.*

⁴ *Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

1 INTRODUÇÃO

Relatos da literatura demonstram a possibilidade de obtenção do composto intermetálico NiAl utilizando moagem de alta energia, sendo que os tipos de moinhos mais utilizados para este fim são o moinho “Spex”^a (1-6) e o moinho planetário.⁽⁷⁻¹²⁾ Com relação à utilização do moinho “Attritor”^b, os relatos são mais escassos e, possivelmente o primeiro relato de síntese de NiAl utilizando este tipo de moinho é o trabalho de Nash et al.⁽¹³⁾ Este trabalho deu origem a uma série de estudos onde se verificou que a moagem de alta energia poderia promover uma mudança de textura no NiAl, ativando novos sistemas de deslizamento e promovendo melhoria na ductilidade do material processado.⁽¹⁴⁻¹⁷⁾

O objetivo deste trabalho foi comparar variáveis que interferem no processamento de pós de Ni e Al por moagem de alta energia. As variáveis em estudo são: o tipo de moinho (“Spex” e “Attritor”), tempo de moagem, poder de moagem e o uso de agente controlador de processo (ACP).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Misturou-se pós de níquel e alumínio com a composição Ni50Al50 (% atômica), que corresponde à estequiometria do composto intermetálico NiAl. Utilizou-se pós de níquel metálico, fornecido pela Vetec Química Fina LTDA, e alumínio metálico, fornecido pela Alcoa Alumínio S.A., ambos com pureza de 99,8%.

As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho marca Spex CertiPrep, modelo 8000 Mixer/Mill e em um moinho Attritor, marca Union Process, modelo 01HD.

No moinho “Spex” as moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, a qual foi introduzida nos recipientes (jarros) de moagem através de uma “glove box”. Estes jarros foram confeccionados em aço ferramenta e os corpos moedores (2 esferas de diâmetro igual a 12,7mm e 4 esferas de diâmetro igual a 6,35mm) foram confeccionados em aço SAE 52100. Os tempos de moagem empregados foram: 62min, 65min 2h, 5h e 15h. O poder de moagem empregado foi de 7:1, sendo que o poder de moagem é a relação entre a massa dos corpos moedores e a massa do material a ser processado. Durante as moagens, monitorou-se a evolução da temperatura do jarro utilizando um termopar tipo K fixado no fundo deste e um sistema de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data Logger*, marca Delta Ohm, modelo DO9416.

No moinho “Attritor” as moagens foram conduzidas sob atmosfera dinâmica de argônio, segundo um planejamento fatorial em 2 níveis e 3 variáveis, conforme a metodologia descrita por Box et al.⁽¹⁸⁾ As variáveis em estudo foram: poder de moagem (PM), tempo de moagem (t) e quantidade de agente controlador de processo (ACP), que neste caso foi utilizado ácido esteárico. Os níveis utilizados para cada uma das variáveis e seu respectivo código estão mostrados na Tabela 1. A resposta monitorada em cada experimento foi o a relação entre a massa final e inicial de pós em cada corrida (η), sendo η (em %) obtido através da equação (1), onde m_F é a massa final (g) e m_i é a massa inicial (g).

$$\eta = \frac{m_F}{m_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

^a Spex é marca registrada do Grupo Spex CertiPrep (EUA).

^b Attritor é marca registrada da Union Process (EUA).

Tabela 1. Níveis utilizados no planejamento fatorial para o moinho “Attritor” e seus respectivos códigos.

	PM		t (min)		ACP (% peso)	
Níveis	20:1	40:1	80min	120min	0,75	1,5
Código	-	+	-	+	-	+

Além do planejamento fatorial descrito para o moinho “Attritor”, foram realizadas moagens de 8h, 15h e 24h. Estas moagens também foram conduzidas sob atmosfera dinâmica de argônio. O poder de moagem empregado nestas situações foi de 40:1.

As moagens no moinho “Attritor” foram conduzidas em jarros de aço inoxidável, com hastes também de aço inoxidável com braços de Colmonoy. As esferas (corpos moedores) empregadas foram confeccionadas em aço SAE 52100. Para este moinho, dois conjuntos distintos de esferas foram utilizados. Para as moagens do planejamento fatorial utilizou-se uma mistura de esferas de diâmetros 6,35mm e 4,76mm, em uma fração numérica igual a 0,5. Nas demais moagens utilizou-se esferas de 6,35mm de diâmetro. Em ambas as situações utilizou-se 2kg de esferas.

Durante as moagens em moinho “Attritor” foi realizado o monitoramento indireto da evolução da temperatura da moagem em função do tempo. O jarro deste moinho, quando em operação, é refrigerado por uma camisa d’água e, foi a medição contínua da temperatura na entrada e na saída de água deste sistema de refrigeração que permitiu a avaliação indireta da temperatura do jarro durante moagem. Para isto, fixaram-se termopares tipo K na entrada e saída de água e ambos os termopares foram conectados ao sistema de aquisição e armazenamento de dados já descrito.

Os produtos das moagens foram caracterizados por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD6000 e em um difratômetro marca Philips, modelo MPD 1880, ambos com radiação $\text{CuK}\alpha$. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio marca Shimadzu, modelo SSX550 e também em um microscópio marca Leo, modelo 440.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição em estudo corresponde à relação estequiométrica do composto intermetálico NiAl, o qual, conforme relatos anteriores,^(2,5,6,9) forma-se através de uma reação exotérmica repentina quando pós de níquel e alumínio são submetidos à moagem de alta energia. Durante o processo de moagem, a detecção da variação brusca da temperatura do jarro pode ser considerada como um indicativo da ocorrência de reações exotérmicas. A Figura 1 mostra o monitoramento indireto da evolução das temperaturas dos jarros de moagem para o moinho “Spex” e “Attritor”, onde é possível observar uma elevação brusca de temperatura a aproximadamente 62min e 179min (equivalente a 3h de moagem) para o “Spex” e “Attritor”, respectivamente, indicando a formação do composto intermetálico NiAl. A Figura 2 mostra difratogramas de raios X onde se verifica o aparecimento de picos do NiAl para tempos superiores a 62min (moinho “Spex”) e para tempos superiores a 3h (moinho “Attritor”). Com bases nestes resultados, pode-se propor que a formação de NiAl ocorre em tempos inferiores no moinho “Spex” quando comparado ao moinho “Attritor”.

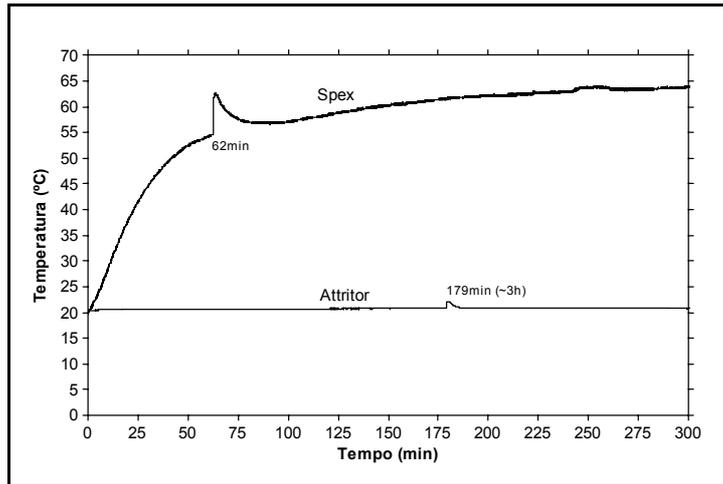


Figura 1. Evolução da temperatura da moagem da composição Ni50Al50 em moinho “Spex” e “Attritor”.

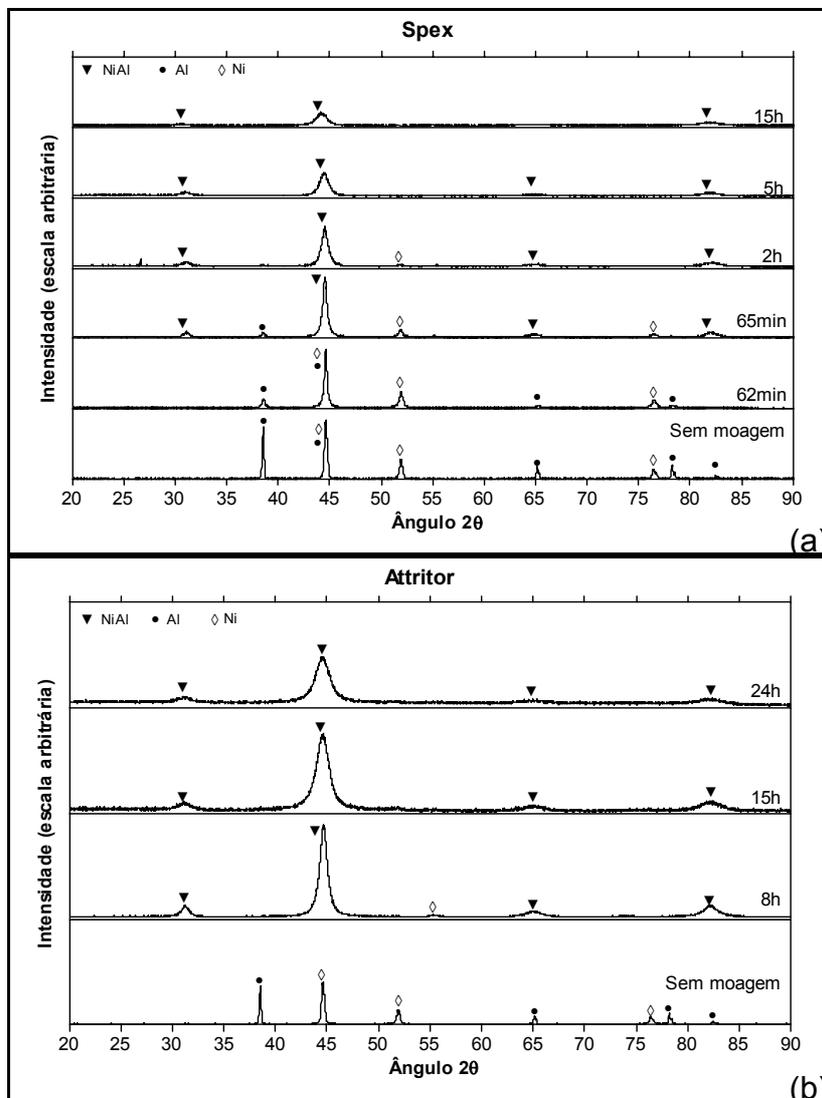


Figura 2. Difratogramas de raios X para amostras da composição Ni50Al50 em diversos tempos de moagem. (a) Moinho “Spex”; (b) Moinho “Attritor”.

Assim, a utilização do “Attritor” se torna vantajosa quando se deseja a produção de maiores quantidades de pó; por exemplo, nos experimentos realizados, o “Spex” forneceu em cada corrida quantidades próximas a 3g de material, enquanto que o “Attritor” gerou quantidades próximas a 50g ou 100g, dependendo do poder de moagem empregado. Durante a moagem de alta energia de pós metálicos pode ocorrer soldagem do material no jarro e corpos moedores, diminuindo a quantidade de pós obtida em relação à mistura inicial. Além disso, no “Attritor” existe ainda a possibilidade de que parte dos finos gerados no processo seja eliminada através da válvula de saída da atmosfera dinâmica de argônio. Por isso, no planejamento fatorial realizado, considerou-se como resposta de cada corrida a relação entre a massa final e inicial (η), com o objetivo de determinar condições de processamento que permitissem obter elevados valores de η no moinho “Attritor”, alterando-se as seguintes variáveis: poder de moagem (PM), tempo de moagem (t), e agente controlador de processo (ACP). A Tabela 2 mostra o resultado obtido no planejamento fatorial.

Tabela 2. Resultado do planejamento fatorial.

Ordem padrão	Ordem da corrida	PM	t (s)	ACP (%)	η (%)
1	4	-	-	-	96,0
2	5	+	-	-	95,6
3	7	-	+	-	98,2
4	8	+	+	-	97,0
5	1	-	-	+	90,9
6	2	+	-	+	73,4
7	6	-	+	+	97,2
8	3	+	+	+	73,3

Com bases nos resultados mostrados na Tabela 2 calculou-se os efeitos principais e de interação, sendo que estes valores calculados estão mostrados na Tabela 3, juntamente com seus respectivos erros padrão. Uma análise preliminar da Tabela 3 sugere que os efeitos principais do poder de moagem (PM) e do agente controlador do processo (ACP) e a interação entre eles (PM x ACP) requerem interpretação, pois são relativamente maiores que seus respectivos erros padrão. O gráfico de probabilidade normal dos efeitos principais e de interação, mostrado na Figura 3(a), também confirma esta afirmação. Nesta figura, é possível observar que somente os efeitos principais PM e ACP e, seu efeito de interação PM x ACP não estão sobre a reta ajustada do gráfico; o fato destes efeitos estarem fora da reta ajustada do gráfico de probabilidade normal é indicativo que estes efeitos devem ser analisados e sua ocorrência não pode ser considerada como mera coincidência (18). Além disso, como existe uma interação entre PM e ACP, os dois efeitos não podem ser interpretados isoladamente e, por isso, a análise é feita considerando-se o efeito de interação PM x ACP. Os demais efeitos mostrados na Tabela 3 não são significativos e não requerem uma análise mais aprofundada.

O gráfico de interação PM x ACP (Figura 3(b)) mostra que, para teores mais baixos de ACP adicionados ao processo (representado como -1, na figura), não ocorreu uma variação significativa de η quando se mudou o poder de moagem de 20:1 para 40:1 (isto é PM -1 para PM 1, de acordo com a notação codificada). Porém, quando as moagens foram conduzidas utilizando-se uma maior quantidade de ACP (situação codificada como 1), a diferença entre η quando os poderes de moagem são modificados é consideravelmente grande (aproximadamente 21%); Além disso, pode-se notar, ainda na Figura 3(b), que no caso do dois poderes de

moagem empregados, ocorreu uma queda em η quando mudou-se a quantidade de agente controlador de processo; nessa situação, possível perceber que a queda de η para PM 40:1 foi muito superior à queda para PM 20:1. E, finalmente, pode-se afirmar que PM 20:1 gerou um maior η que PM 40:1.

A diminuição de η está associada à perda de partículas finas devido ao arraste das mesmas pela atmosfera dinâmica de argônio que esteve presente durante todo o processamento dos pós. Segundo Suryanarayana (19), o uso de ACP tende a ocasionar uma diminuição do tempo de moagem e/ou geração de pós mais finos, pois o ACP é adsorvido na superfície das partículas do pó que está sendo processado, minimizando a soldagem a frio entre as partículas e, além disso, inibindo a formação de aglomerados. Dessa forma, sugere-se que devida a presença de uma maior massa de ACP, uma maior quantidade de partículas finas foi gerada e arrastada pelo fluxo de argônio diminuindo o valor de η em cada corrida. Esse efeito foi mais sensível para PM 40:1, pois nesse caso a energia associada na moagem é superior que para PM 20:1.

Tabela 3. Efeitos principais e de interação calculados.

Efeito	Estimativa
Média	90,20±0,7
PM	-10,75±1,4
t	2,45±1,4
ACP	-13,00±1,4
PM x t	-1,80±1,4
PM x ACP	-9,95±1,4
t x ACP	0,65±1,4
PM x t x ACP	-1,40±1,4

Os moinhos “Spex” e “Attritor” tendem a gerar pós de tamanhos e morfologias diferenciadas. A Figura 4 mostra micrografias eletrônicas de varredura, obtidas utilizando elétrons secundários de amostras processadas no “Spex” e no “Attritor”. As condições de processamento empregadas foram 62min de moagem, poder de moagem 7:1, sem agente controlador de processo para o “Spex”; no “Attritor” as condições foram as seguintes: 120min de moagem, poder de moagem 20:1 e com 1,5% (peso) de agente controlador do processo. Observando-se as imagens nota-se que o pó obtido no Spex apresenta tamanho de partícula significativamente maior. Além disso, o “Attritor” produziu pós com a morfologia se aproximando mais do formato conhecido como “flakes”.

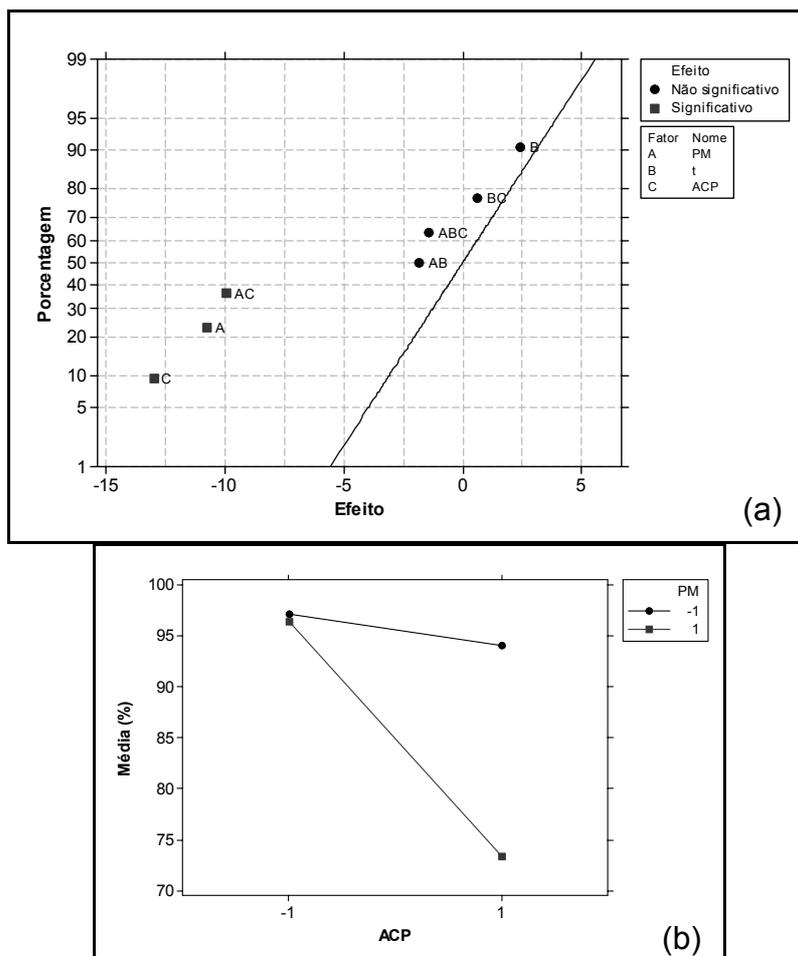


Figura 3. (a) Gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação. (b) Gráfico de interação entre o poder de moagem e o agente controlador de processo (interação PM x ACP).

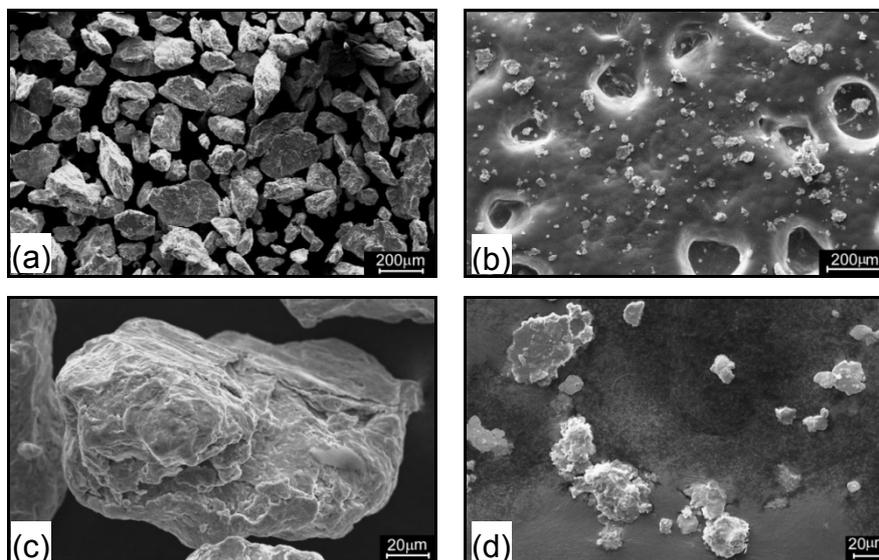


Figura 4. Micrografias eletrônicas de varredura, obtidas utilizando elétrons secundários, mostrando a diferença no tamanho e morfologia dos pós. (a) e (c) Amostra processada em moinho “Spex”, tempo: 62min, poder de moagem: 7:1, sem ACP; (b) e (d) Amostra processada em moinho “Attritor”, tempo: 120min, poder de moagem: 20:1, com 1,5% (peso) de ACP.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu verificar que a formação do composto intermetálico NiAl ocorre através de uma reação exotérmica quando misturas de pós de Ni e Al são processadas tanto em moinho “Spex”, quanto em moinho “Attritor”. No entanto, para as condições de processamento empregadas, o tempo de moagem necessário para a formação de NiAl é menor no “Spex”.

O experimento realizado no “Attritor”, seguindo um planejamento fatorial, permitiu determinar que para a obtenção de maiores valores de η (relação entre as massas final e inicial) em cada corrida neste tipo de moinho, deve ser utilizado poder de moagem mais baixo (20:1 no experimento em questão).

Os dois tipos de moinhos produziram pós com tamanhos de partículas e morfologias diferenciadas. O “Spex” produziu pós com partículas maiores e o “Attritor” produziu pós com a forma conhecida como “flakes”.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio à pesquisa concedido, 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 ATZMON, M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. **Physical Review Letters**, v.64, n.4, p.487, 1990.
- 2 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, 1994.
- 3 MOSHKARSAR, M. M.; MIRZAEI, M. Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling. **Intermetallics**, v.12, n.12, p.1361-1366, 2004.
- 4 MARTIM, D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA F, W. J.; TOMASI, R. Síntese de pós compósitos do sistema Al_2O_3 -AlNi usando moagem reativa de alta energia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 16. 2004, Porto Alegre. **Anais...** UFRGS, 2004,
- 5 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.
- 6 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MONLEVADE, E. F.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Síntese de intermetálicos do sistema Ni-Al por meio de moagem de alta energia. In: Congresso Anual da ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. **Anais... ABM**, 2005, p. 2168-2177.
- 7 MURTY, B. S.; JOARDAR, J.; PABI, S. K. Influence of Fe and Cr on the disordering behavior of mechanically alloyed NiAl. **Nanostructured Materials**, v.7, n.6, p.691-697, 1996.
- 8 MURTY, B. S.; SINGH, K. H. S.; PABI, S. K. Synthesis of nanocrystalline NiAl over a wide composition range by mechanical alloying. **Bulletin of Materials Science**, v.19, n.3, p.565-571, 1996.

- 9 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, 1996.
- 10 PABI, S. K.; JOARDAR, J.; MANNA, I.; MURTY, B. S. Nanocrystalline phases in Cu-Ni, Cu-Zn and Ni-Al systems by mechanical alloying. **Nanostructured Materials**, v.9, n.1-8, p.149-152, 1997.
- 11 JOARDAR, J.; PABI, S. K.; FECHT, H. J.; MURTY, B. S. Stability of nanocrystalline disordered NiAl synthesized by mechanical alloying. **Philosophical Magazine Letters**, v.82, n.9, p.469 - 475, 2002.
- 12 JOARDAR, J.; PABI, S. K.; MURTY, B. S. Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.429, n.1-2, p.204-210, 2007.
- 13 NASH, P.; HIGGINS, G. T.; DILLINGER, N.; HWANG, S. J.; KIM, H. Mechanical alloying, characterization and consolidation of Ti-Al-Ni alloys. In: 1989 ADVANCES IN POWDER METALLURGY, 2. 1989, San Diego. **Proceedings of the 1989 Powder Metallurgy Conference & Exhibition**. MPIF Metal Powder Industries Federation, 1989, p. 473-479.
- 14 DOLLAR, M.; DYMEK, S.; HWANG, S. J.; NASH, P. The occurrence of slip in NiAl. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.26, n.1, p.29-34, 1992.
- 15 DYMEK, S.; DOLLAR, M.; HWANG, S. J.; NASH, P. Deformation mechanisms and ductility of mechanically alloyed NiAl. **Materials Science and Engineering A**, v.A152, n.1-2, p.160-165, 1992.
- 16 DYMEK, S.; HWANG, S. J.; DOLLAR, M.; KALLEND, J. S.; NASH, P. Microstructure and texture in hot-extruded NiAl. **Scripta metallurgica et materialia**, v.27, n.2, p.161-166, 1992.
- 17 PYO, S. G.; KIM, N. J.; NASH, P. Transmission electron microscopy characterization of mechanically alloyed NiAl powder and hot-pressed product. **Materials Science and Engineering A**, v.181-182, p.1169-1173, 1994.
- 18 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.
- 19 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, 2001.