

ESTUDO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA MECANO-SÍNTESE⁽¹⁾

RENATO PANELLI⁽²⁾

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO⁽³⁾

FRANCISCO AMBRÓZIO FILHO⁽⁴⁾

RESUMO

A técnica de mecano-síntese visa a produção de compósitos com propriedades diferenciadas, devido ao fato das partículas de reforço ficarem incrustadas na matriz metálica, diminuindo o potencial para o crescimento de grão durante a sinterização.

Este trabalho estuda a variação dos mecanismos de soldagem e fratura durante a atrição em função do tempo, para tanto foram utilizadas curvas de distribuição de tamanho de partículas versus tempo de processamento.

As variáveis do processo foram a rotação da haste do moinho atritor e a utilização de diferentes matrizes: ferro ou aço rápido M2, ambos com reforço de carboneto de nióbio.

Palavras-Chaves: compósitos, mecano-síntese

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aplicações do Processo de Mecano-síntese

Inicialmente a mecano-síntese (mechanical alloying) foi desenvolvida por Benjamin [1] na segunda metade dos anos 60, para aumentar a resistência em altas temperaturas de superligas a base de níquel, através da dispersão de partículas de óxidos.

Atualmente a mecano-síntese se tornou uma técnica de produção de novos materiais muito versátil, que permite um alto grau de homogeneidade de composição e refino de grão, o que possibilita o projeto de materiais compósitos com um grande controle microestrutural. Além disso, esses materiais podem ser elaborados em escala comercial [6,8,13].

¹ (1) Trabalho a ser apresentado no 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre - RS, 5 a 9 de Agosto de 1996

(2) Membro da ABM, Eng. Metalurgista, Mestrando pelo IPEN (Bolsista CAPES)

(3) Eng. Metalurgista, Msc, Doutorando pelo IPEN (Bolsista FAPESP)

(4) Membro da ABM, PhD, Pesquisador do IPEN

As possibilidades desta técnica são muito variadas, podendo ser destacadas as seguintes aplicações:

1. Produção de materiais com fina dispersão de partículas de segunda fase [1,2,3];
2. Aumento do limite de solubilidade, produzindo soluções sólidas supersaturadas [4,5];
3. Refino da microestrutura a ponto de haver a formação de grãos nanocristalinos [5,6,14];
4. Síntese de fases cristalinas metaestáveis [7,8];
5. Formação de materiais amorfos [7,8];
6. Introdução de grandes quantidades de elementos de liga em sistema imiscíveis ou de baixa miscibilidade, produzindo novas ligas que não são conseguidas através da metalurgia convencional [1,3,4] e
7. Indução de reações químicas a baixas temperaturas ou mesmo a temperatura ambiente, obtendo-se intermetálicos [7,8], carbonetos [9,10,11], silicetos [11,12], etc.

1.2. Conceitos Gerais

A mecano-síntese pode ser definida como um processo realizado em moinhos de bolas de alta energia onde os pós elementares ou pré-ligados são submetidos a uma série de impactos, sendo prensados, soldados e fraturados repetidas vezes até que a microestrutura (tamanho de partícula e tamanho de grão) entre em equilíbrio, conforme esquematizado na figura 1.

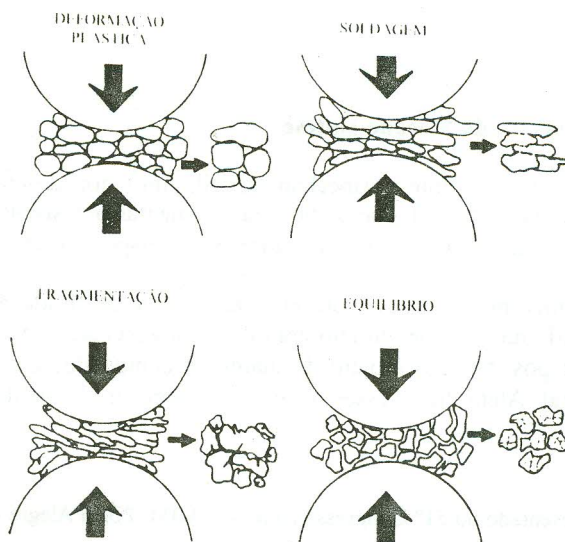


Figura 1. Representação Esquemática do Processo de Mecano-Síntese

A forte deformação imposta as partículas de pós produz uma alta densidade de discordâncias, estas discordâncias se aniquilam e recombinaem para formar contornos de grão de baixo ângulo, dividindo o grão original em subgrãos de dimensões nanométricas e orientados aleatoriamente [4].

Assim a mecano-síntese forma sólidos policristalinos com cristalitos de diâmetro entre 5 e 100 nm, aumentando muito o número de interfaces (aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), o que pode levar a amorfização de certos materiais ou ao aumento no limite de solubilidade devido a grande fração de átomos segregados nos contornos [4].

Em sistemas que possuem alta entalpia de formação ocorre uma reação exotérmica auto-sustentada nas interfaces entre os constituintes nanocristalinos, produzindo carbonetos e silicetos (por ex. TiC, NbC, VC [9,10,11], MoSi₂ [11,12], TiSi₂ [10,11]) a partir dos pós elementares. Nos intermetálicos esta reação pode ocorrer diretamente no processo de mecano-síntese (Al₃Fe₂, Al₃Nb, etc) ou após recozimento (Al₃Fe, Nb₃Al, α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, etc) [7,8].

2. Compósitos de Matriz Metálica via Mecano-Síntese

No que se refere a fabricação de compósitos de matriz metálica com dispersão de partículas duras (óxidos, carbonetos e nitretos) as primeiras experiências foram realizadas com a simples mistura dos pós constituintes, objetivando o aumento da resistência ao desgaste.

Beltz, Dankoff e Queeny [15] estudaram em 1985 a adição de partículas de alumina de dimensões inferiores a $10\mu\text{m}$ ao aço rápido M2, este compósito foi sinterizado a vácuo. Os ensaios efetuados mostraram que a resistência ao desgaste duplicava quando se adicionava apenas 5% em volume de alumina, enquanto a resistência mecânica diminuía, mas mantendo ainda valores elevados (próximo a 2000 MPa). O aumento do teor de partículas cerâmicas conduzia a aumentos progressivos da resistência ao desgaste, embora com degradação simultânea da resistência mecânica (1000 MPa para 20% em volume de alumina).

Beltz et al [16] e Kim et al [3] verificaram que no sistema M2 com adições de Al₂O₃ via mecano-síntese, sinterizado a vácuo, as partículas de alumina ficam homogeneamente dispersas na matriz do aço, sendo que o valor ótimo de adição está em torno de 5% em massa de alumina, conseguindo-se resistência ao desgaste 30% superior ao aço M2 puro.

No caso de compósitos de matriz de ferro, Thummler e Gutsfeld [17] estudaram a possibilidade de produção de compósitos por adição de partículas cerâmicas TiC, TiN, NbC e Al₂O₃ à liga Fe-0,6%P-0,9%C via mecano-síntese, sinterizados em atmosfera de hidrogênio a 1280°C. Obteve-se um aumento de seis vezes na resistência ao desgaste abrasivo num sistema lubrificado para a liga Fe-0,6%P-0,9%C-10% vol NbC em relação ao mesmo material processado por mistura simples, resultado análogo foi encontrado para o Fe-0,6%P-0,6%C-10%vol Al₂O₃ sinterizado a temperatura de 1320°C [18], sendo que estes compósitos conseguem ser mais resistentes ao desgaste que o aço rápido T15 processado por metalurgia do pó.

2.1. Mecanismo de Ancoramento de Contornos de Grão por Partículas de Segunda Fase

Para se explicar o acentuado refino de grão dos materiais compósitos processados por mecano-síntese em relação àqueles onde é feita a simples mistura dos pós elementares, deve-se considerar que o potencial para crescimento de grão é a progressiva homogenização de composição química entre as fases líquida e sólida, o que é obtido na sinterização durante o estágio de solução-reprecipitação. De modo geral, a solubilidade de uma partícula na fase líquida é descrita pela equação [17]:

$$C_{ai} = C_o * [1 + (2 \cdot \gamma_{sl} \cdot \Omega / kT) * 1/a_i], \text{ onde:}$$

C_{ai} = solubilidade das partículas;

C_o = solubilidade da fase sólida para a_i = infinito;

γ_{sl} = tensão superficial entre sólido e líquido;

Ω = volume de um átomo;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

a_i = raio de curvatura das partículas.

Como a solubilidade da fase sólida no líquido é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura, o material sólido de uma partícula pequena (Y) será dissolvido e precipitado numa partícula maior (X), ocorrendo o crescimento de grão (figura 2).

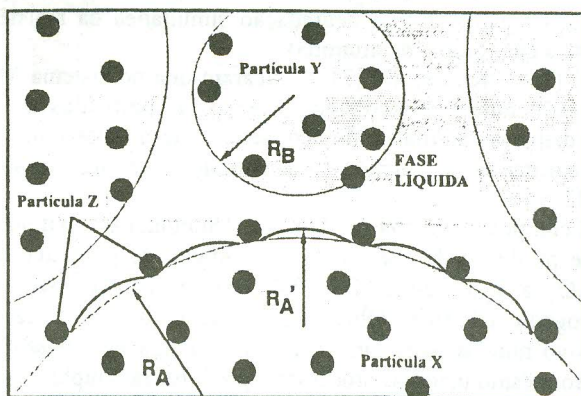


Figura 2. Esquema do crescimento de grão em sinterização com fase líquida na presença de partículas de 2º fase inertes [17]

Se, no entanto, as partículas inertes (Z) forem colocadas na microestrutura, não é mais possível haver precipitação de elementos nas posições onde estas partículas estão localizadas, havendo ainda uma mudança de raio de curvatura do grão entre duas partículas inertes vizinhas (de R_A para $R_{A'}$).

Quando o valor de raio de curvatura ($R_{A'}$) alcançar o tamanho das partículas pequenas ($R_A = R_B$) cessa o potencial para o crescimento de grão. Assim, quanto menor a distância entre as partículas inertes fixas na microestrutura mais rapidamente cessará o crescimento de grão.

Conclui-se que a principal diferença entre os processamentos é que na mecanossíntese as partículas de fase dura estão cravadas nas partículas de aço e não apenas justapostas como ocorre na mistura simples, portanto não são levadas pela fase líquida que se forma no sistema, promovendo um ancoramento efetivo dos contornos de grão, conforme sequência mostrada na figura 3 [19].

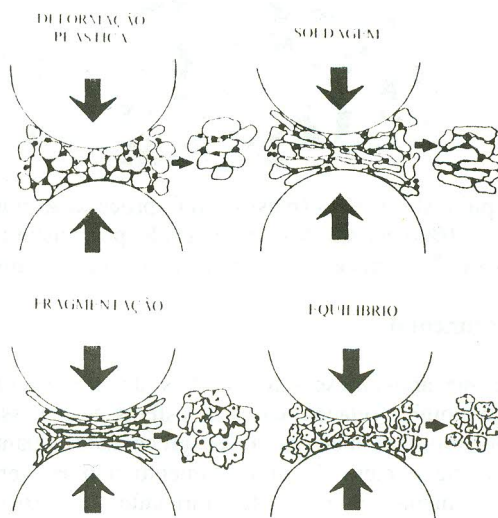


Figura 3. Representação esquemática do processamento de materiais compostos com presença de partículas de 2ª fase por mecanossíntese.

Este fenômeno é ilustrado na figura 4, onde são apresentadas as micrografias do compósito M2+10%(massa) NbC (4A), M2+30%(massa) NbC (4B), ambos processados por mistura simples, sinterizados a 1260°C por 1 hora sob vácuo. Nota-se que o sistema evolui de uma situação onde a fase contínua é o aço rápido, estando os carbonetos de nióbio nos contornos de grão, para um estado onde o carboneto de nióbio forma uma rede contínua com a presença de alta fração de porosidades.

No caso da micrografia 4C, onde o compósito M2+15%(massa) NbC é processado por mecanossíntese e sinterizado nas mesmas condições, tem-se uma

distribuição homogênea dos carbonetos com um tamanho de grão menor (10 μm versus 50 μm do material M2+10%NbC processado por mistura simples).

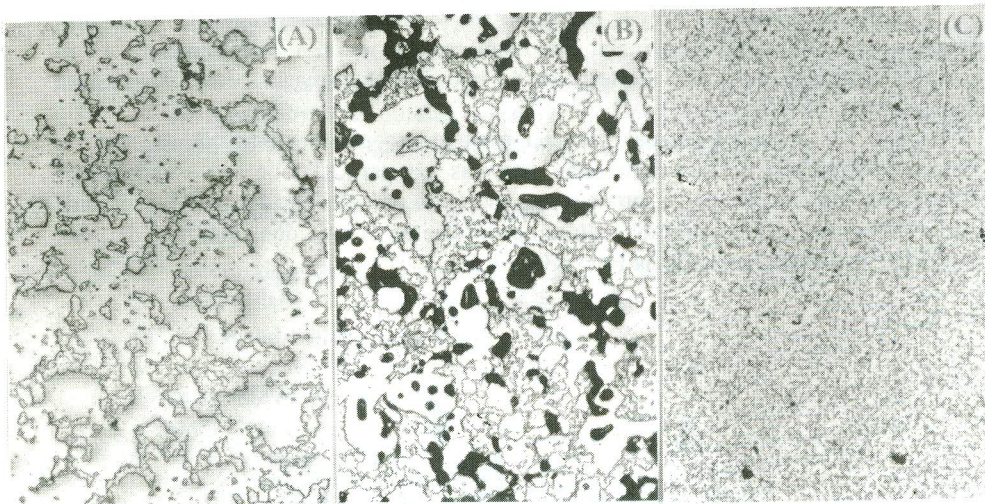


Figura 4. (A) Aço Rápido M2 + 10% (massa) NbC processado por mistura simples. (B) Aço Rápido M2 + 30% (massa) NbC processado por mistura simples. (C) aço rápido M2 + 15% (massa NbC) processado por mecano-síntese. Aumento: 250x.[19]

3. Procedimento Experimental

O processo de mecano-síntese em moinhos de alta energia está sujeito a variáveis como: tipo de moinho, relação massa de esferas para massa de pó, tempo de moagem, atmosfera no moinho, material a ser processado, quantidade de energia transmitida ao sistema. Se o ciclo de processamento não estiver otimizado, pode ocorrer o simples amassamento das partículas, tornando sua forma alongada, o que, por vezes, impossibilita a compactação.

Para analisar a influência da rotação e do tipo da matriz do compósito foram realizados quatro ensaios, conforme tabela 1, num moinho tipo atritor, modelo Molinex PE 075, fabricado pela Netzsch do Brasil. A relação bola/pó foi mantida em 10:1 (em massa) e o carboneto de nióbio foi utilizado como partícula de reforço.

Tabela 1. Condições de ensaios

teste	rpm	bola/pó	reforço	matriz
1	800	10/1	NbC	M2
2	800	10/1	NbC	Fe
3	1400	10/1	NbC	M2
4	1400	10/1	NbC	Fe

Os testes foram efetuados sob atmosfera protetora de nitrogênio com uma vazão de 0,3 l/min, as cargas foram projetadas de forma que as partículas de reforço sempre perfizessem 10% do volume do compósito e a massa total da carga (esferas mais pó) somassem 1000 g. A massa de esferas constituiu-se de 50% em peso de esferas de 7,5 mm e 50% em peso de esferas de 4,762 mm, ambas de aço 52100.

As amostras de pó foram coletadas em intervalos pré-estabelecidos (0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 h) afim de relacionar o tamanho de partícula com o tempo de atrição.

As medidas de tamanho de partícula foram efetuadas num microscópio Olympus Vanox AHTM3, acoplado a um analisador de imagens Quantimet 600HR fabricado pela Leica. Deve-se ressaltar que esta parte do trabalho está de acordo com a norma ASTM E20-85.

As matérias-primas utilizadas foram: pó de ferro comercial proveniente da Cia. Belgo Brasileira, pó de aço rápido M2 da SCM Metal Products Inc. e pó de carboneto de nióbio fornecido pela CBMM. A composição química e a granulometria destes materiais estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Análise química e granulométrica das matérias-primas

Material	C	Cr	Mo	V	W	O	N
M2	0.85%	3.95%	5.09%	1.92%	6.50%	757ppm	127ppm
	Ct ¹	Cl ²	Nb				
NbC	11.3%	0.3%	85.7%				
	C	S	Si	P	Mn		
Fe ³	0.015%	0.020%	0.05%	0.015%	0.15%		

¹ Ct : carbono total
² Cl : carbono livre
³ Perda ao hidrogênio : 0.20%

Distribuição granulométrica do Aço M2		
malha ASTM		médio
	+ 100	1.3
-100	+ 150 (%)	13.9
-150	+ 200 (%)	22.0
-200	+ 325 (%)	29.2
-325	(%)	33.6

Distribuição granulométrica do Fe			
	malha ASTM	mínimo	máximo
	+ 80 (%)		2.0
- 80	+ 100 (%)		15.0
-100	+ 140 (%)	10.0	30.0
-140	+ 200 (%)	10.0	30.0
-200	+ 325 (%)	20.0	40.0
-325	(%)	10.0	25.0

4. Resultados e Discussão

O processo de mecano-síntese pode ser encarado como uma competição entre taxas de soldagem e fragmentação.

Na literatura a velocidade de rotação, e por conseguinte a energia transmitida ao sistema, são relativamente baixas, da ordem de 250 a 500 rpm, o que demanda tempos da ordem de 100 horas para se atingir o equilíbrio [5].

Neste trabalho optou-se por utilizar rotações mais elevadas no intuito de se identificar possíveis modificações de mecanismos devido a alteração da quantidade de energia a que as partículas são submetidas no decorrer do processo.

Nos gráficos das figuras 4 e 5 estão apresentados os resultados do tamanho de partícula em função do tempo para o ferro e para o aço rápido, respectivamente; ambos com adição de carboneto de nióbio. Nas tabelas de 3 a 6 são apresentadas as médias e os desvios-padrão para cada uma das condições ensaiadas.

Observou-se que, dependendo do tipo de matriz e da rotação da haste do moinho, há uma evolução diferenciada do tamanho de partículas. Primeiramente, as partículas de pó irregulares, tanto ferro como o aço rápido, tendem a se alongar e inicia-se o processo de deformação e cravamento das finas partículas de carbonetos na matriz metálica, simultaneamente o processo de soldagem torna-se visível; esta etapa leva em torno de 2.5 horas e causa um aumento do tamanho médio de partículas, devido a diminuição do número de partículas de NbC livres. A seguir as partículas se tornam cada vez mais arredondadas devido a fragmentação de suas arestas.

Analisando-se as curvas das figuras 5 e 6, verifica-se que com 800 rpm as partículas de ferro, material dútil, entra numa espécie de regime estacionário onde a taxa de soldagem e a de fragmentação têm a mesma intensidade, havendo pouca alteração no tamanho médio das partículas e no seu desvio padrão. No aço rápido após o período inicial de atrição (até 2.5 h), onde o material se comporta de maneira análoga ao ferro, há o desequilíbrio entre as taxas de soldagem e fratura, estabelecendo períodos onde há uma alternância entre fratura e soldagem.

A 1400 rpm o ferro é incrustado pelo carboneto e inicia-se o processo de soldagem, mas logo o nível de encruamento torna-se elevado a ponto da taxa de fragmentação se tornar dominante. Já, no caso do aço M2 a fragmentação predomina sobre a soldagem desde o início. Em ambos os materiais processados a 1400 rpm o tamanho médio de partícula e seu desvio padrão diminuem, proporcionando um material muito fino e com baixa dispersão de tamanho de partícula.

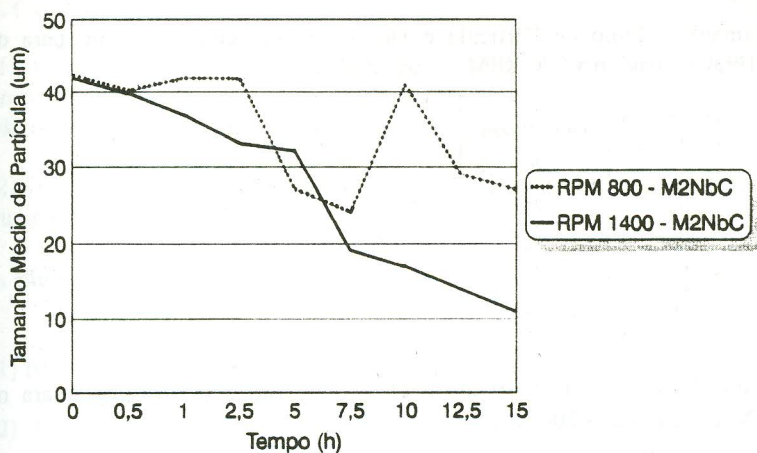


Figura 5. Curva do Tamanho Médio de Partícula em Função do Tempo de Atrição para o Compósito M2(NbC)

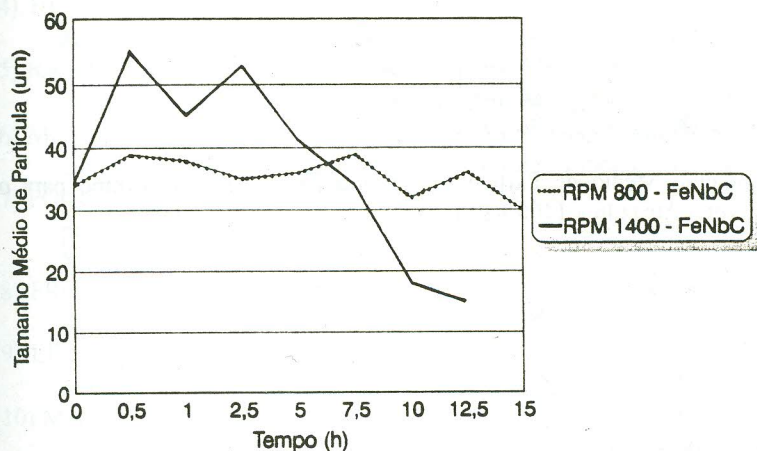


Figura 6. Curva do Tamanho Médio de Partícula em Função do Tempo de Atrição para o Compósito Fe(NbC)

Tabela 3. Tamanho Médio de Partícula e Desvio Padrão com o Tempo para o Compósito M2(NbC) Atritado a 800 RPM

Tempo de Atrição (h)	Tamanho Médio de Partícula (um)	Desvio Padrão
0	42	32
0,5	40	31
1	42	33
2,5	42	31
5	27	14
7,5	34	22
10	41	32
12,5	29	18
15	27	14

Tabela 4. Tamanho Médio de Partícula e Desvio Padrão com o Tempo para o Compósito Fe(NbC) Atritado a 800 RPM

Tempo de Atrição (h)	Tamanho Médio de Partícula (um)	Desvio Padrão
0	34	28
0,5	39	28
1	38	23
2,5	35	23
5	36	25
7,5	39	29
10	32	23
12,5	36	26
15	30	20

Tabela 5. Tamanho Médio de Partícula e Desvio Padrão com o Tempo para o Compósito M2(NbC) Atritado a 1400 RPM

Tempo de Atrição (h)	Tamanho Médio de Partícula (um)	Desvio Padrão
0	42	36
0,5	40	31
1	37	32
2,5	33	24
5	32	24
7,5	19	18
10	17	11
12,5	14	8
15	11	4

Tabela 6. Tamanho Médio de Partícula e Desvio Padrão com o Tempo para o Compósito Fe(NbC) Atritado a 1400 RPM

Tempo de Atrição (h)	Tamanho Médio de Partícula (um)	Desvio Padrão
0	34	28
0,5	55	40
1	45	40
2,5	53	53
5	41	53
7,5	34	29
10	18	12
12,5	15	10
15		

5. Conclusões

(1) A velocidade de rotação da haste do moinho atritor é uma variável importante do processo, 1400 rpm tem-se que a taxa de fragmentação é superior à de soldagem, o que não ocorre para 800 rpm.

(2) O aço rápido M2 é mais susceptível aos mecanismos de soldagem e fragmentação que o ferro.

6. Bibliografia

- (1) BENJAMIN, John S.. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**. vol. 1, oct.1970, p. 2943-2951.
- (2) TAKIGAWA, H. et al. Properties of high-speed steel produced by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, nº 4, p. 196-202, 1981.
- (3) KIM, Young-jin. Process and properties of mechanically alloyed high speed tool steels. In PM'92 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedins**. San Francisco, 1992. p. 383-386.
- (4) HUANG, B.-L., LAVERNIA, E. J.. Materials sinteses by mechanical alloying. **Journal of Materials Syntheses and Processing**. vol. 3, nº1, 1995, p.1-10.
- (5) RAWERS, James C.. Study of mechanically alloyed nanocrystalline iron powder. **Journal of Materials Syntheses and Processing**. vol. 3, nº1, 1995, p.69-79.
- (6) MATTEAZZI, Paolo, CAER, Gerard Le. Synthesis of nanocrystall alumina-metal composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminium.
- (7) PONG, Zhixue, SURYANARAYANA, C., FROES, F. H.. Syntesis of metaestable phases in Al-Nb powders by mechanical alloying. **Scripta Metallurgica et Materialia**. vol.27, 1992, p.475-480.
- (8) FROES, F.H. et al. Syntesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**. A192/193,1995, p.612-623.
- (9) LIU, Z. G. Et al. Self-propagating high-temperature syntesis of TiC and NbC by mechanical alloying. **J. Mater. Res**. vol. 10, nº12, dec.1995, p. 3129- 3135.
- (10) MATTEAZZI, Paolo, CAER, Gerard Le. Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders. **J. Am. Ceram. Soc.**.74[6], 1991, p.1382-1390.
- (11) CAER, G. LE et al. Mechanically driven synteses of carbides and silicides. **Journal of Materials Science**. 25, 1990. P.4726-4731.
- (12) PATANKAR, S. N. Et al. The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂. **J. Mater. Res.**, vol.8, nº6, jun. 1993, p.1311-1316.
- (13) New materials by mechanical alloying techniques. **The International Journal of Powder Metallurgy**. vol.25, nº3, 1989, p.253-255.
- (14) FECHT, H.J., HELLSTERN, E., FU, Z., JONHSON, W.L.. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. **Metallurgical Transactions A** .vol.21A, sept.1990, p2333-2337.

- (15) QUEENEY, R.A.; BELTZ, R.J.; DANKOFF, J. D. Mechanical behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. London, 1990. p. 107-112.
- (16) BELTZ, R. J. et al. Microstructure and properties of high speed steels produced from solid state microblended powders. In: PM'92 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. San Francisco, 1992. p. 369-381.
- (17) GUTSFELD, Ch. **Herstellung und Eigenschaften Mechanisch Legierter interstable mit hartstoffeinlagerungen**. Karlsruhe, 1991. 121p. Phd. Thesis, Universität Karlsruhe.
- (18) KÖHLER, e.; GUTSFELD, C.; THÜMLER, F. Sintered steels with dispersed oxide phase through mechanical alloying. Powder Metallurgy International, v. 22, n° 3, p. 11-14, 1990.
- (19) ARAUJO, E. G., Influência das Adições de NbC e ligas a base de fósforo na sinterização do aço rápido M2. São Paulo, 1993. 67 p. Dissertação (Doutorado), IPEN.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio ao trabalho através do processo n° 95/3947-9.

EFFECTS OF PROCESS VARIABLES IN MECHANICAL ALLOYING

RENATO PANELLI
EDVAL GONÇALVES DE ARAUJO
FRANCISCO AMBRÓZIO FILHO

ABSTRACTS

The mechanical alloying is a process can be used to produced composites with improved properties, this fact is attributed to the reinforced particles entrapped into metallic matrix, decreasing the potencial to grain growth during sintering.

This paper shows the variation of welding and fracturing rates during the milling, this characteristics were determined through plots of particles grain size as a function of processing time.

The processing parameters studied to determine the mechanical alloying efficiency were: rotational velocity of impeller and different powder matrix, iron or high speed steel M2, both with NbC as reinforced particles.

Key words: composites, mechanical alloying