

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Luiz Eloi Vieira Junior

**PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS METAL-CERÂMICA VIA MOAGEM
DE ALTA ENERGIA**

Florianópolis

2010

Luiz Eloi Vieira Junior

**PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS METAL-CERÂMICA VIA MOAGEM
DE ALTA ENERGIA**

Dissertação submetida ao Programa Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza
Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Florianópolis

2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

V657p Vieira Junior, Luiz Eloi

Processamento coloidal de compósitos nanoestruturados metal-cerâmica via moagem de alta energia [dissertação] / Luiz Eloi Vieira Junior ; orientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2010.

118 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Níquel. 4. Nanoestrutura. 5. Colagem de barbotina. 6. Moagem de alta energia. I. Hotza, Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Luiz Eloi Vieira Junior

**PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS METAL-CERÂMICA VIA MOAGEM
DE ALTA ENERGIA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 28 de maio de 2010.

Prof^a. Dr. Dachamir Hotza
Orientador
UFSC

Prof^a. Dr. João Batista
Rodrigues Neto
Co-Orientador
UFSC

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
UFSC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
UFSC

Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
UEPG

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrado o meu imenso agradecimento aos meus pais pela compreensão na minha escolha de carreira profissional.

Aos professores Dr. Marcio Hupalo e Dr. João Batista pelo incentivo a ingressar na carreira acadêmica e amizade.

Ao professor Dr. Dachamir Hotza pela bolsa de estudos, pois possibilitou a continuidade do mestrado e pela amizade e orientação. Ao professor Dr. Klein pela amizade e pelas conversas onde sempre havia algo bom para ser retirado. Aos professores Drs. Rambo e Drago pela cooperação em algumas etapas do desenvolvimento do trabalho.

Ao laboratório de materiais (LabMat) por fornecer a estrutura necessária ao desenvolvimento do trabalho. As pessoas queridas que conheci em Florianópolis, principalmente Allyson, Danielle, Fábio, Keila, Walter e Carolini com quem dividi as alegrias e inquietações. Ao pessoal do Cermat, LabCet, LCM que estavam sempre dispostas a ajudar de alguma forma. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado.

As empresas EKA Chemicals, Rohm & Haas e Citra pela doação de materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho. Ao professor Rodrigo Moreno (*Instituto de Cerâmica y Vidrio*) pela viabilização da confecção dos corpos de prova de níquel e reforços de nanopartículas cerâmicas.

Aos meus amigos de Joinville, Cláudia e família, Alexandre e Suzana, Marcos e Elisiiê, Pablo e Amanda, Heloísa e Rodrigo. Obrigado por tudo.

*A distância entre sonho e realidade
chama-se disciplina.*

(Bernardino, técnico de vôlei)

RESUMO

Nas últimas décadas o processamento de materiais compósitos tem despertado interesse pelas combinações de propriedades mecânicas, magnéticas, ópticas ou catalíticas. O compósito níquel-cerâmica combina resistência à corrosão e tenacidade do níquel com a dureza e estabilidade termodinâmica da cerâmica. A técnica consolidada na produção destes materiais é a moagem de alta energia na qual o potencial energético para a síntese de materiais advém da deformação plástica. Uma técnica alternativa que vem sendo citada nos últimos anos na literatura para obtenção de componentes de níquel e compósitos níquel-cerâmica é o processamento coloidal. A técnica baseia-se na obtenção de uma suspensão estável de partículas dispersas em um meio líquido onde não ocorram processos de aglomeração ou sedimentação dos sólidos até o momento de sua consolidação. O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da inserção de nanopartículas de sílica e titânia no processamento (comportamento reológico e moagem de alta energia), na microestrutura e propriedades de compósitos com matriz de níquel. Para tanto foram realizados ensaios reológicos, difração de raios-x, dilatométrica, densidade, microdureza e análise microestrutural para as composições de níquel puro, 1, 3, 5 e 10 vol.% em volume de sílica e 1, 3 e 5 vol.% de titânia. Os compactados sinterizados com presença de nanopartículas de sílica apresentaram melhores resultados quando processados via colagem de barbotina. Entretanto, os compactados com adição de nanopartículas de titânia alcançaram melhores resultados quando processadas por moagem de alta energia, sendo avaliadas pelos resultados de porosidade, dureza e microestrutura. Os resultados de dilatométrica mostraram que o processo de moagem reduziu a temperatura de maior taxa de densificação. A difração de raios-X revelou que a moagem por atrição reduziu os tamanhos dos cristalitos dos compósitos independentemente do tipo e da fração volumétrica de nanopartículas cerâmicas.

Palavras-chave: Níquel; nano-SiO₂, nano-TiO₂, colagem de barbotina; moagem de alta energia.

ABSTRACT

In recent decades the processing of composite materials has aroused interest in combinations of mechanical, magnetic, optical or catalytic properties. A nickel-ceramic composite, combines corrosion resistance and toughness of nickel with the thermodynamic stability of ceramics. A consolidated technique for the production of these materials is the high energy milling in which the potential energy for the synthesis of materials is by plastic deformation and subsequent annealing. An alternative technique that has been cited in the literature in recent years to obtain components of nickel and nickel-ceramic composites is the colloidal processing. The technique is based on achieving a stable suspension of particles dispersed in a liquid medium avoiding agglomeration or sedimentation of solids before consolidation. The aim of this study is to analyze the effect of the insertion of ceramic nanoparticles of silicon dioxide and titanium dioxide on processing (rheology and mechanical alloying), microstructure and properties of nickel-matrix composites. Several analyses were performed including rheological behavior, x-ray diffraction, dilatometry, density, microhardness and microstructural analysis for the compositions of pure nickel, 1, 3, 5 and 10 vol.% SiO₂ and a 1, 3 and 5 vol.% TiO₂. The silica nanoparticles reached better results when processed by slip casting. However, nanoparticles of titania achieved more satisfactory results when processed by mechanical alloying, when analyzed from viewpoints of porosity, hardness and microstructure. The results of dilatometry showed that the milling process reduced the temperature of the highest rate of densification. The X-ray diffraction revealed a reduction in crystallite size regardless of the type and volume fraction of ceramic nanoparticles

Keywords: Nickel sintered nano-SiO₂ nano-TiO₂, slip casting, high energy milling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Modelo de Newton para definir viscosidade. (OLIVEIRA et al., 2000).....	22
Figura 3.2: Esquema gráfico do efeito de uma partícula esférica no fluxo de um fluido. (OLIVEIRA et al., 2000)	23
Figura 3.3: Classificação reológica dos diferentes tipos de suspensões. (FERREIRA et al., 2005.)	24
Figura 3.4: Mecanismos de estabilização de suspensões. (OLIVEIRA et al., 2000).....	28
Figura 3.5: Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica. (OLIVEIRA et al., 2000).....	30
Figura 3.6: Curva de energia total, teoria de DLVO. (PEREIRA, 2001)	32
Figura 3.7: Etapas de colagem de barbotina. (LEE et al., 1994)	37
Figura 3.8: Esquema de funcionamento de um moinho por atrição (atritor). (SURYANARAYANA, 2001)	39
Figura 3.9: Princípio de funcionamento de um moinho de bolas. (SURYANARAYANA, 2001).....	39
Figura 3.10: Variação na deformação do reticulado da fase γ (Fe-Ni) com aumento na velocidade de rotação do moinho. (GHEISARI, 2009)	41
Figura 3.11: Variação da quantidade de fase γ (Fe-Ni) % massa com aumento da energia cinética (J/colisão). (GHEISARI, 2009)	41
Figura 3.12: Influência no tempo de moagem no tamanho médio de partícula do TiB ₂ . (SURYANARAYANA, 2001).....	42
Figura 3.13: Microestrutura de uma liga Al-CuO após moagem de (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 4 h. (ARAMI et al., 2007)	43
Figura 3.14: Refino do tamanho de partícula variando-se tempo e BPR. (SURYANARAYANA, 2001).....	44
Figura 3.15: Difratogramas obtidos em pós de tungstênio e carbono por 30 horas sob duas condições de cargas de corpos de moagem: (a) 6,4:1 e (b) 7,0:1. (BOLOKANG, 2009).....	45
Figura 3.16: Incorporação de hidrogênio em função do tempo de moagem. (URRETAVIZCAYAA, 2007).....	46
Figura 3.17: Micrografia de uma amostra da liga Fe-Zr. Influência do lubrificante na moagem após 80 horas. Esquerda: sem lubrificante; direita: com lubrificante. (PILAR, 2007)	47
Figura 3.18: Representação esquemática da nucleação por migração de contornos induzida por deformação. (RIOS et al., 2005).....	49

Figura 3.19: Seqüências de formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. (RIOS et al., 2005).....	50
Figura 3.20: Coalescimento de dois subgrãos por rotação de um deles. (RIOS et al., 2005)	51
Figura 3.21: Modelo de difusão durante a sinterização. (REED, 1995).....	53
Figura 4.1: Corpos de prova feitos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.	56
Figura 5.1: Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de níquel INCO T110. (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001).....	61
Figura 5.2: Curva de fluxo da suspensão 100% níquel.	62
Figura 5.3: Curvas de fluxo das suspensões de níquel e composições de Ni-SiO ₂	64
Figura 5.4: Curva de defloculação para taxa de cisalhamento de 100 s ⁻¹ para Ni-SiO ₂	64
Figura 5.5: Curvas de fluxo das suspensões de níquel e composições de Ni-TiO ₂	65
Figura 5.6: Curva de defloculação para taxa de cisalhamento de 100 s ⁻¹ para Ni-TiO ₂	66
Figura 5.7: Curva de compactação pó de níquel Inco T-110.	67
Figura 5.8: Densidades dos corpos de provas verde e sinterizados obtidos por colagem de barbotina Ni – SiO ₂ e Ni – TiO ₂	68
Figura 5.9: Comparativo entre as densidades Ni – SiO ₂ e Ni – TiO ₂ por colagem de barbotina e moagem de alta energia.	70
Figura 5.10: Comparativo entre valores de densidades sinterizados obtidos das misturas de Ni – SiO ₂ e Ni – TiO ₂ por moagem de alta energia e re-sinterização.	71
Figura 5.11: Micrografia FEG-MEV de amostra 100% Ni processado por colagem de barbotina.	72
Figura 5.12: Micrografia FEG-MEV de amostra 100% Ni processado por moagem de alta energia.	73
Figura 5.13: Espectro de EDS do pó de níquel Inco T-110.	73
Figura 5.14: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO ₂ processado por colagem de barbotina.	74
Figura 5.15: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO ₂ processado por moagem de alta energia.	75
Figura 5.16: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO ₂ processado por moagem de alta energia.	75
Figura 5.17: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO ₂ processado por colagem de barbotina.	76
Figura 5.18: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO ₂ processado por moagem de alta energia.	77

Figura 5.19: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO ₂ processado por moagem de alta energia.	78
Figura 5.20: Espectro de EDS do pó compósito Ni - 10% SiO ₂	78
Figura 5.21: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO ₂ processado por colagem de barbotina.	79
Figura 5.22: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO ₂ processado por moagem de alta energia.	80
Figura 5.23: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO ₂ processado por moagem de alta energia.	80
Figura 5.24: Espectro de EDS do pó compósito Ni – 5% TiO ₂	81
Figura 5.25: Micrografia MEV de amostra 100% Ni processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	82
Figura 5.26: Micrografia MEV de amostra 1% SiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	83
Figura 5.27: Micrografia MEV de amostra 3% SiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	84
Figura 5.28: Micrografia MEV de amostra 5% SiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	84
Figura 5.29: Micrografia MEV de amostra 10% SiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	85
Figura 5.30: Micrografia MEV amostra 1% TiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	86
Figura 5.31: Micrografia MEV de amostra 3% TiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	86
Figura 5.32: Micrografia MEV amostra 5% TiO ₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.	87
Figura 5.33: MEV amostra 100% níquel processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	88
Figura 5.34: Micrografia MEV amostra 1% SiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	89
Figura 5.35: Micrografia MEV amostra 3% SiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	89
Figura 5.36: Micrografia MEV amostra 5% SiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	90
Figura 5.37: Micrografia MEV amostra 10% SiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	91
Figura 5.38: Micrografia MEV amostra 1% TiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	92
Figura 5.39: Micrografia MEV amostra 3% TiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	92

Figura 5.40: Micrografia MEV amostra 5% TiO ₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.....	93
Figura 5.41: Micrografia MEV amostra 100% níquel re-sinterizado – Centro da amostra.....	94
Figura 5.42: Micrografia MEV amostra 1% SiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	94
Figura 5.43: Micrografia MEV amostra 3% SiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	95
Figura 5.44: Micrografia MEV amostra 5% SiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	95
Figura 5.45: MEV amostra 10% SiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	96
Figura 5.46: Micrografia MEV amostra 1% TiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	97
Figura 5.47: Micrografia MEV amostra 3% TiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	97
Figura 5.48: Micrografia MEV amostra 5% TiO ₂ re-sinterizado – Centro da amostra.	98
Figura 5.49: Comparativo entre área dos poros de Ni – SiO ₂ processados por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização. ...	99
Figura 5.50: Comparativo entre área dos poros de Ni – TiO ₂ processados por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização.	100
Figura 5.51: Perfil de microdureza Vickers dos corpos de prova colado, moído e re-sinterizados Ni – SiO ₂	102
Figura 5.52: Comparativo de porosidades entre colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização para Ni – SiO ₂	102
Figura 5.53: Perfil de microdureza Vickers dos corpos de prova colados, moídos e re-sinterizados para Ni – TiO ₂	104
Figura 5.54: Comparativo de porosidades entre colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização para Ni – TiO ₂	104
Figura 5.55: Difractogramas amostras 100% níquel produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.....	106
Figura 5.56: Difractogramas de amostras 5% SiO ₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.....	107
Figura 5.57: Difractogramas de amostras 10% SiO ₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.....	107
Figura 5.58: Difractogramas de amostras 5% TiO ₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.....	108
Figura 5.59: Dilatometria do compactado de Ni produzido por colagem de barbotina. (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001).....	110

Figura 5.60: Dilatometria do compactado de Ni produzido por moagem de alta energia. 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Aditivos típicos usados em mecanossíntese. (SURYANARAYANA, 2001).....	47
Tabela 3.2: Temperaturas e tempos de sinterização. (GSMP, 2009)....	52
Tabela 4.1: Composição química pó de níquel Inco T-110. (Vale Inco Products).	55
Tabela 4.2: Descrição dos materiais e parâmetros de moagem.	58
Tabela 5.1: Tamanho do cristalito para níquel puro e Ni – SiO ₂ e Ni – TiO ₂	106

SUMÁRIO

RESUMO	vii
1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 PROCESSAMENTO A PARTIR DE PÓS	20
3.2 REOLOGIA E ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES	20
3.2.1 O conceito de viscosidade	21
3.2.2 Comportamento reológico de suspensões	23
3.2.2.1 Comportamento reológico de suspensões em função da taxa de cisalhamento	24
3.2.2.2 Comportamento reológico de suspensões em função do tempo	26
3.3 FUNDAMENTOS DO PROCESSAMENTO COLOIDAL	27
3.3.1 Mecanismos de estabilização de suspensões	28
3.3.2 A dupla camada elétrica e o mecanismo de estabilização eletrostático	29
3.3.3 Teoria DLVO para estabilização de colóides	31
3.3.3.1 Mecanismo estérico para estabilização de suspensões	34
3.3.3.2 Mecanismo eletrostérico para estabilização de suspensões	35
3.4 CONFORMAÇÃO DE PÓS POR COLAGEM DE BARBOTINA	36
3.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	37
3.5.1 Parâmetros de moagem	38
3.5.1.1 Tipos de moinho	38
3.5.1.2 Velocidade de moagem	40
3.5.1.3 Tempo de moagem	42
3.5.1.4 Razão entre corpos de moagem e pós	43
3.5.1.5 Atmosfera de moagem	45
3.5.1.6 Aditivos	46
3.6 RECRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	48
3.6.1 Recristalização	48
3.6.2 Sinterização	51

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO.....	54
4.1.1	Caracterização do pó de níquel.....	54
4.1.2	Caracterização dos pós de óxidos.....	55
4.2	ESTUDO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES	56
4.2.1	Compressibilidade	57
4.2.2	Densidade	57
4.3	MOAGEM DE ALTA ENERGIA DOS CORPOS DE PROVA	
	57	
4.3.1	Sinterização	58
4.3.2	Microdureza	59
4.3.3	Difratometria de raios X.....	59
4.3.4	Análise de dilatometria.....	59
4.3.5	Preparação metalográfica, microscopia e análise de imagens	
	59	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE NÍQUEL	61
5.2	ESTUDO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES	62
5.2.1	Suspensões de Ni – SiO ₂	63
5.2.2	Suspensões de Ni – TiO ₂	65
5.3	COMPRESSIBILIDADE.....	66
5.4	DENSIDADE.....	67
5.4.1	Corpos de prova produzidos por colagem de barbotina	67
5.4.2	Corpos de prova processados por moagem de alta energia	69
5.4.3	Corpos de prova produzidos por re-sinterização	70
5.4.4	FEG-MEV – EDS.....	71
5.4.4.1	Caracterização do pó de níquel.....	71
5.4.4.2	Caracterização do pó compósito Ni – SiO ₂	74
5.4.4.3	Caracterização do pó compósito Ni – TiO ₂	79
5.4.4.4	Microestruturas dos compactados Ni – SiO ₂	
	processados por colagem de barbotina	81
5.4.4.5	Microestruturas dos compactados Ni – TiO ₂	
	processados por colagem de barbotina	85
5.4.4.6	Microestruturas dos compactados Ni – SiO ₂	
	processados por moagem de alta energia	87
5.4.4.7	Microestruturas dos compactados Ni – TiO ₂	
	processados por moagem de alta energia	91
5.4.4.8	Re-sinterização dos pós processados por moagem de	
	alta energia Ni – SiO ₂	93

5.4.4.9	Re-sinterização dos pós processados por moagem de alta energia Ni – TiO ₂	96
5.4.5	Análise de imagens.....	98
5.5	MICRODUREZA.....	100
5.5.1	Microdureza compósito Ni – SiO ₂	100
5.5.2	Microdureza compósito Ni – TiO ₂	103
5.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	105
5.7	ANÁLISE DILATOMÉTRICA	108
6	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

1 INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais difundidas na literatura para a fabricação de compósitos com matriz metálica reforçado por dispersões de óxidos é a moagem de alta energia. Conhecida também por mecanossíntese ou *mechanical alloying* onde se baseia no impacto continuado de esferas e pós dentro de um moinhação de soluções sólidas, intermetálicos, compósitos e materiais amorfos por meio de deformação plástica, solda fria e fratura repetidamente. Neste processo, a energia necessária à síntese é proveniente da elevada quantidade de defeitos cristalinos oriundos da deformação plástica. Após a moagem, os pós sofrem um recozimento para nucleação de fases. A seguir, esses materiais são processados por sinterização, por exemplo, via prensagem isostática (*Hot Isostatic Pressing*). (SURYANARAYANA, 2001)

Dentre as matrizes metálicas mais usadas está o níquel, conhecido pelo seu elevado ponto de fusão e resistência à corrosão. Em conjunto com os materiais cerâmicos, em particular óxidos, que são duros e termodinamicamente estáveis, proporcionam excelente combinação para componentes para trabalho a elevadas temperaturas (propriedade de fluência). Essas características do níquel são especialmente indicadas para aplicação na fabricação de componentes aeronáuticos e reatores nucleares. Além disso, compósitos a base de níquel são aplicados em outras áreas como revestimentos para produzir aumento na dureza superficial e na produção de células a combustível. (GARCÍA et al., 2007; LIN, et al. 2006)

Na última década, diversos trabalhos foram publicados apresentando uma nova rota tecnológica no processamento de compósitos com matriz de níquel. (HERNANDEZ et al., 2004; SÁNCHEZ-HERENCIA et al., 2006) Estes trabalhos usavam a rota coloidal à materiais metálicos. Esta técnica é conhecida por colagem de barbotina (ou *slip casting*) consiste na estabilização de uma suspensão, preferencialmente aquosa que é vertida num molde poroso tendo o líquido escoado através dos seus canais. Por essa técnica é possível produzir peças com grande complexidade e de diversos tamanhos. (REED, 1995; SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001)

Baseando-se nas referências já citadas, este trabalho tem como objetivo a reprodução da rota de processamento coloidal de níquel puro e realizar um estudo reológico de suspensões de níquel com adições de nanopartículas de sílica e titânia e analisar suas influências dentro da matriz.

2 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa é a manufatura e a caracterização de materiais nanocompósitos metal-cerâmica utilizando a rota de processamento coloidal em meio aquoso e a moagem de atrição de alta energia (*mechanical alloying*). Os materiais conjugados serão produzidos com uma matriz metálica de níquel onde serão dispersas nanopartículas cerâmicas de SiO₂ e TiO₂.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos estão relacionados com as metas a serem alcançadas ao longo do desenvolvimento do projeto:

- Concretizar o processamento e caracterização dos nanocompósitos metal-cerâmica com matriz de níquel utilizando uma rota de processamento coloidal;
- Efetivar a obtenção de uma suspensão estável de partículas micrométricas de níquel e nanopartículas cerâmicas de SiO₂ e TiO₂ em meio aquoso;
- Avaliar a eficiência da técnica de moagem por atrição (*mechanical alloying*) no processo de dispersão e incorporação de nanopartículas cerâmicas em uma matriz metálica;
- Identificar as diferentes fases formadas na microestrutura com auxílio de técnicas experimentais para a caracterização do material composto;
- Efetuar medições de microdureza como avaliação de propriedade mecânica
- Determinar os efeitos e possíveis causas que as nanopartículas cerâmicas induzem na microestrutura do material resultante (refino de grão, distribuição de fases, porosidade, etc.);
- Realizar um trabalho científico utilizando os instrumentos da cooperação internacional.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSAMENTO A PARTIR DE PÓS

A produção de componentes estruturais a partir de pós tem diversas vantagens tanto econômicas e técnicas quanto ambientais. Dentre elas podem ser citadas:

a) Pós metálicos podem ser produzidos a partir da reciclagem de sucatas de aço, alumínio e cobre, por exemplo;

b) A fabricação de componentes a partir de pós permite a produção em grandes séries de componentes com geometrias complexas;

c) A metalurgia do pó oferece a possibilidade de combinar elementos/fases e produzir materiais compósitos sem o inconveniente de fenômenos de segregação como acontece na fundição (GERMAN, 1994; FERREIRA, 2002).

3.2 REOLOGIA E ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES

Nas últimas décadas houve um grande avanço no processamento de materiais cerâmicos, alavancado principalmente no rápido desenvolvimento das indústrias de comunicação e informática. Sob o ponto de vista de propriedades, é sabido que o grande diferencial dessa classe de materiais é seu elevado ponto de fusão, dureza e propriedades refratárias. Entretanto, são desvantagens uma baixa tenacidade à fratura e dificuldade em ser processado por fundição, características relacionadas ao seu tipo de ligação química iônica e/ou covalente. A solução para este inconveniente é o processamento destes materiais na forma de pós, onde se consegue um empacotamento de partículas de diversas formas tecnológicas como prensagem, injeção ou colagem e, posteriormente, passam pela etapa de sinterização na qual se densificam por mecanismos de transporte de massa e adquirem resistência mecânica.

Materiais particulados com granulometria reduzida apresentam uma grande área superficial e, em decorrência disto, são fortemente influenciados pelas forças de atração de van der Waals, favorecendo a aglomeração. A introdução desse material particulado em meio líquido (água ou líquidos orgânicos) possibilita a dispersão dessas partículas e redução dessa interferência. O sistema composto por materiais sólidos dispersos em líquidos é conhecido por suspensão. É necessário conhecer

suas propriedades reológicas e os mecanismos para impedir a aglomeração das partículas para cada tipo de suspensão. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.2.1 O conceito de viscosidade

Reologia é uma palavra de origem grega composta pelos radicais *rheos* (fluir) e *logos* (estudo). É a ciência que estuda a deformação de fluidos sob aplicação de uma tensão ou taxa externa. Usualmente, os comportamentos reológicos das suspensões são descritos com uso de equações matemáticas com base na tensão aplicada (τ), deformação (γ) e outras variáveis em relação ao tempo. Essas equações de estado reológico se tornam cada vez mais complexas quanto maior for a sua aproximação em relação às condições reais.

Isaac Newton, em 1687, foi responsável pelo primeiro modelamento reológico matemático, pelo qual foi possível correlacionar a taxa de

deformação ($\dot{\gamma}$) de um fluido com a tensão externa (σ) à qual era submetido. Como os fluidos se deformam continuamente por não possuírem uma barreira física que impeça seu escoamento, não é possível se mensurar um valor de deformação absoluta. Com base nessa informação, a caracterização reológica de suspensões compreende taxas

de deformação em função do tempo ($\dot{\gamma}$). (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

O modelo de Newton é composto por duas lâminas paralelas separadas a uma distância dx , como é visualizado na Figura 3.1. Essas lâminas se movem com velocidades diferentes “ v_1 ” e “ v_2 ”. Um diferencial de velocidade é mantido através da aplicação de uma força externa F . O volume contido nessas lâminas sofre um cisalhamento onde a taxa de deformação é o gradiente de velocidade ao longo da distância de separação entre lâminas.

$$\left(\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \right)$$

Equação 3.1

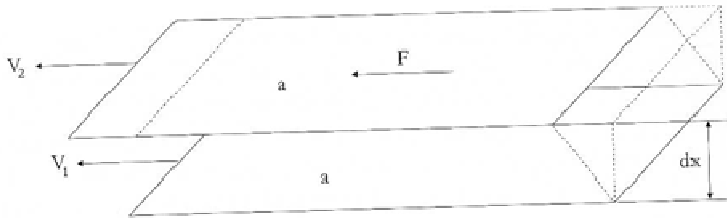


Figura 3.1: Modelo de Newton para definir viscosidade. (OLIVEIRA et al., 2000)

Com esse modelo, Newton notou uma relação de proporcionalidade entre taxa de cisalhamento e tensão externa sobre as lâminas e para esta constante foi dado o nome de viscosidade de um fluido (η), conforme descrito pela equação 3.2:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 3.2}$$

No Sistema Universal (SI), a unidade representativa de tensão de cisalhamento é expressa em $\text{Pa} = \text{N} / \text{m}^2$ e a taxa de cisalhamento em m^{-1} , o que define a unidade de viscosidade como sendo $\text{Pa}\cdot\text{s}$. Essa unidade de viscosidade foi adotada recentemente em substituição à unidade Poise (1 Poise = 0,1 $\text{Pa}\cdot\text{s}$), que foi largamente utilizada no passado. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

De um modo geral, a viscosidade pode ser entendida como um grau de coesão entre moléculas que constituem estas lâminas. Logo, os fluidos mais viscosos, como o mel, apresentam uma coesão molecular maior que os menos viscosos, como a água. Quando Newton apresentou sua definição matemática de viscosidade, assumiu que o deslocamento do fluido apresentava dependência linear com a tensão aplicada, ou seja, a viscosidade era independente da taxa de cisalhamento. Esse tipo de comportamento é denominado newtoniano. Pode ser verificado em uma série de sistemas: líquidos puros (água, álcool e acetona, por exemplo) e soluções diluídas onde a viscosidade é uma propriedade intrínseca ao material, dependente apenas da temperatura e pressão do meio. Portanto, os líquidos newtonianos possuem um coeficiente de viscosidade determinado pela relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação. A viscosidade do fluido é fixa para valores de temperatura e pressão

definidos. Entretanto, a grande maioria dos fluidos tecnológicos não apresenta esta correlação linear entre tensão e taxa de cisalhamento equacionado por Newton. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

3.2.2 Comportamento reológico de suspensões

Para se compreender o comportamento reológico de suspensões, pode-se associar com a presença de uma partícula sólida esférica entre as lâminas paralelas de um fluido. A Figura 3.2 mostra a turbulência causada por uma partícula esférica no fluxo de um fluido sob tensão cisalhante. A situação (a) é um fluxo contínuo e a situação (b) é a influência da presença da partícula. (OLIVEIRA, et al, 2000)

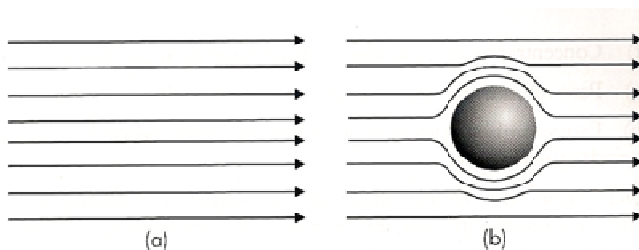


Figura 3.2: Esquema gráfico do efeito de uma partícula esférica no fluxo de um fluido. (OLIVEIRA et al., 2000)

Essa partícula, ao entrar em contato com o fluido, desestabiliza o seu fluxo contínuo. Em suspensões pouco concentradas (< 5 vol.%), as colisões entre as diversas partículas dentro do fluido é baixa, logo a viscosidade da suspensão é normalmente constante em função da taxa de cisalhamento e, conseqüentemente, a suspensão se comporta como um fluido newtoniano. Sendo assim, os principais fatores que influenciam a viscosidade das suspensões são a concentração volumétrica de sólidos, características do meio líquido (viscosidade, densidade etc.) e temperatura.

Em suspensões altamente concentradas, ou seja, com fração de sólidos acima de 5 vol.%, seus comportamentos reológicos não se enquadram como fluido newtoniano. Assim, outras peculiaridades precisam ser levadas em conta, como as características físicas do pó (distribuição granulométrica, densidade, área e rugosidade superficial) e

possíveis interações entre elas (repulsão e atração). Como as suspensões comerciais são elaboradas com uma grande fração de sólidos, são adicionados dispersantes com a função de inibir a aglomeração das partículas. Portanto, são apresentados outros cuidados a serem tomados como a concentração de dispersante adicionado, sua massa molecular, as quais influenciam diretamente na espessura da camada adsorvida em torno das partículas. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.2.2.1 Comportamento reológico de suspensões em função da taxa de cisalhamento

Suspensões altamente concentradas são usualmente classificadas entre as dependentes da taxa de cisalhamento ou do tempo de cisalhamento. Quanto às suspensões independentes do tempo, além do comportamento newtoniano, os comportamentos pseudoplástico e dilatante podem ser observados.

Adicionalmente, esses três comportamentos reológicos podem apresentar uma tensão de escoamento para iniciar seu fluxo, como apresentado na Figura 3.3: a) newtoniano com tensão de escoamento (fluido de Bingham); b) pseudoplástico com tensão de escoamento e c) dilatante com tensão de escoamento.

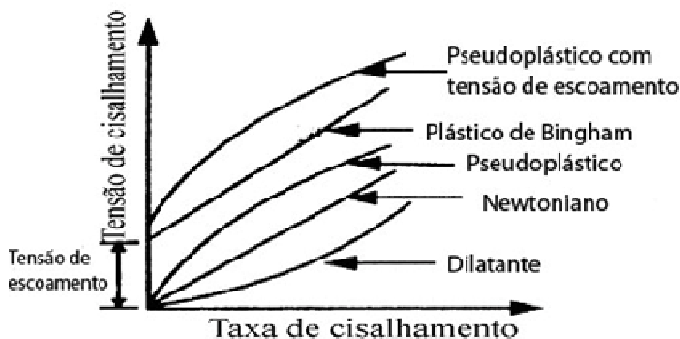


Figura 3.3: Classificação reológica dos diferentes tipos de suspensões. (FERREIRA et al., 2005.)

Em certos tipos de fluidos, somente quando a tensão aplicada é maior que uma determinada tensão de escoamento τ_0 , é que começam a se comportar realmente como um líquido. A partir desse ponto podem apresentar um comportamento reológico denominado plástico de Bingham, descrito pela equação 3.3:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \times \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde τ_0 é a tensão de escoamento de um fluido de Bingham e η_{pl} é a viscosidade plástica da suspensão. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

Pseudoplasticidade – O comportamento pseudoplástico é observado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento. Isso pode acontecer por vários fatores como as características físicas das partículas, exemplificadas anteriormente: concentração, massa molecular e conformação das moléculas de dispersante presentes no meio líquido. Dentre os responsáveis pelo comportamento pseudoplástico das suspensões altamente concentradas, uma delas merece atenção especial. O tamanho pequeno das partículas das suspensões corresponde a uma elevada área superficial, logo os fenômenos de superfície são favorecidos, provocando a aglomeração das partículas. Esses aglomerados gerados pela grande quantidade de partículas são estruturas porosas e absorvem água dentro dos seus poros e, com menos líquido no meio, há um maior número de colisões entre as partículas, aumentando assim a viscosidade da suspensão. (OLIVEIRA et al., 2000) A aplicação de taxas de cisalhamento às suspensões funciona como mecanismo de quebra desses aglomerados, liberando a água aprisionada dentro dos poros dos aglomerados e com isso abaixando a viscosidade das suspensões.

Dilatância – o comportamento dilatante é caracterizado por um aumento da viscosidade aparente do fluido à medida que é elevada a taxa e/ou a tensão de cisalhamento aplicada sobre a suspensão. Esse comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. Para que haja escoamento nessa situação, é necessário que o meio líquido flua através dos estreitos canais entre as partículas. Embora o fluxo de líquido entre as partículas seja relativamente fácil sob baixas taxas de cisalhamento, com o aumento da sua intensidade torna-se cada vez mais difícil, resultando num aumento da viscosidade

da suspensão em função da taxa de cisalhamento. Dessa forma, todos os fatores que contribuem para a redução da distância média de separação entre as partículas e dificultam a movimentação relativa entre elas, favorecem o comportamento dilatante da suspensão. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.2.2.2 Comportamento reológico de suspensões em função do tempo

O comportamento reológico de alguns fluidos não precisa ser propriamente descrito somente como função da taxa de deformação aplicada. A viscosidade também tem como função o tempo de aplicação da taxa de deformação. Os comportamentos reológicos dependentes do tempo são classificados como tixotrópicos e reopéxicos. (OLIVEIRA et al., 2000)

Tixotropia – o fenômeno de tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Esse comportamento é freqüentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas, como aqueles responsáveis pelo aparecimento de pseudoplasticidade. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. Isso é feito para a destruição dos aglomerados presentes na suspensão. Porém, essa quebra de aglomerados requer certo tempo e devido a esse fato, observa-se comportamento tixotrópico em suspensões.

Reopexia – A reopexia é o comportamento reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. O comportamento reopéxico ocorre com variação na taxa ou na tensão de cisalhamento com o tempo e, conseqüentemente, aglomerados são quebrados. Entretanto, com a redução na taxa de cisalhamento, as partículas tendem a se reaglomerarem gradativamente, portanto aumenta-se a sua viscosidade aparente. (OLIVEIRA et al., 2000)

Suspensões altamente concentradas apresentam comportamentos reológicos distintos podendo ou não exibir tensão de escoamento. Aglomeradas são estruturas rígidas tridimensionais que estão em suspensão no fluido, portanto há um atraso para que o fluido inicie seu

fluxo. Logo, a aplicação de uma tensão para romper essa estrutura é necessária. Essa tensão aplicada é conhecida como tensão de escoamento de um fluido. A elevada área superficial das partículas e a rugosidade são fatores que possibilitam o ancoramento das partículas para formarem aglomerados. Suspensões com elevada concentração iônica apresentam forte tendência à aglomeração. Moléculas de dispersantes com grande comprimento também possibilitam a formação de aglomerados de partículas. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.3 FUNDAMENTOS DO PROCESSAMENTO COLOIDAL

A classe de partículas coloidais engloba dimensões entre 0,001 μm e 1 μm . As partículas com dimensões coloidais são conhecidas por apresentarem uma elevada área superficial. Sob o ponto de vista energético, os colóides podem ser estáveis, conhecidos como colóides reversíveis, onde estão inseridos neste grupo as micelas, proteínas e alguns polímeros de cadeia curta. Os colóides termodinamicamente instáveis, irreversíveis, envolvem os materiais cerâmicos em geral e alguns microorganismos. É de se esperar que essas partículas tendam à aglomeração para reduzir a sua energia de superfície. Portanto, é interessante que haja um controle no processamento de materiais a partir de pós para evitar a aglomeração e, conseqüentemente, a obtenção de um componente com pouca resistência. As partículas dispersas num meio líquido estão em constante movimentação aleatória, conhecida como movimento browniano. Esse fenômeno causa uma elevada frequência de colisões entre partículas. A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante o movimento de colisão. (OLIVEIRA et al., 2000; WIMMER, 2007)

Suspensões coloidais estabilizadas possuem a vantagem de promover uma maior quantidade de sólidos na sua formulação e, portanto, uma maior produtividade industrial. Nas suspensões dispersas, as partículas estão isoladas entre si e são pouco influenciadas pelas forças gravitacionais. Como não há a presença de aglomerados, os compactados formados são de alta resistência e densidade homogênea, provocado pelo alto empacotamento de partículas.

3.3.1 Mecanismos de estabilização de suspensões

O mecanismo de estabilização de suspensões é baseado no balanceamento de forças repulsivas e atrativas. Nas suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas precisam sobrepor as atrativas. Essas forças de repulsão podem se originar basicamente através: (a) do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático), (b) da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda (c) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico, vistos na Figura 3.4. Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão. (OLIVEIRA et al., 2000)

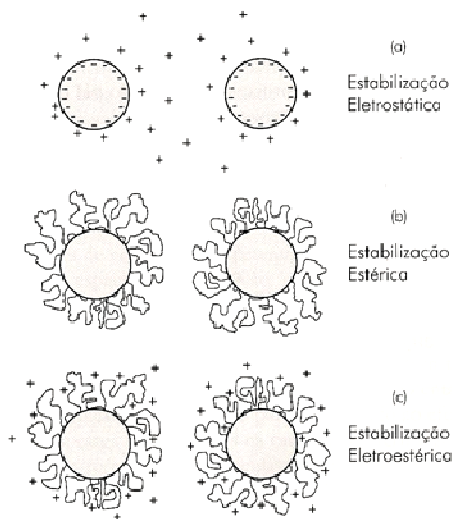


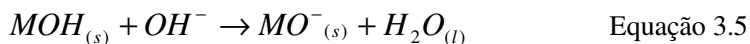
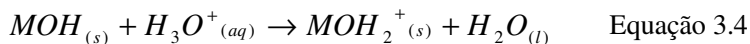
Figura 3.4: Mecanismos de estabilização de suspensões. (OLIVEIRA et al., 2000)

Para valores básicos de pH do meio aquoso, a reação da superfície com os íons hidroxila predomina e, por isso, a carga total da

partícula é negativa. O contrário ocorre para pH ácido, onde a partícula assume uma carga total positiva. Dessa forma, o surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (ψ_0) positivo ou negativo. O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila é conhecido como ponto de carga zero (pcz), uma vez que corresponde à condição de neutralidade elétrica da partícula. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

3.3.2 A dupla camada elétrica e o mecanismo de estabilização eletrostático

A superfície das partículas quando entram em contato com a água adquirem carga elétrica. No caso de óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-). Por isso, esse processo depende do pH da suspensão, conforme as equações 3.4 e 3.5:



onde M representa íons metálicos do óxido em questão (Al^{+3} , Si^{+4} , por exemplo), aos quais os grupos hidroxila superficiais são quimicamente ligados. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

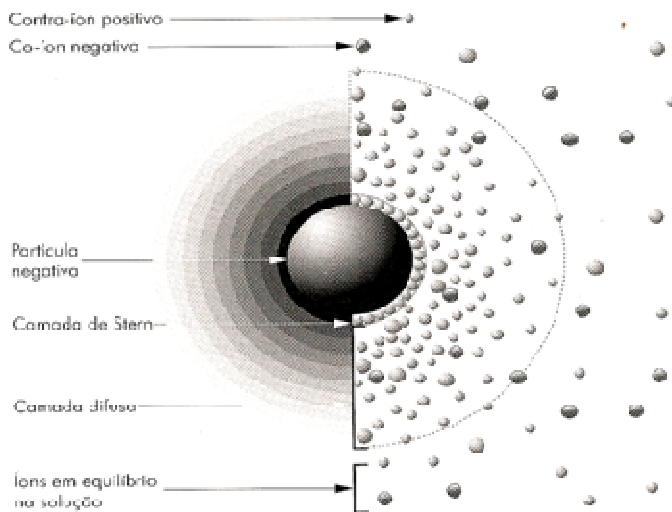


Figura 3.5: Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica. (OLIVEIRA et al., 2000)

A camada elétrica aliada ao movimento browniano das partículas conduz à formação da dupla camada elétrica, Figura 3.5, compostas pelas cargas superficiais e pelo excesso de cargas opostas (contra-íons) que são adsorvidos na partícula. Por uma limitação espacial apenas certa quantidade de contra-íons é adsorvida às partículas. Essa camada de contra-íons fixada à partícula dá-se o nome de camada de Stern. (OLIVEIRA et al., 2000; WIMMER, 2007)

Os contra-íons que circundam a camada de Stern reduzem sua energia com o aumento da distância da partícula, promovendo a formação de uma camada difusa, co-íons. A queda gradual da concentração dos contra-íons na camada difusa promove um suave decaimento de potencial elétrico nessa região até que a condição de neutralidade do meio líquido (concentração de cargas positivas = concentração de cargas negativas) é alcançada. A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido, que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os contra-íons presentes na camada de Stern e difusa (2ª camada), são conhecidas como a dupla camada elétrica da partícula. De acordo com o estudo de Stern, há uma distância entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária na qual o potencial elétrico decresce linearmente. Ultrapassada essa

distância, a diminuição assume uma exponencial, passando pela fronteira das camadas compacta e difusa, região em que o potencial elétrico é chamado de potencial zeta, o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento. Esse plano de cisalhamento representa o limite de separação entre contra-íons da dupla camada que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação de um campo elétrico que a faz adquirir velocidade. Em virtude da proximidade entre o plano de Stern e o de cisalhamento, o potencial zeta é normalmente considerado um indicativo do potencial de Stern da partícula. (OLIVEIRA et al., 2000; PEREIRA, 2001)

No caso de óxidos, a variação do potencial zeta em função do pH pode ser utilizada para a avaliação da força de repulsão entre as partículas, devido às suas cargas superficiais. Dessa forma, pode-se também avaliar a condição em que as forças eletrostáticas entre as partículas passam a ser insignificantes, determinando-se o valor de pH para qual o potencial zeta é zero, denominado ponto isoelétrico da partícula. (OLIVEIRA et al., 2000) Quando dois colóides semelhantes se aproximam, ocorre interação entre suas camadas difusas, estabelecendo uma condição de repulsão devido ao fato da condição de redução da energia de superfície em função da distância, quando as forças superficiais de van der Waals são atuantes. (WIMMER, 2007)

3.3.3 Teoria DLVO para estabilização de colóides

A variação da força de repulsão em função da distância de separação entre as partículas é determinada pela intensidade e perfil do potencial elétrico de cada dupla camada envolvida na interação. Quanto maior o decaimento do potencial elétrico na camada difusa, menor a distância de separação que as partículas conseguem manter sem que sejam submetidas aos efeitos repulsivos da superposição das duplas camadas elétricas. Em alguns casos, essa distância de separação em que as partículas ainda não se repelem atinge uma faixa crítica, na qual as forças de van der Waals já são representativas, resultando na aglomeração das partículas. Isso revela a importância do potencial de Stern que influencia a intensidade do perfil do potencial elétrico na camada difusa, para o mecanismo de estabilização eletrostático. A interação entre forças de atração e repulsão existentes entre partículas coloidais foi elucidada, durante a década de 40, por Derjaguin e Landau, e Verwey e Overbeek. O modelo da dupla camada elétrica e a teoria elaborada por esses autores, denominada “Teoria da Estabilidade de

Colóides Liofóbicos” e conhecida por teoria DLVO, foi desenvolvida para partículas de dimensões coloidais. Entretanto, a dupla camada elétrica aparece em superfícies de quaisquer dimensões (cristalinas e vítreas) quando imersas em eletrólitos e por essa razão é aplicável a partículas de qualquer tamanho. (OLIVEIRA et al., 2000) Com a teoria DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é governado pela soma (V_T) das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema, conforme a equação 3.6:

$$V_T = V_R + V_A \quad \text{Equação 3.6}$$

Fatores como o desenvolvimento de cargas elétricas superficiais provocadas pela alteração do pH do meio aquoso, para valores fora do ponto de carga zero já é suficiente para gerar um potencial elétrico ao longo da dupla camada e desestabilizar a energia potencial para repulsão, provocando a aglomeração das partículas. O balanço das energias potenciais de atração e de repulsão confere uma energia de interação total, que é uma barreira energética contra a aglomeração das partículas como descrito na Figura 3.6.

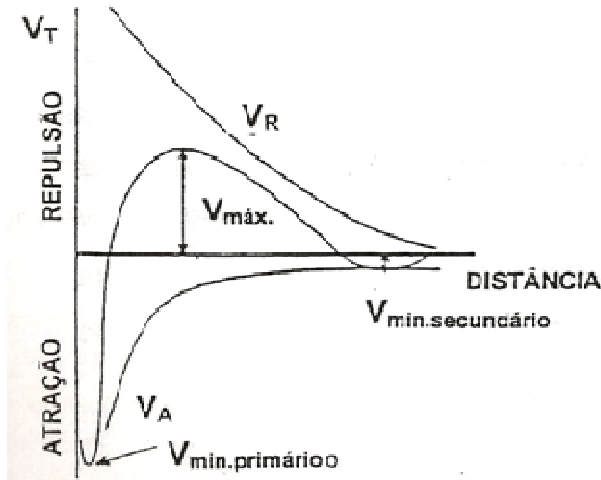


Figura 3.6: Curva de energia total, teoria de DLVO. (PEREIRA, 2001)

A combinação de um potencial repulsivo, V_R (positivo) representado por uma função exponencial decrescente com a distância entre as superfícies, cujo alcance depende da força iônica do meio suspensor, com um potencial atrativo V_A (negativo), representado por uma função que varia com uma potência do inverso da distância e que é insensível à força iônica. As curvas de energia potencial total de interação V_T , em função da distância de separação de partículas, mostram traços característicos que descrevem a estabilidade do sistema. O perfil da curva de interação total (V_T) depende dos valores relativos às energias dos componentes (V_A e V_R) e encontram-se intimamente ligados à possibilidade de floculação das partículas. Quando o potencial de superfície das partículas é elevado e a força iônica do meio é reduzida, as forças repulsivas (V_R) dominam as distâncias maiores e a curva de interação apresenta uma barreira de energia. É essa barreira de energia que se opõe à aproximação das partículas e tendem a mantê-las separadas. A altura da barreira de energia, ou o máximo primário, depende das cargas superficiais e da concentração do eletrólito.

Quando $V_{máx}$ é suficientemente superior à energia térmica das partículas, o movimento browniano das partículas não consegue vencer essa barreira e a suspensão estará dispersa ou defloculada, constituindo um sistema estável, Figura 3.6. Quando a concentração de um eletrólito é aumentada, a compressão da região difusa da dupla camada elétrica reduz o alcance da componente repulsiva, fazendo com que o potencial atrativo (V_A) de van der Waals seja significativo para distâncias de separação dentro da faixa de repulsão. É nessa situação que se pode formar o mínimo secundário. Nesse estado, as partículas estão fracamente ligadas, dando lugar a um estado de floculação facilmente reversível, devido à pouca profundidade do mínimo V_{mim} . Para valores de força iônica elevados, as ações combinadas da diminuição do potencial repulsivo e da queda mais rápida do potencial da camada difusa podem reduzir consideravelmente o alcance das forças repulsivas. Nessas condições não existe barreira energética. Todas as colisões entre as partículas levarão ao contato. As partículas atingem o mínimo primário e a velocidade de floculação será elevada. A esse sistema é dado o nome de sistema floculado ou instável. (PEREIRA, 2001)

3.3.3.1 Mecanismo estérico para estabilização de suspensões

O mecanismo de estabilização estérico é baseado em arranjo de átomos no espaço, ou seja, um impedimento físico. Os polímeros são usados neste caso, quando adsorvidos às superfícies das partículas afetam as condições iniciais da dupla camada elétrica. (WIMMER, 2007)

A estabilização pelo mecanismo estérico ocorre através da dissociação à superfície de um polímero neutro, cuja característica molecular é suficientemente longa para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de van der Waals. A barreira à aproximação de partículas gerada pelos polímeros funciona através da sua adsorção sobre a superfície das partículas. Entre o polímero e a partícula precisa haver afinidade para que haja adsorção. O polímero precisa recobrir e não se dissociar no líquido. Além do mais, a espessura da camada polimérica deve possuir uma espessura suficientemente larga para que as forças atrativas de van der Waals não atuem.

No mecanismo de estabilização estérico, o impedimento é feito de forma mecânica, com o uso de polímeros e as partículas estão dispersas num meio líquido, logo o polímero necessita de afinidade com as partículas e com o meio. Com base nessa premissa, são usados copolímeros que são segmentos de dois tipos diferentes de polímeros. Assim, há a possibilidade de sintetizar um dispersante que ancore nas partículas e apresente afinidade com o solvente, garantindo uma camada estérica confiável no impedimento à aglomeração. Sobre a interação da camada de polímero adsorvida e as partículas recobertas, pode ser comentado que, sob condições específicas, a camada de polímero pode recobrir duas partículas gerando o fenômeno conhecido como ponte (*bridging*). Isso ocasiona a floculação das partículas. O mecanismo estérico é eficiente tanto no meio aquoso quanto em meio não aquoso, desde que, para cada sistema líquido/partícula, seja escolhido um polímero adequado. Um sistema estabilizado estericamente apresenta, ainda, as seguintes vantagens: a) independe da concentração iônica do meio líquido, uma vez que a estabilização não envolve a geração de potenciais elétricos ao redor das partículas; b) permite a estabilização de suspensões em valores intermediários de pH, enquanto que, com o mecanismo eletrostático, obtêm-se alta densidade de carga de superfície das partículas em valores extremos de pH; c) exibe reversibilidade da aglomeração, pois sistemas estabilizados estericamente são

termodinamicamente estáveis, o que permite que uma suspensão aglomerada seja facilmente redispersa. Em contrapartida, suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável e o estado aglomerado é sempre o de menor energia, o que dificulta a redispersão das partículas. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.3.3.2 Mecanismo eletrostérico para estabilização de suspensões

No mecanismo eletrostérico ocorre a adsorção à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, como por exemplo, citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, como poliacrilatos e polimetacrilatos, denominadas genericamente de polieletrólitos. No caso de polieletrólitos, o efeito estérico é mais significativo. Seus grupos ionizáveis se dissociam no líquido e íons provenientes dessa dissociação são somados ao efeito estérico, formando uma barreira eletrostática. Adicionalmente à barreira física gerada pelo impedimento estérico, a produção de cargas superficiais aumenta o caráter repulsivo das cadeias. (OLIVEIRA et al., 2000; FERREIRA et al., 2005.)

A superfície das partículas em contato com um solvente desenvolve cargas elétricas superficiais e, portanto, o pH do meio. Sendo assim, um meio ácido há presença de partículas carregadas positivamente e o contrário acontece em suspensões com pH básico. O valor de pH cujo balanço de cargas é nulo é conhecido como ponto de carga zero. Quando o pH é menor que aquele que corresponde ao ponto de carga zero, a densidade de carga superficial das partículas é positiva. Desse modo, se o polieletrólito dispersante apresentar um caráter aniônico, dissociado nessa faixa de pH, ocorrerá o que se conhece por adsorção de alta afinidade, ou seja, a adsorção de moléculas negativas sobre uma superfície positiva. Nesse caso, a alta afinidade entre as moléculas e as partículas fará com que todas as moléculas adicionadas à solução sejam prontamente adsorvidas, até que a superfície seja totalmente recoberta. Se o pH da suspensão estiver acima do ponto de carga zero, a densidade de cargas será negativa, dessa forma, nem todo o polímero adicionado será adsorvido, mas parte dele ficará em solução, de modo que para aumentar a área recoberta por partículas será necessário para aumentar a concentração de polímero em solução. Deve-se ressaltar que embora as cadeias poliméricas e a carga líquida na superfície das partículas possuam mesmo sinal, a adsorção continua ocorrendo, pois continuam a existir sítios superficiais positivos, ainda que em menor quantidade que os negativos.

A variação na viscosidade das suspensões é diretamente proporcional à fração volumétrica de sólidos contida nela, ou seja, quanto maior a fração volumétrica, maior será a sua viscosidade. Quando se tem um alto teor de sólidos em suspensão, há uma menor quantidade de água distribuída e há uma variação no pH em função desse fato. Polímeros com uma alta massa molecular não são muito indicados para aplicações como dispersantes haja vista que a camada de proteção é muito espessa e com isso é preciso usar uma porcentagem maior para recobrimento de todas as partículas. A utilização de altos teores de dispersantes também não é favorável, pois são facilmente dissolvidos no líquido e há sobra de dispersante. A sua dissolução proporciona um aumento na viscosidade da suspensão. Além disso, moléculas com alta massa molecular favorecem mecanismos de desestabilização como floculação por depleção e *bridging*, que consiste na ligação de uma molécula de polímero em duas ou mais partículas, provocando aumento da viscosidade do sistema. (OLIVEIRA et al., 2000)

3.4 CONFORMAÇÃO DE PÓS POR COLAGEM DE BARBOTINA

O termo fundição, que é o vazamento de um fluido dentro das cavidades de um molde cerâmico ou metálico, é familiar entre os metalurgistas. Entretanto, para os ceramistas esse vazamento em molde se dá com uma suspensão que é vertida na temperatura ambiente dentro de um molde poroso feito de gesso, que por sua vez irá absorver a água por capilaridade contida na mistura, gerando um corpo conhecido como corpo verde. Os pós utilizados como matéria-prima têm granulometrias menores que 44 μm . A densidade e reologia da colagem devem ser fortemente controlada para prevenir a floculação da suspensão podendo formar um sólido com propriedades a verde inferiores às normais. (LEE et al., 1994)

O processo de colagem permite a produção de diversas geometrias de peça, sendo a mais comum a da linha de cerâmica sanitária. A Figura 3.7 ilustra o processo de colagem de barbotina. A suspensão é vertida dentro de um molde de gesso poroso e a água é sugada por força capilar formando uma casca sólida com a geometria interna do molde. O excesso é retirado e dentro de certo tempo a peça é desmoldada.

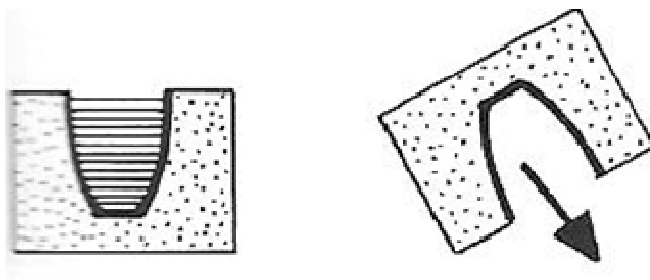


Figura 3.7: Etapas de colagem de barbotina. (LEE et al., 1994)

3.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O processo conhecido por moagem de alta energia ou *mechanical alloying* consiste em processar conjuntamente dois ou mais componentes misturados por moagem em moinhos do tipo alta energia. Por efeito da moagem conjunta prolongada dos componentes da mistura, três efeitos distintos podem resultar, dependendo dos parâmetros de processamento utilizados e das substâncias (componentes) presentes na mistura: a) dispersão fina, discreta e homogênea da fase reforço na matriz, podendo alcançar dimensões nanométricas; b) formação de uma nova fase (fase de reforço), finamente dispersa na matriz, pela reação entre os componentes da mistura; c) amorfização do material ou liga em processamento. O processamento se dá a seco e em temperaturas próximas a ambiente, por reações de estado sólido, caracterizando-se essa técnica como bem controlada. O material resultante apresenta pouca contaminação e melhores propriedades mecânicas se comparado com materiais obtidos por processos convencionais de fundição. (SURYANARAYANA, 2001; ARAMI et al., 2007)

O mecanismo de formação de ligas por moagem se dá por repetidas etapas de deformação plástica até a fratura das partículas de pó por fadiga. Os impactos causados pela colisão das esferas com os pós aumentam a quantidade de defeitos como vacâncias, discordâncias e falhas de empilhamento, favorecendo a difusão de átomos de soluto para dentro da matriz metálica. A presença do metal dúctil age como um “hospedeiro” sofrendo deformação plástica e promovendo uma mistura homogênea com as partículas frágeis, que por sua vez não se deformam, mas se fragmentam.

A principal classe de materiais sintetizados por moagem de alta energia são os compósitos de matriz metálica (*metal matrix composites*,

MMCs) que são materiais que podem apresentar excelente combinação de propriedades mecânicas, térmicas, químicas, magnéticas e elétricas; sendo aplicados nas indústrias automobilística, nuclear e aeroespacial, produzindo componentes com elevada resistência mecânica, dureza e tenacidade e ainda assim, mais leves. Isso é explicado pelo fato de que estes compósitos têm seu reforço na forma de partículas nanométricas muito bem distribuídas. (GHEISARI, 2009; YING, 2000) As matrizes metálicas mais usadas em engenharia são de alumínio, ferro, níquel, tungstênio e cobre, e os reforços podem ser óxidos, nitretos, boretos e intermetálicos. (SURYANARAYANA, 2001; ARAMI et al., 2007) Neste trabalho serão revisados os parâmetros envolvidos no processo de mecanossíntese.

3.5.1 Parâmetros de moagem

A mecanossíntese é um processo versátil na fabricação de materiais nobres com propriedades específicas, que depende de vários fatores, tais como: (1) Tipo de moinho, (2) Velocidade de moagem, (3) Tempo de moagem, (4) Relação esferas abrasivas e pós, (5) Atmosfera de moagem, (6) Aditivos.

3.5.1.1 Tipos de moinho

No processamento de pós há diferentes tipos de moinhos tanto para atividades laboratoriais quanto para produção em escala industrial, variando quantidades de carga e velocidades de rotação (energia de impacto), tamanho final de partícula e contaminação. A Figura 3.8 mostra o arranjo esquemático do princípio de redução no tamanho de partícula por atrição. As partículas são cisalhadas pela ação das esferas abrasivas e pelo conjunto de agitação do moinho (eixo, pinos e paredes do jarro). Este tipo de moinho pode ser usado tanto como misturador de pós quanto como processador de materiais, variando-se a velocidade de rotação do eixo. (SURYANARAYANA, 2001)



Figura 3.8: Esquema de funcionamento de um moinho por atrição (atritor). (SURYANARAYANA, 2001)

A Figura 3.9 mostra o esquema de funcionamento de um moinho de bolas usado para misturas de pós, que trabalha em baixa velocidade, homogeneizando a matéria-prima com alguma redução no tamanho da partícula por efeito do cisalhamento.

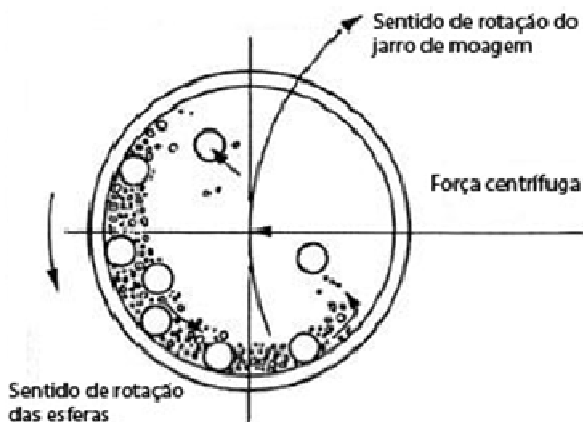


Figura 3.9: Princípio de funcionamento de um moinho de bolas. (SURYANARAYANA, 2001)

3.5.1.2 Velocidade de moagem

A velocidade de moagem é um parâmetro dependente do tipo de moinho usado. A moagem pode funcionar tanto para etapas de homogeneização de materiais, quanto para formação de ligas. Deve-se atentar para a possibilidade de contaminação e da formação de fases indesejadas com aumento da velocidade de moagem. Velocidades excessivamente altas podem acarretar num aumento na temperatura interna do moinho, podendo formar fases indesejadas. Além disso, uma alta velocidade de moagem pode levar à retirada de fragmentos do jarro de moagem, que contamina o material que está sendo processado. (SURYANARAYANA, 2001)

A influência da velocidade de moagem na deformação do reticulado cristalino e na quantidade de fase γ (Fe-Ni) formada são mostradas nas Figuras 3.10 e 3.11. O tamanho do reticulado inicialmente aumenta visivelmente com aumento da rotação até 250 rpm (ω). Após isso, percebe-se um decréscimo acima de 250 rpm e então permanece constante na faixa de 0,26% para velocidades superiores. Segundo GHEISARI (2009), o aumento da quantidade de fase γ em massa aumenta gradualmente de 7,3% com uma energia aplicada de 0,21 J/colisão para 100% em 1,14 J/colisão. Esse mecanismo é mais efetivo na difusão de estado sólido sob altas velocidades de moagem com as colisões entre corpos de moagem/pó/jarro de moagem. Velocidades de moagem mais intensas transferem uma alta energia cinética para o pó e esta alta energia resulta na presença de uma variedade de defeitos cristalinos como discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento e aumenta o número de contornos de grão. Além disso, o refino da microestrutura sob altas velocidades de moagem diminui as distâncias para difusão. A presença desses defeitos e de uma curta distância de difusão aumentam a difusividade dos elementos de soluto na matriz γ e aumentam a quantidade de fase γ sob altas velocidades de moagem. (GHEISARI, 2009)

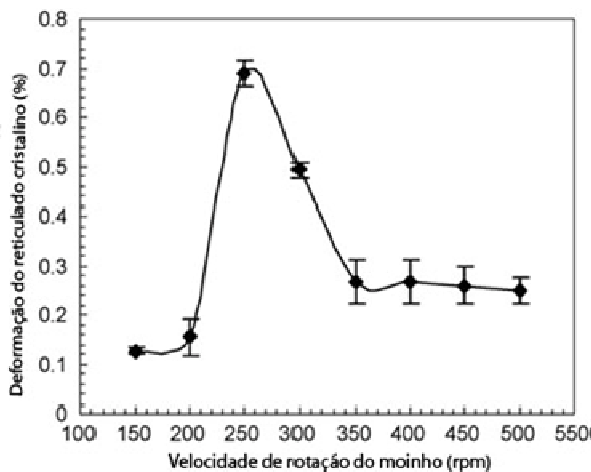


Figura 3.10: Variação na deformação do reticulado da fase γ (Fe-Ni) com aumento na velocidade de rotação do moinho. (GHEISARI, 2009)

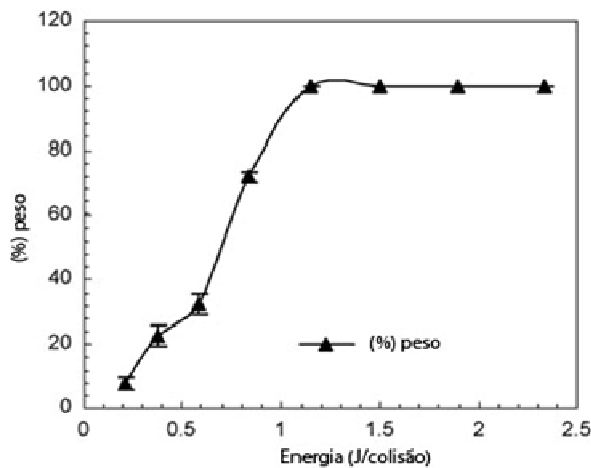


Figura 3.11: Variação da quantidade de fase γ (Fe-Ni) % massa com aumento da energia cinética (J/colisão). (GHEISARI, 2009)

3.5.1.3 Tempo de moagem

O tempo de moagem está intimamente ligado à relação entre os corpos de moagem, carga de pós, velocidade, tempo e temperatura de moagem. A Figura 3.12 mostra a influência do tempo de moagem no tamanho médio das partículas de TiB_2 num moinho tipo atritor. A Figura 3.13 ilustra o quanto o tempo de moagem afeta a microestrutura de uma liga de alumínio reforçada com CuO . Pode-se notar que com o aumento no tempo de moagem, as partículas dúcteis envolvem as partículas frágeis e, pelos mecanismos já citados de fratura e solda fria, há uma crescente redução no tamanho das mesmas. (SURYANARAYANA, 2001; ARAMI et al., 2007)



Figura 3.12: Influência no tempo de moagem no tamanho médio de partícula do TiB_2 . (SURYANARAYANA, 2001)

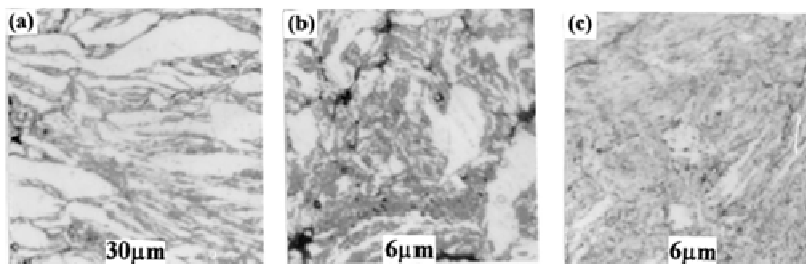


Figura 3.13: Microestrutura de uma liga Al-CuO após moagem de (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 4 h. (ARAMI et al., 2007)

3.5.1.4 Razão entre corpos de moagem e pós

Esse parâmetro é conhecido também como razão de carga (*ball-to-powder ratio*, *BPR*) e pode ter uma grande variedade de valores, de acordo com as limitações do jarro de moagem. Moinhos do tipo atritor possuem uma grande flexibilidade de processo. A *BPR* influencia diretamente o tempo de moagem, porque as esferas são responsáveis pela energia mecânica aplicada às partículas. Deve-se ter cuidado com a combinação da velocidade e *BPR*, porque a energia transferida em excesso pode acarretar na formação de fases indesejadas. A Figura 3.14 mostra a influência da *BPR* no tempo de moagem e no estado estacionário. De acordo com a figura, há uma acentuada redução no tamanho das partículas até atingir um estado estacionário, na qual a energia cinética oriunda das esferas não surte mais efeito. Para se ter continuidade no processo de redução no tamanho das partículas, aumenta-se a *BPR* pode-se ter uma maior redução no tamanho das partículas.

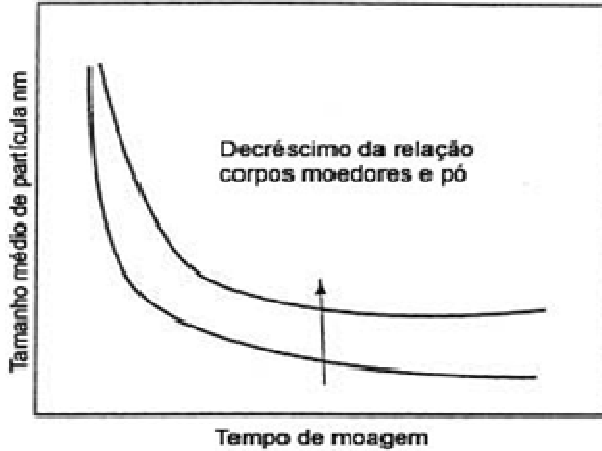


Figura 3.14: Refino do tamanho de partícula variando-se tempo e BPR. (SURYANARAYANA, 2001)

A Figura 3.15 mostra o resultado da moagem de pós de tungstênio e carbono para formação de carbetos de tungstênio. O aumento na razão entre corpos de moagem e pós de 6,4:1 para 7,0:1, promoveu a formação de carbetos de tungstênio (WC). O pico de Bragg referente ao composto W_2C desapareceu com a razão aumentada. O aumento na razão de corpos de moagem interferiu na cinética de reação e inibiu a formação de compostos intermediários. (BOLOKANG, 2009)

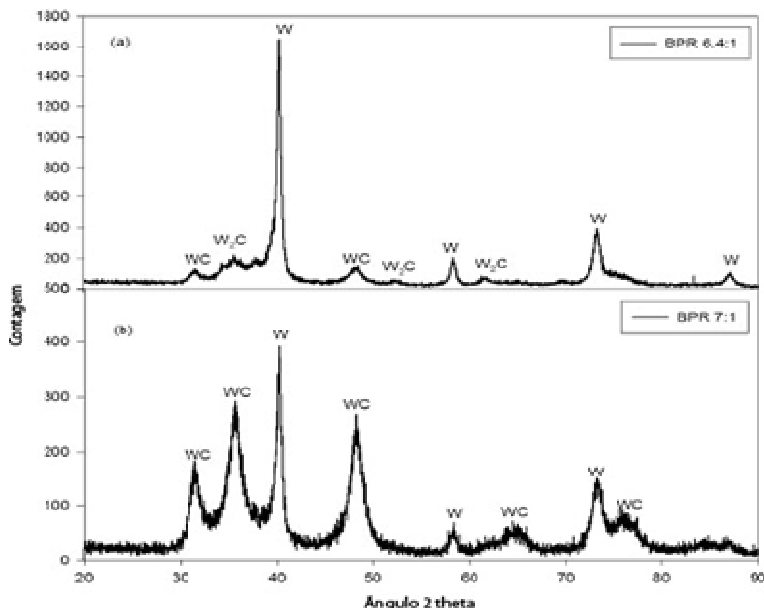


Figura 3.15: Difratomogramas obtidos em pós de tungstênio e carbono por 30 horas sob duas condições de cargas de corpos de moagem: (a) 6,4:1 e (b) 7,0:1. (BOLOKANG, 2009)

3.5.1.5 Atmosfera de moagem

Geralmente a atmosfera de moagem é controlada com a presença de gases inertes como o argônio e o hélio, pois não se deseja nenhum tipo de contaminação do material. Entretanto, podem-se desenvolver determinadas fases *in situ*, com uma atmosfera controlada. Algumas ligas especiais podem ser produzidas com processos de oxi-redução dentro do jarro de moagem, com cálculos termodinâmicos e uma atmosfera controlada. O oxigênio tem afeição pelos metais e com o aumento do tempo de moagem, a difusão do oxigênio é alta, formando óxidos com dimensões nanométricas muito bem distribuídas na matriz metálica. (SURYANARAYANA, 2001; PILAR, 2007)

A Figura 3.16 mostra a incorporação de hidrogênio na formação de dois tipos diferentes de bronzes tetragonais por moagem. Durante as primeiras 40 h de moagem, a taxa de incorporação de hidrogênio é muito alta, até cerca de 0,20, e coincide com a formação do composto

$H_{0,23}WO_3$ e redução no tamanho de partícula. A redução no tamanho de partícula e a incorporação de defeitos provocados pela moagem aumentam a interação do hidrogênio com o material. No segundo estágio, entre 40 e 200 h de moagem, o hidrogênio incorporado a uma taxa 10 vezes menor, entre 0,30 – 0,35, que corresponde a formação do composto $H_{0,33}WO_3$. (URRETAVIZCAYAA, 2007)

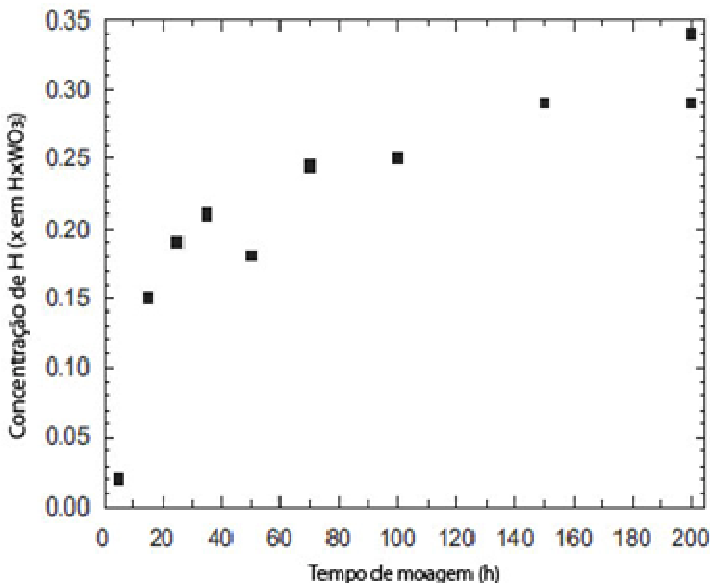


Figura 3.16: Incorporação de hidrogênio em função do tempo de moagem. (URRETAVIZCAYAA, 2007)

3.5.1.6 Aditivos

Aditivos ou agentes de controle de processo (*process control agents*, PCA) têm a função de prevenir o excesso de solda fria entre as partículas de pó durante a moagem. Podem ser usados no estado líquido, gasoso ou sólido. Os principais aditivos atuam como lubrificantes, e são compostos orgânicos. A escolha de um lubrificante deve obedecer às características de deformação e estabilidades química e térmica das partículas, além da BPR. Os elementos químicos constituintes desses aditivos – carbono, hidrogênio e oxigênio, podem contaminar a liga; o que nem sempre é desejável. Os mais reativos são carbono e oxigênio,

que formam carbonetos e óxidos. O hidrogênio por sua vez, é adsorvido pela matriz metálica durante a etapa de sinterização. A Tabela 3.1 mostra os principais aditivos usados bem como suas porcentagens limites para adições. (SURYANARAYANA, 2001)

A Figura 3.17 mostra claramente a influência da presença do lubrificante na prevenção à solda fria entre partículas e com isso uma maior redução no seu tamanho. O lubrificante usado nesse trabalho foi o hexano para a síntese de uma liga de ferro e zircônio. (PILAR, 2007)

Tabela 3.1: Aditivos típicos usados em mecanossíntese.
(SURYANARAYANA, 2001)

Aditivo	Fórmula	Quantidade (% massa)	Função
Grafite	C	0,5	Lubrificante
Cloreto de Sódio	NaCl	2,0	Lubrificante
Ácido Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,0	Lubrificante
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,5	Solvente
Etanol	C ₂ H ₅ OH	4,0	Solvente

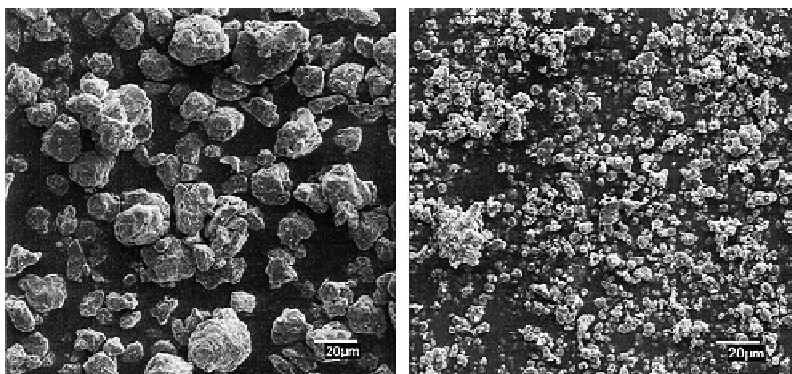


Figura 3.17: Micrografia de uma amostra da liga Fe-Zr. Influência do lubrificante na moagem após 80 horas. Esquerda: sem lubrificante; direita: com lubrificante. (PILAR, 2007)

3.6 RECRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Os pós processados por moagem de alta energia apresentam uma grande densidade de defeitos cristalinos. Logo, para tornar as partículas conformáveis é necessário realizar tratamento térmico de recozimento para recristalização, produzindo partículas mais dúcteis e conformáveis por prensagem, por exemplo. Em muitos casos, quando não se faz necessária a etapa de calibração, a sinterização é a última etapa na produção de componentes por metalurgia do pó. Nesse processo é que se alcançam densidades e propriedades mecânicas finais.

3.6.1 Recristalização

A recristalização pode ser descrita como uma mudança microestrutural através da aplicação de recozimento no material que sofrera deformação plástica com intenção de eliminar quase todas as discordâncias introduzidas por meio de migração de contornos de alto ângulo. As principais mudanças microestruturais que ocorrem no recozimento são: (1) reação entre defeitos puntiformes (lacunas e intersticiais) levando a diminuição da quantidade dos mesmos; (2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias; (3) rearranjo de discordâncias de modo a formar configurações de menor energia (por exemplo, contornos de baixo ângulo; (4) formação de contornos de alto ângulo; (5) absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração; e (6) redução da área total de contornos de grão. As modificações microestruturais 1, 2, 3 e 4 são classificadas como recuperação e as 5 e 6 são classificadas como recristalização e crescimento de grão, respectivamente. (PADILHA et al., 2005)

Sabendo que a recristalização é uma reação de estado sólido irreversível e termicamente ativado e que ocorre através de nucleação e crescimento, diferentes da teoria clássica devido a maior energia necessária para etapa de nucleação. Contudo, há algumas peculiaridades que devem ser mencionadas:

Migração de contornos de grão induzida por deformação – Esse mecanismo envolve a migração de um contorno de grão pré-existente para o interior de um grão mais deformado, como mostrado na Figura 3.18.

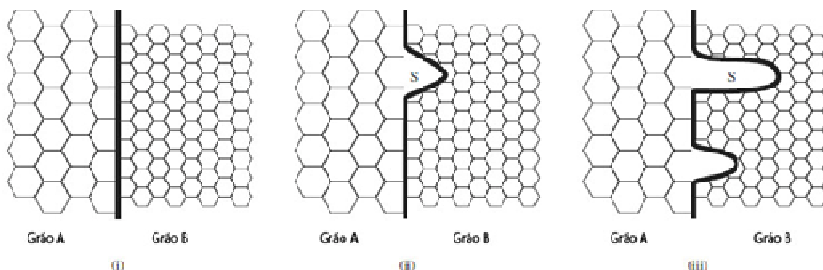


Figura 3.18: Representação esquemática da nucleação por migração de contornos induzida por deformação. (RIOS et al., 2005)

Nucleação por migração de contornos de baixo ângulo (subcontornos) – Esse modelo é baseado no fenômeno de poligonização, quando são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por contornos de baixo ângulo. Uma vez formado o subgrão, este é capaz de crescer sobre seus vizinhos por migração de seus subcontornos assistida termicamente. Dessa forma, é favorecida a redução da energia global armazenada pela eliminação e rearranjo de defeitos presentes na microestrutura. O subcontorno em migração absorve discordâncias, aumentando sua diferença de orientação (ausência de textura), sua energia e sua mobilidade até que se transforma em um contorno de alto ângulo, formando um potencial núcleo à recristalização. A Figura 3.19 mostra esquematicamente o mecanismo de início de recristalização por migração de contornos. A seqüência de formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão: (a) subestrutura inicial, b) o subgrão central (maior) cresce sobre os outros (menores) e (c) uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo é formada.

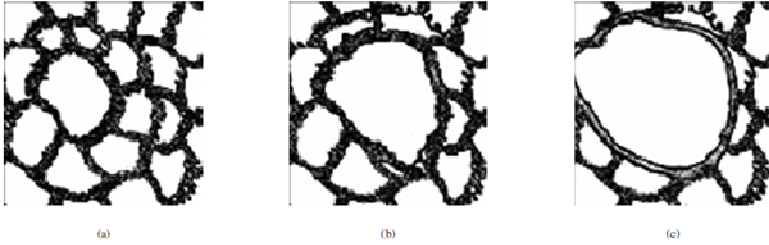


Figura 3.19: Seqüências de formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. (RIOS et al., 2005)

Nucleação por rotação e coalescimento de subgrãos – Este modelo foi inicialmente postulado em 1948 por C. S. Smith. O mecanismo consiste em coalescimento de dois subgrãos vizinhos o que equivale a uma rotação, tornando seus reticulados cristalinos coincidentes, como mostrados na Figura 3.19. Em seqüência, (a) estrutura original antes do coalescimento, (b) rotação do subgrão CDEFGH, (c) estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento e (d) estrutura final após alguma migração de contornos. (PADILHA et al., 2005; RIOS et al., 2005)

A Figura 3.20 mostra esquematicamente a formação de um núcleo por rotação e coalescimento de subgrãos. O “desaparecimento” de um contorno de baixo ângulo ocorre se todas as discordâncias que o constituem “desaparecerem”, ou seja, migrarem e, por exemplo, forem incorporadas nos subgrãos vizinhos. A diferença de orientação dos subcontornos é representada pela espessura da linha: (a) estrutura original; (b) coalescimento dos pares A/B e C/D por eliminação de seus contornos comuns; (c) coalescimento dos grupos A/B e C/D; (d) formação do grão recristalizado R, que consiste em um grupo de subgrãos coalescidos. As linhas espessas indicam contornos de alto ângulo. O coalescimento é um mecanismo que promove crescimento de subgrão, eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada) e alteração das diferenças de orientação entre o grupo que sofreu coalescimento e os subgrãos vizinhos. O aumento dessas diferenças de orientação leva ao aparecimento de um contorno de alto ângulo capaz de migrar com alta velocidade, consistindo em um núcleo de recristalização. (RIOS et al., 2005)

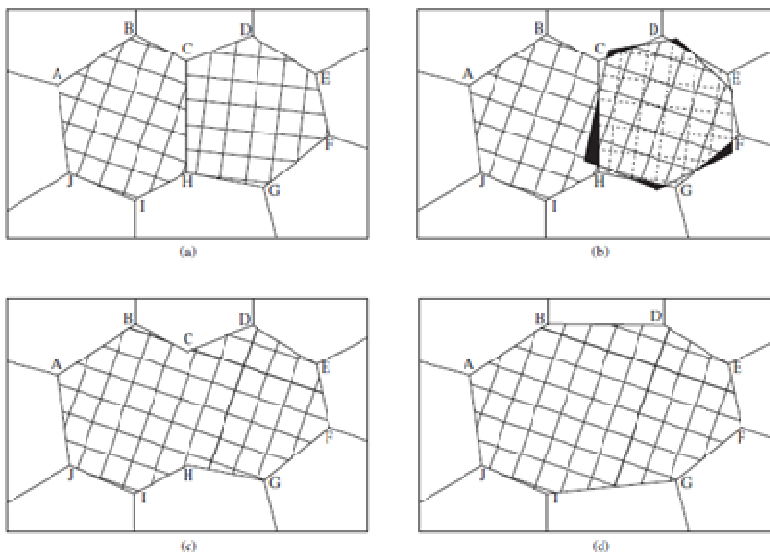


Figura 3.20: Coalescimento de dois subgrãos por rotação de um deles. (RIOS et al., 2005)

3.6.2 Sinterização

Sinterização é o tratamento térmico onde há a formação de continuidade de matéria entre partículas de pó por difusão no estado sólido, sob ação de calor, resultando na densificação do componente, recristalização do material compactado, provendo aumento da resistência mecânica (UPADHYAYA, 2000). A temperatura a qual se efetua o processo de sinterização é definida entre 50 a 75% da temperatura de fusão do componente de menor ponto de fusão. Durante o processo ocorre a redução de energia livre do sistema através da diminuição da superfície específica do material. As temperaturas e tempos de sinterização usualmente empregados industrialmente em metalurgia do pó estão indicados na Tabela 3.2. O tempo indicado é o de permanência no patamar de temperatura de sinterização. (PÓ, 2009)

Tabela 3.2: Temperaturas e tempos de sinterização. (GSMP, 2009)

Material	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Alumínio	595 a 625	10 a 30
Bronze	760 a 860	10 a 20
Cobre	840 a 900	12 a 45
Latão	840 a 900	10 a 45
Ferro	1000 a 1150	8 a 45
Níquel	1000 a 1150	30 a 45

Resumidamente, a sinterização pode se desenvolver em três estágios:

Estágio inicial – ocorre o rearranjo de partículas e formação de pescoços entre grãos vizinhos;

Estágio intermediário – é o período de crescimento deste pescoço, o nível de porosidade diminui substancialmente pela aproximação das partículas levando à retração do componente. Novos contornos de grão são formados no detrimento de outros. Quase a totalidade da retração da sinterização ocorre nesta etapa;

Estágio final– os poros ficam mais coesos e gradativamente são eliminados por difusão de vacâncias em torno dos contornos de grão. Os contornos de grão são regiões onde a estrutura do cristal está incompleta, logo a difusão nestas regiões é mais facilitada, conseqüentemente o crescimento de grão se dá nesta fase. O crescimento anormal de grão faz com que a eliminação de poros se torne mais dificultado em virtude do maior caminho de difusão dos átomos no reticulado cristalino. Os contornos de grão são regiões preferenciais para os poros por duas razões: (i) primeiramente porque são mais facilmente eliminados por difusão; e (ii) segundo lugar porque os poros inibem o crescimento excessivo de grão. (REED, 1995)

Duas classes de mecanismos de transporte de matéria podem ser citadas: difusão superficial e volumétrica.

Difusão superficial – envolve o crescimento do pescoço sem densificação. A difusão superficial se inicia e finaliza na superfície da partícula. Os dois principais mecanismos são a evaporação – condensação;

Difusão volumétrica – resulta na retração quando há o transporte de matéria de dois grãos para a formação do pescoço;

Crescimento de grão – o crescimento de grão é um processo em que há um acréscimo no tamanho médio dos grãos durante o tratamento térmico com a intenção de se diminuir a energia de contorno de grão. Para se equilibrar as tensões internas entre os contornos de grão, são necessários pelo menos seis lados e um aspecto convexo. (PADILHA & SICILIANO JR., 2005) A Figura 3.21 mostra esquematicamente o modelo de difusão de átomos durante a sinterização. Os números significam respectivamente (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação – condensação; (4) difusão volumétrica; (5) difusão volumétrica; (6) difusão no contorno de grão.

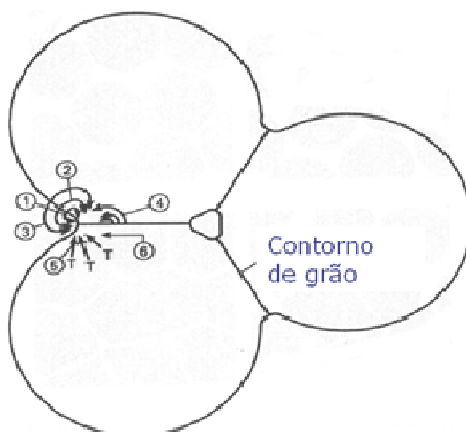


Figura 3.21: Modelo de difusão durante a sinterização. (REED, 1995)

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será detalhado o delineamento experimental, materiais e equipamentos utilizados no presente trabalho. O desenvolvimento do trabalho dividiu-se em duas etapas principais: (1) produção de corpos de prova de um material composto por uma matriz metálica de níquel com reforço cerâmico de óxido de silício (sílica) e dióxido de titânio (titânia) pelas técnicas de colagem de barbotina e (2) moagem de alta energia (*mechanical alloying*).

O pó de níquel utilizado foi caracterizado com a colaboração do *Instituto de Cerámica y Vidrio*, Madrid – Espanha sob a supervisão do Dr. Rodrigo Moreno Botella. Na Espanha foram feitas medições de distribuição de tamanho de partícula, densidade e área superficial de pós. Também foi realizada análise térmica para se encontrar a temperatura ideal de sinterização.

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Caracterização do pó de níquel

O pó de níquel usado neste trabalho foi o T-110, fornecido pela Vale – Inco. A composição química deste pó foi informada pelo fornecedor e é reproduzida na Tabela 4.2. Como se trata de um pó para fins especiais, seu processo de produção é muito bem controlado e por isso seus percentuais estão muito abaixo dos máximos toleráveis. Nota-se, entretanto, que os teores de carbono e oxigênio são um pouco elevados se comparados com outros elementos presentes. Isso se deve ao fato da produção deste pó ser via carbonila, que se utiliza de monóxido de carbono nas reações químicas. Moreno et al. (HERNANDEZ et al., 2004; SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001) caracterizaram esta matéria-prima quanto a sua densidade, tamanho médio de partícula, área superficial e comportamento térmico. O tamanho médio das partículas foi medido com um analisador a laser (Mastersizer, Malvern, Reino Unido). Para medição da área superficial das partículas utilizou-se adsorção de ponto único com gás nitrogênio (Monosorb, Quantachrome, EUA). A densidade das partículas foi medida com picnômetro (Quantachrome, EUA).

Tabela 4.1: Composição química pó de níquel Inco T-110. (Vale Inco Products).

Composição Química		
	Usual (% massa)	Máximo (% massa)
Carbono	0,6	1,0
Enxofre	0,0003	0,001
Oxigênio	0,11	1,0
Nitrogênio	0,001	não detectado
Ferro	0,006	0,03
Cobalto	0,0001	não detectado
Níquel	balanço	balanço
Outros	< 0,001	não detectado

4.1.2 Caracterização dos pós de óxidos

Os dois tipos de reforços cerâmicos nanométricos usados na produção do material composto foram fornecidos na forma de suspensões aquosas. A suspensão de sílica nanométrica usada foi Levasil 200A/40% (H.C. Starck, Alemanha), com área específica de 200 m²/g e 41% em massa de SiO₂ e tamanho médio de partículas de 15 nm. A suspensão de titânia foi Aerodisp W 740X (Evonik, Alemanha), com tamanho médio de partícula de 100 nm e fração em massa de 40%.

4.2 ESTUDO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES

Artigos publicados no começo desta década (HERNANDEZ et al., 2004; SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001) mostraram o procedimento para confecção de suspensões estáveis de níquel descrevendo tanto o seu comportamento reológico quanto suas propriedades no compactado denso.

Suspensões de partículas micrométricas de Ni e partículas nanométricas de SiO₂ e TiO₂ foram elaboradas com concentração de 30% em volume de sólidos em água deionizada como meio suspensor. A estabilização de tais suspensões foi obtida ajustando-se o pH para 10,0 com tetrametil hidróxido de amônia (TMAH, Sigma-Aldrich, Alemanha). O dispersante utilizado foi o poliácrlato de amônio (Duramax D 3005, Rohm & Haas) com a adição de 1% em massa em relação aos sólidos. As misturas foram compostas de Ni com 1, 3, 5 e 10% de SiO₂ e 1, 3 e 5% de TiO₂. A suspensão foi então levada ao ultrassom (IKA 400S, IKA, Alemanha) por 3 min e daí ao agitador mecânico onde permaneceu por 2 h.

Após a agitação, as suspensões foram caracterizadas em um reômetro (RS50, Haake, Alemanha), em taxas de cisalhamento de zero até 1000 s⁻¹ em 3 min, com patamar de 1 min, sendo então desaceleradas na mesma taxa, ou seja, num tempo de 3 min. As suspensões foram vertidas em moldes de plástico sobre placa plana de gesso formando compactos cilíndricos. A Figura 4.1 mostra o desenho esquemático dos corpos de prova com cotas em milímetros.

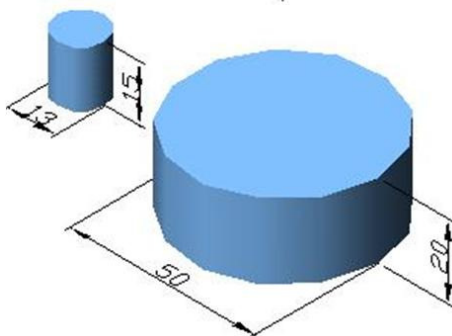


Figura 4.1: Corpos de prova feitos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

4.2.1 Compressibilidade

Para confeccionar uma curva de compressibilidade para o pó de níquel Inco T-110 foram aplicadas pressões gradativas de 100 até 700 MPa e para cada pressão foram feitos três corpos de prova dos quais mediram-se densidades pelo princípio de Arquimedes. A matriz de compactação usada não obedece nenhuma norma técnica, sendo utilizada apenas para estudos metalográficos.

4.2.2 Densidade

Os corpos de prova verde e sinterizados conformados por colagem de barbotina e os produzidos por moagem de alta energia e posterior prensagem foram avaliados quanto a sua densidade. Para a medição de densidade, baseada no princípio de Arquimedes, foi utilizada uma balança (Metler Toledo, XS205) e água, como meio líquido. Os corpos de prova receberam uma fina camada de vaselina para evitar que a água impregnasse nos poros. Para cada medição foram utilizados três corpos de prova; calcularam-se a média e desvio padrão.

4.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DOS CORPOS DE PROVA

Foram produzidos corpos de prova em dois diâmetros. Os corpos de prova menores, com dimensões aproximadas de 13 mm de diâmetro e 15 mm de altura foram destinados ao estudo de sinterização em função da composição. Por outro lado, a suspensão restante foi vertida num molde maior, com dimensões aproximadas de 50 mm de diâmetro e 20 mm de altura. Esses compactados foram destinados ao processo de moagem de alta energia com os parâmetros de moagem descritos na Tabela 4.2. Os corpos de prova foram quebrados em pequenos pedaços e misturados com estearato de zinco usado como agente de controle de processo. O moinho usado foi do tipo atritor (Netzch) com volume de jarro de 500 ml. A refrigeração foi feita por fluxo de água. O moinho não dispunha de controle de atmosfera, logo, a moagem se deu ao ar.

Tabela 4.2: Descrição dos materiais e parâmetros de moagem.

Matriz Metálica	Reforço Cerâmico	Quantidade (% vol.)	Tipo de Moinho
Níquel	Sílica e Titânia	1; 3; 5 e 10 / 1; 3; 5	Atritor
Material das Esferas	Material Jarro	Velocidade (rpm)	Tempo (h)
Aço Temperado	Inox 304	350	12
BPR	Atmosfera	Lubrificante Sólido	
10:01	Ar Ambiente	Estearato de Zinco	

Os pós de níquel e misturas com sílica e titânia passaram pelo processo de moagem de alta energia durante 12 h. A etapa de moagem provocou um elevado encruamento nos pós dificultando a etapa de compressão a frio de corpos de prova. Assim, houve necessidade de um tratamento de recozimento para recristalização dos pós para possibilitar nova etapa de compactação de corpos de prova e, conseqüentemente, avaliar se a moagem foi realmente efetiva no sentido de inserir as partículas cerâmicas no interior da matriz de níquel. De acordo com Callister (2002) a faixa de temperatura de recristalização situa-se entre 50% e 70% da temperatura de fusão do material, no caso do níquel, 1455°C. Assim, escolheu-se a temperatura de 725°C durante 1 hora para o tratamento térmico de recristalização. Em seguida, os corpos de prova foram compactados a 700 MPa. Os corpos de prova passaram novamente por caracterizações por densidade, dureza e microscopia.

4.3.1 Sinterização

A temperatura ideal para sinterização do pó de níquel T-110 é 900°C, segundo análise por dilatometria, que corresponde a uma maior taxa de retração. (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001) Os corpos de prova foram sinterizados em forno tubular (Jung), com temperatura máxima de trabalho de 1300°C. O tubo utilizado feito em aço inoxidável numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O início do tratamento térmico na temperatura ambiente até 500°C, permanecendo por 40 min para decomposição do lubrificante. Após elevou-se a temperatura até 900°C

por 1 hora para a sinterização. O gás usado foi mistura padrão nitrogênio/hidrogênio (95/5, White Martins).

4.3.2 Microdureza

Para a medição de microdureza dos corpos de prova colados e moídos foi usado um microdurômetro (Vickers Shimadzu, HMV 2), com aplicação de carga de 0,025N (250 gf). Foram realizadas 12 indentações com espaço de 1 mm entre elas. Um corpo de prova de cada técnica de processamento foi escolhido para medição de dureza.

4.3.3 Difratometria de raios X

As amostras de composições de 100% níquel e 5% e 10% em volume de sílica e de 5% de titânia, processadas tanto por colagem de barbotina quanto por moagem de alta energia, foram analisadas por difratometria de raios-x com o objetivo de identificar as fases, tamanho do cristalito e possíveis alterações dos pós processados por moagem de alta energia. O difratômetro (Pananalytical, X'Pert MPD Pro) foi usado com radiação Cu – K α com λ 1,5418 Å, de 8° até 90° com velocidade de 2,5 s/grau. A identificação dos picos foi feita com auxílio do programa X'Pert Highscore Plus.

4.3.4 Análise de dilatométrica

O pó de níquel Inco T-110 foi analisado termicamente no ICV e os pós processados por moagem de alta energia no LabMat (Dilatômetro modelo BP Engenharia, RB 115) com temperatura máxima de 1600°C. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min., com temperatura máxima no ensaio de 1300°C em atmosfera de argônio.

4.3.5 Preparação metalográfica, microscopia e análise de imagens

Os corpos de prova sinterizados receberam preparação metalográfica com o corte de amostras em cortadora de precisão (Leco, VC 50) com disco diamantado. A seguir foram embutidas com baquelite e lixadas nas granas 150, 350, 600, 1200 e 1500. Finalmente, as amostras foram polidas com suspensão de alumina com tamanho médio de partícula 1 μ m. Para o ataque químico usou-se o reagente Marble (1 g de sulfato de cobre, 5 ml de ácido clorídrico, 5 ml de água destilada). O

ataque químico por imersão foi aplicado por 30 s. As amostras embutidas dos corpos de prova processados por colagem de barbotina e moagem de alta energia foram analisadas em microscópio óptico (Leica, DM4000M). Quinze imagens foram feitas com aumento de mil vezes. Essas imagens foram analisadas quanto a porosidade, área e perímetro dos poros pelo software ESSS Imago[®]. O microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, JSM 6390LV) e de canhão de emissão de campo (FEG) marca Jeol, JSM6701F foram utilizados para obtenção de imagens dos pós recebidos e processados por colagem e por moagem na identificação das nanopartículas cerâmicas e aspectos topográficos dos materiais. Foram realizadas medições de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) como técnica qualitativa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE NÍQUEL

No presente trabalho utilizou-se de resultados já publicados da caracterização do pó de níquel usado. Este foi caracterizado quanto à sua densidade, distribuição de tamanho de partícula e área superficial (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001). Os resultados obtidos foram os seguintes:

- Tamanho médio de partícula igual a 2,5 μm ;
- Área superficial igual a 1,0 m^2/g ;
- Densidade igual a 8,7 g/cm^3 .

A distribuição de tamanho de partícula é mostrada na Figura 5.1. A figura mostra uma distribuição monomodal com estreita distribuição de tamanho de partícula (variando entre 1 e 10 μm).

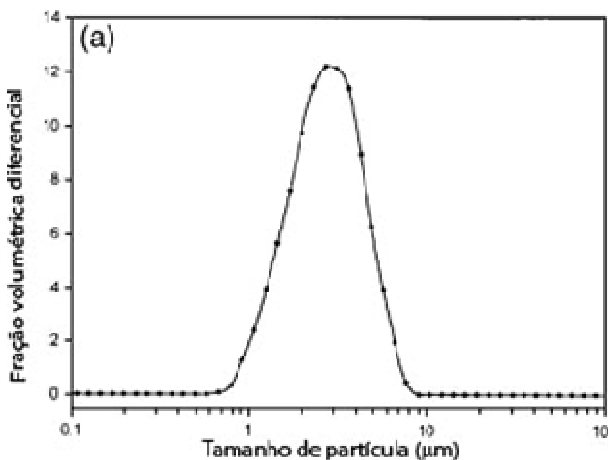


Figura 5.1: Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de níquel INCO T110. (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001)

5.2 ESTUDO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES

As suspensões de níquel puro e as composições com sílica e titânia com teor de sólidos igual a 30% em volume foram produzidas e analisadas em reômetro com controle de taxa de tensão e de deformação para gerar curvas de fluxo (tensão x taxa de cisalhamento). Os resultados obtidos na Figura 5.2 revelam que a suspensão é tipicamente plástica. Também é notada uma leve histerese revelando alguma tendência à formação de aglomerados que pode ser associadas à tixotropia, indicadas pelas setas de caminho. A agitação provocada pelo aparelho rompe os aglomerados fazendo com que a viscosidade seja reduzida. A área de histerese projetada da curva é a potência por unidade de volume necessária para o rompimento desses aglomerados. (BOTELLA, 2005) Comparando o resultado de curva de fluxo com o estudo análogo (HERNANDEZ et al., 2004), o procedimento experimental descrito no artigo apresenta reprodutibilidade, ressaltando que a suspensão produzida na referência era de 27% em volume de sólidos.

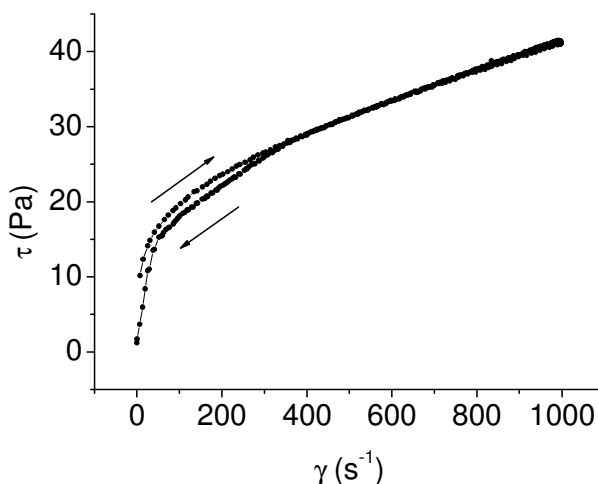


Figura 5.2: Curva de fluxo da suspensão 100% níquel.

5.2.1 Suspensões de Ni – SiO₂

A Figura 5.3 ilustra as curvas de fluxo referentes às suspensões de níquel e composições com dióxido de silício. Os resultados demonstram que as suspensões apresentam comportamento reológico tipicamente plástico, ou seja, sofrem redução de viscosidade à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. As curvas apresentam pequena área de histerese que é um indicativo de que as suspensões possuem pouca tixotropia.

As suspensões com 1%, 3% e 5% de sílica sofrem redução de viscosidade quando comparadas com aquela de níquel puro. Isso é um indicativo que as nanopartículas de sílica apresentam um caráter dispersante com o aumento gradativo da sua fração volumétrica. Isso pode ser mais bem visualizado pela Figura 5.4 que é uma curva com aspecto típico de defloculação. A curva sugere um fenômeno importante vinculado à adsorção de nanopartículas de sílica sobre a superfície das partículas de níquel. As interações entre as cadeias poliméricas do dispersante e as nanopartículas de sílica reduziram a quantidade de sílica no meio líquido e aumentaram as cargas superficiais (potencial zeta), reduzindo assim a viscosidade da suspensão. (YAO et al., 2005) Entretanto, quando se adicionam 10% em volume à suspensão há um grande aumento da viscosidade causado pela saturação de sílica adsorvida, havendo um excesso de nanopartículas dispersas no líquido.

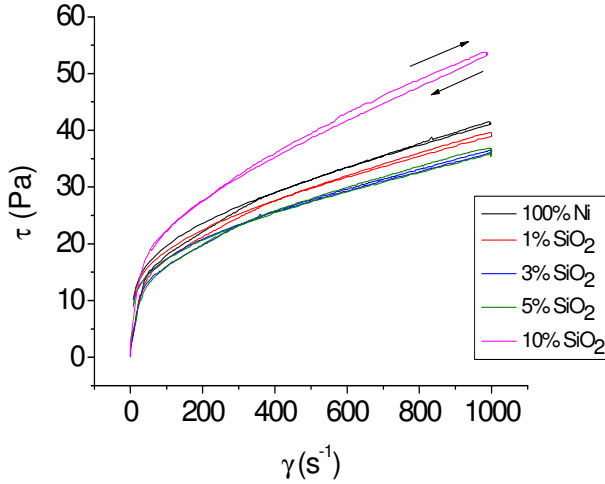


Figura 5.3: Curvas de fluxo das suspensões de níquel e composições de Ni-SiO₂.

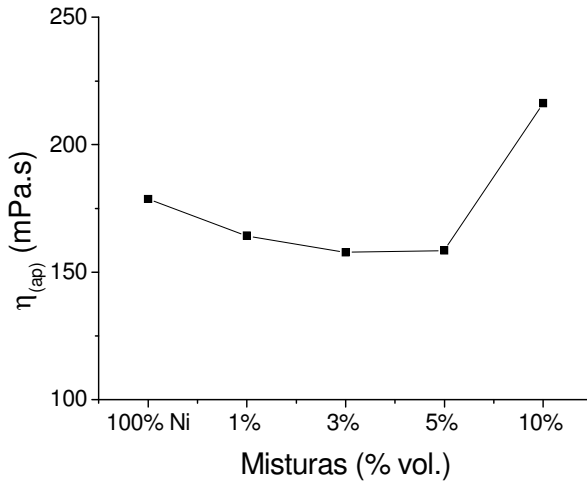


Figura 5.4: Curva de defloculação para taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹ para Ni-SiO₂.

5.2.2 Suspensões de Ni – TiO₂

Analisando a Figura 5.5, referente às curvas de fluxo e a Figura 5.6 não são observadas reduções nas viscosidades das suspensões com o aumento dos teores de nanopartículas de dióxido de titânio. Considerando que a redução da viscosidade é explicada pelo fenômeno de adsorção entre o par adsorvente/adsorbato e conseqüente aumento de potencial zeta das partículas, a titânia não apresentou afinidade com as cadeias poliméricas do dispersante. O aumento da sua fração volumétrica nas suspensões provocou um excesso de nanopartículas dispersas no meio líquido, induzindo ao aumento da viscosidade da suspensão.

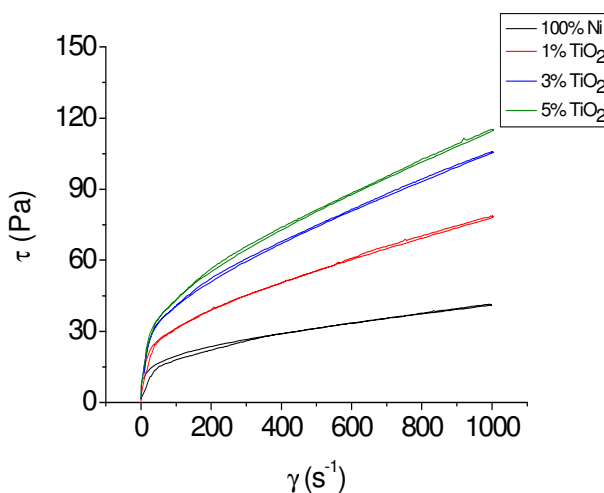


Figura 5.5: Curvas de fluxo das suspensões de níquel e composições de Ni-TiO₂.

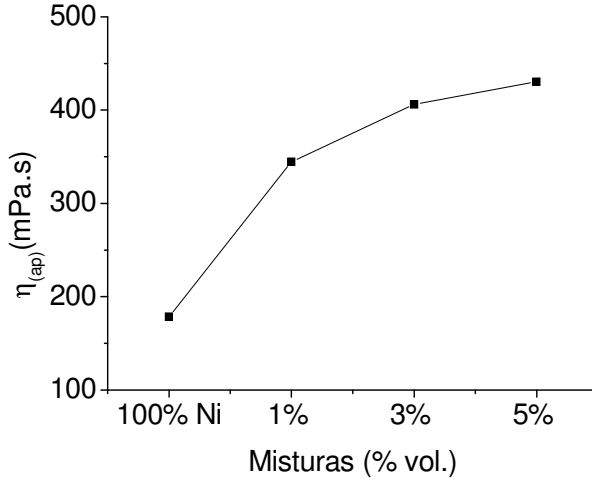


Figura 5.6: Curva de defloculação para taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} para Ni-TiO₂.

5.3 COMPRESSIBILIDADE

Os resultados de densidades e percentual em relação à densidade teórica (ρ_{teo}) são mostrados na Figura 5.7. Houve uma evolução na densidade com tendência linear, ou seja, o aumento de pressão de compactação não produz grandes alterações de densidade. Esse resultado pode ser justificado pela estreita distribuição de tamanho de partícula (Figura 5.1) e pelo pequeno tamanho médio das mesmas. Uma distribuição monomodal produz naturalmente um limite de empacotamento não muito denso. O tamanho pequeno das partículas faz aumentar o atrito (reduz a escoabilidade) com as paredes da matriz e entre partículas dificultando a compactabilidade.

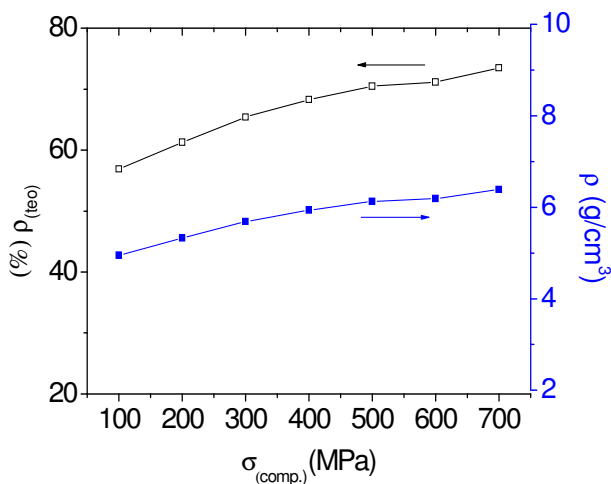


Figura 5.7: Curva de compactação pó de níquel Inco T-110.

5.4 DENSIDADE

Foram calculados os valores de densidade teórica para o níquel puro e as misturas com dióxido de silício e titânio utilizando o método ponderal. Para o cálculo da densidade teórica usou-se o valor de $1,5 \text{ g/cm}^3$ (MARTINS et al., 2008) para a sílica amorfa. Devido à cristalização para a fase quartzo alfa, (SHACKELFORD et al., 2008), sua densidade elevou-se para $2,2 \text{ g/cm}^3$ (CASTRODEZAA, MAPELLIA, 2009; SUZUKI et al, 2009). O valor de densidade do dióxido de titânio foi $4,2 \text{ g/cm}^3$, este valor para a titânia cristalina (DIAS et al., 2000; SASSERON et al. 2006).

5.4.1 Corpos de prova produzidos por colagem de barbotina

A Figura 5.8 indica os valores de densidades dos compactados produzidos por colagem de barbotina para o níquel puro e com adições de dióxido de silício e titânio. As curvas localizadas na região inferior e superior do gráfico mostram valores de densidades dos compactados verdes e sinterizados respectivamente. Os resultados de densidade a verde da sílica indicam um aumento nos valores quanto maiores as frações volumétricas de sílica. De acordo com os resultados da curva de

defloculação (Figura 5.4), com a adição de nanopartículas de sílica houve redução nas viscosidades das suspensões. Esse comportamento pôde ser evidenciado também nos valores obtidos de densidades a verde. Tendo-se uma suspensão com baixa viscosidade facilita-se o rearranjo das partículas durante o processo de colagem e melhora-se a condição de drenagem do líquido originando compactados com melhor empacotamento. O contrário aconteceu com a adição de nanopartículas de titânia: aumento gradativo nas viscosidades e a dificuldade no empacotamento de partículas provocando uma retirada de líquido de forma heterogênea e resultando em compactados menos densos.

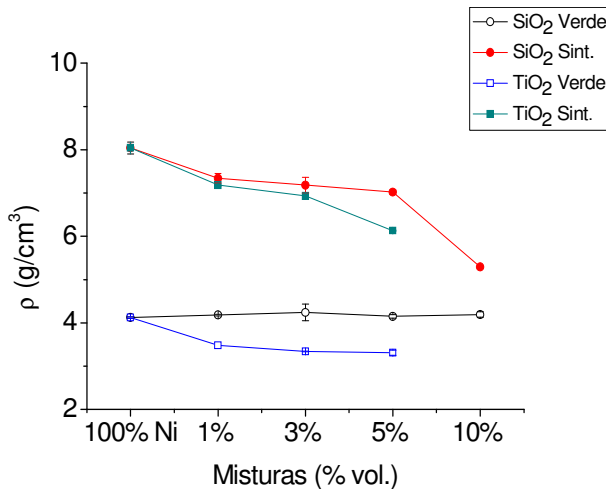


Figura 5.8: Densidades dos corpos de provas verde e sinterizados obtidos por colagem de barbotina Ni – SiO₂ e Ni – TiO₂.

O efeito da adição de nanopartículas cerâmicas sobre a sinterabilidade dos compactados é mostrada nas curvas na parte superior do gráfico. A presença de fase cerâmica no compósito metálico interferiu claramente na sua densificação. Com teores de até 3% em volume, os valores de densidade apresentaram pouca variação entre os dois reforços. Contudo, a partir de 5% em volume a diferença foi mais pronunciada, consequência das diferenças entre as densidades a verde dos compactados.

5.4.2 Corpos de prova processados por moagem de alta energia

A Figura 5.9 mostra uma comparação entre densidades dos corpos de provas processados por colagem de barbotina e por moagem de alta energia. A prensagem posterior à moagem alterou os valores de densidade verde e sinterizados tanto para a sílica quanto para a titânia. Tais resultados levam a supor que houve a inserção das nanopartículas durante a moagem, alterando as superfícies promovendo contato metal/metal e facilitando o transporte de matéria durante a sinterização. Os corpos de prova produzidos por moagem de alta energia foram prensados com pressão de 300 MPa. As curvas referentes aos corpos de provas verdes permitem supor que as partículas não empacotaram corretamente. Pode-se justificar a falta de compactabilidade devido ao encruamento do pó de níquel promovido pela moagem, à forma de placas (folhas) dessas partículas e ao fenômeno da “esfoliação” pela presença de ar retido entre as partículas achatadas.

Os maiores valores de densidades dos corpos de prova sinterizados processados por moagem de alta energia podem ser atribuídos à maior energia livre armazenada na deformação plástica. É possível que a sinterização tenha se iniciado numa temperatura mais baixa e o tempo total do ciclo provocou um aumento nas densidades. A diferença notada entre as densidades das misturas com os maiores teores de sílica e titânia é um indício que a moagem foi efetiva contribuindo para o envolvimento das partículas de sílica e titânia pela matriz de níquel, melhorando a sinterabilidade. Tal melhoria está relacionada com o melhor contato metal-metal durante a sinterização e a redução de tamanho de partículas produzidas pela moagem. A condição de um elevado percentual de partículas duras misturadas ao pó de níquel acelera seu processo de moagem, pois produz a fragilização da mistura.

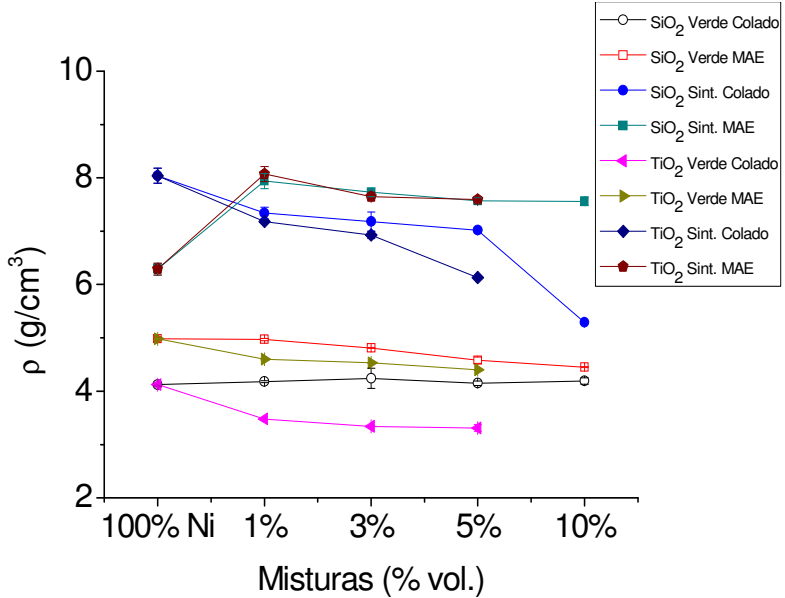


Figura 5.9: Comparativo entre as densidades Ni – SiO₂ e Ni – TiO₂ por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

5.4.3 Corpos de prova produzidos por re-sinterização

A Figura 5.10 apresenta os resultados de densidades dos corpos de prova de níquel puro e os reforços de nanopartículas cerâmicas que passaram por moagem de alta energia e foram re-sinterizados. De acordo com os resultados apresentados, a re-sinterização não causou um significativo incremento nas densidades, ou seja, a moagem, compactação, sinterização, re-compactação e re-sinterização não fizeram com que os valores de densidade se aproximassem dos valores de densidade teórica. Na mistura com 10% em volume de sílica, no entanto, houve um aumento nas densidades justificado pela redução no tamanho das partículas, provocada pela fragilização aplicada pelas nanopartículas cerâmicas.

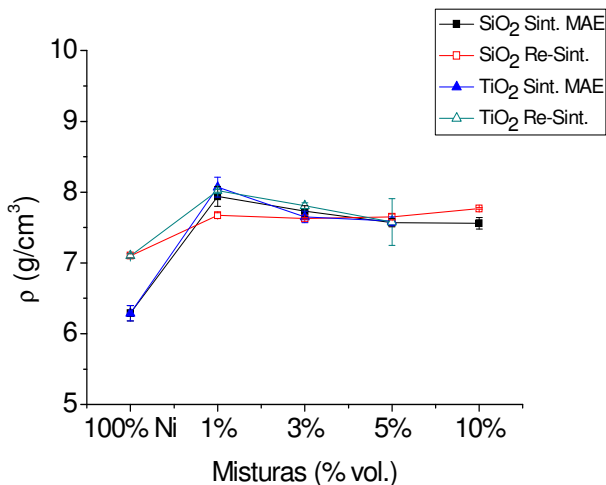


Figura 5.10: Comparativo entre valores de densidades sinterizados obtidos das misturas de Ni – SiO₂ e Ni – TiO₂ por moagem de alta energia e re-sinterização.

5.4.4 FEG-MEV – EDS

5.4.4.1 Caracterização do pó de níquel

Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados das micrografias obtidas por FEG-MEV para o caso dos pós utilizados neste trabalho, bem como as respectivas análises químicas obtidas por EDS. As microanálises químicas (EDS) foram realizadas numa área representativa da amostra com aumento de 1000x.

A Figura 5.11 mostra o aspecto do pó de níquel Inco T-110 como recebido. O pó apresenta uma morfologia próxima à esférica com distribuição de tamanho de partículas bastante homogênea (Figura 5.1).



Figura 5.11: Micrografia FEG-MEV de amostra 100% Ni processado por colagem de barbotina.

A Figura 5.12 mostra o aspecto do pó de níquel após sofrer moagem em atritor durante 12 h. Percebe-se que as partículas tornaram-se alongadas e achatadas (elevado fator de forma) e com uma distribuição de tamanho bastante dispersa. Não foram observadas trincas, o que sugere que esse tempo de moagem não foi suficiente para causar fratura nos pós de níquel. Esse material apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de faces centradas (CFC) e 12 sistemas de escorregamento (REED-HILL et al., 1994). Portanto, o material apresenta intrinsecamente grande ductilidade e por conseqüência sofre grande deformação até a fratura. Contudo podem ser vistas partículas soldadas que representam o que é descrito na literatura como primeiro estágio do processo de moagem de alta energia. (SURYANARAYANA, 2001)

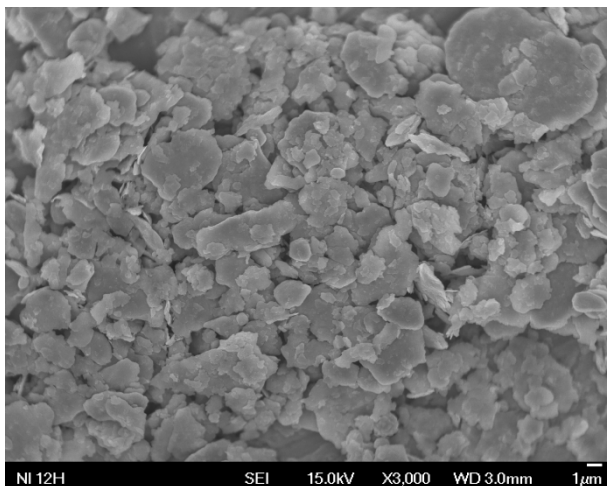


Figura 5.12: Micrografia FEG-MEV de amostra 100% Ni processado por moagem de alta energia.

A Figura 5.13 mostra o resultado da microanálise química (EDS) que corresponde a níquel puro, ou seja, isento de contaminações representativas.

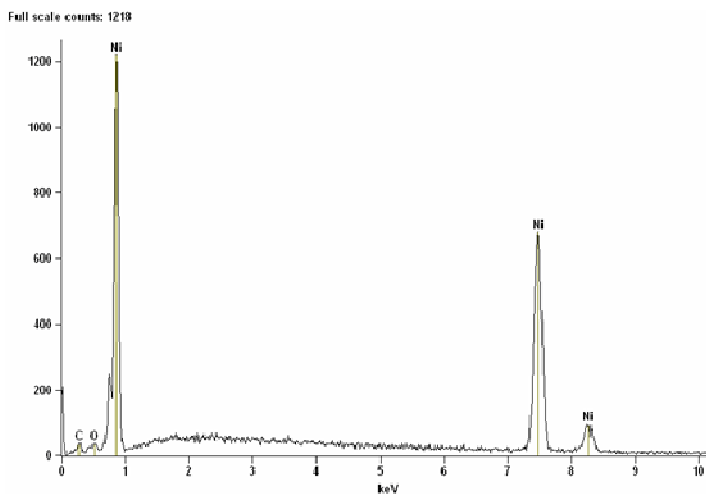


Figura 5.13: Espectro de EDS do pó de níquel Inco T-110.

5.4.4.2 Caracterização do pó composto Ni - SiO₂

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram as morfologias das partículas processadas por colagem de barbotina e moagem de alta energia, respectivamente, das misturas com 5% em volume de sílica. Na Figura 5.14 podem ser observadas as nanopartículas de SiO₂ sobre a superfície do pó de níquel. Analisando-se a Figura 5.15 é possível verificar que o pó continua apresentando o mesmo aspecto de placas e que a presença de nanopartículas contribuiu para alterar a eficiência de moagem das partículas de níquel. Como pode ser notado na figura, o pó apresenta um tamanho de partícula bem inferior àquele do caso da moagem de níquel puro (Figura 5.12). Pode-se propor, então, que a existência de nanopartículas na superfície do pó de níquel proporcionou melhores condições de moagem, reduzindo a quantidade de partículas soldadas e conseqüentemente promovendo fragilização e fratura em partículas menores.

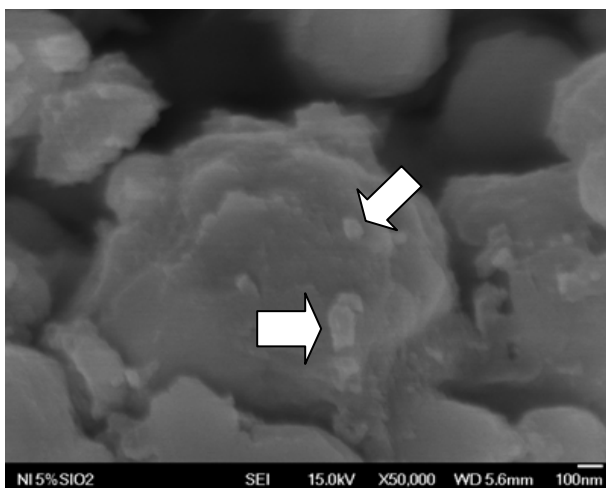


Figura 5.14: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO₂ processado por colagem de barbotina.

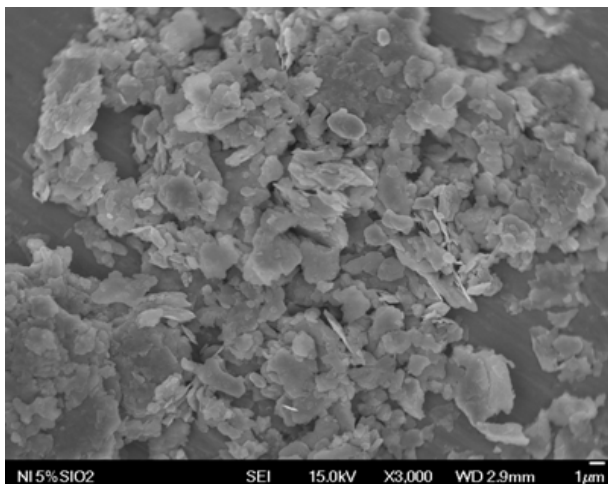


Figura 5.15: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO₂ processado por moagem de alta energia.

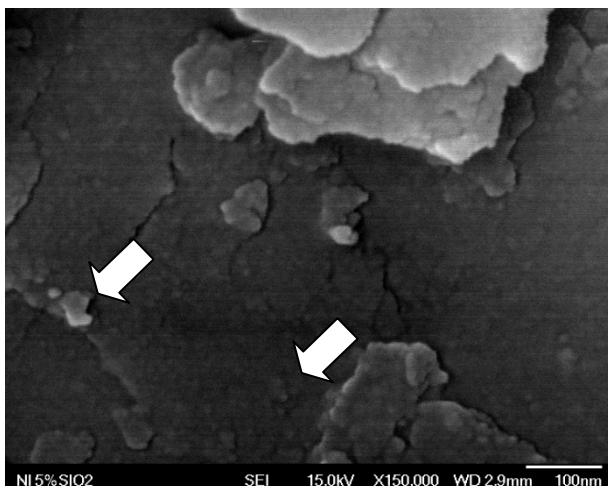


Figura 5.16: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% SiO₂ processado por moagem de alta energia.

Acima, na Figura 5.16 mostra um detalhe com maior ampliação das partículas de Ni-5% SiO₂ moídas em atritor. Com esta ampliação é possível verificar que algumas nanopartículas de sílica se encontram nas

bordas das partículas de níquel (setas indicativas), resultado do movimento de atrição dos corpos de moagem contra as mesmas dentro do moinho.

A Figura 5.17, com auxílio de setas, mostra o resultado da adição de 10% em volume de nanopartículas de sílica na superfície das partículas de níquel. Com esta quantidade, a condição superficial das partículas de níquel provocou um aumento da rugosidade devido à aglomeração de nanopartículas.

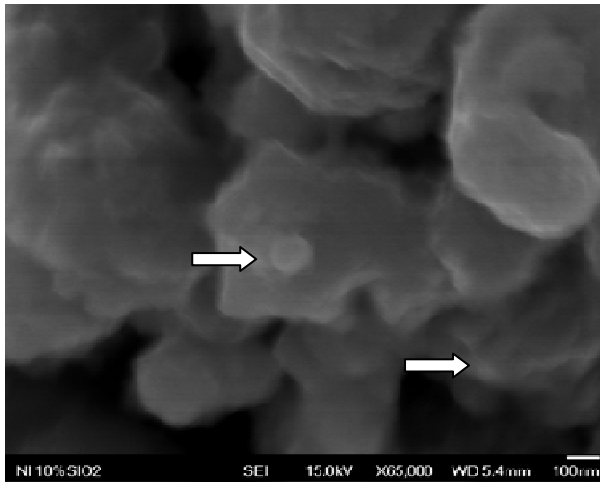


Figura 5.17: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO₂ processado por colagem de barbotina.

A Figura 5.18 mostra o resultado da moagem de alta energia sobre as partículas com adição de 10% em volume de sílica. Foi possível reduzir consideravelmente o tamanho das partículas com alguma aglomeração de partículas, mostrando que a presença de nanopartículas cerâmicas promoveu a fragilização do níquel. Com base no resultado obtido na curva de defloculação (Figura 5.5), sabe-se que a partir de 5% em volume de sílica atinge-se a saturação na adsorção de nanopartículas sobre as superfícies das partículas de níquel. Portanto, há um excesso de nanopartículas no líquido que após a drenagem da água, as quais ficam livres dentro do compactado participando efetivamente do processo de moagem.

A presença de segunda fase dispersa na matriz metálica aliada à redução no tamanho de partícula são dois mecanismos de aumento de

resistência mecânica e dureza, porque o contato entre partículas metálicas promove a melhoria na sinterabilidade e, estando as nanopartículas impregnadas dentro da matriz, cria-se uma barreira ao escoamento durante sollicitação mecânica.

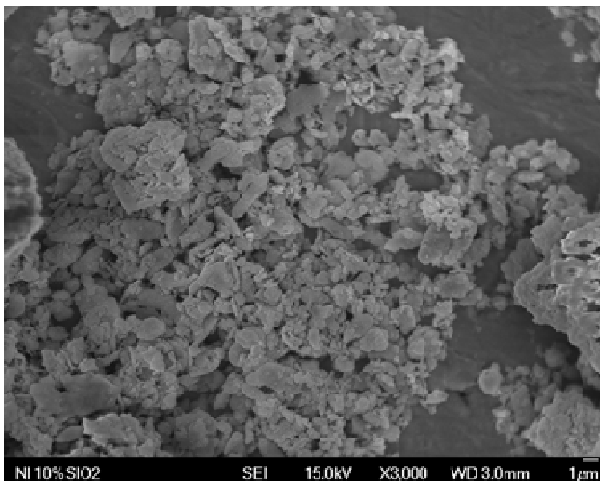


Figura 5.18: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO_2 processado por moagem de alta energia.

A Figura 5.19 mostra as nanopartículas impregnadas na superfície do níquel bem identificadas e com maior ampliação. A Figura 5.20 apresenta o espectro obtido com a microanálise química para o compósito com 10% em volume de sílica, onde podem ser identificados claramente os picos relativos ao silício e ao oxigênio presentes na amostra. Tal resultado comprova que, mesmo após moagem, houve retenção de nanopartículas de sílica na mistura do compósito.

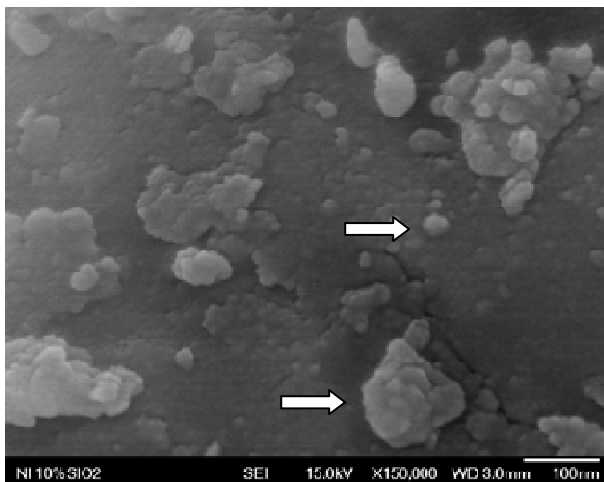


Figura 5.19: Micrografia FEG-MEV de amostra 10% SiO₂ processado por moagem de alta energia.

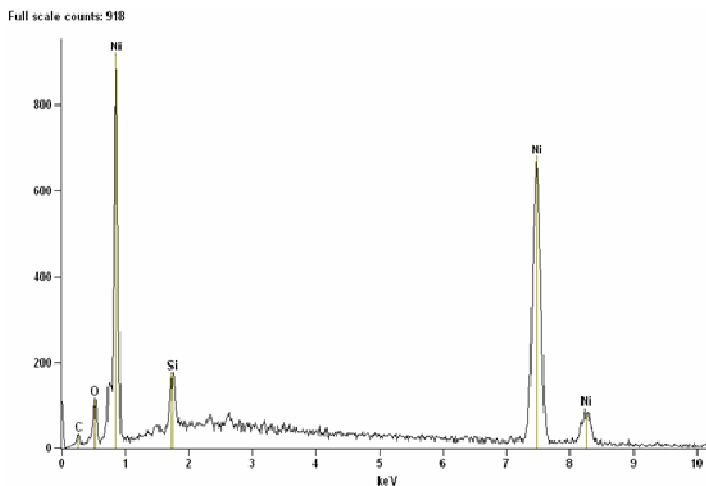


Figura 5.20: Espectro de EDS do pó composto Ni - 10% SiO₂.

5.4.4.3 Caracterização do pó composto Ni – TiO₂

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 se referem às misturas de níquel com 5% em volume de titânia. Observando a Figura 5.21, o mesmo efeito descrito anteriormente ocorre sobre as partículas de níquel. Há alteração na superfície da partícula com aumento da rugosidade. Na Figura 5.21 são mais evidenciadas as nanopartículas de titânia devido ao seu tamanho médio de partícula ser bem superior ao da sílica (100 nm contra 25 nm).

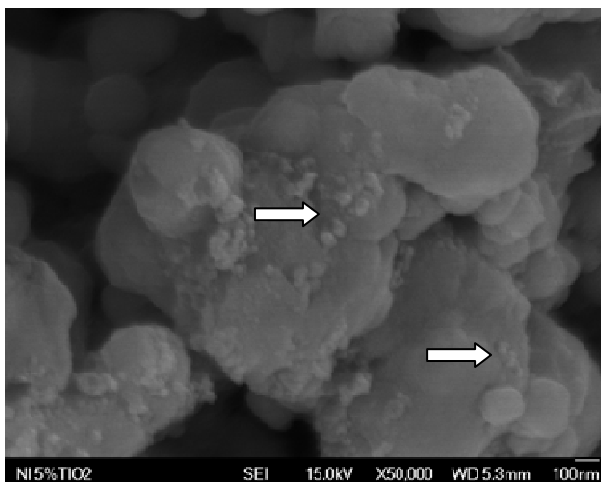


Figura 5.21: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO₂ processado por colagem de barbotina.

A Figura 5.22 se refere ao resultado provocado pela moagem de alta energia sobre as partículas de níquel e titânia. De acordo com a curva $\eta_{(ap)} \times \gamma$, (Figura 5.6), o aumento da fração volumétrica de dióxido de titânio provocou aumento na viscosidade, mostrando a falta de interação com o dispersante. Isso deixa nanopartículas livres desde 1% até 5% em volume, além de maior tamanho médio de partícula. A Figura 5.23 mostra uma partícula de níquel recoberta com titânia. Podem ser visualizados pelas setas alguns aglomerados de nanopartículas aderidos à superfície. Resultado semelhante com adição de nanossílica foi notado somente com adição de 10% em volume, fornecendo argumentos para propor que a moagem de alta energia foi

eficiente na medida em que nanopartículas se apresentassem livres no compactado.

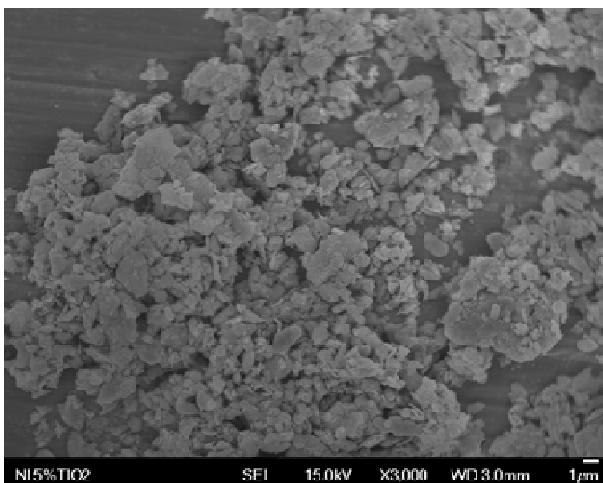


Figura 5.22: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO₂ processado por moagem de alta energia.

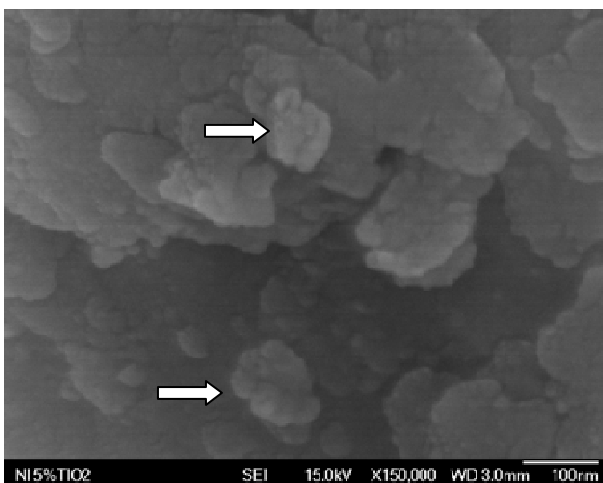


Figura 5.23: Micrografia FEG-MEV de amostra 5% TiO₂ processado por moagem de alta energia.

A Figura 5.24 mostra a microanálise química da mistura de níquel com 5% de titânia. Há picos de titânio e oxigênio, o que indica a presença de nanotitânia retida após a etapa de moagem.

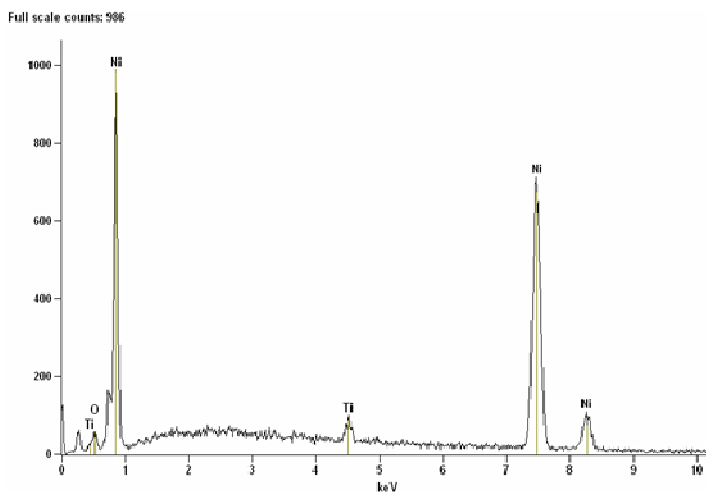


Figura 5.24: Espectro de EDS do pó compósito Ni – 5% TiO₂.

5.4.4.4 Microestruturas dos compactados Ni – SiO₂ processados por colagem de barbotina

A Figura 5.25 mostra a metalografia do corpo de prova processado por colagem de barbotina com 100% de níquel. Comparando-se com o resultado anterior (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001), pode-se perceber o refino de grão da microestrutura e a pequena porosidade intergranular. O tamanho médio de grão foi calculado a partir de 40 medições utilizando o software ESSS Imago. O resultado obtido foi de $\mu_{(\text{grão})} = 7,5 \mu\text{m}$ e $\sigma_{(\text{grão})} = 2,8 \mu\text{m}$. Tal resultado tem boa correlação com os valores de densificação apresentados anteriormente (Figura 5.8).

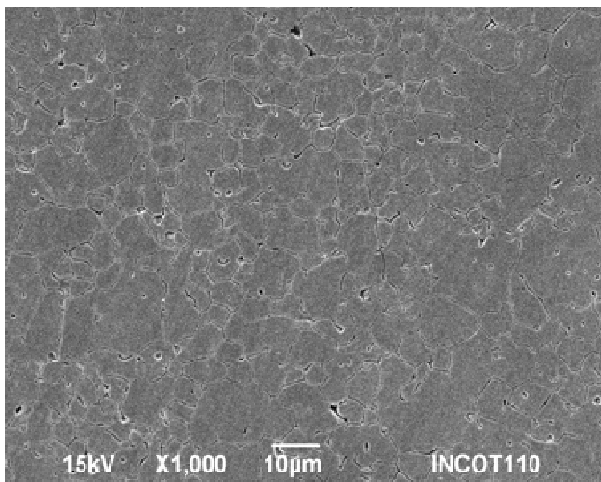


Figura 5.25: Micrografia MEV de amostra 100% Ni processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

A adição de 1% e 3% de nanossílica causou alterações microestruturais, que podem ser vistas nas Figuras 5.26, 5.27, respectivamente. Com 5% e 10% em volume de sílica a microestrutura se torna mais defeituosa provocada pelo aumento na viscosidade da suspensão. Analisando as Figuras 5.28 e 5.29, nota-se que as nanopartículas exerceram influência no mecanismo de sinterização e geração de porosidades específicas nos compactados.

Durante o processo de colagem há dois eventos distintos e simultâneos. No primeiro, há o empacotamento das partículas de níquel dentro do molde; o segundo é relativo à drenagem do líquido. Com base nesse conceito, durante a etapa de empacotamento de partículas, há a formação da porosidade entre partículas (primária), menor, devido ao tamanho médio das partículas de níquel (2,5 μm). A segunda porosidade (secundária), maior, é formada pelo escoamento do líquido em direção aos canais do molde poroso. Na Figura 5.28 são evidenciados ambos os tipos de porosidades. Entretanto, com 10% em volume de sílica, o empacotamento entre as partículas foi dificultado pela alta viscosidade da suspensão (Figura 5.3), o que promoveu a interconexão entre estes dois tipos de porosidade (Figura 5.29). Ou seja, a drenagem do líquido em uma suspensão viscosa se dá por diversos canais com diâmetro pequeno (porosidade secundária com poros pequenos) enquanto para uma suspensão com baixa viscosidade (Figura

5.3), o escoamento do líquido se dá por um menor número de canais com maior diâmetro (Figura 5.27).

A evolução da quantidade e distribuição de tamanho de poros dos compósitos pode ser correlacionada à presença de nanopartículas cerâmicas. De acordo com as figuras anteriores, supõe-se que houve o envolvimento gradativo das partículas de níquel por nanopartículas de sílica, que promoveram o impedimento também gradativo da densificação dos materiais. As nanopartículas cerâmicas funcionaram como barreira para o mecanismo de difusão volumétrica (taxa de difusão) responsável pela eliminação da porosidade durante a sinterização.

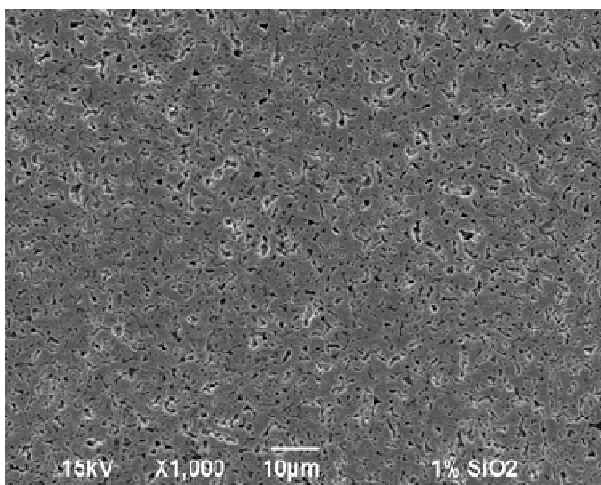


Figura 5.26: Micrografia MEV de amostra 1% SiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

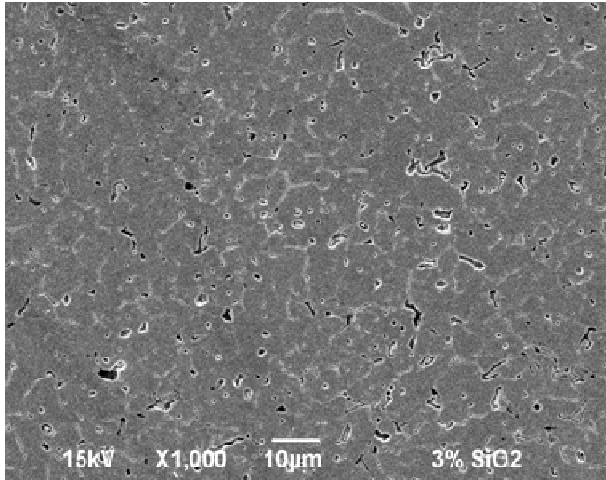


Figura 5.27: Micrografia MEV de amostra 3% SiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

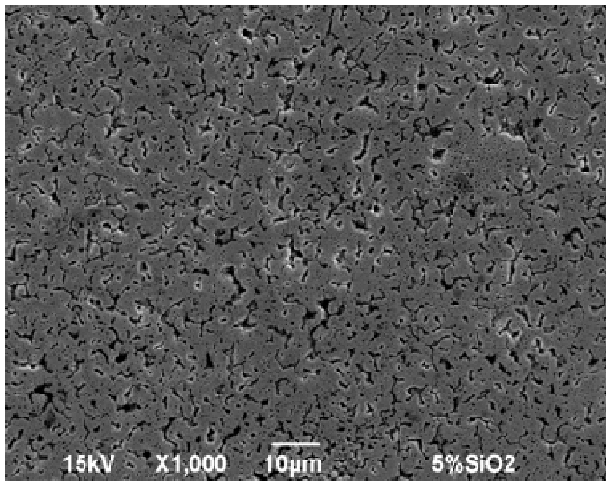


Figura 5.28: Micrografia MEV de amostra 5% SiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

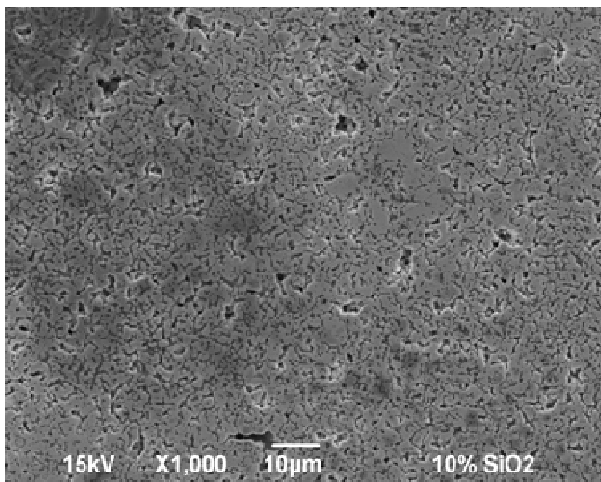


Figura 5.29: Micrografia MEV de amostra 10% SiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

5.4.4.5 Microestruturas dos compactados Ni - TiO₂ processados por colagem de barbotina

As imagens das Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 mostram respectivamente as microestruturas que evidenciam as porosidades relativas às misturas com 1%, 3% e 5% de dióxido de titânio respectivamente. Essas imagens revelam a presença dos dois tipos de porosidade, comentados anteriormente, nas misturas com 1% e 3% de TiO₂. Mais uma vez, ao aumentar a fração volumétrica para 5%, a viscosidade da suspensão também aumenta e a porosidade menor (oriunda do empacotamento de partículas) não é visualizada.

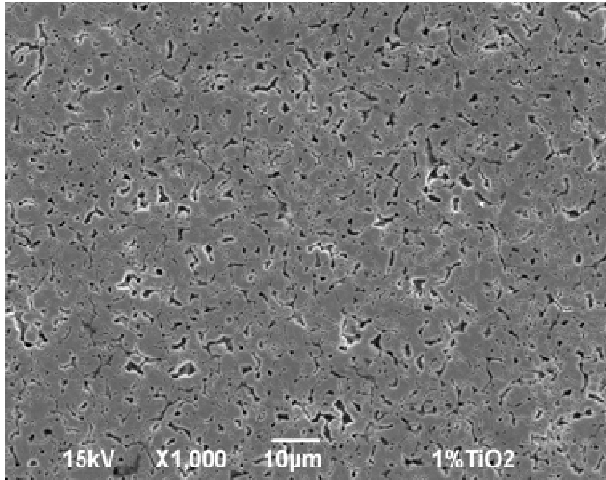


Figura 5.30: Micrografia MEV amostra 1% TiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

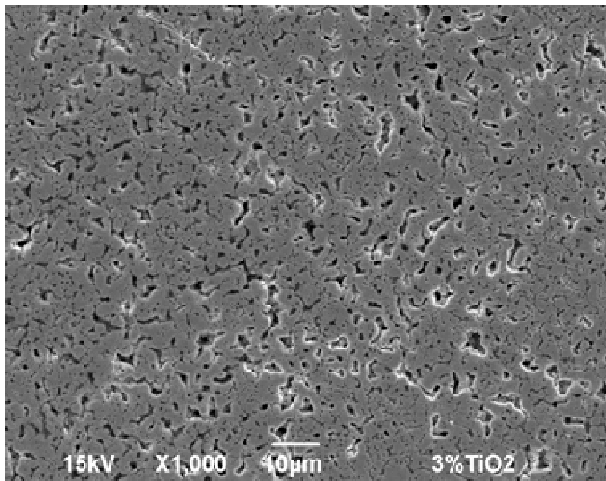


Figura 5.31: Micrografia MEV de amostra 3% TiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

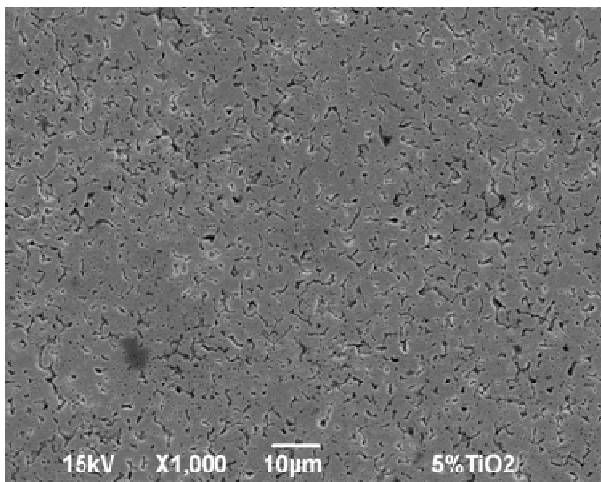


Figura 5.32: Micrografia MEV amostra 5% TiO₂ processado por colagem de barbotina – Centro da amostra.

5.4.4.6 Microestruturas dos compactados Ni – SiO₂ processados por moagem de alta energia

A Figura 5.33 mostra a microestrutura do compactado processado por moagem de alta energia para 100% níquel. O aumento na porosidade é justificada pela falta de compactabilidade dos pós processados por moagem, que pode ser atribuída a dois fatores principais: (1) encruamento que reduziu a capacidade do pó em se deformar; (2) aspecto de folhas característico das partículas (elevado fator de forma).

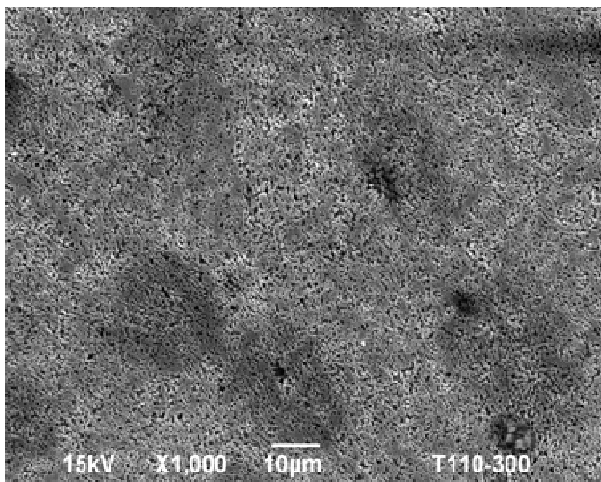


Figura 5.33: MEV amostra 100% níquel processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 são micrografias das misturas com 1%, 3%, 5% em volume de sílica, respectivamente, processadas por moagem de alta energia. São vistas inúmeras trincas e poros maiores (indicadas pelas setas) evidenciando a dificuldade em empacotar e compactar os pós encruados. Isso ocorre devido à formação de um filme de nanopartículas de óxido em algumas áreas que dificulta a sinterização.

Notadamente, há uma transição entre a presença das trincas e a formação de poros maiores e arredondados, vistas nas figuras 5.35 e 5.36. Analisando as figuras, pode-se supor que começa a haver a redução no tamanho das partículas e um arredondamento gradativo durante a moagem, facilitando o seu empacotamento.

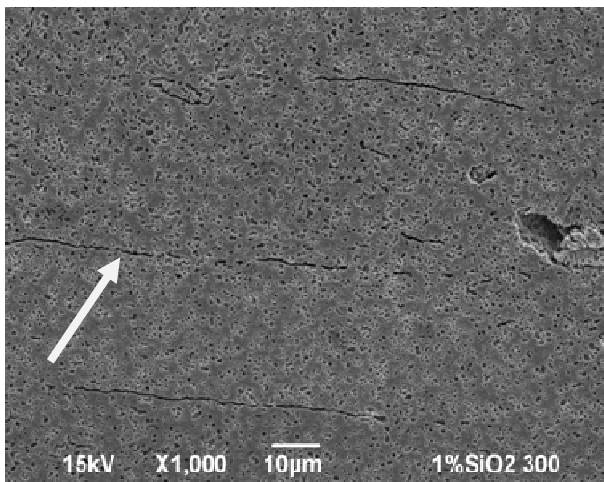


Figura 5.34: Micrografia MEV amostra 1% SiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

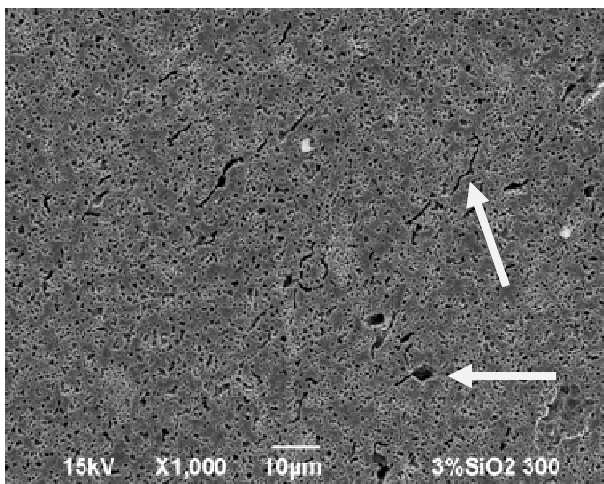


Figura 5.35: Micrografia MEV amostra 3% SiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

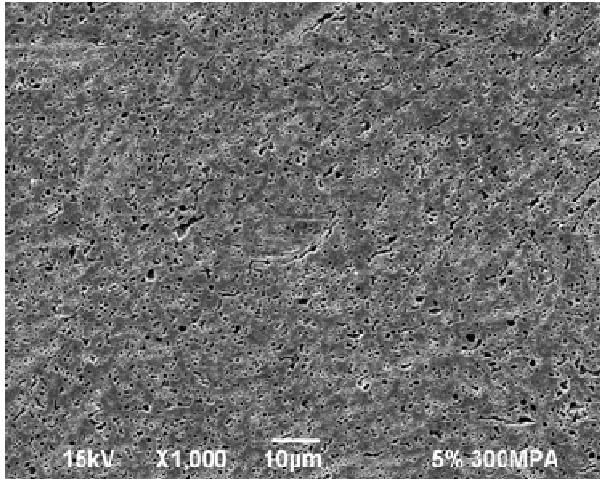


Figura 5.36: Micrografia MEV amostra 5% SiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

A Figura 5.37 mostra o compactado com 10% em volume de sílica processado por moagem de alta energia. Essa quantidade de nanopartículas provocou a redução e arredondamento das partículas do níquel. Houve uma distribuição mais uniforme de partículas e ocorreu ainda uma inibição generalizada do crescimento de grão, mantendo elevada a sinterabilidade. Esse fato proporcionou o melhor empacotamento entre as partículas, aumentando a densidade a verde e, conseqüentemente, durante a sinterização facilitou tanto a difusão superficial quanto a difusão volumétrica, gerando compactados sinterizados mais densos e com microestrutura mais refinada.

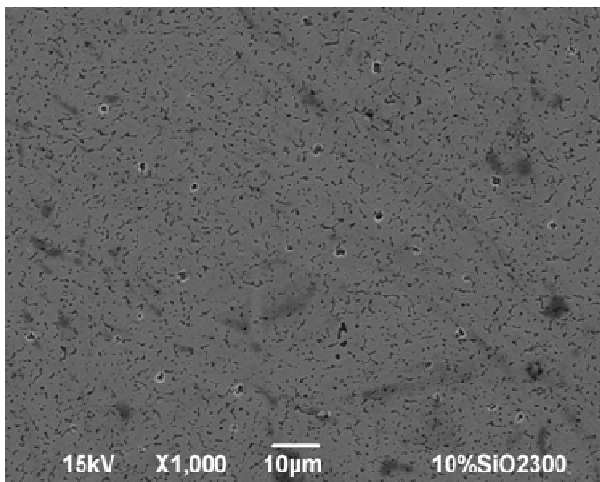


Figura 5.37: Micrografia MEV amostra 10% SiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

5.4.4.7 Microestruturas dos compactados Ni - TiO₂ processados por moagem de alta energia

As Figuras 5.38, 5.39 e 5.40 apresentam, respectivamente, as misturas de níquel com 1%, 3% e 5% em volume de titânia, processadas por moagem de alta energia. Novamente são vistas microtrincas na mistura com 1% (indicadas pelas setas). Por outro lado, o aumento da fração volumétrica das nanopartículas provocou o refino microestrutural, assim como comentado anteriormente para o caso da sílica.

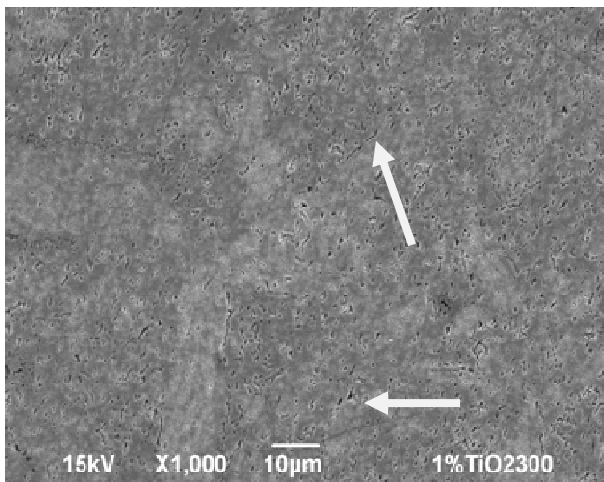


Figura 5.38: Micrografia MEV amostra 1% TiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

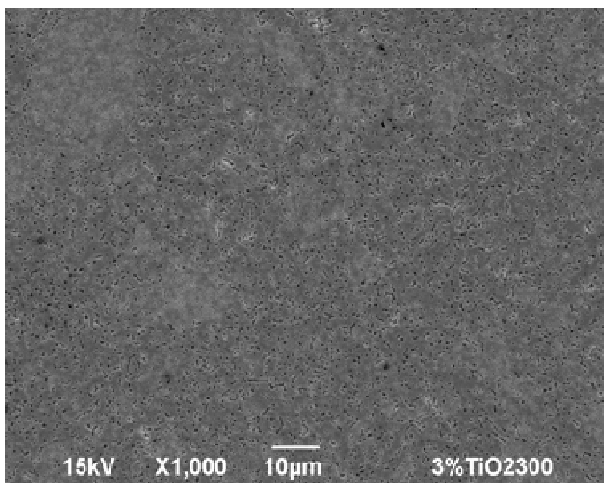


Figura 5.39: Micrografia MEV amostra 3% TiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

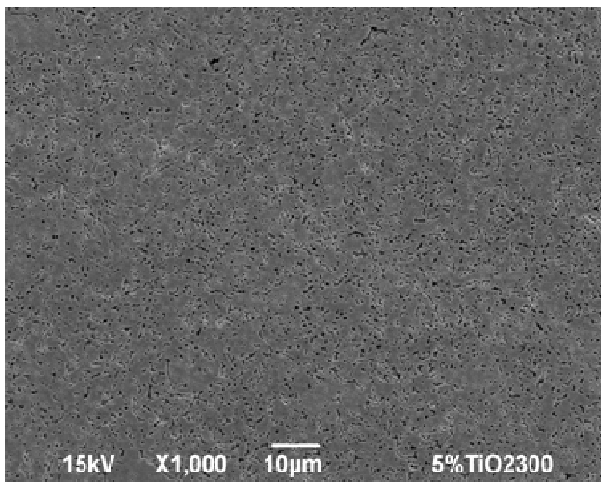


Figura 5.40: Micrografia MEV amostra 5% TiO₂ processado por moagem de alta energia – Centro da amostra.

5.4.4.8 Re-sinterização dos pós processados por moagem de alta energia Ni – SiO₂

As Figuras 5.41, 5.42, 5.43, 5.44 e 5.45 apresentam as microestruturas dos corpos de prova re-sinterizados de níquel puro e as misturas com 1%, 3% 5% e 10% em volume de sílica, respectivamente. Após a etapa de moagem, os pós foram prensados a 300 MPa e passaram pelos tratamentos térmicos de recristalização, na temperatura de 725°C por 1 h, na tentativa de eliminar o encruamento provocado pela deformação plástica imposta pela moagem de alta energia. Após isso, amostras foram re-prensadas a 700 MPa e re-sinterizadas. As microestruturas comprovam que, como visto na Figura 5.10, não houve um ganho na densificação com a dupla sinterização. Isso se deve ao fato de que as partículas já não apresentavam morfologias ideais à compactação e o aumento da capacidade de deformação dos pós por recozimento não foi capaz de suprir esta deficiência. Sem alteração da forma das partículas, não se podem alterar as condições de compactabilidade do pó, comprometendo a sua densificação.

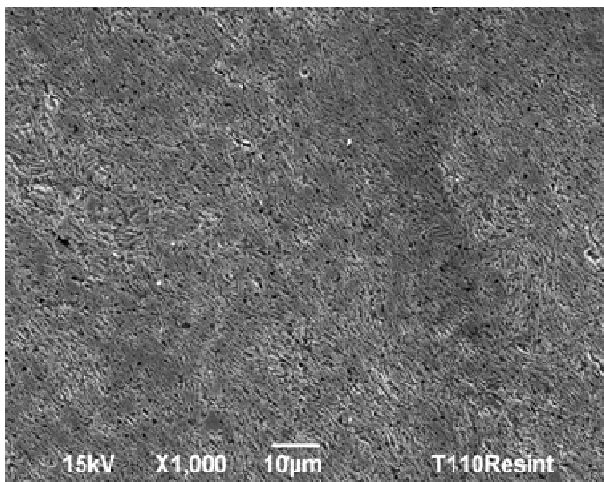


Figura 5.41: Micrografia MEV amostra 100% níquel re-sinterizado – Centro da amostra.

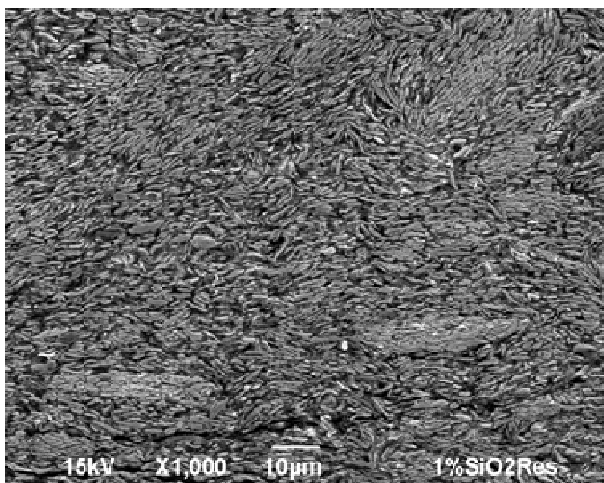


Figura 5.42: Micrografia MEV amostra 1% SiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

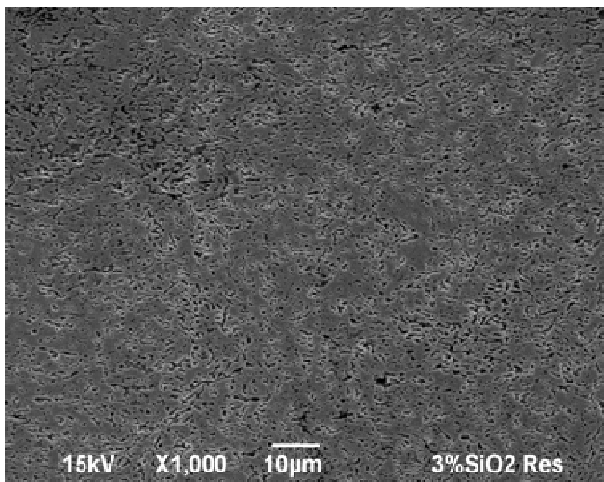


Figura 5.43: Micrografia MEV amostra 3% SiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

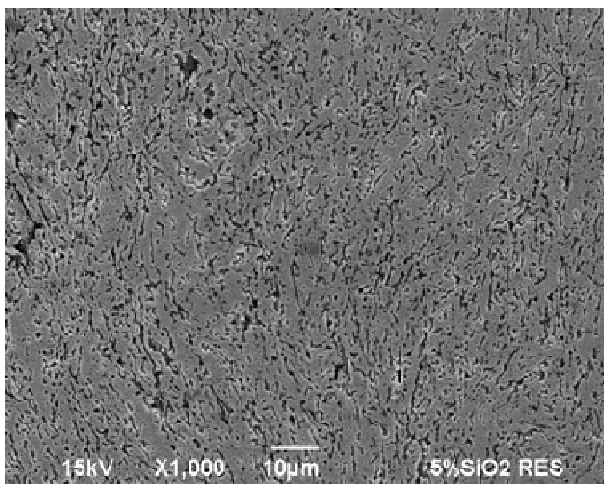


Figura 5.44: Micrografia MEV amostra 5% SiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

A Figura 5.45 mostra mais um indício que a alta quantidade de nanopartículas dispersas facilitou a densificação do compósito. Nesse caso, o pó moído atingiu menor tamanho de partícula e se tornou

levemente arredondado, melhorando o fator de forma do pó e, por consequência, sua compactabilidade. Tal efeito produziu melhoria na distribuição de porosidade do compactado denso quando comparado com as demais condições de re-sinterização.

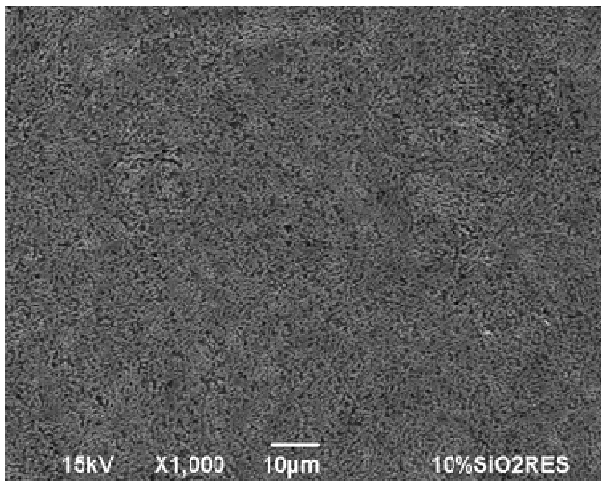


Figura 5.45: MEV amostra 10% SiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

5.4.4.9 Re-sinterização dos pós processados por moagem de alta energia Ni – TiO₂

As imagens 5.46, 5.47 e 5.48 representam as misturas de níquel com 1%, 3% e 5% titânia, respectivamente, que passaram pelos mesmos processos de re-sinterização. Os resultados obtidos mostram que a re-sinterização proporcionou, nesse caso, uma boa distribuição da porosidade e resultados bem distintos aos obtidos com sílica. Obteve-se uma microestrutura mais homogênea e refinada. Esses resultados podem indicar que a nanotitânia foi mais efetiva na redução de tamanho, produzindo compactados mais densos. Com o recozimento seguido de re-compactação os sinterizados puderam ser ainda mais densificados quando comparados com aqueles somente moídos e colados.

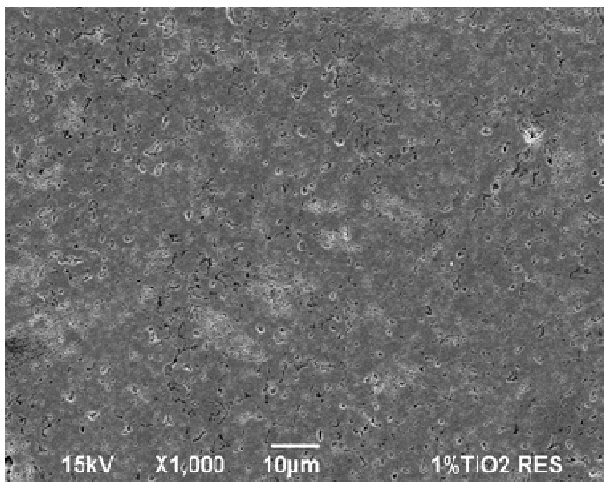


Figura 5.46: Micrografia MEV amostra 1% TiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

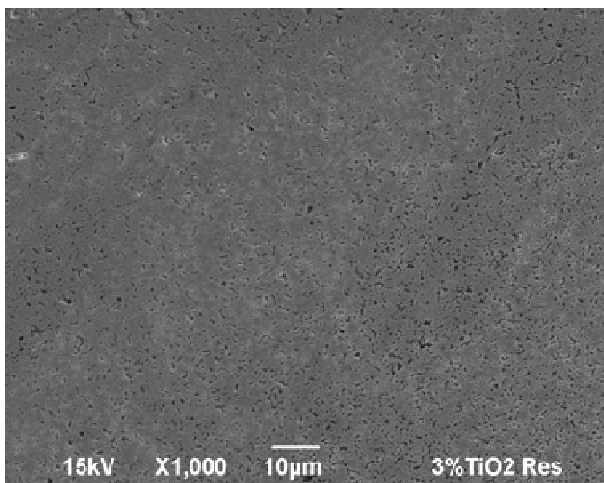


Figura 5.47: Micrografia MEV amostra 3% TiO₂ re-sinterizado – Centro da amostra.

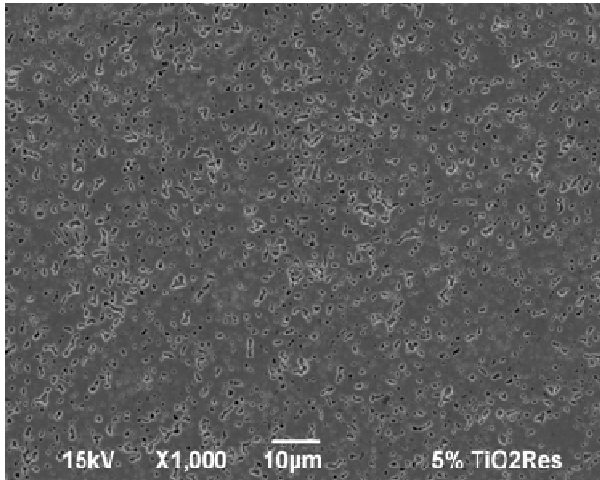


Figura 5.48: Micrografia MEV amostra 5% TiO_2 re-sinterizado – Centro da amostra.

5.4.5 Análise de imagens

As imagens foram feitas por microscopia óptica com aumentos de 1000 vezes e analisadas pelo programa ESSS Imago. O método de análise foi a binarização de imagens, pela qual os poros eram associados à cor branca, e a matriz à cor preta. Dez imagens foram feitas para cada mistura e 100 objetos (poros) foram identificados aleatoriamente para as medições.

A Figura 5.49 representa as medidas de área dos poros dos compactados obtidos por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização de níquel puro e misturas com sílica. A maior variabilidade de valores está na moagem de alta energia, que, como visto nas microestruturas, apresentou compactados com diversas trincas e poros maiores que não puderam ser negligenciados. A colagem de barbotina apresentou pouca variação já que o empacotamento das partículas deu-se em meio líquido e com baixa viscosidade, homogeneizando a microestrutura. Os valores de área dos poros para as amostras re-sinterizadas obedeceram a certo nivelamento devido à melhor condição de compactação, cujas partículas se apresentavam com melhor ductilidade.

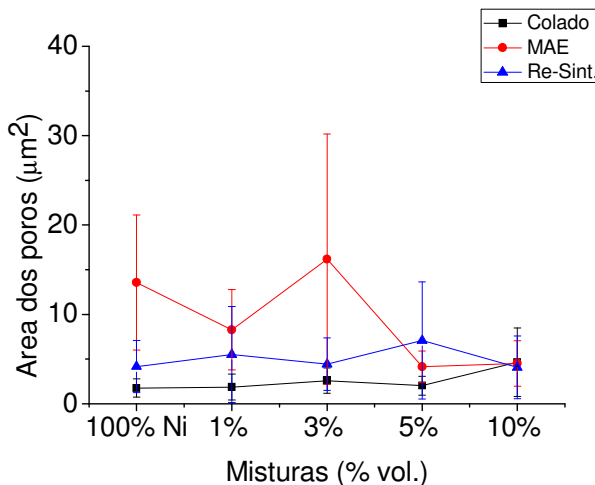


Figura 5.49: Comparativo entre área dos poros de Ni – SiO₂ processados por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização.

A Figura 5.50 mostra as medidas de área dos poros dos compactados obtidos por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização para o níquel puro e misturas com titânia. Os resultados mostram a colagem de barbotina resultou em maiores valores de áreas de poros, como explicado em capítulos anteriores, a viscosidade das suspensões influenciou nas densidades a verde e conseqüentemente nas dos sinterizados. A melhor resposta à moagem resultou numa melhor distribuição de tamanho de poros e com a re-sinterização os valores mantiveram-se estáveis.

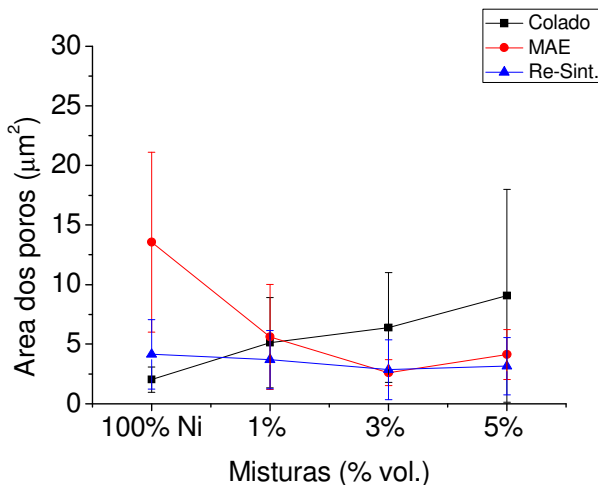


Figura 5.50: Comparativo entre área dos poros de Ni – TiO₂ processados por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização.

5.5 MICRODUREZA

Foram realizadas em média 10 indentações de microdureza com carga de 0,025N (250 gf) que percorreram toda a superfície das amostras processadas por colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterizadas.

5.5.1 Microdureza compósito Ni – SiO₂

A Figura 5.51 estabelece uma comparação entre os valores médios de microdureza para as três rotas de processamento dos compósitos Ni-SiO₂. Sabe-se que a dureza do compósito está relacionada com três aspectos básicos: (1) reforço produzido na matriz por meio da dispersão de uma segunda fase dura (barreira de movimentação de discordância e dureza da segunda fase); (2) porosidade do compósito sinterizado; e (3) dureza da matriz (tamanho de grão e encruamento). A Figura 5.52 apresenta valores comparados de porosidade dos compósitos Ni-SiO₂ para as três rotas de processamento. Com base nos resultados das Figuras 5.51 e 5.52 podem-se propor algumas discussões. A partir da Figura 5.51 pode-se sugerir que o processamento do compósito por colagem de barbotina promoveu a

mistura efetiva de suas fases. O efeito da homogeneização pode ser comprovado, pois com a adição de apenas 1% em volume de sílica, proporcionou-se um grande aumento na média de dureza do material. Tal efeito pode ser correlacionado preferencialmente com o reforço da matriz produzido pela dispersão das nanopartículas de sílica. Contudo, as durezas diminuíram com o aumento da fração de nanopartículas. Nesse caso, o efeito pode ser atribuído ao aumento da porosidade durante a sinterização na qual a sílica funcionou como barreira à densificação (Figura 5.52). Novamente, a média das durezas se elevou com adição de 10% em volume de sílica. Nesse caso, as nanopartículas exerceram contribuição fundamental pela presença em excesso na microestrutura (segunda fase dura), compensando a sua porosidade.

A Figura 5.51 com resultados de dureza mais elevada foi obtida para os materiais processados pela moagem de alta energia. O processamento mecânico causou encruamento e aumento no fator de aspecto das partículas alterando o empacotamento das mesmas no interior da matriz. A compressão gerou corpos de prova com maiores densidades a verde e, após a sinterização, compactados com menor porosidade quando comparados àqueles colados (Figura 5.52). Uma causa desse aumento significativo da dureza pode ser atribuída à competição entre os fenômenos de recristalização e sinterização, na qual a sinterização se sobrepôs à recristalização. Logo, a matriz de níquel não teve a sua dureza diminuída, ou seja, as nanopartículas produziram um impedimento à cinética de recristalização do material. No caso dos compósitos re-sinterizados, houve um tratamento prévio de recristalização a 725°C. Nesse caso, o tratamento térmico seguido de sinterização foi efetivo na redução da dureza da matriz e, conseqüentemente, reduziu a dureza dos compósitos a valores muito semelhantes àqueles dos processados via colagem (Figura 5.51).

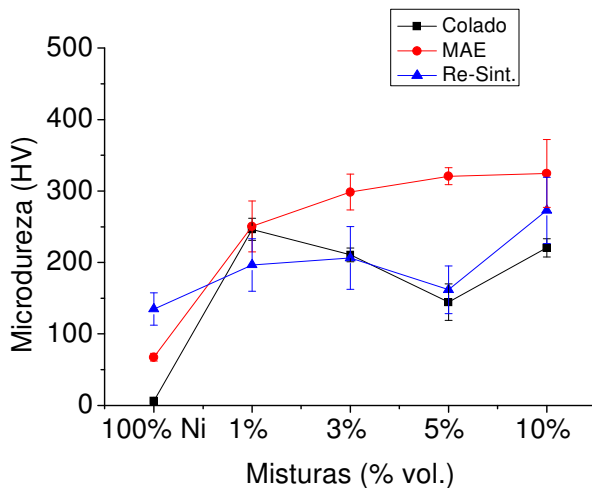


Figura 5.51: Perfil de microdureza Vickers dos corpos de prova colado, moído e re-sinterizados Ni – SiO₂.

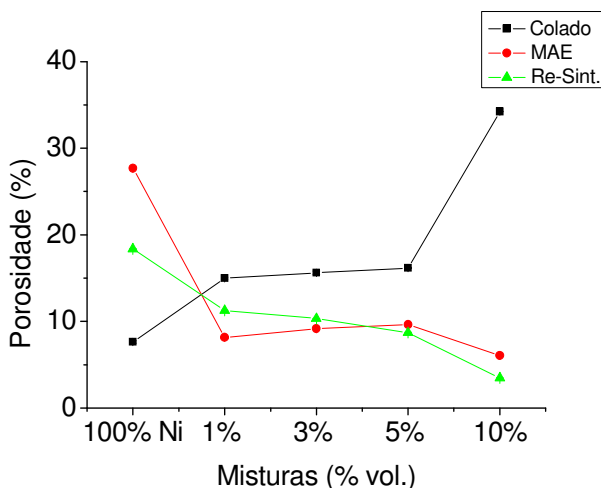


Figura 5.52: Comparativo de porosidades entre colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização para Ni – SiO₂.

5.5.2 Microdureza compósito Ni – TiO₂

A Figura 5.53 estabelece uma comparação entre os valores médios de microdureza para as três rotas de processamento dos compósitos Ni-TiO₂. Tomando como base os comentários realizados sobre a dispersão de nanopartículas de sílica, podem-se reiterar alguns comentários relevantes. O efeito da colagem de barbotina permitiu uma mistura homogênea de fases, cujo resultado já é percebido com a adição de apenas 1% em volume de nanopartículas um real aumento nos valores de durezas. Comparando com os resultados obtidos com as nanopartículas de sílica, os menores valores podem ser justificados pela elevada porosidade dos compactados (Figura 5.54), conseqüência da alta viscosidade da suspensão (Figura 5.6). Nota-se que os valores de dureza não sofrem alterações mesmo quando se aumenta suas frações volumétricas. Isto se deve ao fato de que o aumento da quantidade de partículas duras dispersas no níquel é suprimido pela elevação da porosidade.

O processamento mecânico proporcionou os melhores incrementos de dureza aos compósitos processados. Tanto a moagem e sinterização quanto a etapa intermediária de recristalização com posterior re-sinterização produziram durezas semelhantes, pois os valores médios e seus desvios se interceptam, como pode ser visto na Figura 5.53. Analisando essas curvas, supõe-se que as nanopartículas de titânia homogeneamente dispersas na matriz de níquel bloquearam a cinética de recristalização durante o tratamento térmico. A diferença sensível entre as duas rotas de moagem e re-sinterização está ligada à porosidade. A porosidade relativa aos corpos de prova re-sinterizados é suavemente menor, mostrando que houve melhor densificação (Figura 5.54). Trabalhos com reforços de nanopartículas de titânia foram publicados mostrando resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para as amostras obtidas por colagem (LIN et al., 2006; CHEN et al., 2010). Ou seja, o processamento via recristalização e re-sinterização produziu compósitos com valores de dureza superiores aos citados na literatura.

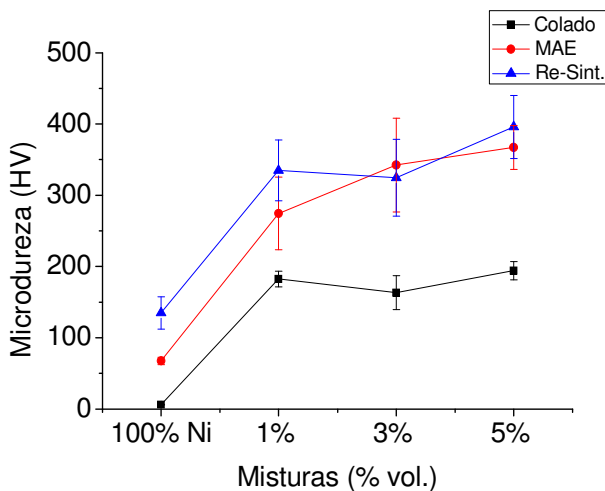


Figura 5.53: Perfil de microdureza Vickers dos corpos de prova colados, moídos e re-sinterizados para Ni – TiO₂.

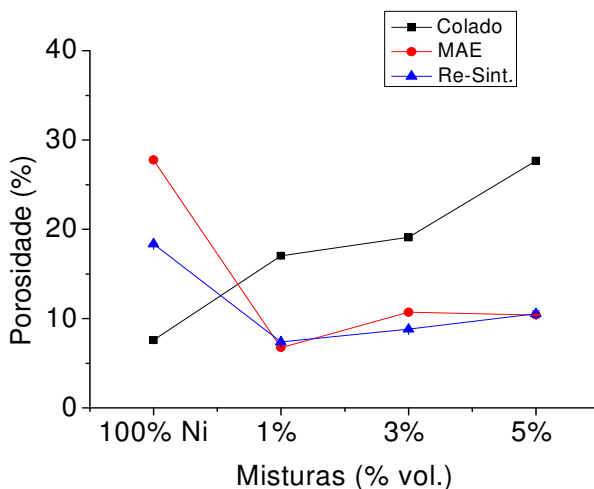


Figura 5.54: Comparativo de porosidades entre colagem de barbotina, moagem de alta energia e re-sinterização para Ni – TiO₂.

5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As amostras de níquel puro e as misturas com sílica e titânia nas frações volumétricas de 5% e 10% foram analisadas dos corpos de provas produzidos por colagem de barbotina e por moagem de alta energia. A Tabela 5.1 mostra alterações nos tamanhos dos cristalitos das amostras analisadas. Para a identificação dos picos utilizaram-se as cartas ICSD. Os resultados das análises correspondem às imagens 5.55, 5.56 e 5.57 para o níquel e as misturas com sílica e a 5.58 para o níquel e a mistura com titânia.

Sabendo que a análise de difração de raios x avalia a cristalinidade dos materiais, os resultados obtidos mostram que houve, mesmo que em baixa intensidade, alguma redução no tamanho de cristalito das amostras analisadas. Como observado na Figuras 5.55 e 5.56 houve uma redução na intensidade (contagem) e um alargamento dos picos característicos do níquel que comprovam tal afirmação. A deformação plástica imposta sobre as partículas pelos corpos de moagem causou este fenômeno. A presença das nanopartículas de sílica e titânia não foi revelada pelos difratogramas devido ao fato que as estas são menores que o limite de detecção do difratômetro. O comprimento de onda mínimo mensurável por difratometria é 100 nm. (SURYANARAYANA, 2001)

Tabela 5.1: Tamanho do cristalito para níquel puro e Ni – SiO₂ e Ni – TiO₂.

Mistura (% vol.)	Tamanho do Cristalito (nm)
100% Ni Colado	43
100% Ni Moído	43
5% SiO ₂ Colado	52
5% SiO ₂ Moído	37
10% SiO ₂ Colado	43
10% SiO ₂ Moído	37
5% TiO ₂ Colado	43
5% TiO ₂ Moído	37

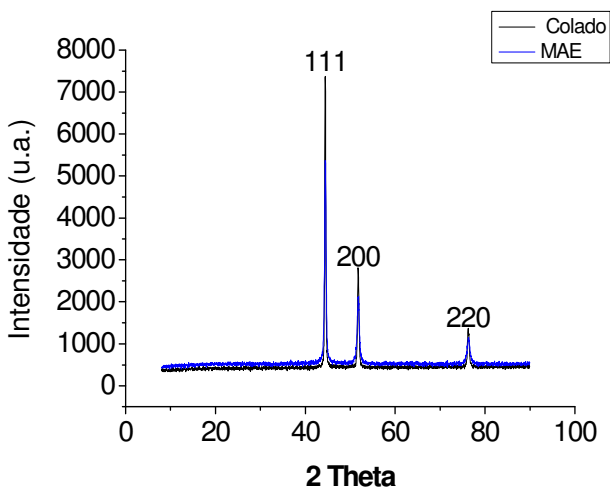


Figura 5.55: Difratogramas amostras 100% níquel produzidas por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

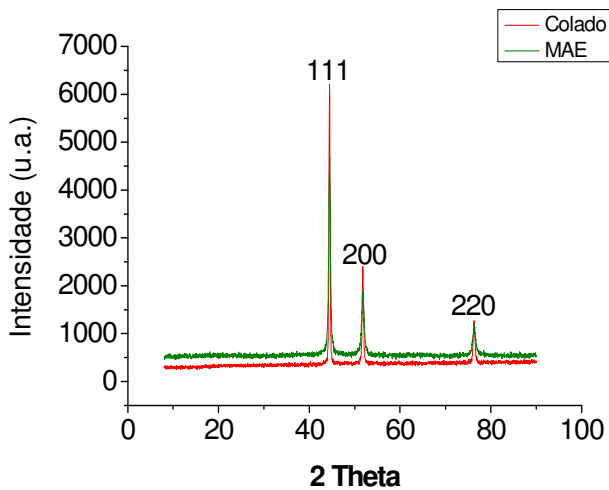


Figura 5.56: Difractogramas de amostras 5% SiO₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

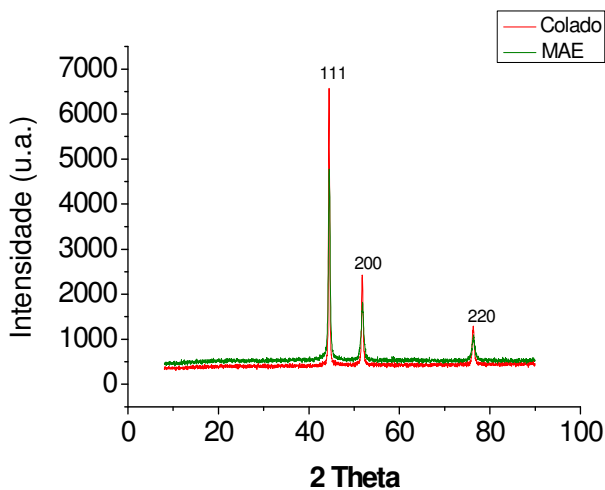


Figura 5.57: Difractogramas de amostras 10% SiO₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

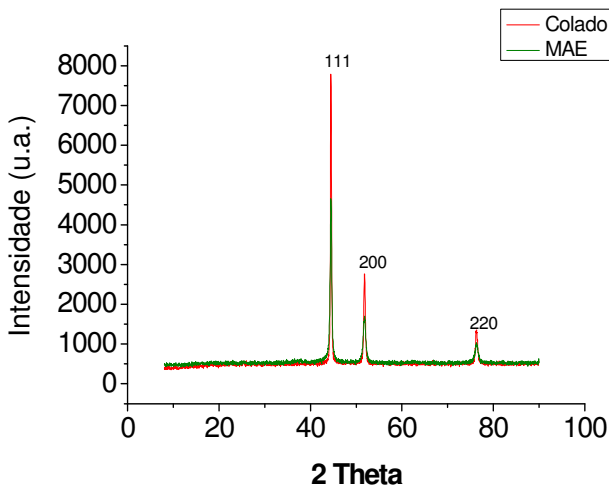


Figura 5.58: Difratogramas de amostras 5% TiO₂ produzidos por colagem de barbotina e moagem de alta energia.

5.7 ANÁLISE DILATOMÉTRICA

O pó de níquel Inco T-110 foi analisado termicamente no ICV e o pó processado por moagem de alta energia, no LabMat. O resultado da análise do material recebido está apresentado na Figura 5.59. Avaliando os resultados da derivada da retração linear note-se o aparecimento de dois eventos distintos. O primeiro pico cerca dos 500°C pode ser explicado como sendo a formação dos pescoços (ou *necks*) durante a primeira etapa da sinterização (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al, 2001). O segundo evento acontece próximo aos 900°C, se apresentando maior e mais bem definido revelando a temperatura na qual ocorre a maior taxa de densificação e a partir deste resultado, as sinterizações foram realizadas.

O efeito da moagem de alta energia sobre a sinterabilidade do pó de níquel é mostrado na Figura 5.60. Comparando-se os resultados dilatométricos com os do material sem moagem notam-se dois eventos a serem discutidos: (1) a temperatura onde ocorre a maior taxa de retração (difusão volumétrica) sofreu redução da ordem de 175°C; e (2) a ausência da temperatura onde a taxa de retração atinge a estabilidade (final da sinterização). Durante a moagem, os pós sofrem intensa deformação plástica armazenando grande potencial energético na sua

estrutura na forma de alta densidade de defeitos cristalinos, como discordâncias e lacunas. Durante o tratamento térmico de recozimento para recristalização, esses defeitos tendem a serem eliminados produzindo um aumento na força motriz termodinâmica do processo de sinterização. Além disso, o processamento mecânico provocou alterações na morfologia e na distribuição do tamanho das partículas do pó moído. Baseando-se nesses fatos, pode-se propor que a antecipação na temperatura com maior taxa de densificação deve-se à melhor condição termodinâmica para a sinterização que antecipa sua cinética (fenômenos simultâneos de recristalização e sinterização), haja vista que esse evento se dá na faixa dos 725°C (Figura 5.60). Tal temperatura é típica do processo de recristalização do níquel.

O segundo evento a ser comentado é a ausência da temperatura na qual a taxa de retração se estabiliza. A Figura 5.59 aponta para ~1000°C como garantia de densificação do compactado. Analisando a Figura 5.60, pode-se notar que para o caso do material moído, a sinterização não foi finalizada. Tal aspecto pode ser correlacionado à alteração na razão de aspecto das partículas produzido pela moagem. A forma plana das partículas de pó (Figura 5.12) gerou uma grande quantidade de área de contato e, por consequência, a formação de pescoços ou “*necks*” foi facilitada (fase inicial da sinterização). Entretanto, os resultados da figura mostram que na segunda fase de sinterização, na qual a eliminação de porosidade ocorre, a cinética de difusão volumétrica parece ser dificultada. Tal comportamento pode ser relativo ao fato de que a forma e o tamanho dos poros (alongados e grandes) desfavorecerem a densificação (difusão volumétrica para eliminação de poros). Logo, a temperatura na qual se atingiria a estabilização da retração, não pôde ser atingida já que o níquel fundiria a 1455°C.

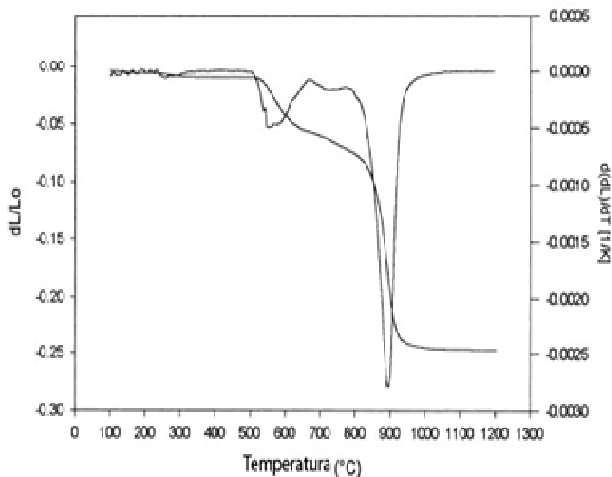


Figura 5.59: Dilatometria do compactado de Ni produzido por colagem de barbotina. (SÁNCHEZ-HERÊNCIA et al., 2001)

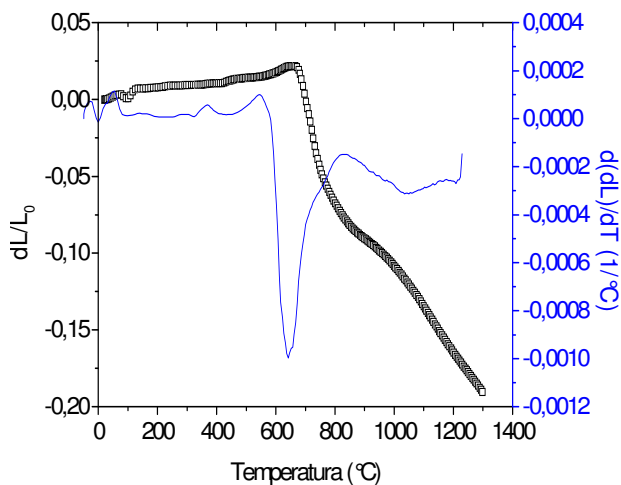


Figura 5.60: Dilatometria do compactado de Ni produzido por moagem de alta energia.

6 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Suspensões aquosas de níquel puro e adições de diferentes frações volumétricas de nanopartículas de sílica e titânia foram estabilizadas. Os resultados obtidos mostraram que a adição de nanossílica em até 5% em volume proporcionou reduções nas viscosidades das suspensões, sendo a região compreendida entre 3% e 5% a que apresentou menor viscosidade. Essas suspensões produziram corpos de prova com densidades à verde superiores concluindo que a sílica foi adsorvida às cadeias poliméricas do dispersante ajudando na defloculação da suspensão até certo teor. Após isso, se alcançou a saturação e a presença de nanopartículas no líquido causou o aumento da viscosidade da suspensão. Contudo, as densidades dos compactados sinterizados foram prejudicadas devido à barreira imposta pelas nanopartículas cerâmicas ao transporte de matéria durante a etapa de sinterização. A adição de nanotitânia somente causou aumentos nas viscosidades das suspensões, mostrando que as nanopartículas de dióxido de titânio não interagiram com as moléculas do dispersante, prejudicando as densidades verdes e sinterizados. Finalmente, a presença das nanopartículas cerâmicas modificou as características superficiais das partículas de níquel e, conseqüentemente, as características reológicas.

A moagem de alta energia possibilitou um aumento das densidades nas amostras verdes e sinterizadas que possuíam reforços de nanopartículas cerâmicas. Entretanto, na amostra constituída apenas de níquel houve redução da densidade a verde devido à grande deformação plástica sofrida pelas partículas metálicas. A etapa de prensagem a frio não produziu efeito significativo sobre a densidade a verde e sinterizada, gerando diversas trincas. O aumento da densidade nos materiais compostos é explicado pelo envolvimento da matriz de níquel sobre as nanopartículas cerâmicas que durante a moagem levou à formação de novas superfícies, e a prensagem foi facilitada pelas interações metal-metal. A densidade dos corpos de prova compostos sinterizados foi aumentada devido à soma de potencial energético advindo da deformação plástica onde a recristalização auxiliou a sinterização. Os melhores resultados foram alcançados nas misturas com 10% em volume de sílica bem como nas misturas com titânia, onde a moagem resultou na redução nos tamanhos das partículas. A idéia de se fazer uma re-sinterização para chegar o mais próximo possível da densidade teórica das misturas, não surtiu efeitos satisfatórios nas misturas com

sílica. Contudo, os resultados obtidos nos compostos com titânia mostraram melhores desempenhos.

O ensaio de microdureza foi realizado em todas as misturas processadas através das três rotas utilizadas no presente estudo. Nas amostras processadas por colagem de barbotina, o compactado de níquel produzido apresentou uma dureza aparente muito baixa e a adição de apenas 1% em volume de reforço de nanopartículas cerâmicas elevou a dureza do material composto sinterizado. Houve variações nas durezas devido às contribuições da matriz e das nanopartículas. As misturas com 1% em volume obtiveram dureza satisfatória devido a pouca porosidade do conjunto. Contudo, com teores superiores, a contribuição principal se deu pela presença das nanopartículas, já que foi verificado um aumento da porosidade do composto. De modo geral, os valores obtidos de microdureza para os corpos de prova processados por moagem de alta energia foram aumentados em todas as misturas em ambos os reforços cerâmicos. Com a re-sinterização, a redução da dureza foi mais sensível nas misturas com a sílica e menos com a titânia, supondo que a dispersão de nanotitânia funcionou como barreira ao movimento de discordâncias.

As curvas de dilatométrica para o níquel puro revelaram um primeiro pico bem definido para a taxa com maior densificação na faixa dos 900°C e a estabilização próxima aos 1000°C. Entretanto, a moagem de alta energia modificou as características dos pós e, conseqüentemente, os resultados do ensaio. O pico correspondente à taxa com maior densificação foi antecipado para 725°C e não se identificou uma temperatura de estabilização da densificação, mostrando que a 725°C não se garante alta densificação.

Os resultados de difração de raios-X não foram capazes de identificar as nanopartículas de sílica e nem titânia por causa do limite de detecção do equipamento ($\lambda > 100$ nm) ou da metodologia de ensaio. Contudo, revelou-se a redução nos tamanhos de cristalitos dos materiais reforçados que foram fragilizados e fragmentados, não havendo mudança no níquel puro. Isso pode ser atribuído à característica dúctil do material com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, que apresenta diversas direções de escorregamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas idéias para continuidade do tema estão relacionadas a seguir:

- Investigar a influência de outros dispersantes nas suspensões de níquel;
- Adicionar outros reforços cerâmicos e estudar sua reologia;
- Variar o tamanho das partículas de óxidos e verificar o limite de influência;
- Variar parâmetros de moagem como velocidade e tempo;
- Utilizar Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectrometria Raman na identificação das nanopartículas;
- Desenvolver uma metodologia para analisar a quantidade de nanopartículas inseridas à matriz por colagem de barbotina.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAMI, H., SIMCHI, A., SEYED REIHANI, S.M., **Mechanical Induced Reaction in Al-CuO System for in-situ Fabrication of Al Based Nanocomposites**, Journal of Alloys and Compounds, v. 465, pp. 151–156, 2007.

BOLOKANG, S., BANGANAYI, C., PHASHA, M., **Effect of C and Milling Parameters on the Synthesis of WC Powders by Mechanical Alloying**, International Journal of Refractory Metals & Hard Metals, 2009.

BOTELLA, R.M. **Reología de Suspensiones Cerámicas**. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CASTRODEZAA, E.M.; MAPELLIA, C. **Processing of brass open-cell foam by silica-gel beads replication.**” Journal of Materials Processing Technology, v. 209, pp. 4958–4962, 2009.

CHEN, W., HE, Y.; GAO, W. **Eletrodeposition of Sol-Enhanced Nanostructured Ni-TiO₂ Composite Coating**. Surface & Coatings Technology, 2010.

DIAS, L.L., QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. **Efeitos da adição de alumina, mulita, titânia e zircônia sobre a resistência ao desgaste de vidrados cerâmicos**. Cerâmica Industrial, v. 5, pp. 19 – 24, mai/jun 2000.

EVONIK. **EVONIK, Aerosil W 740 X**. EVONIK. http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/faces/productdetails_1.jsp (acesso em 10 de fevereiro de 2010).

FERRARI, B.; SÁNCHEZ-HERÊNCIA, A.J.; MORENO, R. **Nickel-Alumina Graded Coating Obtained by Dipping and EPD on Nickel Substrates**. Journal of the European Ceramic Society, v. 56, pp. 2205 – 2212, jun. 2006.

FERREIRA, E.E.; BRANDÃO, P.R.G.; KLEIN, B.; PERES, A.E.C. **Reologia de Suspensões Mineraias: Uma Revisão**. R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 581, pp. 83 – 87, mar. 2005.

FERREIRA, J.M.G.C., **Tecnologia da pulverometalurgia**, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.

GARCÍA, P., B. FERRARI, MORENO, R., SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J.; COLOMER T.. **YSZ/Ni-YSZ Semi-cells Shaped by Electrophoretic Deposition**. Journal of the European Ceramic Society, 2007.

GERMAN, R., **Powder Metallurgy Science**, 2 ed. New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1994.

GHEISARI, Kh., JAVADPOUR, S., OH, J.T., GHAFARI, M., **The Effect of Milling Speed on the Structural Proprieties Mechanically Alloyed Fe – 45% Ni Powders**, Journal of Alloys and Compounds, v. 472, pp. 416 – 420, 2009.

HERNANDEZ, N.; SÁNCHEZ-HERÊNCIA, A.J.; MORENO, R. **Forming os Nickel by Coloidal Filtration Route**. Acta Materialia, Madri, v. 53, pp. 919 – 925, dez. 2004.

KOCK, C.C. **Mechanical Milling/Alloying of Intermettalics**. Intermettalics, pp. 339 – 355, 1995.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W.M. **Ceramic microstructures: property control by processing**. London, Chapman & Hall, 1994.

LIN, C.S., LEE, C.Y. CHANG, C.F.; C.H. CHANG. **Annealing Behavior of Eletrodeposited Ni-TiO₂ Composite Coatings**. Surface & Coatings Technology, pp. 3690 – 3697, 2006.

MARTINS, R.R., PIRES, A.T.N., AL-QURESHI, H.A., BARRA, G.M.O, **Estudo da Viabilidade da Utilização de Fibras Naturais Curtas em Matrizes de Resina Epóxi**. Revista Matéria, v.13, pp. 605 – 610, 2008.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e Empacotamento de Partículas**, São Paulo, Fazendo Arte, 2000.

PADILHA, A.F., e F. SICILIANO JR. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PEREIRA, F. R., **Influência do Processo de Preparação nas Características Reológicas de Suspensões Cerâmicas**, Dissertação de Mestrado, UFSC – Santa Catarina, 2001.

PILAR, M., SUÑOL, J.J, BONASTRE, ESCODA, L., **Influence of Process Control Agents in the Development of a Metastable Fe – Zr Based Alloy**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, pp. 848 – 850, 2007.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, **A Metalurgia do pó – Alternativa Econômica com Menor Impacto Ambiental**, Metallun Eventos Técnicos, São Paulo, 2009.

REED, J.S., **Ceramics processing**, 2 ed., New York, Wiley-Interscience, 1995.

REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN R. **Physical Metallurgy Principles**. Boston, PWS , 1994.

RIOS, P.R.; SICILIANO JR., F.; SANDIM, H.R.Z.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F., **Nucleation and Growth During Recrystallization**, Materials Research, v. 8, pp. 225 – 238, ago 2005.

SÁNCHEZ-HERÊNCIA, A.J.; MILLÁN, A.J.; NIETO, M.I. MORENO, R. **Aqueous Colloidal Processing of the Nickel Powder**. Acta Materialia, v. 49, pp. 645 – 651, out. 2001.

SÁNCHEZ-HERÊNCIA, A.J.; HERNÁNDEZ, N.; MORENO, R. **Rheological behavior and slip casting of Al₂O₃ - Ni aqueous suspensions**. Journal of American Ceramic Society, v. 89, pp. 1890 – 1896, 2006.

SASSERON, C. O.; MARCHI, J.; BRESSANI, J.C., BRESSANI, A.H.A. **Sinterização de cerâmicas à base de alumina**,

zircônia e titânia. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, pp. 1 – 12 , 2006.

SHABASHOV, V.A., SAGARADZE, V.V; LITVINOV, A.V; MUKOSEEV, A.G; N.F. VILDANOVA. **Mechanical Synthesis in the Iron Oxide – Metal System.** Materials Science & Engineering, pp. 62 – 72, 2005.

SHACKELFORD, J.F.; DOREMUS, R.H. **Ceramics and Glass Materials. Structure, Properties and Processing.** New York: Springer, 2008.

SKOGLUND, H., WEDEL, M.K., KARLSSON, B., **The role of oxygen in processing of FeAl,** Intermetallics, v. 11, pp. 475 – 482, 2003.

STARCK, H.C. **STARCK, H.C., Levasil.** STARCK, H.C. http://www.clevios.com/medien/dokumente/document_16_LEVASIL_EN_092006web.pdf (acesso em 10 de fevereiro de 2010).

SURYANARAYANA, C., **Mechanical Alloying and Milling,** Progress in Materials Science, v. 46, pp. 1 – 184, 2001.

SUZUKI, Y.; MORGAN, P.E.D.; NIIHARA, K. **The improvement in mechanical properties of MoSi₂ through in situ crystallization of grain boundary silica glass by the additions of refractory oxides.** Materials Science and Engineering A, v. 261, pp. 188 – 195, 1999.

UPADHYAYA, G. S. **Sintered Metallic and Ceramic Materials:** Preparation, Properties and Applications. John Wiley & Sons, LTD, 2000.

URRETAVIZCAYAA, G., TONUSB, F., GAUDINB, E., BOBETB, J.-L., CASTROA, F.J., **Formation of Tetragonal Hydrogen Tungsten Bronze by Reactive Mechanical Alloying,** Journal of Solid State Chemistry, v. 180, pp. 2785 –2789, 2007.

VALE INCO PRODUCTS, **Inco Type 110D.** VALE INCO PRODUCTS. http://www.incosp.com/products/type_110/ (acesso em 28 de dezembro de 2009).

WIMMER, A. C., **Aplicação do Processo Eletrolítico no Tratamento de Efluentes de uma Indústria Petroquímica**, Dissertação de Mestrado, Puc - Rio de Janeiro, 2007.

YAO, X.; SHOUHONG, T.; HUANG, Z.; JIANG, D. **Dispersion of Talc Particles in a Silica Sol**. *Materials Letters*, pp. 100 – 104, 2005.
YING, D., ZHANG, D.L., **Processing of Cu-Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling**, *Materials Science & Engineering A*, v. 286, pp. 152–156, 2000.