



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**PROCESSAMENTO DA LIGA FERRO-NÍQUEL-COBRE-
MOLIBDÊNIO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

LUCIO SALGADO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSAMENTO DA LIGA FERRO-NÍQUEL-COBRE-MOLIBDÊNIO
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

LUCIO SALGADO



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho

São Paulo

2002

À minha adorada esposa Sônia

Aos meus filhos maravilhosos Vanessa e Daniel

Aos meus queridos pais Luiz e Lucinda

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, por saber suportar os momentos difíceis e apoiar todas as minhas decisões, deixando minhas desculpas pelos momentos que deixamos de viver juntos.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho, que além das orientações e conselhos, foi para mim um modelo de amizade e companheirismo.

Ao IPEN e IPT, por todo o suporte dado na execução dos trabalhos de pesquisa.

Aos diversos colegas que de forma direta ou indireta colaboraram na execução e discussão deste trabalho, especialmente Daniel Rodrigues e Nildemar Messias.

À FAPESP pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de doutorado, Projeto 96/11795-7.

Ciência

Começo a ver no escuro

um novo tom

de escuro.

Começo a ver o visto

e me incluo

no muro.

Começo a distinguir

Um sonilho, se tanto,

de ruga.

e a esmerilhar a graça

da vida, em sua

fuga.

Carlos Drummond de Andrade

PROCESSAMENTO DA LIGA FERRO-NÍQUEL-COBRE-MOLIBDÊNIO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Lucio Salgado

RESUMO

O "mechanical alloying" pode ser definido como uma técnica de processamento no estado sólido, envolvendo repetidas ações de soldagem, fratura e resoldagem de partículas em um moinho de bolas de alta energia. Neste estudo foi utilizada a moagem de alta energia da liga ferro-níquel-cobre-molibdênio a partir de pós elementares. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento dessas ligas processadas por moagem de alta energia, avaliando diferentes equipamentos e a influência dos principais parâmetros de processamento nas características destes materiais. Basicamente foram estudados 3 tipos de equipamentos: um moinho tipo Spex e dois moinhos atritores, um vertical e outro horizontal, no qual foi realizada a maior parte dos experimentos. Os parâmetros de processamento avaliados foram: tamanho de bola, relação massa de bola-massa de pó, tempo de moagem e tipo de equipamento. A caracterização dos pós e dos compactados foi feita utilizando análise de imagens, difração de raios-X, tamanho médio de partículas e densidade a verde. Após sinterização foram realizados exame metalográfico, medida de densidade hidrostática, estudo dilatométrico e determinação da variação dimensional. A comparação dos equipamentos mostrou que o moinho tipo SPEX foi, operacionalmente, mais eficiente na preparação da ligas à base de ferro. O parâmetro de processo mais importante no controle do tamanho médio de partículas foi o tempo de moagem, e de forma geral a partir de 5 horas puderam ser produzidas partículas com diâmetros menores que 40 μm . O desgaste de componentes dos moinhos foi bastante grande, reduzindo a vida útil do equipamento.

**PROCESSING OF IRON-NICKEL-COPPER-MOLYBDENUM ALLOY
BY HIGH ENERGY MILLING**

Lucio Salgado

ABSTRACT

Mechanical alloying can be defined as a solid state powder processing technique involving repeated actions of welding, fracturing and rewelding of powder particles in a high-energy ball mill. In this study, mechanical alloying of an iron-nickel-copper-molybdenum alloy from elemental powders was carried out. The objective of this work was to study the behavior of this alloy processed by high energy ball milling, evaluating different milling equipments and the influence of the processing parameters on material characteristics. Basically 3 types of equipment were used: a SPEX and 2 attritor mills, a vertical and a horizontal one, in which most of the tests were carried out. The processing parameters evaluated were: ball size, ball-to-powder weight ratio, milling time and type of mill. Powder and green compacted samples characterization was done using image analysis, X-ray diffraction, median particle size and green density. After sintering, metallographic examination, hydrostatic density measurements, dilatometric studies and determination of dimensional change were carried out. Comparison of the equipment showed that SPEX mill was operationally more efficient for the preparation of iron based alloy. The most important process parameter in the mean size particle control was the milling time, and in general after 5 hours particles less than 40 μm could be produced. The wear on mill components was very high, diminishing its overall lifespan.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Introdução.....	4
3.2 Técnicas de processamento de pós metálicos.....	7
3.2.1 Eletrodeposição.....	8
3.2.2 Redução.....	9
3.2.3 Atomização.....	9
3.2.3.1 Atomização a água.....	10
3.2.3.2 Atomização a gás.....	10
3.2.4 “Melt-Spinning”.....	11
3.3. Processamento por moagem de alta energia.....	11
3.3.1. Evolução do processo.....	11
3.3.2 Terminologia e alternativas de processo.....	14
3.3.2.1 Dispersão mecânica.....	15
3.3.2.2 Criação de interfaces.....	15
3.3.2.3 Refinamento microestrutural e síntese de ligas.....	17
3.3.2.4 Síntese de intermetálicos e compostos cerâmicos.....	17
3.3.2.5 Síntese de metais e ligas metálicas por reações de óxido-redução.....	18
3.3.2.6 Formação “in situ” de compósitos.....	19
3.3.3 Equipamentos utilizados no PMAE.....	20
3.3.4 Mecanismos de formação de ligas no PMAE.....	22
3.3.5 Cinética do processamento.....	28
3.3.6 Parâmetros de processo.....	31
3.3.6.1 Tipo de moinho.....	31
3.3.6.2 Revestimentos do moinho.....	32
3.3.6.3 Rotação.....	32
3.3.6.4 Tempo de moagem.....	32
3.3.6.5 Meios de moagem.....	33
3.3.6.6 Relação massa de bola / massa de Pó.....	33

3.3.6.7	Enchimento do vaso de moagem.....	34
3.3.6.8	Atmosfera de moagem.....	34
3.3.6.9	Agente de controle.....	34
3.3.6.10	Temperatura de moagem.....	35
3.3.7	Aplicações de materiais obtidos por PMAE.....	35
3.3.7.1	Ligas à base de níquel.....	36
3.3.7.2	Ligas à base de alumínio.....	36
3.3.7.3	Ligas à base de ferro.....	38
3.4	Ligas de aço obtidas por M/P.....	39
3.4.1	Preparação de matérias primas.....	40
3.4.1.1	Mistura de pós puros.....	40
3.4.1.2	Pós parcialmente ligados (pré-difundidos).....	41
3.4.1.3	Pós pré-ligados.....	42
3.4.2	Conformação dos pós.....	43
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1.	Materiais.....	44
4.2.	Equipamentos.....	45
4.2.1.	Moinho tipo Spex	46
4.2.2.	Moinho atritor vertical	46
4.2.3.	Moinho atritor horizontal	46
4.3.	Caracterização.....	48
4.3.1.	Caracterização microestrutural.....	48
4.3.2	Ensaio de compactação.....	48
4.3.3	Ensaio de sinterização.....	49
4.3.4	Ensaio dilatométrico.....	49
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura e análises via EDS.....	49
4.3.6	Difração de raios-X.....	49
4.3.7	Determinação do tamanho de partículas.....	50
4.3.8	Determinação de densidade a verde e do sinterizado.....	50
4.3.9	Determinação da variação dimensional.....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1	Moinho tipo Spex	52
5.2	Moinho atritor vertical	54
5.3	Moinho atritor horizontal	61
5.4	Potencial do uso de PMAE na fabricação de pós comerciais.....	80
6.	CONCLUSÕES.....	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

“Mechanical alloying” é uma das rotas de processamento de materiais via metalurgia do pó (M/P), que consiste em uma mistura íntima dos componentes utilizando moinhos de alta energia (tipo atritor, spex, planetário entre outros), sendo a moagem feita a seco ou com auxílio de algum fluido líquido, sempre com a presença de uma atmosfera protetora para se evitar uma oxidação excessiva dos pós (BENJAMIN, 1970; ROSSKAMP et al., 1996). Em função da ação de bolas, as partículas são moídas e prensadas entre si, havendo então a formação de um aglomerado homogêneo.

O material objeto deste estudo é uma liga ferro-níquel-cobre-molibdênio, dos mais importantes na fabricação de componentes estruturais sinterizados, especialmente por sua elevada resistência mecânica e à fadiga. Para densidades na faixa de $7,20 \text{ g/cm}^3$, é possível obter propriedades mecânicas tais como limite de resistência de 1.400 MPa (para peças tratadas termicamente), alongamento de 4%, resistência ao impacto de 35 J e resistência à fadiga de 260 MPa para peças sinterizadas (JAMES, 1991). Essas ligas, produzidas comercialmente por atomização, são sinterizadas a temperaturas na faixa de 1100 a 1150 °C, sendo compactadas com pressões de cerca de 700 MPa.

O trabalho desenvolvido objetivou estudar o comportamento dessas ligas processadas por moagem de alta energia, avaliando alguns equipamentos disponíveis para esta finalidade, bem como a influência dos principais parâmetros de processamento nas características destes materiais.

As possíveis vantagens no desenvolvimento desta rota de processamento para este tipo de ligas são o tamanho de partículas mais fino, e também o seu alto grau de encruamento devido ao processamento mecânico. Os benefícios obtidos seriam:

- Aumento da sinterabilidade dos pós, tanto pelo efeito do menor tamanho das partículas quanto pelo seu encruamento, fatores que aumentariam a energia livre do pó. Com isso seria possível obter-se produtos com densidades mais altas, a temperaturas e tempos de sinterização menores;
- Maior homogeneidade estrutural, com a diminuição do tamanho médio de poros e melhor distribuição dos elementos de liga como o níquel e o molibdênio. Ambos os fatores levariam a um importante aumento em propriedades mecânicas dinâmicas como tenacidade e resistência à fadiga;
- Em função do encruamento dos pós, e sua conseqüente indeformabilidade, as pressões de compactação necessárias seriam menores, caindo de 700 para cerca de 200 MPa (pressões mais altas podem causar delaminação das peças compactadas). A menor densidade do compactado, poderia ser compensada por sua alta sinterabilidade, de forma a se poder obter um produto com densidade sinterizada superior a $7,40 \text{ g/cm}^3$. Isto significaria poder-se fazer peças com áreas até três vezes maiores utilizando-se o mesmo equipamento de compactação, e com uma única etapa de sinterização.

Estes fatores combinados (redução na pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização) levariam a reduções importantes de custo de processamento das peças, o que de certa forma compensaria um maior custo na obtenção dos pós pela rota da moagem de alta energia.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos:

- Estudar o processo de moagem de alta energia para a fabricação de pós ligados à base de Fe-Cu-Ni-Mo;
- Avaliar o comportamento de moinhos tipo atritor e spex na preparação dessas ligas;
- Avaliar o efeito dos principais parâmetros de processamento por moagem de alta energia nas características dos pós obtidos;
- Verificar a potencialidade da utilização da moagem de alta energia por fabricação de pós comerciais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Introdução

A metalurgia do pó (M/P) é uma técnica de conformação que tem como objetivo principal a transformação de pós metálicos, ou misturas de pós metálicos e não metálicos, em peças e componentes próximos à sua forma final (“near net shape”). A M/P tem apresentado um grande desenvolvimento em termos de tecnologia de produção, sendo uma das poucas áreas da metalurgia em contínuo crescimento nos últimos anos.

A M/P é selecionada como rota de produção de peças industriais por duas razões básicas: menor custo do produto acabado em relação a outros processos; e ser o único processo de obtenção de determinados componentes. As principais vantagens na seleção de materiais na manufatura de componentes automobilísticos por M/P estão apresentadas na Tabela 3.1.

A aplicação mais importante, que responde por cerca de 70% do total das peças produzidas, é na indústria automotiva. Em 1999, as peças produzidas por M/P para aplicações em veículos leves familiares americanos estavam em torno de 15,9 kg, o que representa aproximadamente 1% do peso total do automóvel, como é mostrado na Tabela 3.2. Como se observa, o ritmo de crescimento de sinterizados em aplicações automotivas é bastante grande, e as projeções mostram que o potencial total neste tipo de veículo é de 48,5 kg /veículo.(WITTAKER, 2000).

Tabela 3.1: Vantagens da M/P em relação aos materiais e ao processamento para produções em larga escala (FRAYMANN et al., 1998).

<p>1. Economia proveniente da tecnologia “near net shape”</p> <ul style="list-style-type: none"> • maior produtividade; • maior automação; • minimização do uso de matéria-prima; • menor número de seqüências de usinagem complexas; • possibilidade de produção de peças de média complexidade com uma estreita tolerância dimensional. <p>2. Processos de junção não convencionais</p> <ul style="list-style-type: none"> • possibilidade de montagem de vários componentes em um mesmo processo de fabricação. <p>3. Propriedades projetáveis e controláveis, função de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • composição da liga; • densidade; • teor de pureza; • controle de processo.

Tabela 3.2: Evolução da distribuição de peso (em kg) de diversos materiais em um veículo familiar típico dos EUA (P/M TECH NEWS, 1999).

Material	1977	1991	1999
Barra, haste, tira e folha de aço	906,3	609,2	635,5
Aço de média e alta resistência	56,8	109,3	149,0
Aços inoxidáveis	11,8	16,8	22,9
Outros aços	25,4	18,9	11,4
Ferro	245,3	195,8	161,3
Compósitos de plásticos	76,3	108,1	111,3
Alumínio	44,1	75,4	107,2
Cobre e latão	17,5	20,9	20,7
Peças sinterizadas	7,0	10,7	15,9
Zinco fundido sob pressão	17,3	7,9	5,5
Magnésio fundido	0,5	1,4	3,2
Fluidos e lubrificantes	90,9	79,0	88,1
Borracha	68,1	61,6	64,5
Vidro	39,7	39,1	44,1
Outros materiais	58,1	35,7	46,8
Total	1665,2	1389,6	1487,3

Outros setores importantes são eletrodomésticos, equipamentos elétricos e eletrônicos, materiais para ferramentas, contatos elétricos, materiais magnéticos e materiais de fricção, entre outros (HAN, 1988; ROLL, 1990).

Diversos tipos de pós metálicos são fabricados comercialmente, com destaque para o pó de ferro, com uma produção somente nos EUA de aproximadamente 560.000 t/ano, que representa cerca de 74% do total produzido. Na tabela 3.3 é mostrado o mercado de venda de pós metálicos nos EUA.

Tabela 3.3: Mercado americano de venda de pós metálicos (em toneladas métricas).

Tipo de pó	1999	2000
Ferro e aço	443.253	445.343
Aço inoxidável	7.157	(E) 8.500
Cobre e suas ligas	25.240	25.279
Alumínio	53.779	(E) 56.470
Molibdênio	(E) 2.500	(E) 2.500
Tungstênio	1.533	1.940
Carbonetos	6.123	6.450
Níquel	10.333	(E) 15.900
Estanho	1.016	1.151
Total	550.934	563.533

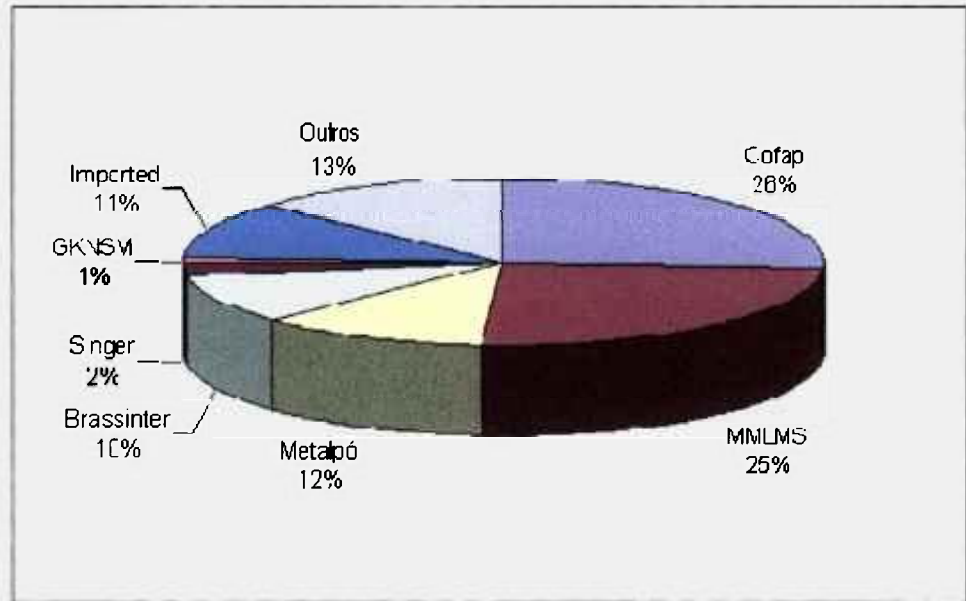
(E) Estimativa

Fonte: Metal Powder Industries Federation

Estima-se que a produção brasileira de pós metálicos esteja hoje situada no patamar de 40.000 toneladas anuais, sendo produzidos pós de ferro, alumínio, cobre e suas ligas, estanho e chumbo, entre outros. A Figura 3.1 mostra uma distribuição das principais empresas do setor no país, cujo mercado foi estimado em cerca de 63 milhões de dólares no ano de 2002.

Nos últimos anos vem se observando um grande crescimento para o mercado de pós especiais, tais como aços inoxidáveis, aços rápidos e superligas de níquel, acompanhando o rápido desenvolvimento de novas tecnologias. A utilização das técnicas de M/P e de materiais particulados avançados torna-se cada vez mais vital em produtos para motores e transmissões, máquinas e ferramentas e em aplicações aeronáuticas e aeroespaciais. O sucesso e o crescimento de técnicas como a compactação isostática a

quente (HIP), o sinter-forjamento, a conformação por spray, a compactação a morno e a moldagem por injeção têm impulsionado especialmente o mercado norte-americano (GUMMESON, 1989; HEBEISEN, 1999; RIZZO e CONWAY, 1999; ZIMMERMAN et al., 1999).



Fonte: GKN SINTERMETALS

Figura 3.1: Mercado brasileiro de metalurgia do pó (2000)

O mercado global de vendas de produtos em metalurgia do pó chegou a 5,3 bilhões de dólares em 2000, sendo aproximadamente 2 bilhões nos EUA, 1,8 bilhões na Europa e 1,3 bilhão no Japão.

3.2 Técnicas de processamento de pós metálicos

A necessidade cada vez maior de pós metálicos com características especiais tais como pureza elevada e baixo nível de inclusões, estrutura nanocristalina (técnicas de solidificação rápida) e tamanho médio de partículas abaixo de 50 μm , vem propiciando a retomada das pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção desses pós e o aprimoramento das técnicas em uso, principalmente com relação à redução dos custos de fabricação destas matérias primas (DUNKLEY, 1989; LAWLEY, 1981).

A princípio, os vários processos de obtenção de pós metálicos podem ser agrupados nas seguintes classes:

- * Processo eletrolítico
- * Métodos químicos e físico-químicos
- * Atomização de metais líquidos
- * Melt-spinning
- * Processamento mecânico

De modo geral, qualquer material pode ser obtido por um ou mais destes métodos. A técnica de fabricação mais adequada está relacionada à aplicação, propriedades e estrutura desejadas no produto final, limitações impostas por restrições específicas da técnica de M/P e também por considerações econômicas (KLAR e FESKO, 1990).

Uma das maiores limitações da tecnologia convencional para a fabricação de novos materiais é a afinidade de ligações entre alguns elementos na formação de ligas. Quando se trata de materiais cujos elementos possuem pontos de fusão bastante diferentes, as limitações são mais acentuadas prejudicando o desenvolvimento de peças ou componentes mecânicos mais resistentes. Na M/P essa limitação praticamente não existe, sendo possível a elaboração de ligas, por exemplo, à base de metais refratários como o tungstênio e o molibdênio com prata e cobre.

Para obtenção de novas ligas e novas composições, alguns processos não convencionais foram desenvolvidos nas últimas décadas. Dentre esses processos destacam-se o "melt- spinning" e o "mechanical alloying" (CHAMPIER, 1990).

3.2.1 Eletrodeposição

Os pós eletrolíticos podem ser obtidos por 3 rotas a partir de: depósitos duros e quebradiços, que são transformados em pó através de moagem; depósitos esponjosos e macios, também pulverizados por moagem e depósitos obtidos diretamente na forma de pó (JONES, 1960; KLAR e FESKO, 1990).

A pureza dos pós é a grande vantagem desse processo, podendo ser produzidas partículas na faixa de 40 μm até alguns milímetros. A estrutura dos pós é cristalina, geralmente dendrítica, muito embora partículas sólidas e nodulares possam ser obtidas.

3.2.2 Redução

Dentre os métodos de obtenção de pós metálicos por meio de reações químicas, o mais comum é a redução de óxidos pela utilização de um agente redutor gasoso (hidrogênio, amônia dissociada, gás natural, etc.), ou sólido (carvão ou grafite).

O pó de ferro é o material com maior produção em escala comercial por esta técnica. O método utilizado é a redução de concentrados de magnetita após mistura com coque e calcário. Uma outra alternativa para a produção do pó de ferro é a redução de carepa de laminação por hidrogênio. Os pós obtidos são grosseiros, com tamanho médio de partícula na faixa de 70 μm .

No caso de metais refratários como o tungstênio e o molibdênio, obtidos por precipitação química dos seus óxidos e posterior redução por hidrogênio, o tamanho médio de partícula varia entre 1 a 10 μm (LENEL, 1980).

3.2.3 Atomização

A atomização é um processo bastante sofisticado e que possibilita a produção de pós metálicos em larga escala. Pós com alta qualidade, desde alumínio, latão, aço inoxidável, aço ligado e até as superligas podem ser obtidos por atomização. A atomização, associada às novas técnicas de consolidação, propiciam a fabricação de materiais com propriedades superiores àquelas obtidas por processos convencionais.

As mais importantes características dos pós obtidos no processo de atomização incluem o tamanho médio de partícula, a distribuição de tamanho, a forma, a microestrutura e a composição química. Estas características são fundamentais para definir as propriedades subseqüentes, como densidade aparente, compactabilidade, tenacidade e

dureza. Há vários processos de atomização, dos quais pode-se destacar: a atomização a gás, a água, a eletrodo rotativo, a vácuo, a disco rotativo, centrífuga, solidificação rápida e ultra-rápida (KLAR e FESKO, 1990).

3.2.3.1 Atomização a água

No processo de atomização a água o metal é fundido em um forno a resistência ou indução e transportado para uma panela intermediária com uma abertura em sua extremidade inferior. O fluxo contínuo de metal líquido é controlado por uma válvula localizada nesta abertura da panela. O filete de metal líquido recebe um jato de água sob pressão pulverizando-se e produzindo pequenas gotículas que se resfriam rapidamente, solidificando-se e depositando-se no fundo do recipiente de atomização (KAYSSER e RZESNITZEK, 1990). O recipiente normalmente é protegido com um gás inerte, cuja função é reduzir ou impedir a oxidação do pó.

O processo de atomização a água tem significativo impacto técnico e econômico na produção de aço de baixos e altos teores de ligas. No entanto este processo se restringe à produção de ligas que não sofrem excessiva oxidação, pois esta prejudica a qualidade do pó atomizado. A pressão da água no processo varia de 55×10^5 a 210×10^5 Pa, associada com velocidade da água de 70 a 230 m/s. Dependendo do tamanho da partícula, as taxas de resfriamento, tipicamente variam de 10^3 a 10^4 °C/s (DUNKLEY, 1978); LAWLEY, 1986). As partículas produzidas por atomização a água apresentam um formato tridimensional bastante irregular, que resulta em excelente característica de resistência a verde.

A maior parte dos pós metálicos produzidos comercialmente usa esta rota de processamento, dentre os quais destacam-se o pó de ferro e suas ligas (CAI, 1995).

3.2.3.2 Atomização a gás

No processo de atomização a gás o metal líquido também é fundido em um forno e transportado através de uma canaleta para uma panela com abertura e válvula de controle.

Entretanto, neste processo utiliza-se como elemento pulverizador um gás, como ar, nitrogênio, argônio ou hélio (BEDOW, 1978). O fluxo típico do gás varia de 1 a 14 m³/min e a pressão de 350 a 8400 kPa. A velocidade depende da abertura do bico de saída do gás, variando de 20 m/s até velocidades supersônicas (KLAR e FESKO, 1990).

A microestrutura dos pós atomizados a gás varia de amorfa a cristalina fina e dendrítica, e sua forma é geralmente arredondada ou esférica. A atomização a gás é aplicada, principalmente, para a fabricação de pós de ligas mais reativas. São atomizados a gás aços especiais, ligas de alumínio, cobre, níquel, estanho e superligas (LAWLEY, 1987, RICKS et al., 1986).

3.2.4 “Melt-spinning”

Neste processo, o metal é fundido em um cadinho de quartzo com uma abertura de saída em torno de 1 mm de diâmetro. Uma pressão de argônio é exercida na entrada do cadinho projetando o metal fundido sobre um volante de cobre em alta rotação (500 a 3000 rpm) dentro de um recipiente onde é feito vácuo e é injetado argônio. O fluxo de metal líquido atingindo o volante em alta rotação, se solidifica rapidamente formando uma fita metálica com espessura de aproximadamente 50 µm, largura de 2 mm e comprimento em torno de 30 m. A combinação da alta pressão na entrada do cadinho com a velocidade do volante forma uma camisa de vapor fazendo com que se atinja taxas de resfriamento maiores ou iguais a 10⁵ K/s (HEINEMANN, 1985).

3.3. Processamento por moagem de alta energia

3.3.1. Evolução do processo

O "mechanical alloying" (MA) pode ser definido como uma técnica de processamento no estado sólido, envolvendo repetidas ações de soldagem, fratura e resoldagem de partículas em um moinho de alta energia (SURYANARAYAMA, 2001).

O MA foi desenvolvido por volta de 1966, no laboratório de pesquisa Paul D. Merica na INCO, como parte do programa de produção de superligas à base de níquel e ferro (ODS – “oxide dispersion strengthened”). As partículas de níquel eram reforçadas com a dispersão de óxido para endurecimento por precipitação e seriam aplicadas na fabricação de peças de turbinas a jato (BENJAMIN, 1976, 1992). Inicialmente, o MA foi utilizado para produzir compósitos metálicos em pó. As pesquisas foram direcionadas no sentido de aumentar a resistência mecânica, elevando as temperaturas de aplicação de alguns compósitos à base de alumínio, cobre e níquel (BENJAMIN, 1970).

A dispersão de óxido de alumínio no alumínio aumentava a resistência desse sistema, elevando o ponto de fusão da matriz de alumínio. Em estudos desenvolvidos anteriormente mostrou-se que a resistência do material aumentava com o aumento da fração volumétrica do óxido e com a diminuição do espaçamento entre partículas (GREGORY e GRANT, 1954; LENEL et al., 1957). Entretanto o ponto de fusão relativamente baixo do alumínio representava uma severa limitação para uso em temperaturas elevadas. Mesmo no cobre e no níquel, a adição de óxido no processo convencional, não impedia o crescimento do tamanho de grão em temperaturas mais elevadas. Verificou-se que este problema do crescimento de grão a altas temperaturas, mesmo com a adição de óxido, seria minimizado utilizando-se o MA para estabelecer a formação de dispersóides extremamente finos. Dessa forma o composto ficaria mais estável termicamente (BENJAMIN, 1977).

Em 1980, foram obtidos materiais com estrutura cristalina estável ou metaestável, quasicristalina, nanocristalina e amorfa. Verificaram que, através do MA, é possível estender o limite de solubilidade de alguns elementos de liga dentro da matriz. Após as primeiras experiências foram obtidos outros compostos utilizando-se carbonetos de tungstênio e cobalto e metais com carbonetos (BENJAMIN, 1988, MATTEAZZI et al., 1997; PORTNOV et al., 1998).

Em 1983, KOCH e colaboradores do Laboratório Nacional de Oak Ridge da Universidade da Califórnia do Norte utilizaram o MA para produzir materiais amorfos com pós de níquel e nióbio. Para comparar os resultados do material processado no MA, foi obtido um amorfo $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at.%) pelo processo de resfriamento rápido. A mistura de pó no MA foi processada em moinho Spex na composição inicial $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at.%). Utilizaram

uma jarra e esferas de aço ferramenta com diâmetro de 9,5 mm. O material foi processado ao ar atmosférico e sob atmosfera de hélio, com uma razão esfera/carga de 3:1 (30g:10g). A jarra, selada ao ar atmosférico foi aberta a cada hora de processo para retirada de amostra do pó para difração de raios X. A cada abertura foi observada a formação de pressão parcial, ou seja, aumento da pressão interna, devido às reações com o material em processo, indicando a reação do ar aprisionado da jarra. A difração de raios X sobre a amostra de pó processado 11 horas (material carregado sob hélio) e 14 horas (material carregado ao ar atmosférico) revelou um material tipicamente amorfo. A análise térmica do material processado sob hélio apresentou um pico exotérmico de cristalização a 647 °C, enquanto que no material processado ao ar, o pico exotérmico de cristalização ocorreu em torno de 577 °C. A temperatura de cristalização do amorfo obtido ao ar atmosférico foi mais baixa devido à presença de oxigênio durante o processo de moagem (KOCH et al., 1983).

MURTY e RANGANATHAN (1998) elaboraram uma classificação cronológica do MA para melhor visualizar a evolução desse processo, representada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Evolução do processo de MA (MURTY e RANGANATHAN, 1998).

1960-1970	Níquel toriado (Ni-ThO ₂); Primeiros experimentos de PMAE com ligas à base de níquel; Primeiros experimentos de PMAE com ligas à base de alumínio
1970-1980	Patenteamento do MA; Patenteamento do MA para ligas de alumínio; Primeiro uso comercial da liga MA754; Planta piloto para produção de ligas de alumínio por MA
1980-1990	Ligas de Al-Li por MA; Primeiro uso comercial da liga MA 956; Amorfização por MA; Quasicristais por MA; Uso do MA em sistemas imiscíveis; Moagem reativa; Planta INCOMAP para produção de ligas leves
1990...	Aços ferramenta, ligas à base de alumínio, carbonetos, hidretos e nitretos, cerâmicos, compósitos, compostos intermetálicos, materiais nanocristalinos, materiais magnéticos, soluções sólidas supersaturadas

3.3.2 Terminologia e alternativas de processo

Nos últimos 30 anos os moinhos de bolas de alta energia têm sido utilizados no processamento de uma vasta gama de materiais, englobando pós de ligas metálicas, compósitos, intermetálicos, cerâmicas, podendo estes materiais ser nanocristalinos ou amorfos. O seu emprego iniciou-se em meados da década de 60, quando **BENJAMIN** (1970) e colaboradores produziram pós de superligas reforçadas com dispersão de óxidos, mediante uma técnica então batizada como “milling/mixing”. O termo “Mechanical Alloying” surgiu apenas no final da mesma década e se atribui a Ewan C. MacQueen, patenteado pela International Nickel Company (INCO).

De acordo com **BENJAMIN** (1995) o MA é um processo de moagem de alta energia, realizado a seco, para a produção de pós de compósitos de matriz metálica com microestrutura controlada. Isto se dá por meio de repetidos eventos de soldagem e fratura de partículas de uma mistura contendo pós metálicos e não metálicos, sujeitas ao impacto fortemente energético das bolas do moinho. Embora esta definição fosse bem adaptada à utilização desta técnica na época em questão, hoje ela se mostra restrita, tendo em vista o universo de materiais que podem ser processados em moinhos de alta energia. A definição anterior também se restringe ao processamento a seco dos materiais, o que contraria exemplos de processamento a úmido de alguns materiais (**THUMLER**, 1993).

Uma definição menos restrita foi sugerida (**SCHWARZ**, 1996) segundo a qual o MA é uma técnica de moagem de bolas de alta energia usada para preparar pós de ligas com microestruturas únicas. Numa definição bem ampla quanto ao tipo de processamento (principalmente no que se refere ao equipamento), o MA é qualquer processo mediante o qual se produz a combinação ou liga de dois ou mais elementos químicos, utilizando-se meios mecânicos de deformação (moagem, laminação e prensagem) que, direta ou indiretamente, produzem a liga requerida. Convém observar que as duas últimas definições seriam bastante adequadas se o MA fosse restrito à formação de ligas metálicas. Entretanto, tal termo tem designado historicamente uma série de processos distintos, não apenas no que se refere aos materiais processados, mas, sobretudo quanto aos mecanismos atuantes em cada caso.

Dessa forma, o que se observa é uma classificação diversificada para as várias rotas de processamento existentes. O termo genérico “Processamento em moinhos de alta energia” (PMAE) pode ser empregado para designar as rotas de fabricação baseadas no emprego de tais moinhos (ARAÚJO, 2000).

A seguir serão consideradas as múltiplas aplicações do processamento em questão, enfatizando, sempre que oportuno, as vantagens do PMAE em relação a outros tipos de processamento.

3.3.2.1 Dispersão mecânica

O PMAE é muito utilizado na fabricação de compósitos de matriz metálica. A sua primeira utilização foi a dispersão mecânica de óxidos em superligas de níquel (BENJAMIN, 1995), onde a distribuição da fase de reforço na matriz é fina e homogênea, o que proporciona um efetivo ancoramento dos contornos de grão e melhoria de propriedades como tenacidade, resistência mecânica e resistência ao desgaste.

A principal causa da diferença entre esta rota e aquela dita convencional é que, durante o PMAE, as partículas duras são cravadas na matriz, ao contrário da mera justaposição que ocorre na mistura simples. Portanto, não só o transporte pela fase líquida é impedido (em casos de sinterização com fase líquida), como também o mecanismo de Ostwald “ripenning”, proporcionando um efetivo ancoramento dos contornos de grão (PANELLI, 1999).

3.3.2.2 Criação de interfaces

O PMAE também é caracterizado pela intensa criação de interfaces, cerca de $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, devido à redução do tamanho médio de partícula ou extensiva formação de contornos de grão. Assim, devido à grande fração de átomos segregados em contornos, esta técnica pode ser usada para aumentar o limite de solubilidade, obter microestruturas nanocristalinas e mesmo amorfizar determinados tipos de pós (HE et al., 1999). Como exemplos de solução sólida supersaturada produzida por PMAE pode-se citar casos como

os apresentados na Tabela 3.5, sendo que a estrutura nanocristalina produzida por PMAE é a responsável pelo grande aumento da solubilidade no estado sólido (HUANG, 1998).

Tabela 3.5: Aumento do limite de solubilidade à temperatura ambiente após PMAE (HUANG, 1998).

Solução Sólida	Máxima Solubilidade (%at)	Solubilidade após PMAE (%at)
W em Ni	11,0	21
Mg em Ti	< 0,2	6
Hg em Cu	< 1,0	70
Al em Ti	12,0	75
Sn em Nb	0	25
Sn em Fe	0	66
Al em Pd	15,0	50
Cu em Al	0	33
Co em B	0	50
Ga em As	0	50

No caso da produção de metais puros nanocristalinos, HE et al., (1999) mostraram ser possível atingir tamanho de grão da ordem de 9 nm para metais cúbicos de corpo centrado (Fe, Cr, Nb, W) e cerca de 13 nm para metais hexagonais compactos (Zr, Hf, Co, Ru). Os elementos metálicos, em geral, não amorfizam com exceção de certos metais de transição (Ni, Co, Cr, Fe, Mn), que amorfizam quando são depositados via vapor sobre substratos que estejam à temperatura do hélio líquido (4,2 K).

Já segundo KOCK, (1996) consegue-se amorfizar com poucas exceções compostos intermetálicos que possuam pequenas variações em sua composição, isto é, compostos de pequeno intervalo de solidificação amorfizam, enquanto compostos com grande intervalo em sua composição não amorfizam.

3.3.2.3 Refinamento microestrutural e síntese de ligas

Quando os materiais de partida da PMAE forem pós ou mistura de pós elementares, química e estruturalmente similares, serão produzidos pós ou ligas com microestrutura ultrafina.

Em metais dúcteis, o processo de formação de liga inicia-se com a formação de estruturas multicamadas, onde os metais que compõem a mistura se encontram em camadas alternadas, cuja espessura tende a se reduzir continuamente conforme aumenta a deformação plástica. A espessura das camadas diminui a tal ponto que há a formação da liga devido à interdifusão (CARDELLINI, 1994). A interdifusão é auxiliada pelo aumento de temperatura e pelos defeitos gerados pela deformação mecânica dos pós durante os eventos de colisão (DESCH et al., 1996). Um exemplo é a liga Ni-Cu na qual ocorre miscibilidade sólida completa. Esta liga pode ser produzida a partir dos pós dos seus elementos constituintes em moinhos do tipo atritor.

3.3.2.4 Síntese de intermetálicos e compostos cerâmicos

O PMAE possibilita a ocorrência de reações no estado sólido a partir da mistura de pós elementares, formando intermetálicos (isto é, aluminetos, silicetos, etc.), carbonetos, boretos e nitretos (CARDELLINI, 1996; FROES, 1990; KOCK et al., 1999).

Muitos sistemas estão sendo estudados, principalmente aqueles que possuem entalpias de formação muito negativas. Entretanto, é possível a fabricação de compostos com energia de formação positiva, como o Ni_3C ($\Delta G = 43 \text{ kJ/mol}$, energia positiva até $T > 2000 \text{ K}$) ou a cementita Fe_3C ($\Delta G = 25 \text{ kJ/mol}$) (MATTEAZZI, 1992). Isto ocorre porque altas densidades de defeitos podem ter considerável influência sobre as curvas de energia livre de diferentes fases, bem como sobre a cinética das reações no estado sólido (FROES, 1995).

O mecanismo atuante na formação destes compostos é uma reação auto-sustentada, na qual os impactos mecânicos promovem, localmente, a ignição dos componentes iniciando a reação, e liberando a energia correspondente ao calor de formação. Assim, tão

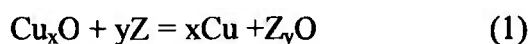
logo a taxa de geração de calor pelo sistema exceda a taxa de dissipação, o excesso de energia causará o início da reação em regiões vizinhas, havendo a propagação da reação em todo o sistema. Este mecanismo requer um período de incubação antes de haver a ignição, devido à necessidade de diminuição do tamanho de partículas e do aumento do contato entre os reagentes (FROES, 1990).

Em alguns sistemas um composto não é formado diretamente através da ação mecânica, devido à transferência insuficiente de energia ao pó, havendo necessidade de um aquecimento posterior. A transferência de energia de colisão das esferas depende dos parâmetros operacionais do sistema (diâmetro da esfera, rotação e relação em massa bola/pó) (MAGINI e IASONNA, 1995). Por exemplo, para a formação do intermetálico Nb_3Al no sistema Al-75% at Nb é necessário aquecer o pó a 825 °C por 2 horas (obtido via PMAE durante 5 horas de moagem). Já o composto $NbAl_3$, de entalpia mais negativa de formação, pode ser formado diretamente via PMAE após 15 horas (FROES, 1990).

CHARLOT et al. (1999) e GAUTIER et al. (1999) estudaram a síntese de aluminetos de ferro e nióbio, por uso conjunto de MA e SHS (síntese de auto-propagação), enquanto SEN et al. (1999) trabalharam na síntese de TiO_2 na forma ortorrômbica, de alta temperatura, a partir da moagem de alta energia à temperatura ambiente.

3.3.2.5 Síntese de metais e ligas metálicas por reações de óxido-redução

A síntese de metais pode se dar a partir da redução de seus óxidos correspondentes por outros metais, cujas reações possuem altas entalpias. Como exemplo, tem-se a redução do óxido de cobre de acordo com a reação (1), onde Z pode ser Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Fe ou Ni (MATTEAZZI, 1992).



Outro exemplo é a formação direta do latão β a partir do processamento da mistura CuO, ZnO e Ca em moinhos de alta energia. Em ambos os exemplos os óxidos e metais formados são separados por via química.

3.3.3.6 Formação “in situ” de compósitos

Compósitos nanocristalinos do tipo α -Al₂O₃-M (onde M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, W) foram produzidos por (MATTEAZZI, 1997) pela mistura do óxido do metal M_xO_y e alumínio, via PMAE. Há inclusive a possibilidade de obtenção de nanocompósitos α -Al₂O₃-M-MC através de um processamento em dois estágios: redução do óxido metálico por alumínio e síntese do carboneto metálico.

Um processo comercial que se utiliza da mesma técnica para a formação “in situ” de compósitos à base de alumínio é conhecido como DISPAL™. Neste processo são adicionados ao pó de alumínio de 0 a 3% em peso de carbono e de 0,4 a 2,5% em peso de oxigênio produzindo uma dispersão de Al₄C₃ e alumina de tamanho nanométrico (18 a 85 nm) numa matriz cujo tamanho de subgrão está entre 0,6 e 1,5 μ m. Após a extrusão estes compósitos possuem uma excelente estabilidade microestrutural a elevadas temperaturas. A 400 °C, dependendo da quantidade de dispersóides, estas ligas possuem alongamento entre 3 e 19% e limite de escoamento entre 74 e 156 MPa, além de ótima resistência à fluência e ao choque térmico (ARNHOLD e BAUMGARTEN, 1985). Para efeito de comparação, a liga AA2124, endurecível por precipitação, possui limite de escoamento da ordem de 100 MPa à mesma temperatura.

Outro exemplo é o compósito Al-20% SiC, que pelo simples processamento em moinho atritor por 2 horas, tem uma melhoria significativa em suas propriedades mecânicas em relação ao mesmo material obtido por mistura simples. Neste caso, o SiC é um agente controlador do processo fazendo com que haja uma diminuição do tamanho das partículas do pó do compósito produzido. Ocorre também alteração da forma de tais partículas, benéfica para a compactação posterior.

A reação para formação “in situ” de compósitos não precisa, necessariamente, que todos os componentes estejam no estado sólido. CALKA et al. (1994) mostrou que é possível a formação de um compósito Al-AlN nanocristalino com até 88% em peso de AlN pela reação do alumínio com amônia, num moinho planetário em que as condições de moagem eram controladas por campos magnéticos externos. MOLINA et al. (1996) induziram a formação de compostos à base de titânio, Ti(C, N), Ti(O, N) e Ti(O, C, N)

pelo processamento durante 48 horas de pós de titânio, ou titânio com adição de carbono, utilizando moinhos tipo atritor sob atmosfera dinâmica de N_2 , NH_3 ou ar.

3.3.3 Equipamentos utilizados no PMAE

O PMAE pode ser realizado em moinhos de alta energia como os vibratórios (Spex® 8000), planetários (Fritsch® e Retsch®) e moinhos atritores (Netzsch® e Szegvari®) (MURTY e RANGANATHAN, 1998). Todos esses moinhos possuem um recipiente em que meios de moagem tais como bolas, barras e aletas atuarão sobre uma massa de pó.

Nos moinhos de bolas rotativos a energia cinética transferida para as bolas é muito pequena. Neste caso as partículas de pó quando recebem o impacto das bolas podem ser fraturadas. No entanto, a pressão máxima durante a colisão é insuficiente para produzir deformação plástica no material. Em contraste, durante o processamento por moagem de alta energia, as partículas de pó não são somente fraturadas, mas também são plasticamente deformadas e "soldadas" a frio (SCHWARZ, 1996).

O primeiro moinho de bolas de alta energia usado para PMAE por BENJAMIN (1970) foi um atritor. Este tipo de moinho tem um tanque vertical cilíndrico, onde o pó e as bolas são carregados. O movimento das bolas e do pó é conseguido por uma haste aletada acoplada a um motor. Os moinhos atritores são usados em laboratórios de pesquisa para processar pequena quantidade de material, e também na indústria, pois alguns modelos podem processar grande quantidade.

Os moinhos atritores horizontais permitem trabalhos com velocidades variáveis durante o processo de PMAE, além de boa capacidade de carga. Podem ser usados para produção semicontínua e despontam como alternativa para sintetizar alguns sistemas de ligas em escala comercial (ZOZ et al., 1996, 1997).

Em moinhos vibratórios tubulares, também usados para produção em escala piloto, um recipiente cilíndrico é carregado com esferas e pó e colocado a vibrar.

A capacidade e as velocidades lineares das bolas em alguns tipos de moinhos estão apresentadas na Tabela 3.6 (BASSET et al., 1994; MAGINI e IASONNA, 1995; MURTY e RANGANATHAN, 1998). Na Figura 3.1 estão esquematizados os principais tipos de moinho utilizados na moagem de pós.

Tabela 3.6: Capacidade e velocidade linear em moinhos de alta energia.

Tipo de moinho	Capacidade	Velocidade das esferas (m/s)
"Spex" 8000	Até 2 x 20 g	< 3,9
Planetário	Até 4 x 250 g	< 11,24
Atritor	0,5 – 100 kg	<0,8
"Anutech Uniball"	4 x 2000 g	-
Vibratório Matteazzi	Até 250 g	< 3,5

Os moinhos de laboratório possuem capacidade pequena, mas imprimem alta velocidade às esferas. O "Spex" 8000 e o planetário "Fritsch Pulverisette" são os mais empregados. No "Spex", o recipiente de carga das bolas e do pó vibra em três direções mutuamente perpendiculares, com amplitude de 50 mm e frequência de 20 Hz. No moinho planetário, o disco sobre o qual o recipiente é montado gira no sentido oposto a este, fornecendo a necessária força centrífuga às esferas (WATANABE et al., 1995).

Existem dois outros tipos de moinho de alta energia de laboratório descritos na literatura, o "Anutech uniball mill®" criado pelo grupo de CALKA e RADLINSK (1991a) na Austrália e o moinho vibratório produzido pelo grupo italiano coordenado por MATTEAZZI (1997).

O "Anutech mill" consiste de um recipiente horizontal de aço inoxidável com bolas de aço temperado. O movimento das bolas é confinado ao plano vertical das paredes do recipiente e é controlado por um campo magnético externo, cuja direção e intensidade pode ser ajustada. Dependendo da posição do campo o moinho pode trabalhar tanto no modo de

alta energia (predomina o impacto), quanto no modo de baixa energia (predomina o cisalhamento) (CALKA e RADLINSK, 1991b; RADLINSK et al., 1991).

MATTEAZZI (1992) construiu um moinho vibratório para produzir materiais com tamanho de grão nanométrico. O equipamento oscila a uma frequência de 17 Hz e a uma amplitude de 30 mm. O volume do recipiente de 1100 cm³ pode fornecer até 250 g de material por processamento. Um aspecto interessante deste moinho é a possibilidade de se construir equipamentos de maior porte, utilizando-se os mesmos conceitos, para produção em escala industrial (BASSE et al., 1993, 1994).

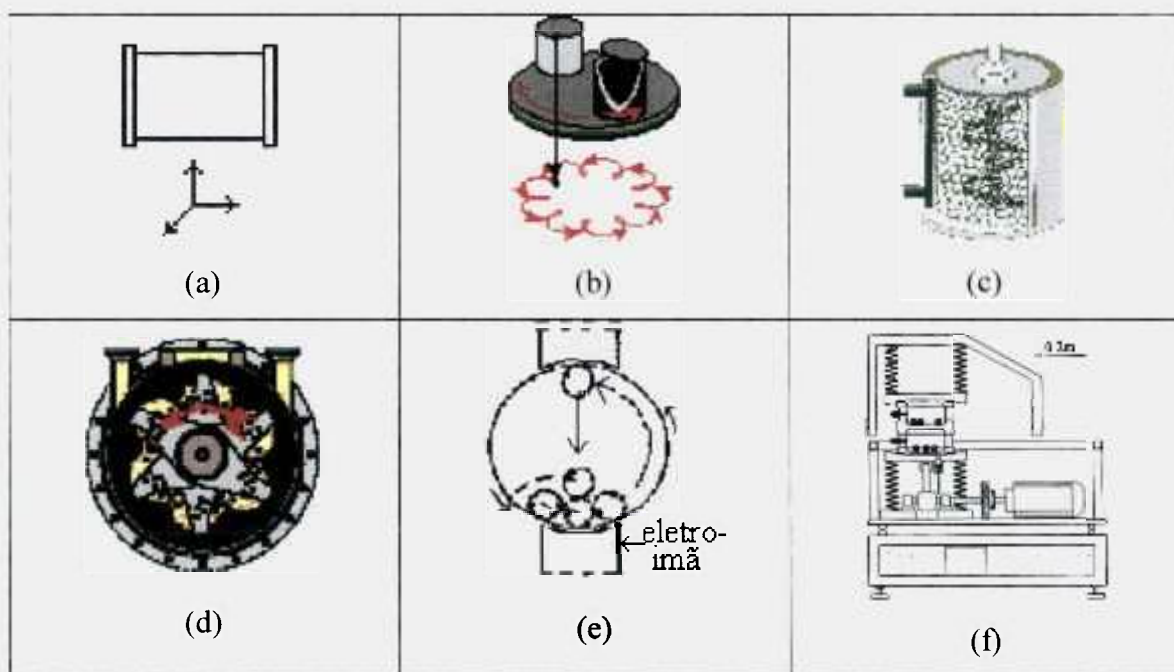


Figura 3.2: Esquemas representativos dos principais moinhos utilizados na moagem de pós, (a) "spex", (b) planetário, (c) atritor vertical, (d) atritor horizontal, (e) "anutech" uniball, (f) vibratório.

3.3.4 Mecanismo de formação de ligas no PMAE

As matérias primas usadas para PMAE são normalmente pós metálicos comerciais, com tamanhos de partícula variando entre 1 e 200 μm . O tamanho das partículas não é crítico (desde que não exceda o tamanho das bolas), uma vez que o tamanho das partículas

decrece rapidamente com o tempo de moagem (SURYANARAYANA, 2001). Essas matérias primas podem ser metais puros, ligas mãe, pós pré-ligados ou componentes refratários. No início dos estudos nesse campo, os materiais de partida continham ao menos 15% de material dúctil em sua composição. Entretanto, em estudos mais recentes, misturas contendo somente componentes frágeis foram processadas resultando em formação de liga (KOCH, 1991). A literatura apresenta diversos resultados de sistemas de moagem envolvendo misturas dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil na produção de novas ligas (SURYANARAYANA, 2001). Inclusive misturas de partículas sólidas com líquidos foram realizadas recentemente (YAMAZAKI et al., 1997).

A formação de fase metaestável em vários sistemas de ligas por PMAE indica que este é um processo que possibilita a obtenção de materiais com microestruturas semelhantes às da solidificação rápida. A diferença entre os dois processos é que a solidificação rápida envolve transformação do estado líquido para o sólido, enquanto que no PMAE, a transformação ocorre completamente no estado sólido (SURYANARAYANA et al., 1992).

A composição inicial de uma mistura de pós submetida ao processo de PMAE pode influenciar na síntese da liga (ITSUKAICHI et al., 1993; PORTNOV et al., 1998). O PMAE apresenta algumas vantagens sobre os processos convencionais de obtenção das ligas de alumínio, como, materiais com microestrutura apresentando alta fração volumétrica de dispersóides termicamente estáveis e homoganeamente distribuídos na matriz.

A formação de microestrutura nanocristalina em alguns materiais por meio de PMAE pode ser explicada pelos resultados da competição entre a criação e a recuperação dos defeitos na rede cristalina (ECKERT et al., 1992). Para obter materiais com estas características é necessário que a energia cinética atinja um determinado valor durante a operação de moagem. Para atingir este "valor", alguns parâmetros são fundamentais, como por exemplo: o tipo de equipamento, o diâmetro e o movimento das bolas, a razão massa de bolas e massa de material, os aditivos e a atmosfera do sistema (COSTA et al., 1996; FADEEVA e LENOV, 1996).

A energia livre de Gibbs é aumentada para altos níveis durante a moagem, resultando em reações que favorecem as mudanças microestruturais (ZOZ et al., 1996). Quando o equipamento entra em funcionamento ocorre o movimento promovendo impactos entre as partículas de pó, os meios de moagem e o recipiente (CALKA et al., 1994). O impacto pode dar origem a vários fenômenos, dentre os quais a deformação plástica, com modificação da forma, e soldagem e/ou fratura das partículas. Apresenta-se na Figura 3.3 um desenho esquemático dos eventos básicos que ocorrem durante o PMAE de pós metálicos com diferentes ductilidades (BASSET et al., 1993; MAURICE e COURTNEY, 1995).

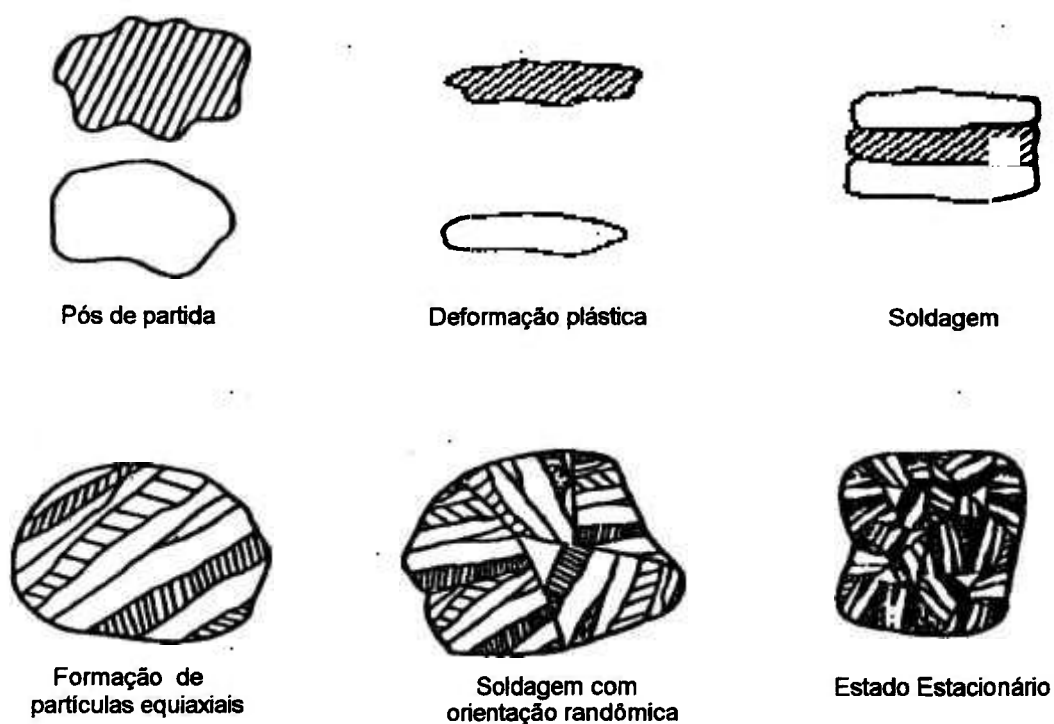


Figura 3.3: Evolução característica da mistura de dois diferentes pós metálicos no PMAE (MAURICE e COURTNEY, 1995).

O processo pode ser subdividido em diversas etapas. Inicialmente, ocorre a mistura e, paralelamente, a deformação do material seguida de fratura e soldagem das partículas. O mecanismo de deformação e soldagem dá origem à formação de partículas achatadas contendo camadas dos componentes da liga. Em seguida, o processo de soldagem é

predominante, de maneira que há um aumento do tamanho de partícula e diminuição na sua quantidade. As duas etapas seguintes caracterizam-se pela formação de partículas equiaxiais e pela soldagem das partículas em camadas, produzindo orientações ao acaso. Nestas etapas ocorre diminuição da quantidade de partículas na forma de escamas, além da estrutura lamelar não somente tornar-se mais fina como também marmorizada. A dureza continua aumentando, o que eleva a tendência à fratura das partículas. A última etapa corresponde a um estado estacionário de processamento, no qual a composição de cada partícula converge para a do material como um todo. Nesta etapa é atingido um equilíbrio entre as frequências de fratura e soldagem (COURTNEY, 1995).

Devido à repetição da soldagem/fratura e, em consequência, do refinamento microestrutural, a distância de difusão entre interfaces das partículas é diminuída consideravelmente, aumentando-se a velocidade de formação das fases, dependendo do tempo de moagem, do equipamento utilizado e da razão de carga-bola/ pó (SURYANARAYANA et al., 1992).

O PMAE requer velocidades de bola da ordem de metros por segundo. Durante a colisão elástica entre duas bolas com velocidade relativa V , a tensão de compressão no ponto de contato é aproximadamente igual a $\sigma_c = (\rho_B E_B)^{1/2} \times V$, em que ρ_B é a densidade e E_B é o módulo de Young do material. Então, para haver deformação plástica, V deve ser maior que $\sigma_c / (\rho_B E_B)^{1/2}$.

A velocidade da bola em moinhos rotatórios convencionais é determinada pela altura de queda livre da bola. Dessa forma, para um moinho convencional produzir energia cinética suficiente para desencadear o processo do PMAE, é necessário que o diâmetro do recipiente seja da ordem de metros (SCHWARZS, 1996).

A cinética de transformação de fase induzida pelo PMAE depende da quantidade de energia transferida para o material durante o choque entre as esferas. A transferência de energia é nula se o choque entre esferas for elástico, e total se o choque for plástico. A energia cinética acumulada pode ser totalmente consumida em um único choque ou em uma sucessão de choques. Uma sucessão de choques é mais comum; quanto maior for o grau de enchimento do recipiente contendo a carga de material e bolas. Para um dado grau

de enchimento, maior deverá ser o diâmetro e a quantidade de bolas para obter-se o mesmo rendimento.

A energia de ativação necessária para a ocorrência da reação de formação do composto é obtida por liberação nos choques entre o material e as bolas. A frequência de choques é controlada por diversos fatores, entre os quais: razão entre a carga de bolas e o material, diâmetro das bolas e do recipiente. A carga de bolas é um fator crítico na determinação da velocidade da reação. Por meio dela é que se define a quantidade de material a ser processada e o número de choques efetivos por unidade de tempo. A quantidade de energia transferida em cada choque para cada partícula de pó depende da energia cinética das bolas antes do impacto e da quantidade de material envolvida.

A velocidade de reação varia exponencialmente com a taxa de acúmulo de deformação, de maneira análoga ao que ocorre em reações químicas induzidas termicamente, em que o mesmo tipo de relação ocorre entre a velocidade de reação e a temperatura. A taxa de acúmulo de deformação varia de acordo com a energia cinética das bolas. A formação de partículas nanocristalinas auxilia o processo, pois minimiza o tempo de difusão. O mesmo ocorre em função da taxa de defeitos induzidos pela deformação (MAGINI et al., 1996; WOLSKI et al., 1996).

A extensiva deformação plástica no PMAE resulta na formação de fases cristalinas ou amorfas. Dependendo do tempo de processamento, da energia do sistema e da temperatura, ocorre um elevado nível de defeitos que induz a amorfização dos materiais cristalinos. A transformação de materiais cristalinos para amorfos ou a estabilidade das fases amorfas é influenciada também pela contaminação dos meios de moagem e da atmosfera utilizada no sistema. A contaminação é proveniente dos meios de moagem (bolas, aletas ou recipiente) e da atmosfera do sistema (oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio). Sendo proveniente da atmosfera, a contaminação pode ser introduzida durante o processo ou na manipulação do pó após o processamento (AOKI et al., 1998).

Para amenizar o efeito da contaminação (quando esta deteriora as propriedades do material processado), deve-se mudar os meios de moagem por meios mais resistentes ao desgaste e proteger o sistema com atmosfera inerte (KOCH, 1996; SUZUKI e SUMYIAMA, 1995).

O mecanismo básico do PMAE está apresentado no desenho da Figura 3.4. A seqüência de ciclos deformação/soldagem/fragmentação é repetida até se conseguir um estado de equilíbrio no sistema.

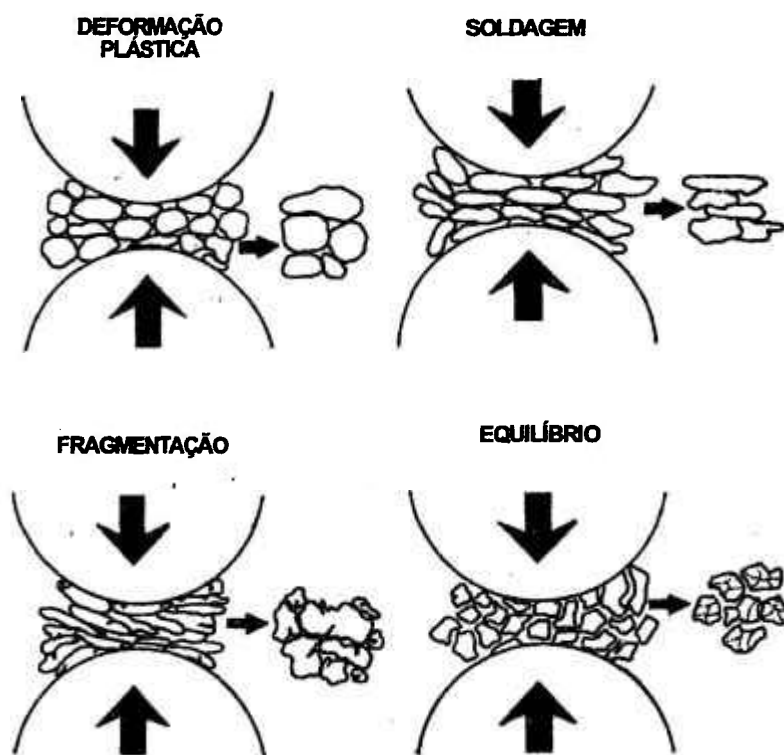


Figura 3.4: Esquema básico das etapas que ocorrem durante o PMAE.

A energia é absorvida pelo material, obtendo-se características diferentes, dependendo de cada sistema. A ação do PMAE pode ser classificada em dois grupos, de acordo com a presença ou não de reações químicas.

As reações químicas podem ocorrer pela troca de átomos vizinhos e/ou pela modificação do tipo de ligação. Desta forma, quando ocorre a quebra de ligações do tipo metálica entre átomos similares (A-A) e formação de novas ligações, também metálicas, entre átomos dissimilares (A-B), obtém-se uma liga por solução sólida substitucional.

As reações químicas induzidas pela ação da energia mecânica promovem a formação de um novo produto, caracterizado por mudanças no tipo de ligação, como, por

exemplo, a troca de ligações do tipo metálica por ligações de caráter covalente ou iônico. Isto engloba materiais como intermetálicos, cerâmicos e compósitos.

Quando não ocorrem reações químicas durante o processo, mas apenas deformação, soldagem e fratura, a característica básica dos materiais obtidos é sua estrutura refinada composta de interfaces que propiciam a formação de materiais nanocristalinos ou até mesmo amorfos. No caso de dispersões de óxidos, o PMAE proporciona um íntimo contato físico entre a matriz e a fase cerâmica a ser dispersa. A energia contida nesses materiais, decorrente do processamento, pode ser liberada por meio de aquecimento, podendo ocorrer ou não a formação de novas fases (KOCH, 1995).

3.3.5 Cinética do processamento

Alguns estudos de cinética das reações envolvidas em PMAE vêm sendo realizados. A cinética do processo parece ser similar às reações químicas de primeira ordem (AIKIN et al., 1991). A Figura 3.5 mostra um desenho esquemático dos fenômenos possíveis de ocorrer durante a moagem de dois pós elementares A e B, para a formação de uma liga C. Três dessas ocorrências ($2A \rightarrow A$, $2B \rightarrow B$ e $2C \rightarrow C$) correspondem à combinação de 2 partículas para a formação de 1 de uma mesma espécie. Um evento ($A+B \rightarrow C$) corresponde à de uma partícula elementar de cada espécie para a produção da liga C. Dois eventos ($A+C \rightarrow C$ e $B+C \rightarrow C$) removem uma partícula elementar da distribuição, mas mantém o número de partículas ligadas inalterado. A evolução da distribuição durante a fratura é mais fácil de ser descrita, onde uma partícula de qualquer tipo fratura em duas ($A \rightarrow 2A$, $B \rightarrow 2B$ e $C \rightarrow 2C$).

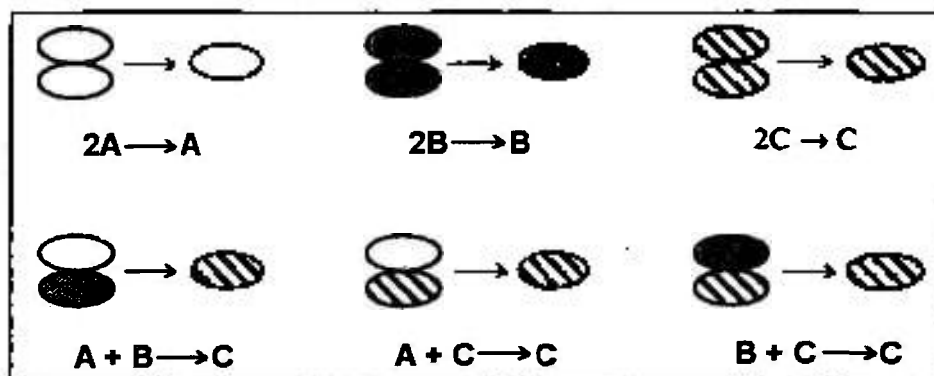


Figura 3.5: Eventos de soldagem que podem ocorrer durante a moagem de alta energia

A mudança do número de partículas por unidade de tempo pode ser assim descrita:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\tau} (-N_A f_A \alpha_{AA} - 2 \cdot N_A f_B \alpha_{AB} - 2 \cdot N_A f_C \alpha_{AC} + N_A \alpha_A) \quad (2)$$

Onde:

τ Tempo de colisão entre duas partículas

α_i Probabilidade de partículas de uma mesma espécie fraturarem durante a colisão

α_{ij} Probabilidade de ocorrência de coalescimento entre partículas em uma colisão

N_A Número de partículas de A

f_A Fração de A na mistura

O fator 2 no segundo e terceiro termos considera a reação A-B e B-A; e A-C e C-A, como eventos de soldagem de partículas. Uma equação similar à equação (2) pode ser escrita para as partículas de B. Uma equação para a formação da liga metálica (C) seria:

$$\frac{dN_C}{dt} = \frac{1}{\tau} (-N_C f_C \alpha_{CC} + 2 N_A f_B \alpha_{AB} + N_C \alpha_C) \quad (3)$$

Dividindo-se as equações (2) e (3) pelo número total de partículas, tem-se:

$$\frac{1}{N} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\tau} (-f_c^2 \alpha_{CC} + 2 f_A f_B \alpha_{AB} + f_C \alpha_C) \quad (4)$$

As equações acima são gerais e servem para descrever a evolução do número de partículas com o tempo durante o MA para cada uma das espécies na moagem. Em princípio, o número de coeficientes independentes (6 descrevendo eventos de soldagem e 3 eventos de fratura) pode ser reduzido a 7 pela medida da evolução do número de partículas durante a moagem dos pós elementares.

Uma simplificação a ser feita é que as várias probabilidades de coalescimento e fratura são independentes do tipo de partículas. Assim sendo, designa-se α_{ij} como α_w e α_i como α_f . Com estas mudanças, pode-se simplificar para a seguinte equação:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{\tau} (\alpha_f - \alpha_w) \quad (5)$$

Se N_0 é o número inicial de partículas, temos:

$$\frac{N}{N_0} \frac{dN}{dt} = \frac{(\alpha_f - \alpha_w)t}{\tau} \quad (6)$$

Dessa forma, quando $\alpha_f > \alpha_w$ o número de partículas aumenta com o tempo, e vice-versa, como esperado intuitivamente.

Alguns resultados experimentais mostraram que as probabilidades de soldagem aumentam com o aumento da relação carga de bolas/carga de pó, assim como é reduzido o tempo para a formação da liga. Isto é razoável, uma vez que a energia gasta por partícula é maior quando o volume de impactação contém um número menor de partículas (AIKIN et al., 1991).

3.3.6 Parâmetros de processo

O PMAE é um processo complexo que envolve a otimização de um grande número de variáveis na obtenção de um produto ou uma microestrutura desejada. Alguns dos parâmetros mais importantes, que tem efeito nas características finais do produto são:

- tipo de moinho
- revestimento do moinho
- rotação
- tempo de moagem
- tipo, tamanho e distribuição dos meios de moagem
- relação massa de bolas/ massa de pó
- enchimento do vaso de moagem
- atmosfera
- agente de controle
- temperatura de moagem

Todas essas variáveis não são completamente independentes. Por exemplo, um ótimo tempo de moagem depende do tipo de moinho, dos meios de moagem, da temperatura e assim por diante.

3.3.6.1 Tipo de moinho

Como descrito anteriormente no capítulo 3.3.3, existe um grande número de equipamentos disponíveis, que devem ser selecionados de acordo com suas características e do tipo e quantidade do pó a ser processado. São utilizados mais comumente os moinhos do tipo planetário e SPEX, enquanto os atritores são usados quando é necessário o processamento de maiores quantidades de pó.

3.3.6.2 Revestimentos do moinho

O material de revestimento dos moinhos é importante devido ao impacto com as bolas durante a moagem. Poderá ocorrer um desgaste e a conseqüente incorporação deste material à massa de pó e, se o material do vaso for diferente do pó, poderá haver uma contaminação no produto final. Entre os materiais mais comumente utilizados destacam-se aços endurecidos, aço rápido, aços inoxidáveis e metal duro. Outros materiais são utilizados com objetivos mais específicos tais como cobre (SURYANARAYANA, 1999), titânio (CHU et al., 1992), zircônia (TOKUMTSU, 1997; YEN et al., 1996 e nitreto de silício (ABE e SUZUKI, 1996) dentre outros. A forma do vaso também é importante.

3.3.6.3 Rotação

Quanto maior a rotação dos moinhos, maior é a energia transferida ao pó. Porém, dependendo da geometria do moinho, existirão certas limitações para a velocidade máxima que pode ser empregada. Um exemplo clássico é o moinho de bolas convencional, no qual a velocidade limite é aquela em que as bolas passam a se deslocar coladas nas paredes do moinho.

Outra limitação para a velocidade máxima é o aumento da temperatura do sistema. Isso pode ser uma vantagem em casos que se deseje aumentar a difusão para melhorar a homogeneização, mas em alguns casos pode acelerar a contaminação dos pós.

3.3.6.4 Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante. Normalmente o tempo ideal é aquele definido quando um estado estacionário entre fratura e soldagem é atingido. O tempo será ainda função do conjunto das outras variáveis, especialmente da mistura de pós escolhida. Por outro lado, pode ser esperado também um considerável aumento da contaminação com longos tempos de moagem, sendo formadas algumas fases indesejáveis no material moído (SURYANARAYANA, 1995). Portanto, é desejável que o tempo de moagem seja o necessário para se atingir o objetivo proposto.

3.3.6.5 Meios de moagem

Os materiais mais comuns utilizados na confecção dos meios de moagem são os aços temperados, ao cromo, inoxidáveis e metal duro, de preferência os mesmos usados nos recipientes de moagem. É desejável que o material do vaso e dos meios de moagem sejam os mesmos, de forma a se reduzir possíveis contaminações. A densidade deve ser alta o suficiente para criar força de impacto no pó. Tem sido observado que a constituição final do pó depende do tamanho dos meios utilizados. Como exemplo, LAI e LU (1998) mostraram que a moagem de uma mistura de Ti-Al com bolas de 15 mm de diâmetro resultou na formação de uma solução sólida, enquanto a utilização de bolas de 20 a 25 mm, mesmo para longos tempos de duração, resultaram apenas na mistura de fases de titânio e alumínio. Outros resultados similares foram obtidos para as ligas Pd-Si (PADELLA et al., 1991).

Apesar da maioria dos pesquisadores utilizar bolas do mesmo tamanho, alguns autores utilizaram misturas de bolas (ATZMON, 1990; GAVRILOV et al., 1995), sugerindo que poderia ser obtida uma maior energia de colisão durante o processamento dos pós. TACAIS (1996) sugere que a combinação de bolas pequenas e grandes aumenta o seu movimento randômico durante a moagem.

3.3.6.6 Relação massa de bola / massa de pó

Essa relação tem variado entre os diversos autores na literatura, na faixa de 1:1 (CHIN, 1997) até 220:1 (KIS-VARGA apud SURUNARAYANA, 2001). Geralmente a relação 10:1 é a mais utilizada para moinhos SPEX e até 50:1 em moinhos atritores. Há uma correlação com o tempo de moagem. Quanto maior a relação entre as massas, menor o tempo necessário, como mostrou TURNBULL (1981) no estudo da liga Ti-Al em moinho tipo SPEX. Outros resultados similares foram obtidos para as ligas Zr-Co (GERASIMOV et al., 1991) e outros tipos de liga (GUO et al., 1994; LIU et al., 1997). Assim, condições de operação mais suaves tendem a produzir fases metaestáveis, enquanto condições mais duras produzem fases de equilíbrio.

3.3.6.7 Enchimento do vaso de moagem

Como a formação das ligas ocorre por força de impacto entre as bolas e a massa de pó, é necessário que haja espaço suficiente para que as mesmas se movimentem livremente no vaso de moagem. Geralmente os autores utilizam cerca de 50% da capacidade do vaso, otimizando assim a capacidade de produção do equipamento.

3.3.6.8 Atmosfera de moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem está na contaminação do pó. O ideal é que os vasos sejam evacuados e enchidos com um gás inerte como hélio ou argônio. O nitrogênio pode reagir com os compostos formando nitretos (MIKI et al., 1992) e o hidrogênio ou hidrocarbonetos formam hidretos (CHEN e WILLIAMS, 1996). A presença de ar no ambiente de moagem ou no pó parece diminuir a soldagem, mais provavelmente devido ao aumento da fragilidade dos pós (HUANG et al, 1996).

O tipo de atmosfera também pode ter um efeito na natureza da fase final, como observado por OGINO et al. (1990) no estudo das ligas Cr-Fe, onde a presença de uma atmosfera contendo argônio e ar promovia a formação de uma liga amorfa, enquanto na moagem somente com argônio não observou nenhuma amorfização.

3.3.6.9 Agente de controle

Durante a moagem, as partículas são soldadas a frio umas nas outras, especialmente se os pós são muito dúcteis. Entretanto, a efetividade do processo está ligada a um contínuo processo de soldagem e fratura entre as partículas. Dessa forma, são utilizados alguns agentes de controle, normalmente lubrificantes, para reduzir essa soldagem a frio. Uma ampla gama de agentes tem sido utilizada, normalmente na faixa entre 1 e 5% em peso na mistura de pó, incluindo ácido esteárico, hexano e metanol, entre outros.

A natureza do agente bem como sua quantidade, irá influenciar o tamanho e forma das partículas, além da quantidade e tipo de impurezas incorporadas à massa de pó. LAI e

LU (1998) reportaram que a moagem de alumínio por 5 horas produziu partículas com 500 μm de diâmetro quando 1% em peso de ácido esteárico foi adicionado; já para 3% do agente adicionado, o tamanho final ficou da ordem de 10 μm .

3.3.6.10 Temperatura de moagem

A temperatura é outro fator de grande importância no processo de moagem. Como a difusão está envolvida nos processos de formação de soluções sólidas, intermetálicos, nanoestruturas ou fases amorfas, é esperado que a temperatura tenha um efeito significativo em qualquer sistema.

Existem poucas referências sobre experimentos onde se buscou avaliar somente o efeito da temperatura no processo de moagem. Alguns autores mostraram que a moagem de alguns sistemas à temperatura ambiente resultava na formação de uma mistura de estruturas amorfas e cristalinas, enquanto a moagem a uma temperatura mais elevada provocava a formação de uma solução sólida. Um sistema estudado foi a liga Cu-Ag (KLASSEN et al., 1977).

3.3.7 Aplicações de materiais obtidos por PMAE

Os materiais obtidos por PMAE encontram aplicações em uma grande variedade de indústrias. As aplicações incluem a síntese e o processamento de materiais avançados (materiais magnéticos, supercondutores, cerâmicas estruturais), intermetálicos, nanocompósitos, catalisadores, materiais armazenadores de hidrogênio e absorvedores de gás, entre outros. Entretanto, as maiores aplicações industriais dos materiais processados por MA têm sido nas áreas de processamento térmico, processamento de vidros, produção de energia e indústria aeroespacial, nas quais o endurecimento por dispersão de óxidos em ligas à base de ferro, níquel e alumínio adquire grande importância (SURYANARAYANA, 2001). Esses materiais mantêm elevadas resistências mecânicas, mesmo a temperaturas elevadas, função da ação das partículas de óxidos que dificultam a movimentação de discordâncias, aumentando especialmente a resistência a quente.

3.3.7.1 Ligas à base de níquel

As superligas à base de níquel são consideradas a principal aplicação do PMAE, sendo a sua resistência a quente sua principal característica, conferida pela adição do Y_2O_3 . Esses materiais são aplicados na fabricação de turbinas, pás de turbina e placas resistentes à corrosão/oxidação atmosférica. Outra aplicação importante está na indústria de vidro, na fabricação de componentes que resistam a altas temperaturas e às condições extremas de corrosão ao vidro líquido. A Tabela 3.7 mostra as composições típicas desses materiais (SURYANARAYAMA, 2001).

Tabela 3.7: Composições nominais (% em peso) das superligas de níquel obtidas por PMAE.

Liga	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	Y_2O_3	Ta
Inconel MA 754	Bal.	20	0,3	0,5	---	---	0,6	---
Inconel MA 757	Bal.	16	4,0	0,5	---	---	0,6	---
Inconel MA 758	Bal.	30	0,3	0,5	---	---	0,6	---
Inconel MA 760	Bal.	20	6,0	---	2,0	3,5	0,95	---
Inconel MA 6000	Bal.	15	4,5	0,5	2,0	4,0	1,1	2,0
TMO-2 *	Bal.	6	4,2	0,8	2,0	12,4	1,1	4,7

* Contém 9,7% em Peso de cobalto

Outras propriedades dessas ligas, dependendo de sua composição, são alta resistência à fadiga térmica, alto ponto de fusão, excelente resistência à sulfetação, permitindo sua aplicação em condições críticas como bocais de armamentos militares, tubos de parede fina na fabricação de tubos radiantes e lâminas de turbinas a gás.

3.3.7.2 Ligas à base de alumínio

O sucesso das superligas levou ao desenvolvimento das ligas de alumínio endurecidas por dispersão. A Tabela 3.8 lista algumas dessas ligas obtidas por PMAE.

Tabela 3.8: Composição nominal (% em peso) de ligas de alumínio endurecidas por dispersão por PMAE.

Liga	Al	Mg	Li	C	O
IncoMAP AL-9021	Bal.	1,5	---	1,1	0,8
IncoMAP AL-9052	Bal.	4,0	---	1,1	0,6
IncoMAP AL-905XL	Bal.	4,0	1,3	1,1	0,6

Uma vez que o pó de alumínio possui inerentemente uma camada superficial de óxido, sua incorporação à liga durante o PMAE resulta em num aumento significativo de suas propriedades mecânicas. No processamento dessas ligas, os lubrificantes adicionados para reduzir a soldagem a frio sofrem decomposição, formando carbetos Al_4C_3 . As dispersões de óxido e carbeto que têm cerca de 30-50 nm, estabilizam o tamanho de grão ultrafino, resultando em um aumento de cerca de 50% na tenacidade, além de um aumento na resistência à corrosão sob tensão e na resistência à fadiga. Outro fator importante é a densidade dessas ligas, cerca de 5% menor que a das ligas convencionais. A combinação dessas propriedades torna essas ligas indicadas para aplicações aeroespaciais nas quais a corrosão marinha é um fator muito importante (por exemplo em bases de lançamentos próximas ao litoral).

A adição de lítio às ligas obtidas por PMAE produz materiais ultra leves, com uma densidade cerca de 8 a 10% menor que as ligas endurecíveis por precipitação convencionais da série AA7075. Como essas ligas não necessitam de tratamento de envelhecimento, é possível a produção de forjados com grandes secções e microestrutura homogênea.

Recentemente, ligas contendo dispersão de intermetálicos de Al-Ti vêm sendo desenvolvidas por PMAE, aumentando ainda mais a resistência desses componentes, mostrando um caminho que pode ser seguido no desenvolvimento de outras ligas. **COELHO e AMBROZIO (1999)** estudaram o aumento da resistência de ligas de alumínio com a adição de ferro, nióbio e silício e processamento a quente por extrusão.

Uma aplicação importante das ligas de alumínio é a fabricação de pigmentos, utilizando moinhos atritores horizontais, permitem a fabricação desses materiais em larga escala (ZOZ et al., 1999). Pigmentos de outros metais tais como cobre e suas ligas, prata, ouro e ferro também têm sido produzidos por essa técnica.

3.3.7.3 Ligas à base de ferro

As composições típicas das superligas à base de ferro elaboradas por PMAE estão mostradas na Tabela 3.9. Essas ligas combinam alta resistência a quente com resistência à carbonetação, corrosão a quente e oxidação, sendo indicadas para aplicações em câmaras de combustão de turbinas, barras e chapas utilizadas na confecção de muflas, cestas e bandejas para fornos a vácuo.

Tabela 3.9: Composição nominal (% em peso) de superligas de ferro endurecidas por dispersão por PMAE.

Liga	Fe	Cr	Al	Ti	Mo	Y ₂ O ₃
Incoloy MA 956	Bal.	20	4,5	0,5	---	0,5
Incoloy MA 957	Bal.	14	---	1,0	0,3	0,25

Ligas à base de ferro vêm sendo bastante estudadas para diversas aplicações. O comportamento do ferro puro submetido a grandes tensões de deformação após o PMAE foi estudado por KIMURA et al. (1999), enquanto RAWERS e DOAN (1994) avaliaram a absorção de nitrogênio e seu efeito nas propriedades do ferro puro. TOPOROV et al. (1999) estudaram propriedades magnéticas de ligas Fe-50%Mn.

KIM et al. (2000) produziram ligas de Fe-Co com estrutura nanométrica, com tamanho de grão de cerca de 30 nm, com densidade de 95% da teórica. O efeito da adição de cromo, melhorando propriedades como resistência à abrasão e corrosão foi estudado por LEMOINE et al. (1999), NORIYUKI et al. (2000) e COSTA et al. (1999, 2000).

A adição de níquel também resulta em melhorias nas ligas de ferro, especialmente nas propriedades magnéticas (CHINNASAMY et al., 1999; PEKALA et al., 1999) ou na fabricação de catalisadores (ZEIFERT et al., 2000). As vantagens trazidas pelo uso de PMAE nessas ligas estão nos tamanhos de grão nanométricos e na homogeneidade microestrutural, como descrito por TCHERDYNTSEV et al. (1999).

No estudo de modelos de mecanismos na moagem de alta energia, o sistema Fe-Cu tem sido bastante utilizado por diversos autores (MAJUNDAR et al., 1997; XU et al., 1999), assim como o efeito do carbono (ROCHMAN et al., 1999).

A produção de aços especiais com dispersão de Al_2O_3 e NbC se mostrou altamente viável (ROSSKAMP et al., 1996). A possibilidade de dispersar elementos endurecedores na matriz de ferro parece ser uma das potencialidades do uso de PMAE em aplicações comerciais de larga escala. PANELLI (1999) estudou a melhoria de propriedades mecânicas com a adição de NbC em aços AISI M2.

Muitas patentes utilizando o PMAE na obtenção de ligas à base de ferro vêm sendo apresentadas mostrando o interesse cada vez maior nessa tecnologia. A SIEMENS (1987) patenteou uma liga Fe-Zr, de base amorfa, com alta temperatura de cristalização. A INCO (1988) selecionou uma liga Fe-Cr-Al endurecida por dispersão para a fabricação de turbinas a gás e em sistemas que solicitam alta resistência à corrosão.

As empresas japonesas vêm apresentando muitos pedidos de privilégio, como a KOBE (1993) com uma liga Fe-Ti-Y, a SUMITOMO (1993) com uma liga Ne-M-Fe para aplicações magnéticas, uma liga à base de ferro com adições de cobalto, alumínio e níquel para aplicações em ferramentas (OSAKA e SUMITOMO, 1997) e a SANYO (1997) com uma liga Cu-Ni-Fe .

3.4 Ligas de aço obtidas por M/P

À época da introdução da técnica de metalurgia do pó para a produção em escala industrial, no início da década de 40, as peças de ligas de ferro eram fabricadas a partir de ferro praticamente puro, ou com teores de carbono relativamente baixos. Em função do

nível tecnológico dos pós de ferro e dos equipamentos de produção então disponíveis, a densidade resultante das peças sinterizadas era relativamente baixa e as propriedades mecânicas bastante inferiores às atualmente alcançadas (GERMAN, 1984).

As peças sinterizadas eram economicamente atrativas pela facilidade de obtenção de formas mais complexas, sem usinagem, com bom acabamento e alcançando tolerâncias dimensionais estreitas. Entretanto, a evolução tecnológica deste setor foi extraordinária, com a introdução de novos tipos de pós com maior compressibilidade, novas técnicas e equipamentos de compactação, técnicas de dupla compactação e dupla sinterização, adição de elementos de liga, aplicação de tratamentos térmicos, infiltração metálica, forjamento, selagem e tratamentos superficiais. Esta evolução levou as peças estruturais sinterizadas a competir, mesmo em relação às propriedades mecânicas finais, com peças produzidas por outros processos metalúrgicos tais como fundição, fundição de precisão, usinagem, estampagem entre outros.

Atualmente, pode-se dividir a metalurgia do pó em técnicas ditas convencionais, envolvendo preparação de matérias primas, compactação, sinterização e tratamentos pós-sinterização e outras técnicas especiais, que vêm sendo estudadas, tais como o sinter-forjamento, moldagem por injeção, compactação isostática a quente e a frio e conformação por “spray”.

3.4.1 Preparação de matérias primas

A preparação dos pós metálicos utilizados para a fabricação de componentes estruturais sinterizados pode ser dividida nas seguintes categorias:

3.4.1.1 Mistura de pós puros

A mistura de pós de ferro puro com elementos de liga, lubrificantes e grafite, em misturadores tipo duplo cone ou em V, é o método mais empregado para se produzir a maioria das ligas em M/P. Os elementos de liga típicos adicionados incluem cobre, níquel, carbono na forma grafitica, e fósforo na forma de ferro-fósforo. Apesar deste ser o método

mais prático de preparação de ligas, a produção de uma mistura uniforme requer um bom equipamento de mistura, um procedimento adequado, matérias primas homogêneas e métodos de recebimento e controle de qualidade cuidadosos. Existe uma tendência nova de aquisição pelos usuários de pós metálicos, da mistura preparada para compactação, contendo a composição especificada, em função dos fornecedores possuem equipamentos mais adequados, além de uma grande experiência no manejo de materiais particulados, garantindo assim lotes bastante homogêneos.

A função de cada elemento de liga adicionado determina suas características, como tamanho e forma das partículas. De forma geral, essas características não são adequadas para uma boa mistura desses materiais. Embora exista essa dificuldade em se encontrar uma boa forma de mistura, o maior problema está no transporte da matéria prima a longas distâncias, que acaba apresentando problemas de segregação natural em função principalmente das diferenças de densidade das partículas. Desta forma, pode-se esperar no processamento destes pós, microestruturas heterogêneas e dureza não uniforme dos produtos sinterizados.

Uma solução para esta dificuldade foi encontrada pela Hoeganaes (SEMEL,1989), que fornece a mistura pronta, denominada ANCORBOND®, tratada com um ligante , que evita a formação de poeira e segregação do pó durante a sua manipulação.

3.4.1.2 Pós parcialmente ligados (pré-difundidos)

Pós parcialmente ligados, ou pré-difundidos têm sido amplamente utilizados na fabricação de componentes sinterizados de alta resistência mecânica. A produção deste tipo de pós envolve um tratamento térmico das misturas de pós de ferro e os elementos de liga sob atmosfera redutora. Durante este tratamento, os elementos de liga se difundem parcialmente no pó de ferro, criando uma ligação metalúrgica entre as partículas (JAMES, 1991).

Existe um grande número de vantagens associado a este tipo de processamento. Pelo fato dos elementos de liga estarem apenas parcialmente difundidos, a alta compressibilidade do pó de ferro base é mantida, e a resistência a verde aumentada. Pós

metálicos de granulometria mais fina podem ser adicionados ao pó de ferro sem o risco de segregação durante o transporte e manuseio da mistura do pó. Essa melhor homogeneidade reflete-se positivamente sobre o controle da variação dimensional durante a sinterização, permitindo ao produtor fabricar peças de maior complexidade e que requerem tolerâncias mais estreitas.

As microestruturas destes materiais parcialmente ligados não são uniformes, especialmente em relação às adições de níquel (que apresenta uma difusividade muito baixa no ferro), e não exibem dureza uniforme a não ser que a sinterização ocorra a temperaturas muitas elevadas. Apesar disso, materiais produzidos por este processo apresentam a melhor combinação em termos de tenacidade e resistência mecânica em relação aos materiais pré-ligados. Alguns autores, de forma errônea, chegaram a assumir que uma melhor uniformidade estrutural, obtida com os pós pré-ligados deveria assegurar melhores níveis de resistência mecânica.

3.4.1.3 Pós pré-ligados

Pós pré-ligados consistem em partículas nas quais os elementos de liga estão homogeneamente distribuídos pela estrutura. Eles são geralmente produzidos por atomização a água da liga elaborada, caracterizando-se por serem partículas densas e de forma regular. Com essas partículas, não há a necessidade de homogeneização durante a etapa de sinterização e os materiais produzidos apresentam microestrutura e dureza bastante uniformes. O tempo e a temperatura de sinterização irão definir o tamanho e a forma dos poros. Estes pós apresentam maior temperabilidade quando comparados aos pós misturados ou pré-difundidos.

Pós pré-ligados são menos compressíveis que o pó de ferro puro devido ao endurecimento por solução sólida causado pelos elementos de liga. O aumento na dureza da partícula é diretamente proporcional à concentração do elemento adicionado, e a magnitude de seus efeitos varia muito de um elemento para outro. Elementos intersticiais, como o carbono, reduzem significativamente a compressibilidades do pó, e, por esta razão, são usualmente adicionados separadamente, na forma de grafite.

3.4.2 Conformação dos pós

O método de processamento convencional em metalurgia do pó envolve uma etapa simples de compactação e outra de sinterização. Entretanto, em aplicações onde os requisitos de propriedades mecânicas são maiores, existe a necessidade de um aumento na densidade dos componentes.

Um grande aumento na densificação pode ser alcançado através de um duplo processamento, ou seja, a compactação da peça, pré-sinterização, recompressão e sinterização final (DC/DS). Neste caso, observa-se uma significativa melhoria nas propriedades mecânicas tais como limite de resistência, alongamento, tenacidade e resistência à fadiga (JAMES, 1991).

Mais recentemente, foi desenvolvida uma técnica de compactação a morno, na qual o pó, aditivado com lubrificantes especiais, é compactado a temperaturas da ordem de 140 °C. Essa técnica tem permitido a obtenção de componentes com densidade elevada, equivalente ao processamento por sinter-forjamento, o que significa propriedades mecânicas superiores (O'BRIEN, 1988).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As matérias primas de partida utilizadas para a confecção das misturas processadas por moagem foram pós metálicos usados comercialmente. Os pós de ferro e ferro-níquel foram obtidos por atomização a água, o pó de cobre atomizado ao ar e a liga Fe-65%Mo obtida por aluminotermia.

As composições dos pós selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa estão mostradas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Composição química dos pós utilizada nos ensaios de moagem

Elemento	% em Peso	Fornecedor	Tipo
Níquel	3,00 a 4,00	OMG Americas	In-200
Cobre	1,50 a 4,00	Metalpó	PAM
Molibdênio	0,5 a 0,6	Centroligas	Fe-Mo 65/35
Ferro	Restante	Hoganas Brasil	DC 177

A Figura 4.1 mostra uma imagem da mistura de pós, que apresenta uma forma irregular, típica de pós atomizados a água.

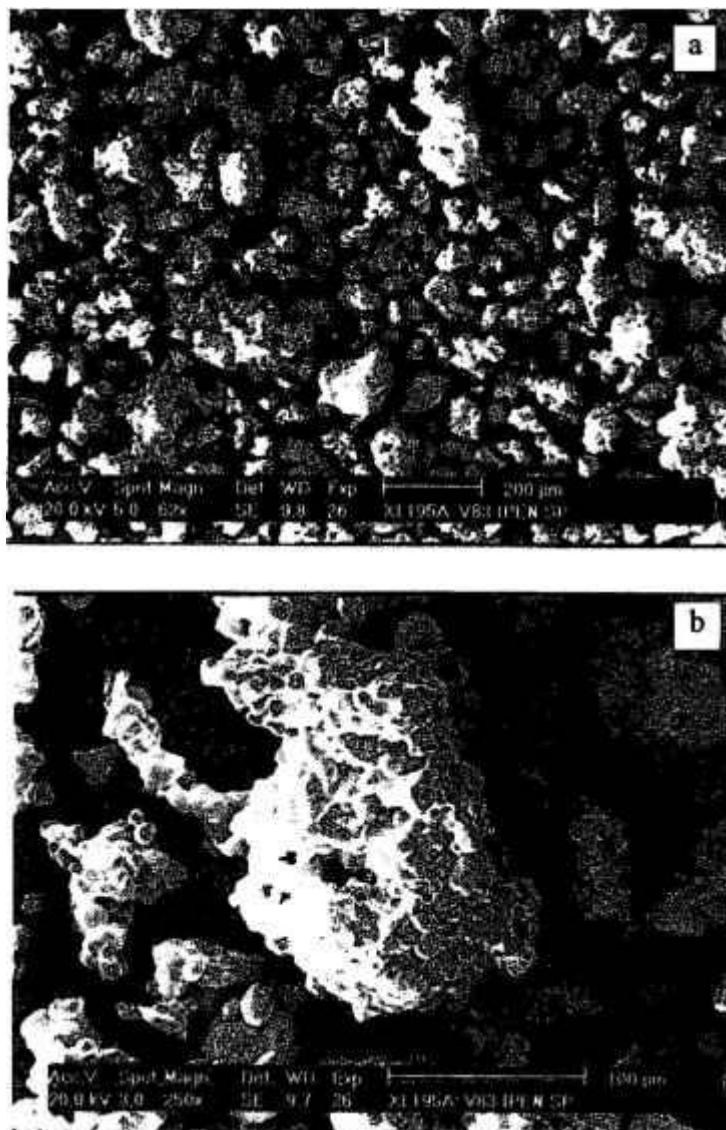


Figura 4.1: Imagem de elétrons secundários da mistura dos pós de partida, mostrando a morfologia irregular típica de pós atomizados a água.

4.2. Equipamentos

Basicamente o processo foi estudado utilizando 3 equipamentos de moagem disponíveis: um moinho tipo Spex 8000 e dois moinhos atritores, um deles da Union Process tipo vertical, o outro da ZOZ do tipo horizontal, no qual foi realizada a maior parte dos experimentos.

4.2.1. Moinho tipo SPEX 8000

O equipamento utilizado, o SPEX 8000 CertiPrep Mixer/Mill pode ser visto na Figura 4.2. Foi utilizada uma jarra de aço, com capacidade de moagem de até 10 mL. As porções de ensaio foram de 10 g de pó para relação massa de bola/massa de pó 10:1, e de 20 g para as demais relações.

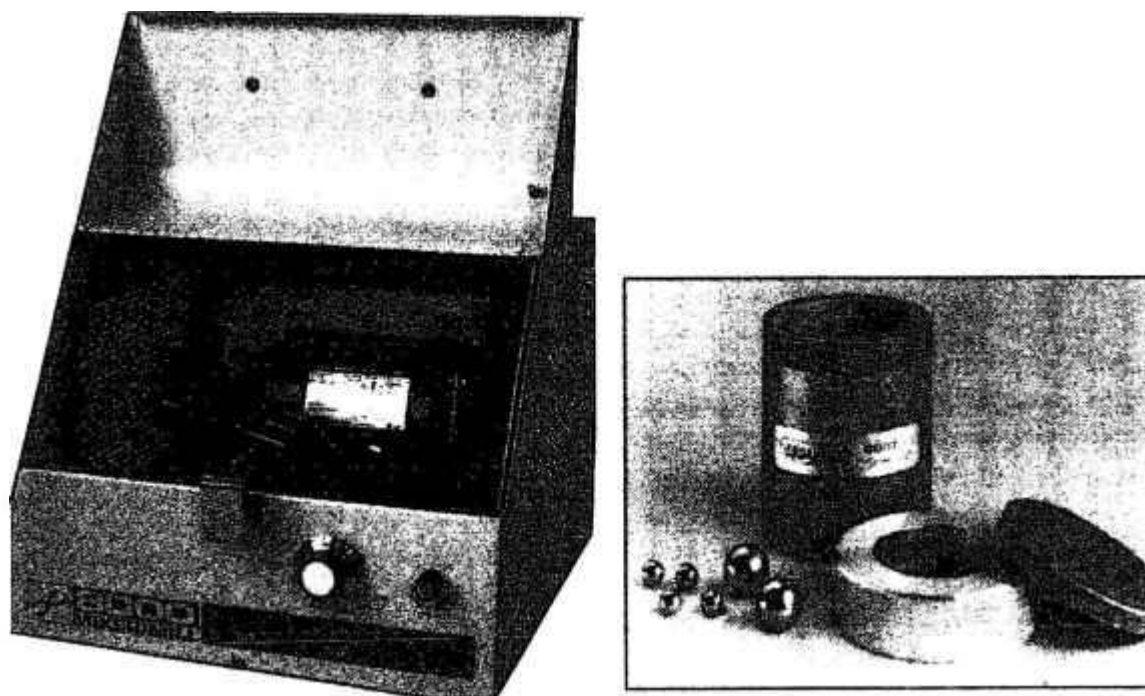


Figura 4.2: Vista do moinho atritor tipo SPEX 8000 e da jarra de moagem

4.2.2. Moinho atritor vertical ISC 200PC

O moinho atritor vertical (AV) tipo ISC 200PC, ilustrado na Figura 4.3, tem capacidade para 2 L, e rotação máxima de 600 rpm. A vantagem desses moinhos em relação aos SPEX é a possibilidade de se produzir uma maior quantidade de amostra.

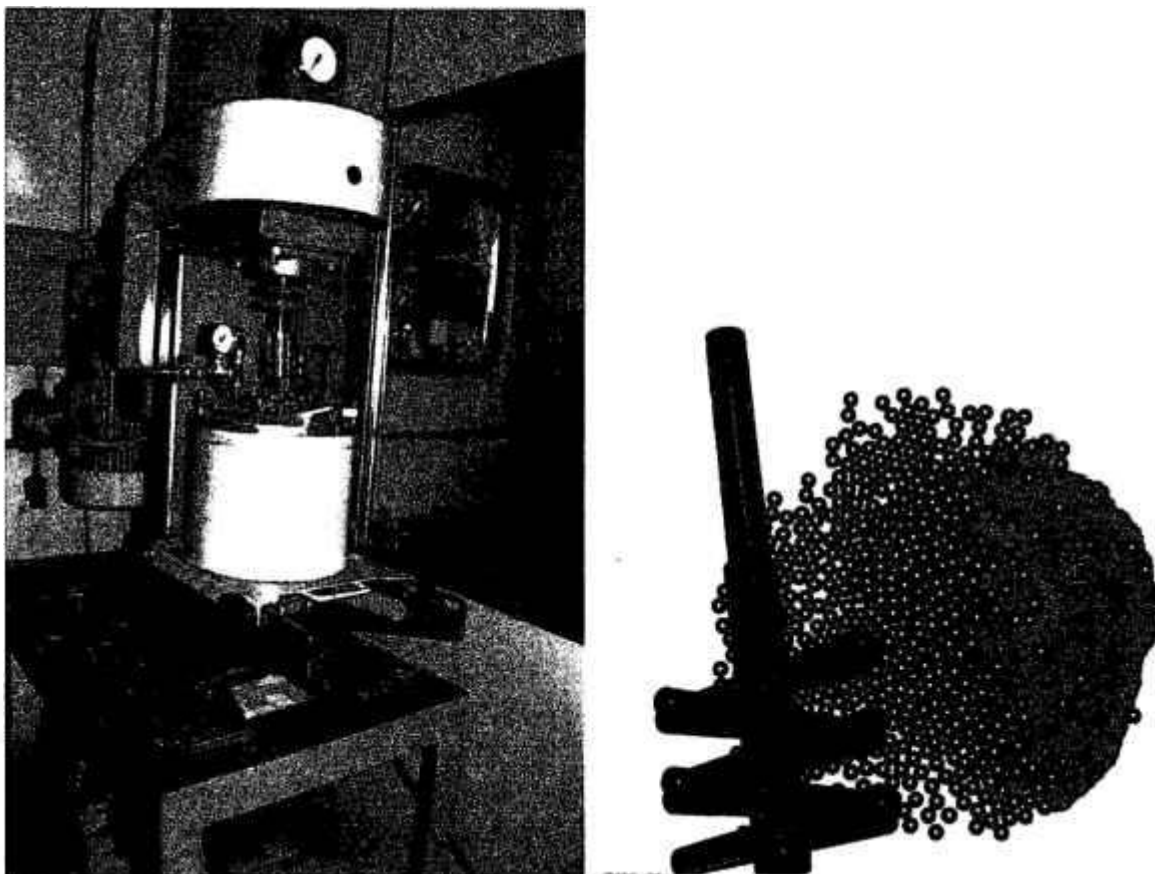


Figura 4.3: Vista do moinho atritor ISC 200PC, com detalhe da haste utilizada.

4.2.3. Moinho atritor horizontal SIMOLOYER CM01-2I

O moinho atritor horizontal SIMOLOYER CM01-2I (AH), fabricado pela ZOZ GmbH, e mostrado na Figura 4.4, também foi adquirido em um projeto de pesquisa FAPESP. Esse equipamento possui uma câmara de moagem com capacidade de 2 litros. O seu princípio de funcionamento é baseado num rotor, disposto horizontalmente, com um projeto que permite uma alta transferência de energia cinética do impacto das bolas para a massa de pó. A grande vantagem desse tipo de moinho é a possibilidade de moagens em alta escala, com equipamentos que chegam atualmente a uma capacidade de moagem de até 1000 L.

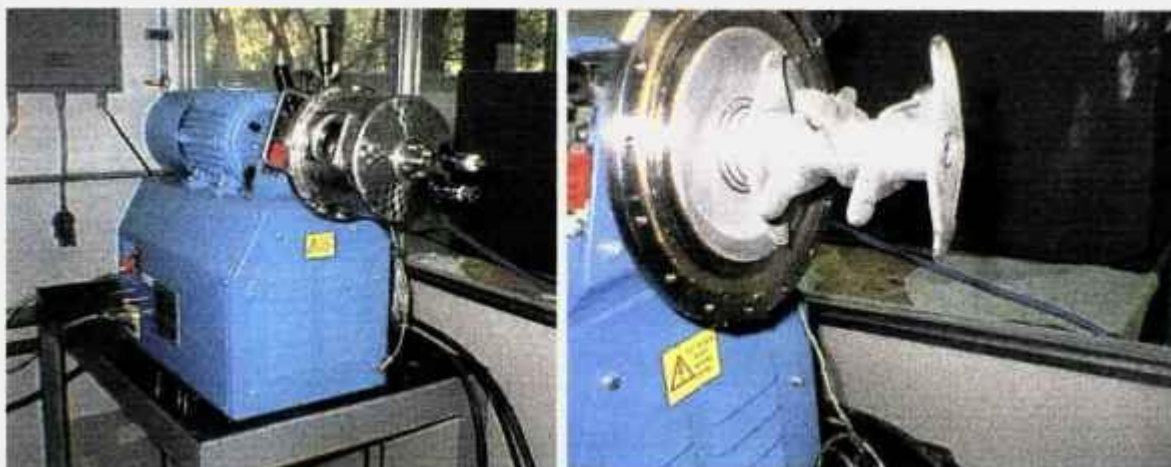


Figura 4.4: Vista geral do moinho atritor horizontal tipo ZOZ, com detalhe da haste.

4.3. Caracterização

4.3.1. Caracterização microestrutural

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite. O acabamento superficial foi feito em lixas d'água de carbeto de silício até a grana 600, sendo polidas a seguir em pastas de diamante de 6, 3 e 1 μm . O ataque utilizado para a revelação da microestrutura foi com Nital em solução a 2%.

4.3.2 Ensaios de compactação

Foi utilizada uma prensa de compactação hidráulica, marca Tinius Olsen, com pressões de compactação de 550 a 700 MPa. Para a confecção de corpos de prova utilizou-se uma matriz cilíndrica, com área de 1 cm^2 , com dispositivo de flutuação por ação de molas.

4.3.3 Ensaios de sinterização

Executados em forno tubular, marca Lúçifer, com fluxo contínuo de hidrogênio, de pureza comercial. Foi fixada a temperatura de sinterização de 1200 °C, e um tempo de 40 minutos de zona quente, procurando reproduzir condições de sinterização convencionais para este tipo de material.

4.3.4 Ensaios dilatométricos

Os ensaios de dilatometria foram realizados num equipamento marca Netzch modelo 402S. O ciclo selecionado foi uma taxa de aquecimento constante de 20 °C/minuto, até 1200 °C.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise química via EDS

As amostras de pós destinadas ao estudo de forma foram fixadas no porta amostras, recobertas com ouro e observadas no MEV para observação. O levantamento dos perfis de composição química foi feito via EDS, em vários pontos da amostra.

O equipamento utilizado nas análises foi um microscópio eletrônico de varredura marca Phillips modelo XL30, acoplado a um analisador de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da marca EDAX, modelo 9800 plus. As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas foram obtidas por imagens de elétrons secundários e retroespalhados.

4.3.6 Difração de raios-X

Foi utilizado um difratômetro de raios-X marca Rigaku para análise das partículas e verificação da dissolução do níquel na matriz de ferro.

4.3.7 Determinação do tamanho de partículas

Na maioria das avaliações o tamanho médio de partícula foi determinado utilizando-se um aparelho Fisher, por um procedimento padronizado pela norma MPIF STANDARD 32.

Em algumas situações, a determinação do tamanho de partícula foi feito também por estimativa a partir de imagens de MEV.

4.3.8 Determinação de densidade a verde e do sinterizado

A determinação da compressibilidade foi feita através da norma MPIF STANDARD 45. A densidade a verde das amostras produzidas por compactação foi feita pelo método geométrico.

Nos corpos de prova sinterizados, o método utilizado para determinação da densidade foi o hidrostático, de acordo com a norma MPIF STANDARD 42.

4.3.9 Determinação da variação dimensional

Adotou-se a medida de variação dimensional relativa à matriz de compactação, segundo a norma MPIF STANDARD 44.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de pesquisa buscou verificar o efeito das variáveis de processo na moagem de alta energia sobre as características dos materiais obtidos. Os parâmetros de processamento avaliados foram: tamanho de bolas, relação massa de bola/massa de pó, tempo de moagem e tipo de equipamento. A caracterização dos pós envolveu análise de imagens, difração de raios-X, tamanho médio de partícula e densidade a verde. Após sinterização, foram realizados ensaios de metalografia, densidade hidrostática, dilatométrica e variação dimensional.

Os ensaios não foram desenvolvidos de maneira uniforme, e o estudo em cada um dos equipamentos teve abordagens e objetivos bastante específicos.

O moinho Spex foi selecionado por sua simplicidade de operação e pequenas porções de amostra necessárias para a realização dos ensaios. As informações da literatura citam este equipamento como dos mais eficientes no que se refere à sua capacidade de transferência de energia durante a moagem, e conseqüente redução do tamanho das partículas. Uma série de ensaios foi realizada para se avaliar o tamanho médio das partículas em função de alguns parâmetros de processo. Buscou-se ainda verificar a correlação entre o tamanho médio das partículas e a contração ocorrida nos ensaios de sinterização.

O desenvolvimento dos ensaios no moinho atritor vertical (AV) ISC-200PC apresentou uma grande dificuldade de execução, em função principalmente das condições operacionais do equipamento. Ocorreram muitas quebras do moinho, que não suportou um trabalho contínuo em altas rotações (acima de 500 rpm). Foram observados problemas como a quebra das hastes, travamento causado pelas bolas, quebra de mancal do motor

entre outros. No início do trabalho de pesquisa, esse era o equipamento disponível, tendo sido realizado um ensaio, com o objetivo de se obter uma massa de pó suficiente para a realização dos diversos ensaios de caracterização previstos.

A maior parte dos experimentos foi realizada no moinho atritor horizontal, envolvendo a avaliação dos parâmetros de processo nas características dos pós, tanto em termos de tamanho médio quanto na evolução do seu formato, homogeneização e propriedades.

5.1 Moinho tipo SPEX 8000

A descrição das condições de ensaio realizados no moinho SPEX, bem como os resultados obtidos estão contidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições e resultados dos ensaios no moinho tipo SPEX .

Ensaio	Tamanho de bolas (mm)	Relação massa bolas/ massa pó	Tempo de moagem (h)	Tamanho médio (μm)	Densidade verde (g/cm^3)	Densidade sinterizada (g/cm^3)	Varição dimensional (%)
S1	3,3	6:1	1	24	6,87	7,06	-5,32
S2	4,7	6:1	1	32	7,03	7,12	0,00
S3	6,3	6:1	1	40	6,89	7,01	-1,77
S4	6,3	6:1	3	38	6,68	6,84	-0,35
S5	12,7	4:1	3	34	7,11	7,20	+0,02
S6	3,3/4,7	6:1	1	30	7,02	7,19	-0,08
S7	6,3/12,7	4:1	1	34	6,97	7,06	-0,44
S8	6,3/12,7	10:1	1	40	7,02	7,12	-0,35
S9	6,3/12,7	10:1	5	40	6,70	6,94	-7,98
S10	6,3/12,7	10:1	10	30	6,60	6,81	-9,20
S11	3,3	10:1	5	32	6,69	6,94	-9,80

As amostras produzidas foram de 10 g de pó para relação massa de bola/massa de pó 10:1, e de 20 g para as demais relações. A composição da mistura de pós está mostrada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição química dos pós utilizados nos ensaios dos moinhos Spex e atritor horizontal.

Elemento	% em peso
Níquel	4,00
Cobre	1,60
Molibdênio	0,55
Ferro	Restante

Após a moagem, foram produzidos corpos de prova cilíndricos compactados a uma pressão de 700 MPa. Devido ao encruamento das partículas após processamento por moagem, foi necessário um recozimento a uma temperatura de 800 °C, por 30 minutos, sob atmosfera de hidrogênio, para que fossem produzidos corpos de prova com resistência a verde suficiente para sua manipulação. Após compactação, esses corpos de prova foram sinterizados em um forno com atmosfera de hidrogênio sob fluxo constante, a 1120 °C por 40 minutos.

O primeiro parâmetro avaliado foi o tamanho das bolas de moagem. Foi observado que esferas menores tendem a produzir partículas de menor tamanho médio. No ensaio S1, com esferas de 3,3 mm, o tamanho médio obtido foi quase a metade do obtido no ensaio S3 com esferas de 6,3 mm. Mesmo com um aumento do tempo de moagem para 3 horas, nos ensaios S4 e S5, as esferas de tamanho maior se mostraram menos eficientes.

As utilizações de misturas de bolas de dois tamanhos diferentes foram testadas nos ensaios S6 a S8, tendo sido observado um comportamento semelhante, com pouca variação no rendimento da moagem. Em todos esses ensaios, o tamanho médio da partícula apresentou pouca variação, mantendo-se entre 30 e 40 μm , indicando um equilíbrio entre que o mecanismo de soldagem e de fratura.

O aumento da relação massas de bolas/massa de pó também aparenta ter pouca influência nas características dos pós, nesse tipo de equipamento, como visto numa comparação entre os ensaios S1 e S11, e S7 e S8. Observou-se até mesmo um ligeiro aumento no tamanho médio de partículas.

Entretanto, o aumento no tempo de moagem de 1 para 3, 5 e 10 horas de processamento, acabou não resultando em aumento significativo no rendimento do processo, denotando que um equilíbrio entre soldagem e fratura das partículas foi rapidamente atingido.

Apesar do formato lamelar das partículas moídas, a sua compressibilidade foi razoável, tendo sido obtidas densidades a verde na faixa de 6,68 a 7,11 g/cm³. Como esperado, à medida que o tamanho de partícula diminui, sua compressibilidade também é reduzida, em função do aumento de área superficial.

No que se refere ao comportamento dimensional, observou-se uma contração das partículas muito baixa para os diversos ensaios realizados. Entretanto, quando o tempo de moagem foi elevado para 5 e 10 horas, constatou-se uma contração entre 8 e 10%, fato explicado por uma alteração importante no formato das partículas, de uma forma lamelar para um formato mais tridimensional.

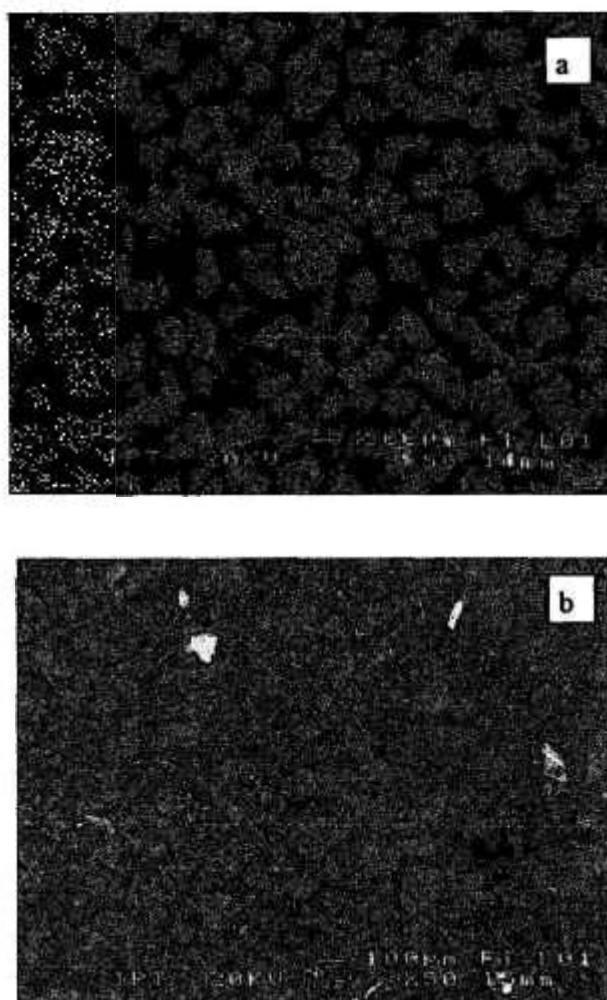
5.2 Moinho atritor vertical ISC 200PC

No ensaio realizado, o moinho foi mantido a uma rotação constante de 500 rpm, por um tempo de 10 horas, sob uma atmosfera protetora de nitrogênio. A carga de pó utilizada foi de 1 kg e a relação massa de bolas/massa de pó foi 5:1, com esferas de moagem de 8 mm de diâmetro. A composição utilizada no ensaio está mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Composição de partida para o ensaio no moinho atritor ISC-200PC

Elemento	% em Peso
Níquel	3,00
Molibdênio	0,50
Ferro	Restante

O processamento mecânico das partículas causou uma alteração significativa em seu formato. Após 10 horas de moagem, observou-se a formação de partículas lamelares (Figura 5.1b), indicando a deformação ocorrida durante o processamento. O tamanho médio das partículas foi reduzido de 85 para 50 μm , muito embora possam ser observadas lamelas de até 400 μm .

**Figura 5.1:** Análise por imagem de elétrons secundários de pós processados por moagem em atritor ISC 200PC após 10 horas: (a) pós misturados, (b) pós moídos.

A análise por difração de raios-X (Figura 5.2) mostrou a ocorrência de uma homogeneização parcial do pó moído, tendo sido observada a diminuição, mas não eliminação, dos picos de níquel.

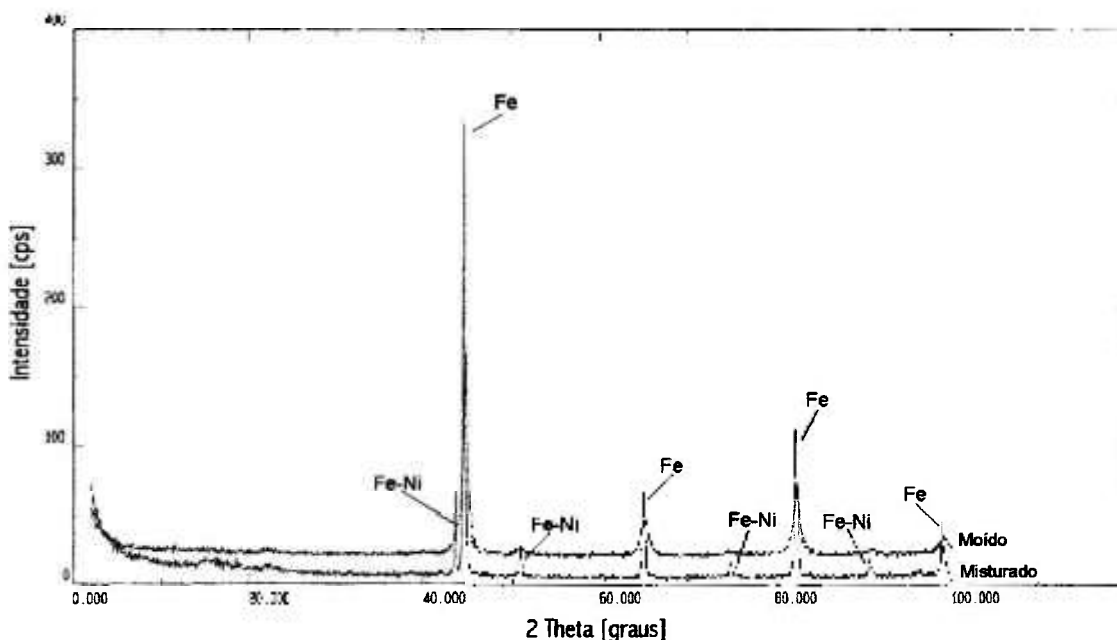


Figura 5.2: Difratograma para os pós misturados e moídos processados no moinho atritor vertical, mostrando a dissolução parcial de níquel na matriz de ferro.

Uma análise por EDS dos pós, mostrada na Figura 5.3 comprova que o níquel não estava homogeneamente disperso nas partículas de ferro. Devido ao baixo teor, o molibdênio não pode ser detectado. Esses resultados indicam que seriam necessárias alterações em parâmetros de processo, especialmente o aumento da rotação e do tempo de moagem, visando uma melhor homogeneidade, o que não é possível em função das limitações do equipamento.

A partir do pó moído inicialmente, foram preparadas três misturas (AV1, AV2, AV3) às quais se adicionou pó de cobre em diferentes teores, visando se elaborar a liga Fe-Ni-Cu-Mo e avaliar a influência da fase líquida na variação dimensional dessas ligas. Como referência, foi produzida uma liga a partir da mistura de pós elementares (Premix). A Tabela 5.4 mostra a composição das misturas, compactadas a uma densidade a verde em torno de $5,35 \text{ g/cm}^3$, em função da baixa compressibilidade dos pós moídos.

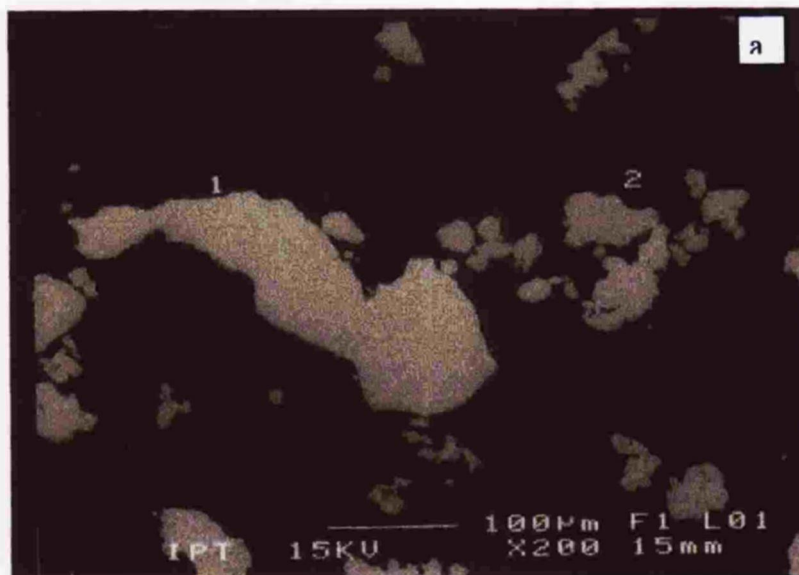


Figura 5.3: Imagem das partículas analisadas por EDS - atritor vertical

(a) Pós misturados '1' Fe-50%Ni ; '2' Ferro puro;

(b) Pós moídos '3' Fe-4,9%Ni ; '4' Fe-2,4%Ni.

Tabela 5.4: Composição de misturas de pós obtidos por moagem em moinho atritor vertical com adições de pó de cobre.

Amostra	%peso Ni	%peso Mo	%peso Cu	%peso Fe
AV1	3,0	0,5	---	Restante
AV2	3,0	0,5	1,5	Restante
AV3	3,0	0,5	3,0	Restante
Premix	3,0	0,5	1,5	Restante

A partir dos corpos de prova produzidos, foram realizados ensaios dilatométricos, cujos resultados são mostrados na Figura 5.4. A liga Premix, apresentou uma relativa estabilidade dimensional, característica deste tipo de material, na qual a adição de níquel é feita com a finalidade de se aumentar a resistência mecânica e o pó de cobre é utilizado para controlar a expansão causada pela dissolução do níquel. Por outro lado, as ligas preparadas com o pó moído apresentaram uma considerável contração, devido ao menor tamanho médio e ao encruamento das partículas após a moagem.

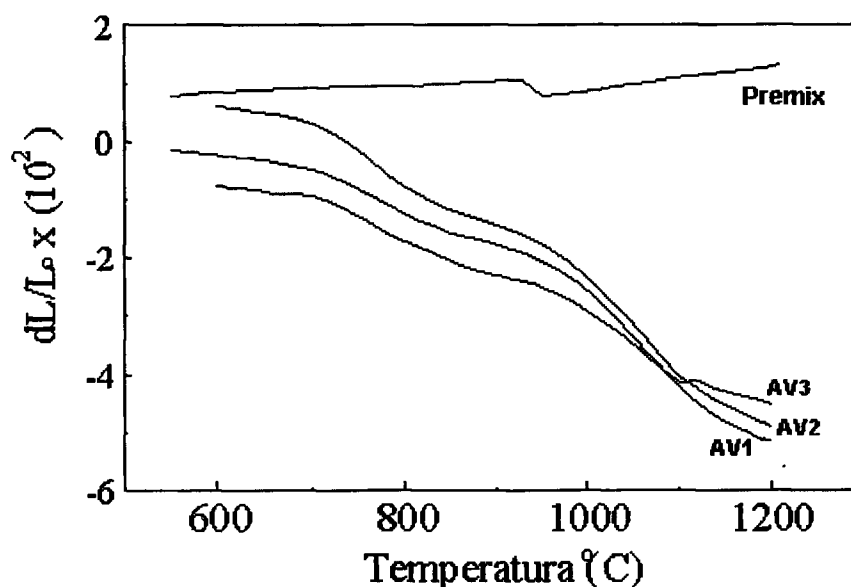


Figura 5.4: Curva dilatométrica para os pós processados no moinho atritor vertical - taxa de aquecimento 20 $^{\circ}C/min$.

A presença de cobre não contribuiu para o aumento da densificação da amostra como era esperado. Na curva AV3 observa-se inclusive uma expansão causada pela presença de fase líquida. As curvas mostram as temperaturas de transformação α - γ . Para a mistura de pós, curva Premix, a transformação de fase ocorreu a 930 °C. Para os materiais moídos, constatou-se que a transformação α - γ não ocorre em um ponto, mas em uma faixa de temperatura, que se inicia a aproximadamente 760 °C. Este comportamento está relacionado à dissolução parcial de níquel nas partículas de ferro durante a moagem, como observado anteriormente. O enriquecimento do ferro com níquel leva a transformação α - γ para temperaturas menores e, como há um gradiente de concentração, a transformação ocorre em uma extensa faixa de temperatura.

Devido à forma lamelar das partículas, e ao seu alto grau de encruamento, a densidade a verde obtida foi muito baixa, em torno de 5,40 g/cm³ (Tabela 5.5). Neste caso, não houve o recozimento do pó moído como nos ensaios com o moinho Spex, o que reduz bastante a compressibilidade dos pós. A densidade a verde da mistura de pós foi fixada para efeito de comparação com os pós moídos. A densidade das amostras após sinterização no ensaio de dilatométrica ficou em torno de 5,90 g/cm³, tendo sido observada uma maior contração, especialmente no sentido da compactação (direção da aplicação da força).

Tabela 5.5: Valores de densidade e variação dimensional obtidos nos ensaios de dilatométrica.

Amostras	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade sinterizado (g/cm ³)	Variação dimensional (%) Matriz / Altura
AV1	5,38	5,95	-1,24 / -7,54
AV2	5,32	6,02	-2,30 / -6,77
AV3	5,34	5,88	-0,71 / -7,42
Premix	5,35	5,40	-0,20 / -0,71

As microestruturas resultantes da sinterização das amostras AV3 e Premix estão mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6. A análise metalográfica revelou áreas heterogêneas, ricas em níquel na amostra Premix, típicas para esse tipo de material, pois nas condições de

sinterização não é possível a completa dissolução do níquel no ferro, em função do baixo coeficiente de interdifusão. Para a amostra AV3, a microestrutura resultante é mais uniforme, causada por uma melhor distribuição do níquel na matriz de ferro. Essa característica confere melhores propriedades mecânicas a esse material.

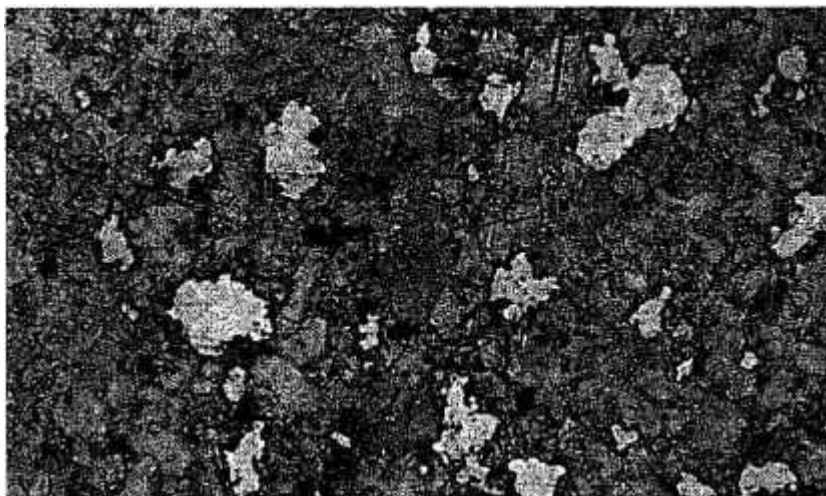


Figura 5.5: Microestrutura da liga Premix após sinterização, mostrando áreas claras ricas em níquel, distribuídas de forma heterogênea pela matriz
Ataque: Nital Aumento: 250X.

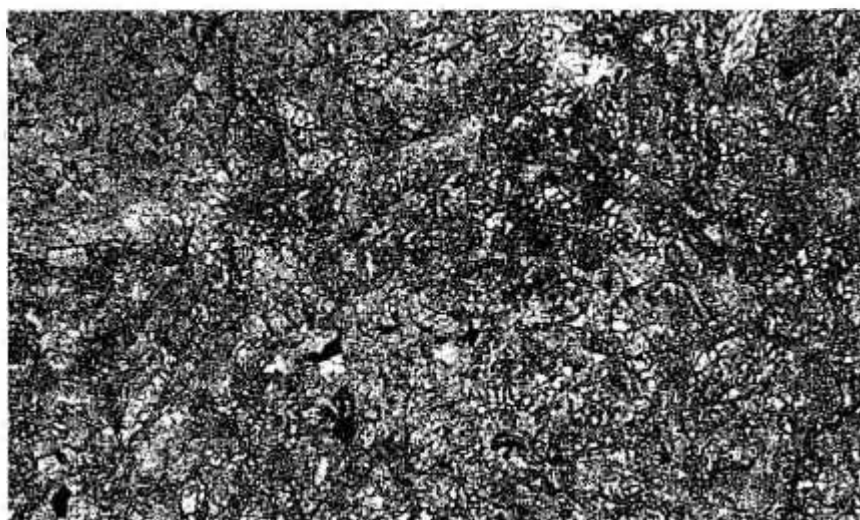


Figura 5.6: Microestrutura da liga AV3 processada por moagem, mostrando uma melhor distribuição das áreas claras ricas em níquel pela matriz.
Ataque: Nital Aumento: 250X.

5.3 Moinho atritor horizontal SIMOLOYER CM01-21

Os ensaios nessa série foram realizados sob atmosfera protetora de nitrogênio, e a temperatura da câmara de moagem foi controlada por de um sistema de refrigeração externa, sendo mantida à temperatura ambiente. A composição das misturas de pós está mostrada na Tabela 5.2. As condições dos ensaios realizados no moinho atritor horizontal , bem como os resultados obtidos, estão mostrados na Tabela 5.6.

Os meios de moagem utilizados foram esferas de aço, com diâmetros de 3,3, 4,7 e 6,3 mm. A carga de partida foi de 200 g, com relações massa de bola/massa de pó variando de 10:1 a 20:1. No caso de mistura de bolas, a proporção utilizada foi de 50% em massa.

Uma primeira série de ensaios, AH1 a AH3 foi realizada visando uma avaliação preliminar do equipamento. No primeiro ensaio realizado ocorreu um problema operacional quando os insertos de metal duro (Figura 5.7), que se localizam nas pontas das facas da haste para aumento da resistência ao desgaste, foram arrancados, o que acabou por causar uma grande contaminação do pó moído.

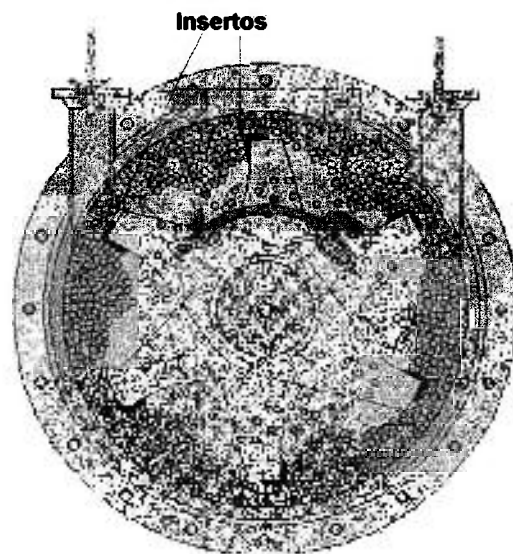


Figura 5.7: Esquema de funcionamento do moinho atritor horizontal com detalhe mostrando os insertos de metal duro nas pontas das facas.

Tabela 5.6: Condições e resultados dos ensaios no moinho atritor horizontal.

Ensaio	Tamanho de bolas (mm)	Relação massa bolas/massa de pó	Tempo moagem (h)	Ciclos de operação (rpm)	Tamanho médio (μm)	Dens. verde (g/cm^3)	Dens. sinter. (g/cm^3)	Varição dimens. (%)
AH1	4,7	10:1	15	1500	28	6,23	6,24	-0,56
AH2*	4,7	10:1	15	1500	7	6,34	6,76	-1,98
AH3*	4,7	10:1	15	1500	3,7	5,92	6,77	-4,29
AH4	4,7	10:1	5	1500 - 48s 1000 - 12s	—	—	—	—
AH5**	4,7	10:1	10	1500 - 48s 1000 - 12s	—	—	—	—
AH6	4,7	15:1	10	1300 - 48s 900 - 12s	—	—	—	—
AH7	4,7	10:1	15	1500	16	5,75	6,01	-4,02
AH8	4,7	10:1	15	900-20s 1500-40s	20	5,92	6,20	-0,60
AH9	6,3	20:1	15	900-20s 1500-40s	10,5	5,95	6,39	-4,19
AH10	3,3/4,7	10:1	15	900-20s 1500-40s	7,2	6,02	6,41	-3,96
AH11*	3,3/4,7	10:1	15	900-20s 1500-40s	3,8	6,05	6,50	-4,42
AH12*	3,3/4,7	10:1	5	900-20s 1500-40s	4,8	6,68	7,02	-16,00
AH13*	3,3/4,7	10:1	5	900-20s 1500-40s	5,1	6,80	7,12	-14,20
AH14*	3,3/4,7	10:1	7	900-20s 1500-40s	3,9	6,82	7,12	-15,10
AH15*	3,3/4,7	10:1	7	900-20s 1500-40s	4,5	6,85	7,25	-17,20

* adicionado lubrificante - 1,0 % em peso de Estearato de zinco

** adicionado lubrificante - 1,5% em peso de Ácido esteárico

A Figura 5.8 mostra o aspecto das partículas após o ensaio AH1, onde se nota a presença de partículas duras, de coloração mais clara, incrustadas no pó.

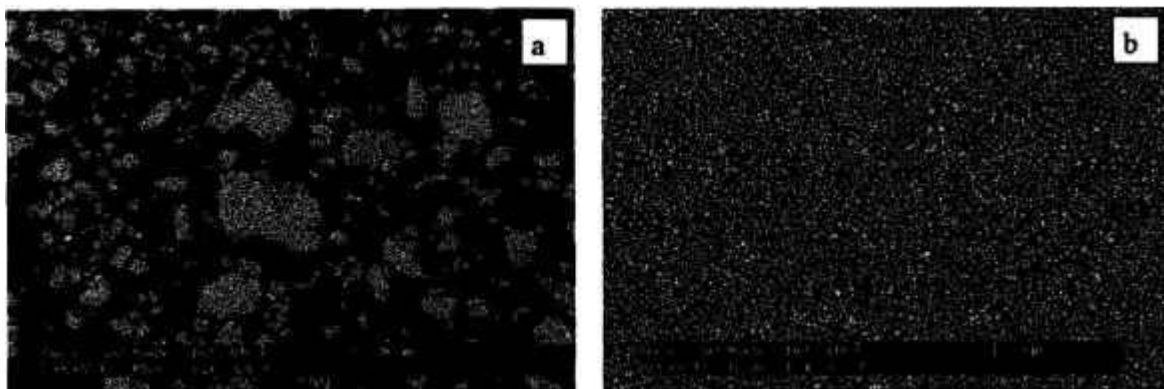


Figura 5.8: Ensaio AH1. Aspecto das partículas, onde se observa a presença de partículas duras dispersas na matriz

Posteriormente verificou-se na análise por microscopia eletrônica de varredura que cerca de 20% em peso de tungstênio foi incorporado à massa de pó (Figura 5.9), que influenciou as propriedades do pó obtido.

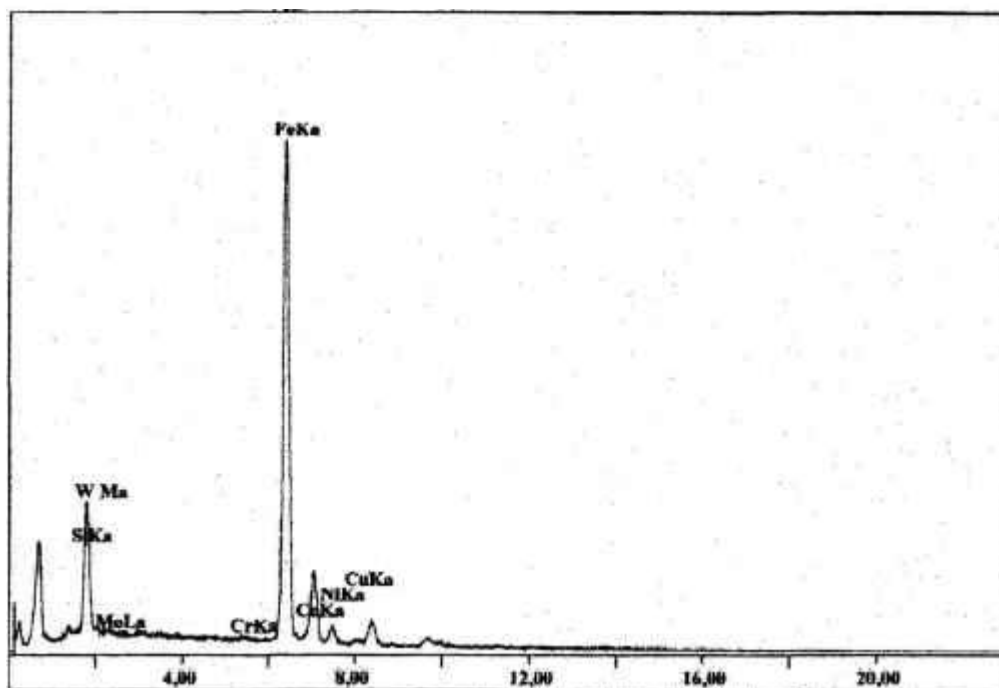


Figura 5.9: Perfil de composição do pó obtido no ensaio AH1, indicando contaminação da amostra com elementos provenientes dos inserts de metal duro.

Do ponto de vista da distribuição dos elementos de liga adicionados, observou-se uma variação no teor de níquel entre 5,15 e 5,50% e de cobre de 1,79 a 2,18% em peso. Esse resultado indica que houve uma boa homogeneidade dos elementos de liga após a moagem. Observou-se ainda uma efetiva redução do tamanho das partículas (inicialmente 85 μm), tendo sido atingido um tamanho médio de 28 μm .

No ensaio AH2, houve a adição de 1% de lubrificante na última hora de moagem. Houve uma sensível redução no tamanho médio das partículas, confirmando as informações da literatura. No entanto, houve ainda uma contaminação alta com resíduos de tungstênio, como pode ser observado na Figura 5.10. Embora o teor de tungstênio tenha sido de 3% em peso, ocorreu um desgaste acentuado da haste do moinho. Os teores de níquel variaram de 4,09 a 4,68% e de cobre entre 1,45 e 2,21%, mostrando uma boa homogeneidade.

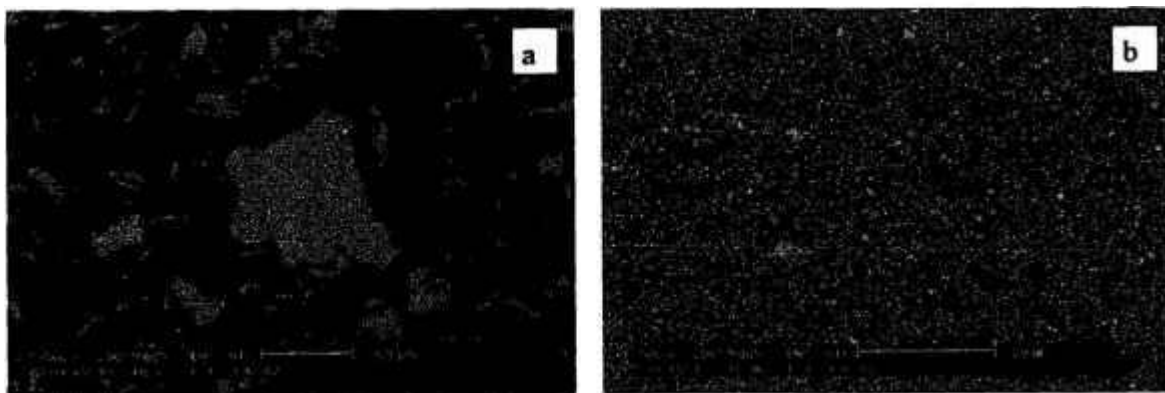


Figura 5.10: Ensaio AH2 - Aspectos das partículas mostrando ainda a presença de contaminantes na matriz de ferro.

Uma análise mais detalhada da partícula dura presente confirmou a predominância de tungstênio, como ilustrado na Figura 5.11.

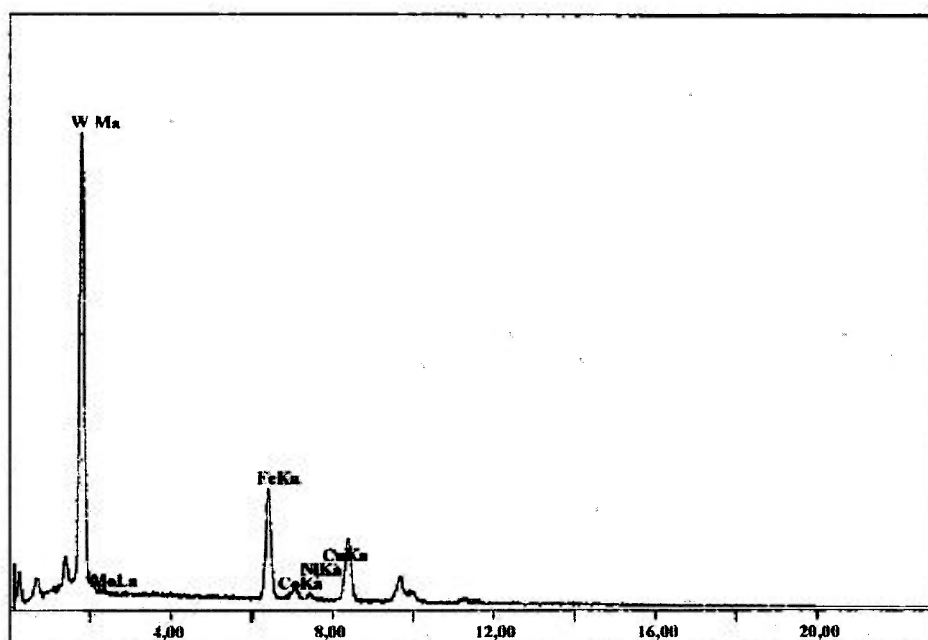


Figura 5.11: Perfil de composição das partículas duras da amostra AH2, confirmando a presença de tungstênio.

No ensaio AH3, o cobre e o lubrificante foram adicionados na última hora de moagem. Entretanto não se observou grandes diferenças no comportamento do pó após a moagem. A contaminação foi substancialmente menor (Figura 5.12), refletida posteriormente na melhor conformabilidade do pó. A distribuição de elementos de liga também foi bastante homogênea. É possível também perceber que houve uma redução acentuada no tamanho médio das partículas em função da adição do lubrificante durante a moagem.

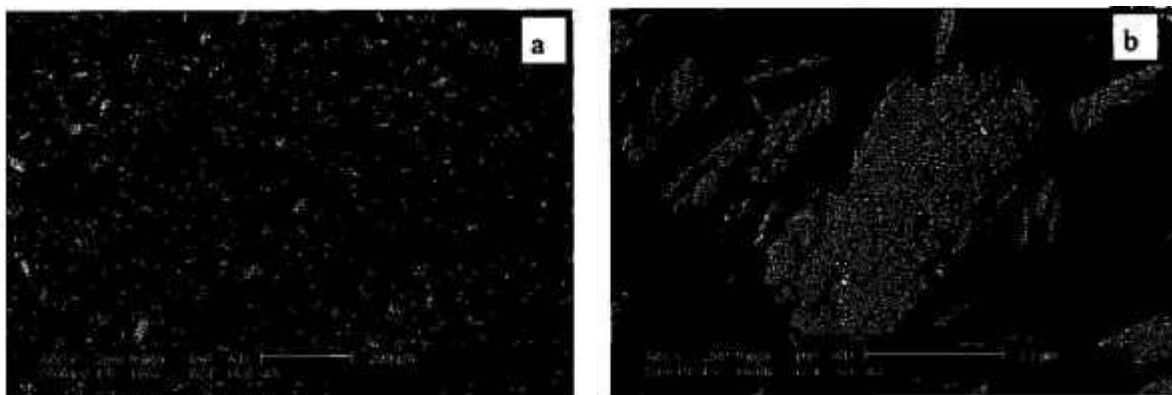


Figura 5.12: Ensaio AH3 - Aspectos das partículas mostrando com baixa presença de contaminantes.

Os pós obtidos nestes três primeiros ensaios foram caracterizados pela da análise do tamanho médio de partícula, compressibilidade, densidade a verde e do sinterizado, e variação dimensional. Corpos de prova foram compactados a 550 e 700 MPa, estando os resultados mostrados na Tabela 5.7. A princípio, tentou-se a compactação dos pós como moídos, com a adição de lubrificantes como estearato de zinco e álcool polivinílico (PVA), mas os resultados em termos de resistência a verde foram muito ruins, não permitindo sequer a manipulação das peças. Os pós foram então recozidos a uma temperatura de 800 °C por 30 minutos, sob atmosfera de hidrogênio, o que permitiu a sua compactação de forma normal.

As densidades a verde obtidas são relativamente baixas, conforme esperado, em função do tamanho fino de partículas e de seu formato na forma de escamas. O aumento na pressão de compactação teve um efeito pequeno na densidade a verde, provavelmente em função dos contaminantes presentes no pó (W, Mo, Cr entre outros), que causaram um endurecimento na matriz de ferro e conseqüente redução de sua compactabilidade.

Tabela 5.7: Caracterização dos pós obtidos nos ensaios iniciais AH1, AH2 e AH3.

Ensaio	D médio (μm)	Pressão (MPa)	Tipo de lubrificante	Densidade a verde (g/cm^3)	Densidade sinterizado (g/cm^3)	Varição dimensional (%)
AH1	28	550	Estearato	5,92	6,03	-0,56
		550	PVA	5,88	6,02	-0,56
		700	Estearato	6,23	6,24	-0,30
		700	PVA	6,16	6,15	-0,12
AH2	7	550	Estearato	6,15	6,71	-1,98
		550	PVA	6,10	6,65	-1,98
		700	Estearato	6,27	6,78	-1,98
		700	PVA	6,34	6,76	-1,98
AH3	3,7	550	Estearato	5,78	6,68	-4,29
		550	PVA	5,71	6,61	-4,29
		700	Estearato	5,92	6,77	-4,02
		700	PVA	5,98	6,78	-4,02

Foram utilizados dois tipos de lubrificantes, o estearato de zinco, mais comumente utilizado na M/P e o álcool polivinílico (PVA), mais utilizado na fabricação de metal duro. O PVA aumentou a resistência a verde do compactado, mas dificultou bastante sua escoabilidade, ao contrário do estearato. As diferenças na densidade a verde e do sinterizado são pequenas, tendo o estearato um resultado ligeiramente superior. Nenhum dos dois lubrificantes funcionou adequadamente na tentativa de se compactar os pós após a moagem. Esse seria um ponto bastante interessante de continuidade de pesquisa nessa área, ou seja, um estudo específico sobre lubrificantes adequados à compactação dos pós como moídos, evitando essa etapa de recozimento.

Em termos de contração e densificação após a sinterização, os valores obtidos foram apenas razoáveis. Observou-se que as partículas mais finas, obtidas nos ensaios AH2 e AH3 promovem uma maior contração em relação ao ensaio AH1, como seria esperado.

Após essa seqüência inicial, o moinho foi desmontado pra se verificar o estado real das hastes. De fato, as pastilhas insertadas nas pontas das facas haviam sido arrancadas, e moídas juntamente com a carga. A Figura 5.13 mostra o estado que ficou a haste após o ensaio. Uma nova haste foi colocada, inteiramente em aço, para a continuidade do trabalho de pesquisa. A Figura 5.14 mostra uma comparação entre as hastes nova e usada.



Figura 5.13: Estado das hastes após a realização da primeira série de moagens, mostrando o arrancamento dos insertos de metal duro.



Figura 5.14: Detalhes do rotor do moinho, comparando uma haste nova e uma usada.

Os ensaios seguintes objetivaram a verificação da homogeneização dos elementos de liga na matriz de ferro, bem como a evolução do tamanho de partículas e sua forma com o tempo de moagem, por meio de amostragens periódicas. No ensaio AH4, foram retiradas 5 amostras. Após 10 minutos de moagem, as partículas já estavam deformadas, com um formato de escamas, como mostrado na Figura 5.15. O tamanho das partículas variou entre 100 e 200 μm (estimada pela análise de imagens).

Com o aumento do tempo de moagem, pode-se observar um aumento no tamanho das escamas, que chegaram a atingir cerca de 400 μm , após 60 minutos, como visto na Figura 5.17. Esse fato pode ser explicado pela grande maleabilidade do ferro e pela soldagem a frio das partículas durante o processo de moagem. Com o aumento progressivo no tempo de moagem, notou-se uma redução gradativa no tamanho médio das partículas, indicando que o processo de fratura predominava, nessas condições, sobre o de soldagem (Figuras 5.17 a 5.19).

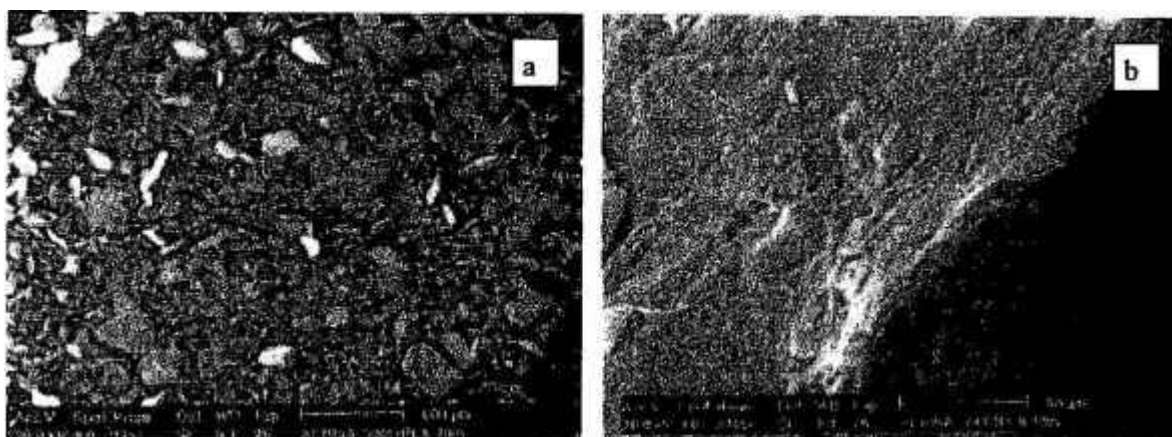


Figura 5.15: Ensaio AH4, após 10 minutos de moagem.

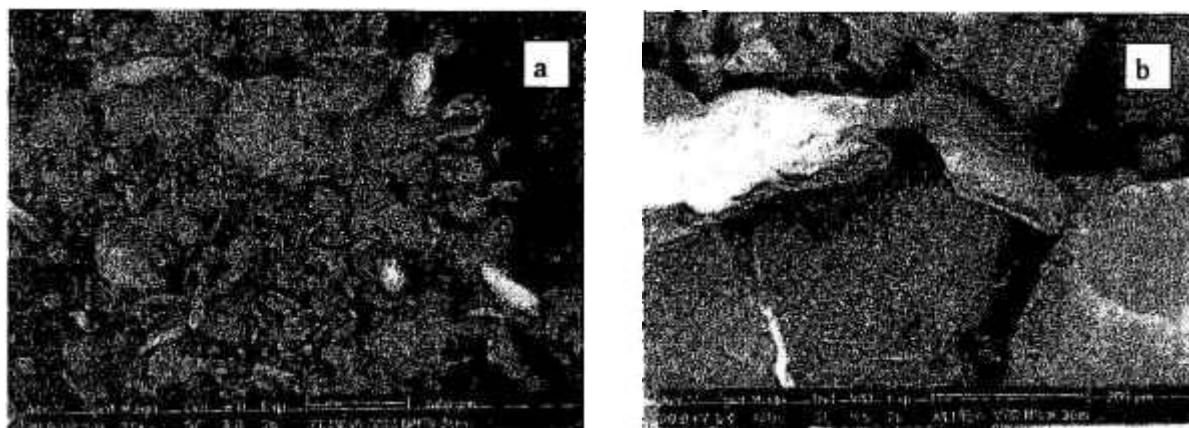


Figura 5.16: Ensaio AH4, após 30 minutos de moagem.

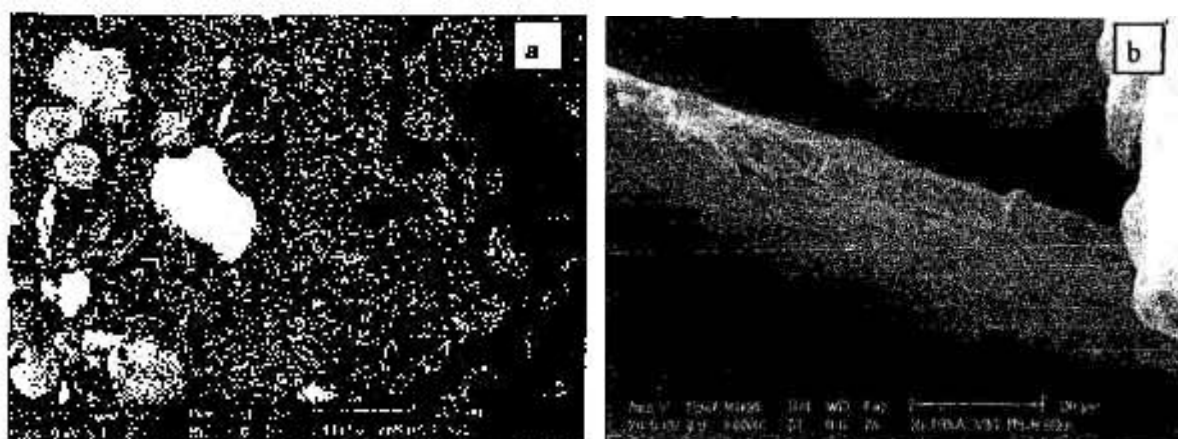


Figura 5.17: Ensaio AH4, após 60 minutos de moagem.

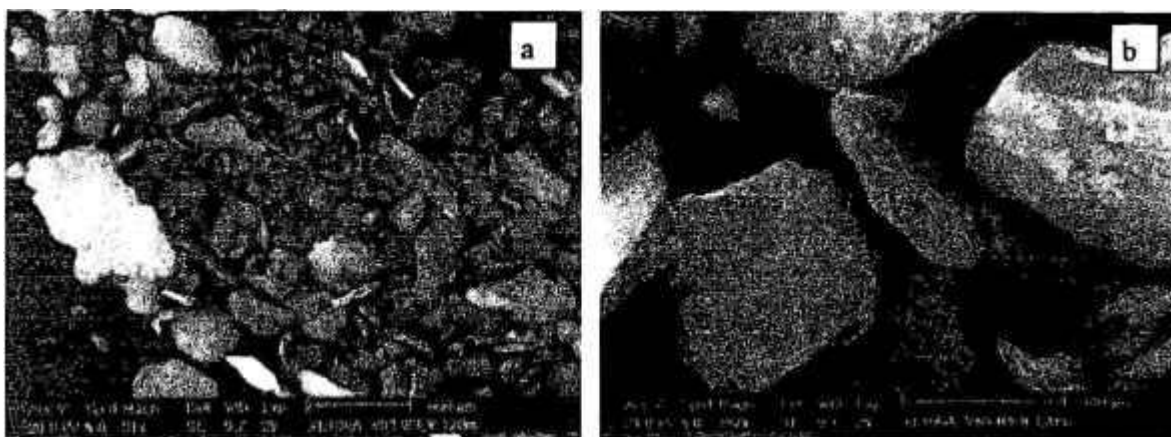


Figura 5.18: Ensaio AH4, após 120 minutos de moagem.

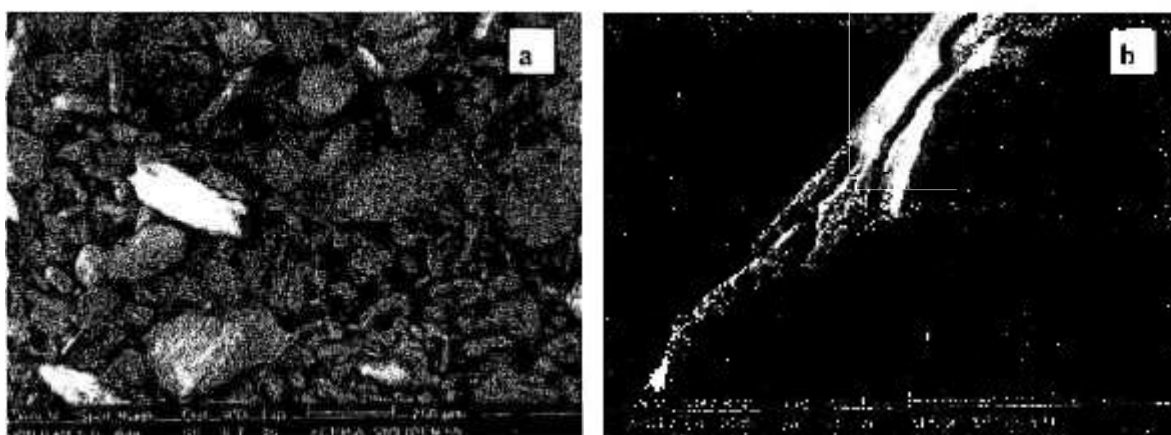


Figura 5.19: Ensaio AH4, após 600 minutos de moagem.

Foram feitas análises por difração de raios-X, sendo identificados os picos do pó de ferro, e da liga Ferro-50%Níquel adicionados à mistura. Após 30 minutos de moagem, observou-se o alargamento dos picos, indicando a deformação das partículas, e o início do desaparecimento dos picos de Fe-Ni. Após 1 hora de moagem se observou praticamente apenas a presença de ferro e o aumento progressivo da largura dos picos, indicando o encruamento das partículas. A partir de 5 horas de moagem ocorre também uma redução gradual do tamanho médio das partículas. Na Figura 5.20 estão indicadas as curvas comparativas para o material de partida e após 300 minutos de moagem, onde se observa o completo desaparecimento dos picos de níquel. Esses resultados mostraram a maior eficiência do moinho horizontal em relação ao vertical. Com a metade do tempo de

moagem, mas uma rotação 3 vezes maior, foi possível a obtenção de uma estrutura mais uniforme.

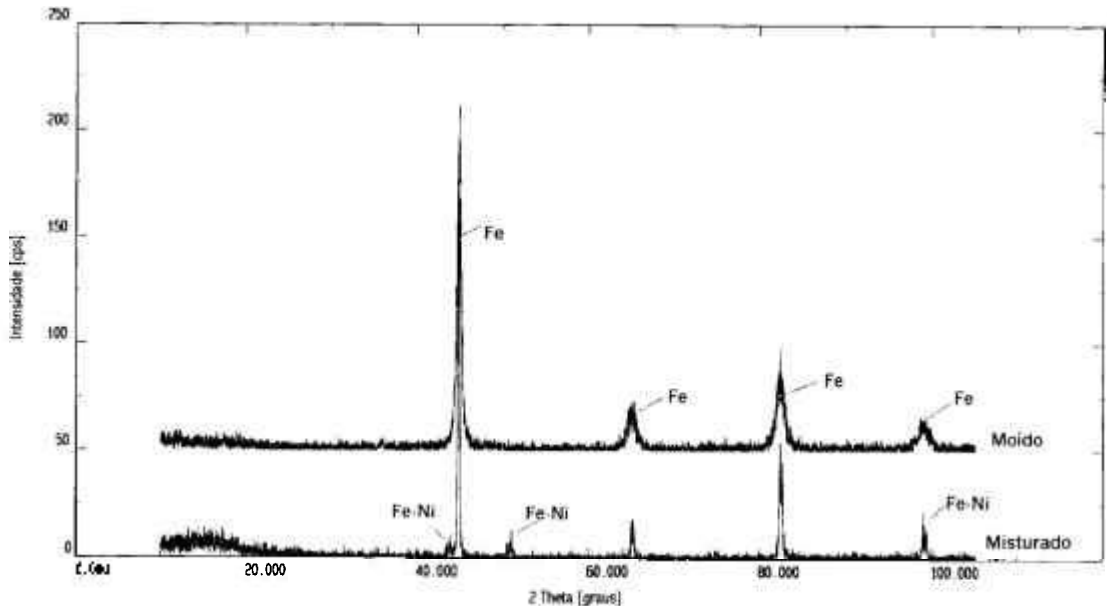


Figura 5.20: Difratograma comparativo mostrando o desaparecimento dos picos de níquel após 300 minutos de moagem e o alargamento dos picos devido ao encruamento das partículas.

No ensaio AH5 houve um aumento no tempo de moagem para 10 horas e adição de um agente de moagem nas últimas 2 horas de processamento, com o objetivo de se reduzir a soldagem entre as partículas. O lubrificante utilizado foi o ácido esteárico.

O aumento no tempo de moagem causa uma redução gradativa no tamanho das partículas, como pode ser visto nas Figuras 5.21 a 5.23. Após 8 horas, as partículas começam a ficar mais regulares, com tamanho máximo da ordem de 80 μm (Figura 5.24). Após a adição de 1,5% de ácido esteárico, e a moagem por mais 2 horas, observa-se uma aglomeração das partículas, e uma mudança em sua forma para um formato mais regular (Figura 5.25). Houve uma redução significativa no tamanho de partícula, causada pela presença do lubrificante.

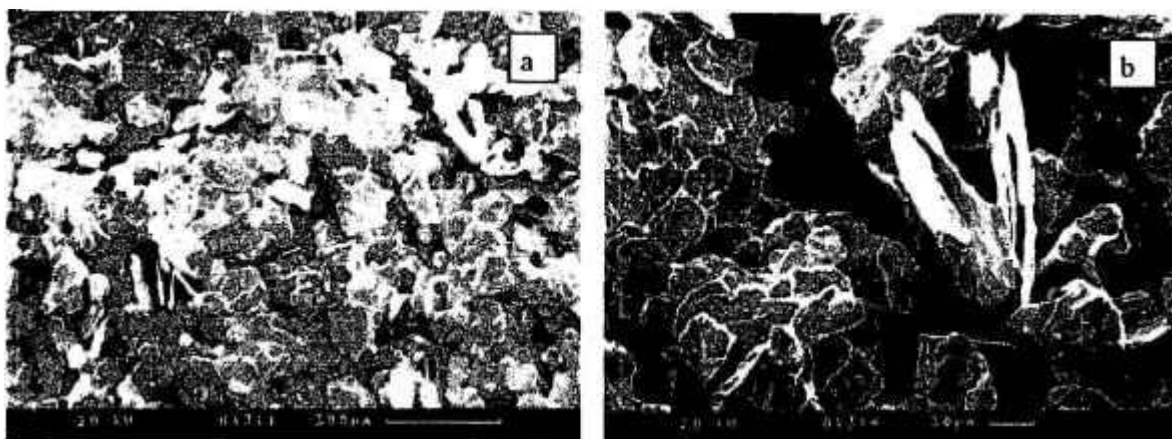


Figura 5.21: Ensaio AH5, após 2 horas de moagem.

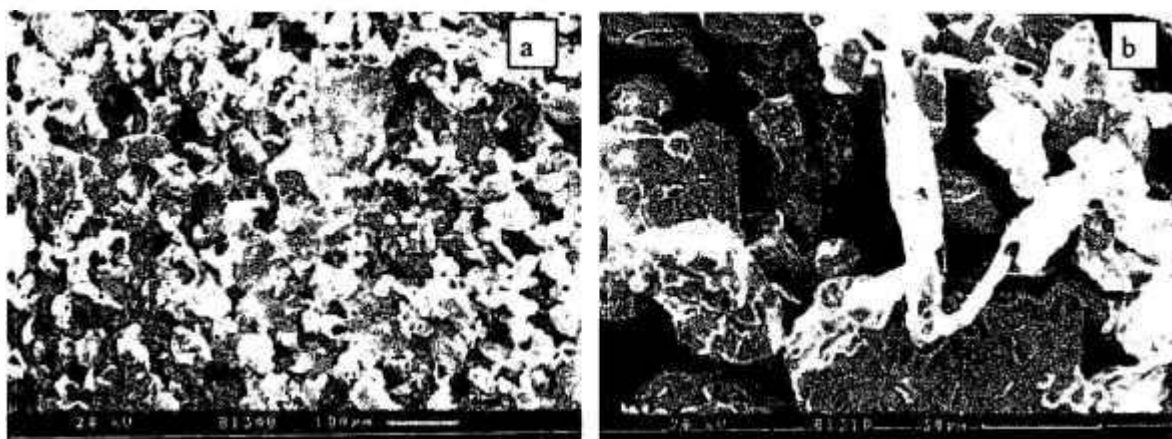


Figura 5.22: Ensaio AH5, após 4 horas de moagem.



Figura 5.23: Ensaio AH5, após 6 horas de moagem.

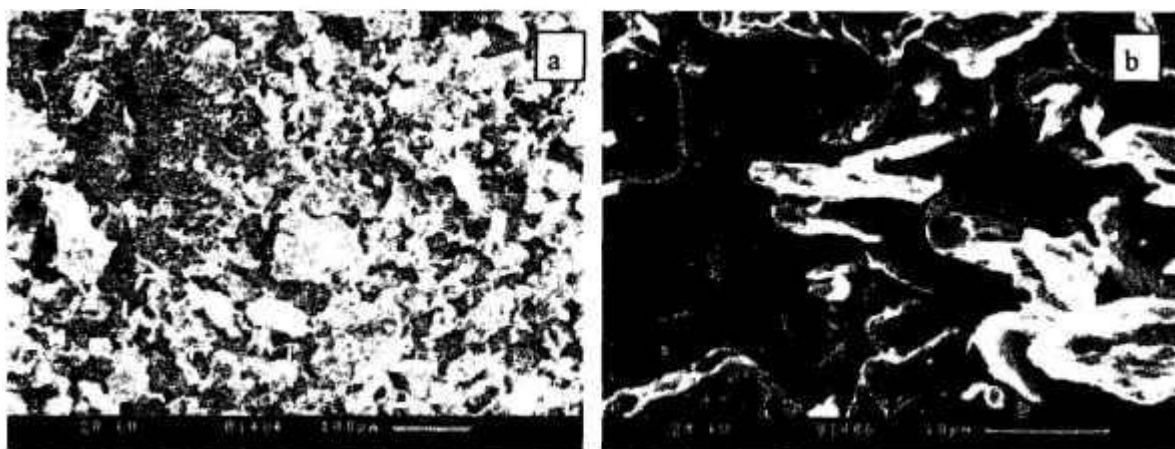


Figura 5.24: Ensaio AH5, após 8 horas de moagem.

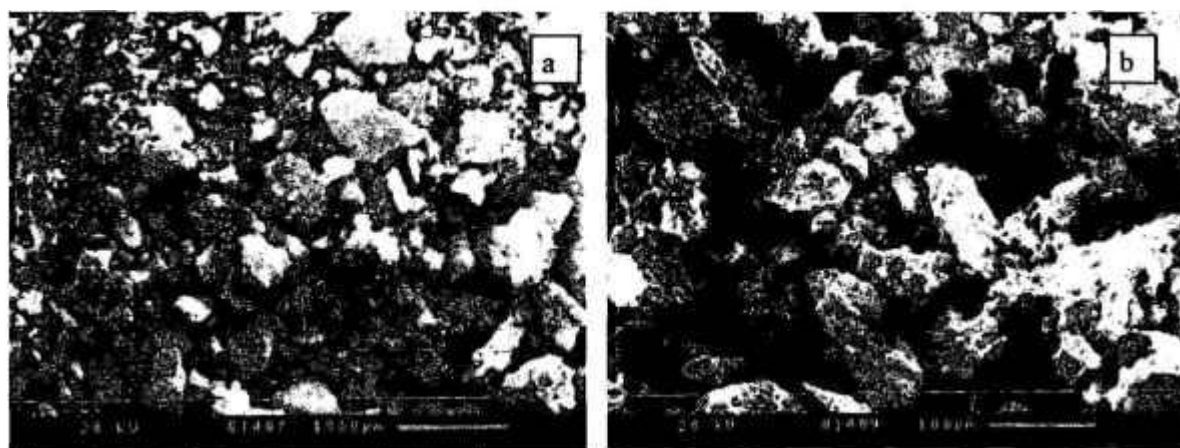


Figura 5.25: Ensaio AH5, após 10 horas de moagem.

No ensaio AH6 houve uma alteração nos parâmetros de processo, com uma redução na relação massa de pó/massa de bolas, e uma simultânea redução na rotação do moinho. Desta feita, não houve a adição de um agente para redução da soldagem das partículas. Constatou-se o mesmo comportamento na variação do tamanho médio das partículas, como observado nas Figuras 5.26 a 5.29. Após 10 horas de moagem, o tamanho das partículas ficou na faixa de 20 a 60 μm , com uma tendência a uma forma mais regular (Figura 5.30).

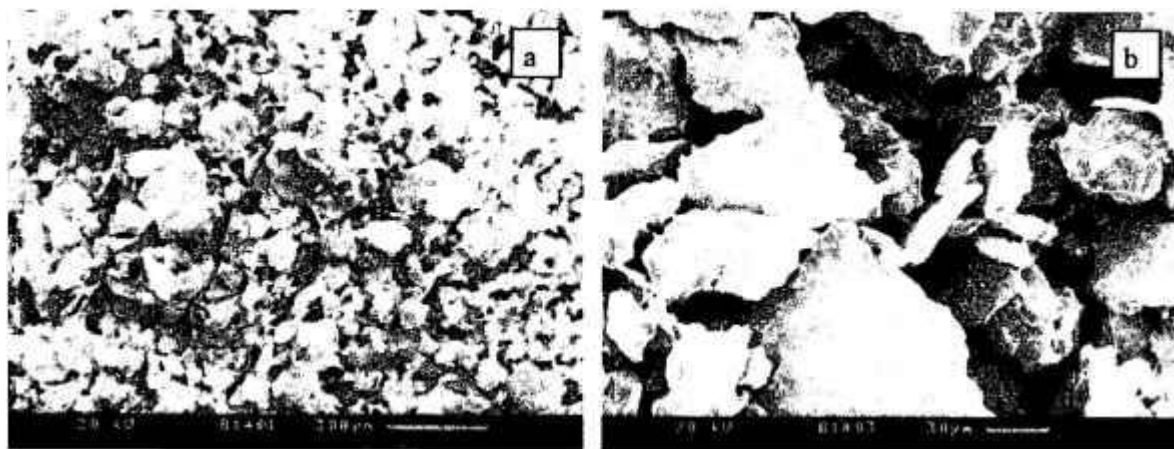


Figura 5.26: Ensaio AH6, após 2 horas de moagem.

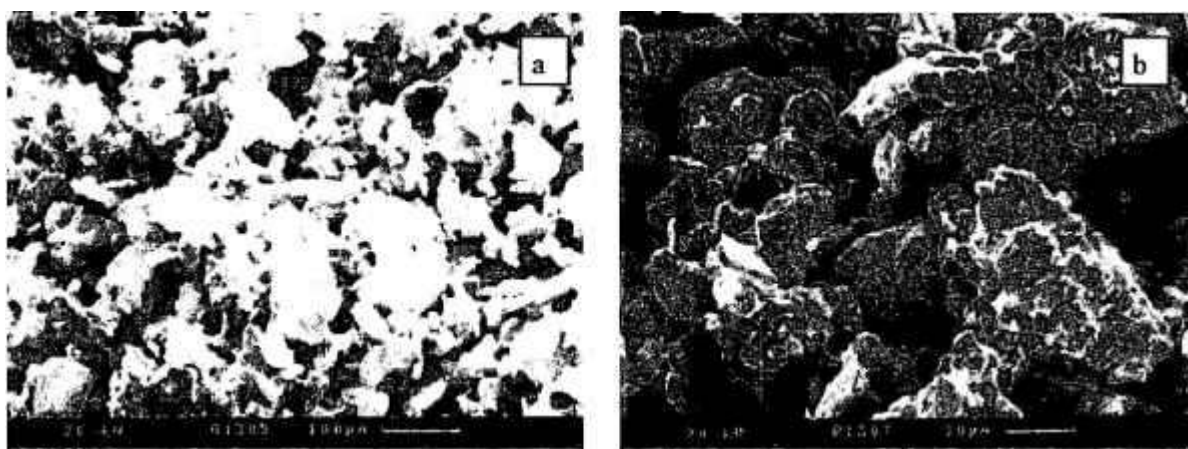


Figura 5.27: Ensaio AH6, após 4 horas de moagem.



Figura 5.28: Ensaio AH6, após 6 horas de moagem.

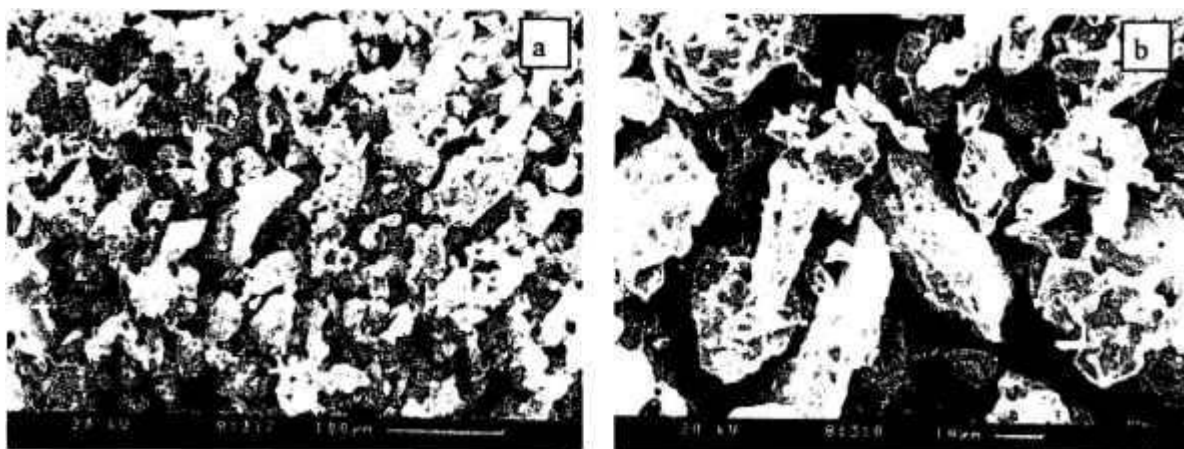


Figura 5.29: Ensaio AH6, após 8 horas de moagem.

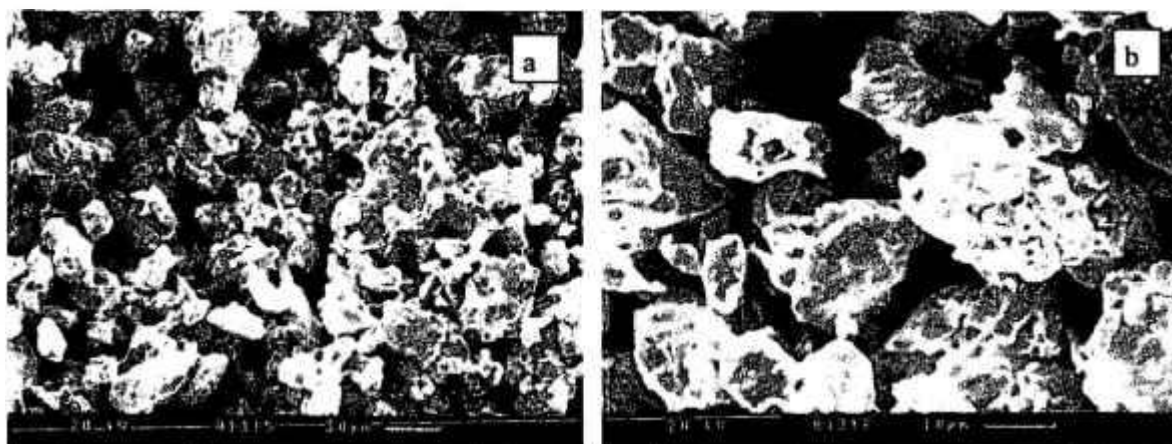


Figura 5.30: Ensaio AH6, após 10 horas de moagem.

Foram realizados alguns ensaios dilatométricos nas amostras AH4 e AH6, estando as curvas apresentadas nas Figuras 5.31 a 5.36. Os corpos de prova foram compactados com uma pressão de 700 MPa. A taxa de aquecimento empregada foi de 20 °C/min.

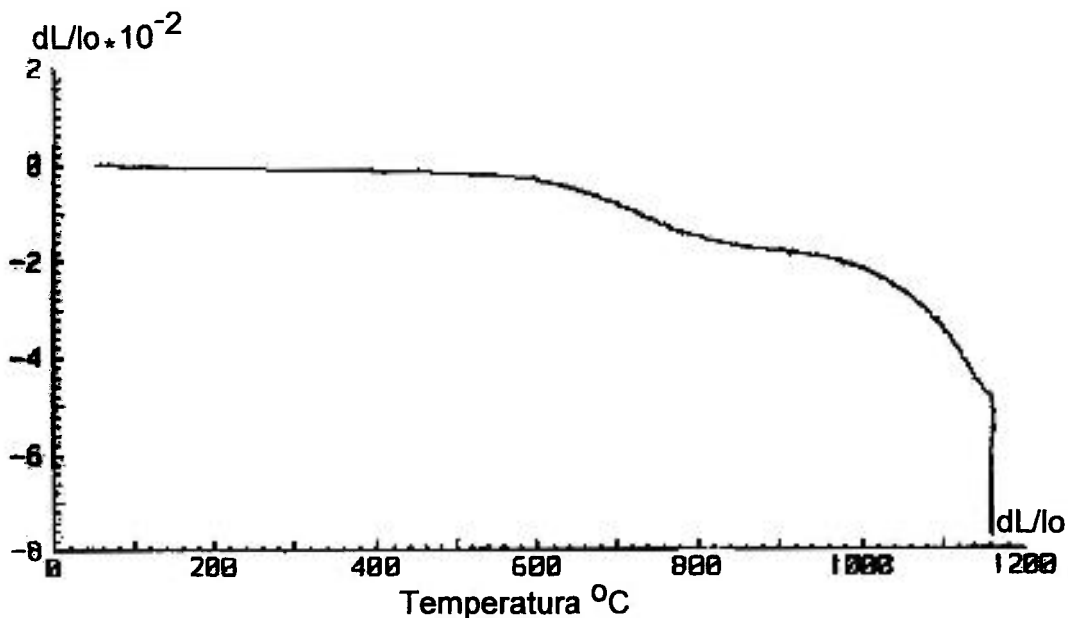


Figura 5.31: Curva dilatométrica da amostra AH4 - tempo de moagem 5 horas.

Densidade a verde $4,86 \text{ g/cm}^3$

Densidade sinterizada $5,97 \text{ g/cm}^3$

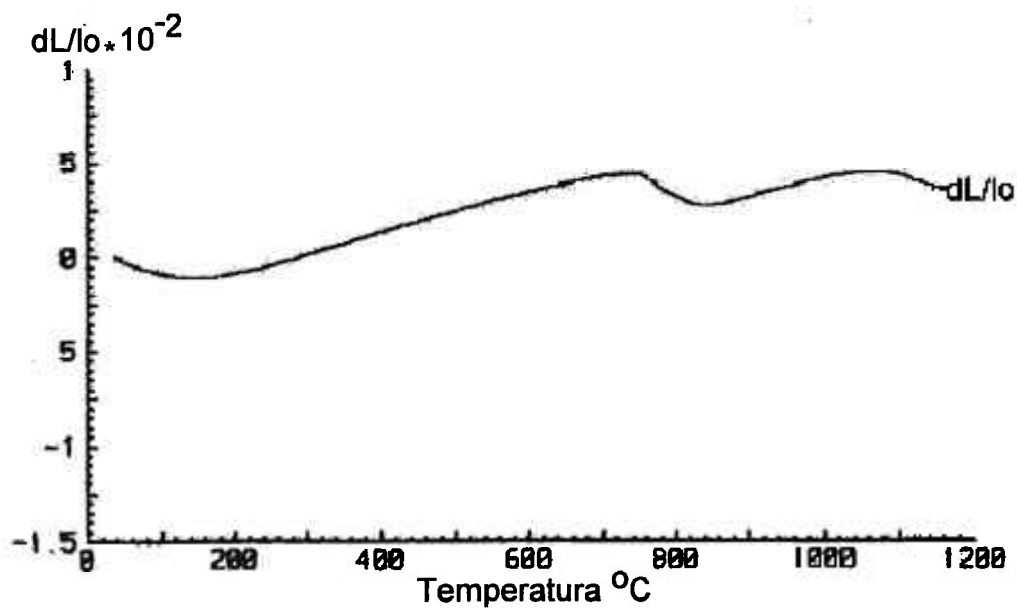


Figura 5.32: Curva dilatométrica da amostra AH4, moída por 5 horas e recozida.

Densidade a verde $6,35 \text{ g/cm}^3$

Densidade sinterizada $6,24 \text{ g/cm}^3$

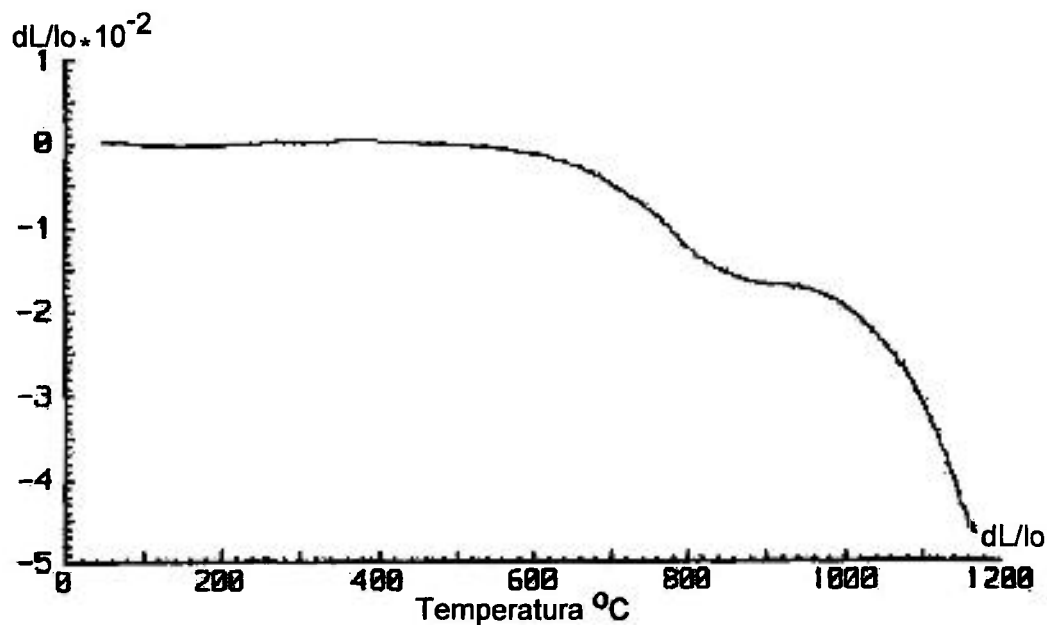


Figura 5.33: Curva dilatométrica da amostra AH6 - tempo de moagem 4 horas.

Densidade a verde $3,99 \text{ g/cm}^3$

Densidade sinterizada $5,07 \text{ g/cm}^3$

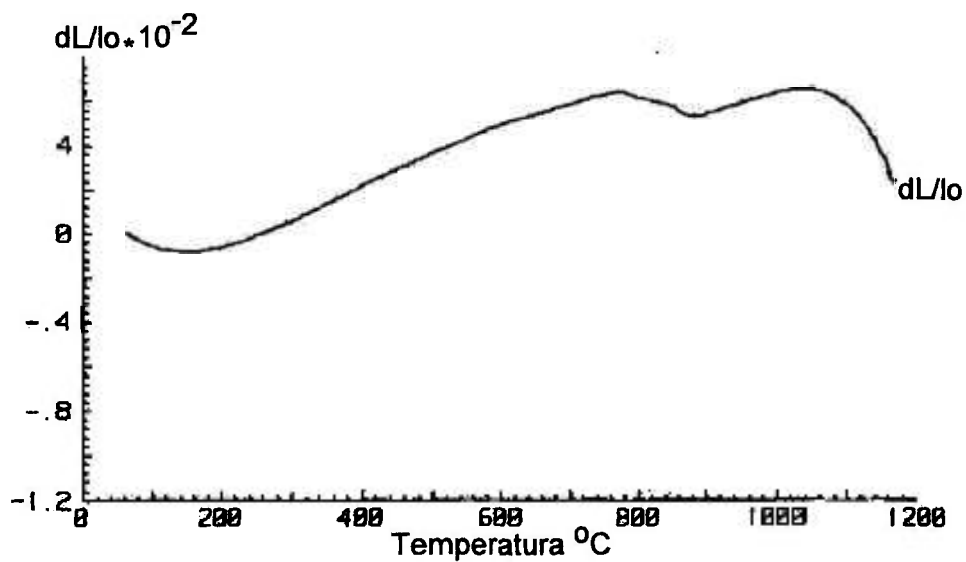


Figura 5.34: Curva dilatométrica da amostra AH6, moída por 4 horas e recozida.

Densidade a verde $6,12 \text{ g/cm}^3$

Densidade sinterizada $5,93 \text{ g/cm}^3$

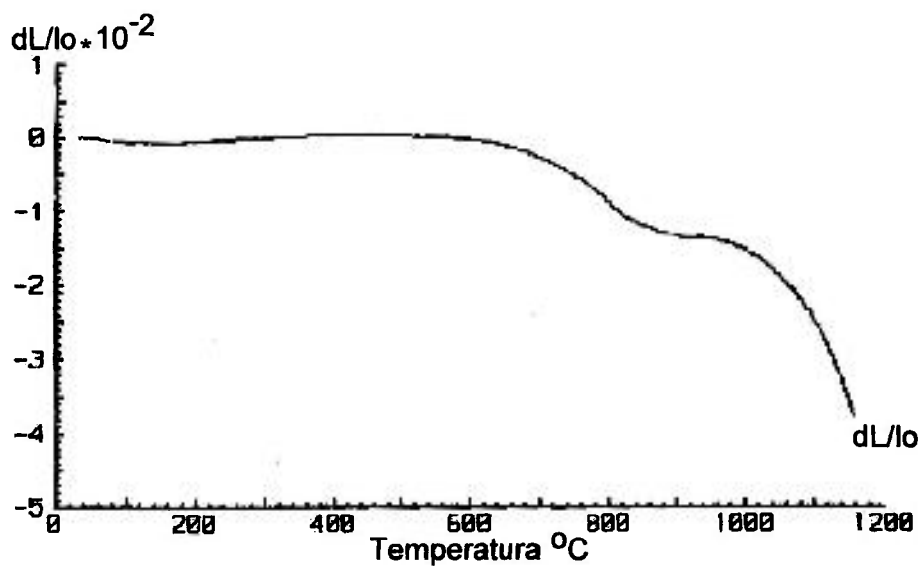


Figura 5.35: Curva dilatométrica da amostra AH6 - tempo de moagem 6 horas.

Densidade a verde 4,92 g/cm³

Densidade sinterizada 5,41 g/cm³.

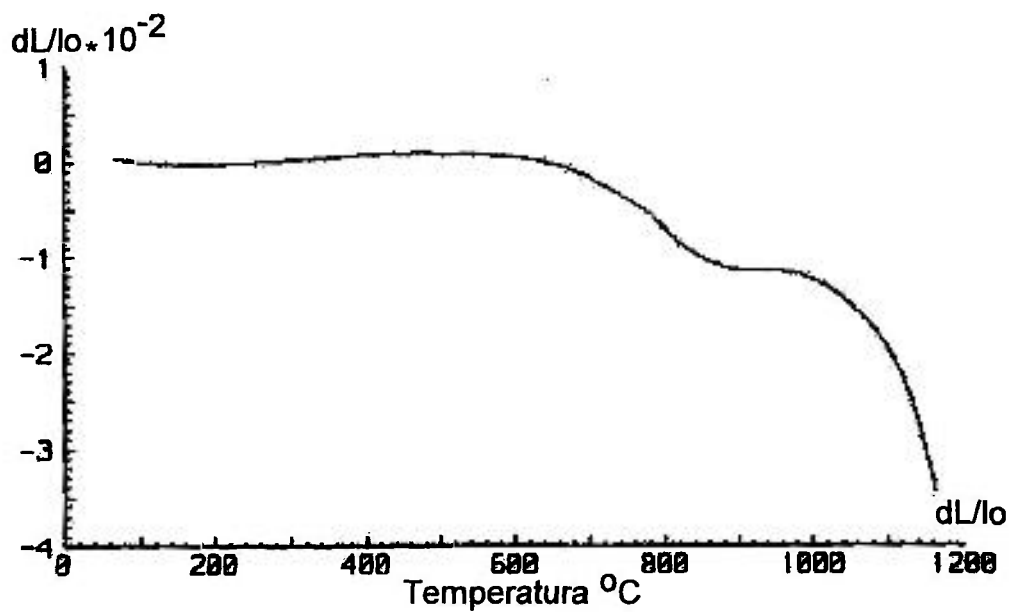


Figura 5.36: Curva dilatométrica da amostra AH6 - tempo de moagem 8 horas.

Densidade a verde 4,90 g/cm³

Densidade sinterizada 5,35 g/cm³.

Observou-se que o recozimento tem uma influência decisiva na contração das amostras. Tanto no ensaio AH4 (5 horas) quanto no ensaio AH6 (4 horas), as amostras submetidas a uma etapa de recozimento praticamente não apresentaram contração ao final do ciclo. Este fato já havia sido observado na primeira série de ensaios. Isto indica que o tamanho médio da partícula ainda é muito grande, isto é, a energia livre é baixa para permitir maiores contrações. Em contrapartida, os materiais tal como moidos, apresentaram uma contração bem mais acentuada, mas ainda insuficiente para se atingir densidades elevadas após a sinterização.

Por outro lado, pode-se observar que o aumento no tempo de moagem tem um efeito muito pequeno na contração final dos materiais, havendo, inclusive, uma diminuição da contração com o aumento no tempo, que pode ser justificado em função de um aumento na contaminação dos pós.

As condições utilizadas no ensaio AH1 foram repetidas no ensaio AH7. Desta feita, não houve problemas de desgaste excessivo da haste. O tamanho médio de partículas ficou menor, indicando um efeito negativo das partículas duras no ensaio AH1. A compressibilidade dos pós e contração dos sinterizados continuaram a mostrar resultados muito ruins, uma vez que era esperado se obter uma densidade do sinterizado em torno de $7,4 \text{ g/cm}^3$.

A partir do ensaio AH8, a operação do moinho foi realizada por um ciclo, de 900 rpm por 20 s, e 1500 rpm por 40 s. O trabalho ciclado implica em um desgaste substancialmente menor dos componentes do moinho, contribuindo também para a redução na contaminação da massa de pó. A introdução do ciclo não comprometeu o rendimento do processo, uma vez que o tamanho médio de partículas obtido ($20 \mu\text{m}$) é próximo ao obtido no ensaio AH7 ($16 \mu\text{m}$).

No ensaio AH9 foram aumentadas simultaneamente a relação massa de bolas/massa de pó e o tamanho das esferas. Houve uma melhoria significativa do rendimento do processo, com a redução do tamanho médio de partículas para a faixa de $10,5 \mu\text{m}$. Resultado similar foi obtido no ensaio AH10, onde foram misturadas esferas de tamanhos diferentes, de 3,3 e 4,7 mm, com 50% em massa cada uma.

A adição de um lubrificante, na última hora de moagem no ensaio AH11, mesmo com a relação massa de bolas/massa de pó mantida em 10:1, causou uma redução ainda mais acentuada no tamanho das partículas, para 3,8 μm , tendo sido esse o limite inferior em termos de tamanho de partículas obtido. Isso porém não mudou a tendência de se ter uma densificação final dos pós muito baixa. A explicação para esses resultados negativos pode novamente ser a contaminação dos pós com material das hastes e do moinho, além de um provável aumento no teor de oxigênio, que acabam por dificultar sua compactação e limitam também a contração durante a sinterização.

Assim, como a moagem em tempos prolongados contamina em demasia os pós, reduzindo sua compressibilidade e sinterabilidade, experimentou-se um tempo de moagem mais baixo, de 5 horas. Nos ensaios AH12 e AH13 já se observou uma densificação mais razoável, de 7,02 e 7,12 g/cm^3 respectivamente, e uma contração que atingiu valores expressivos da ordem de 15%. No ensaio AH12, foi adicionado lubrificante na última hora de moagem, enquanto que no ensaio AH13, o lubrificante foi adicionado parcialmente após 2 horas de moagem, e o restante após 4 horas. Surpreendentemente o tamanho médio de partículas obtido foi bastante baixo, da ordem de 5 μm , o que somente se havia conseguido com tempos de moagem de 15 horas, com adição de lubrificante.

Os pós obtidos nos ensaios AH12 e AH13 foram recozidos a 800 °C por 30 minutos, sendo a seguir submetidos a moagem por 2 horas. Os tamanhos médios apresentaram apenas uma ligeira redução, mas a contração na sinterização foi bem mais acentuada (em torno de 17%), tendo sido atingida a marca de 7,25 g/cm^3 no ensaio AH15.

Esse caminho parece ser o mais interessante, com etapas de moagem seguidas por recozimento intermediário, de forma a se aumentar tanto a soldagem e homogeneização das partículas, quanto reduzir a sua contaminação pelo menor tempo total de moagem, indicando uma continuidade deste estudo em trabalhos futuros.

5.4 Potencial do uso de PMAE na fabricação de pós comerciais

Entre os equipamentos avaliados, o moinho atritor horizontal tem condições operacionais que permitiram sua utilização na produção de ligas metálicas em escala

comercial, haja vista a disponibilidade de equipamentos com vasos de até 1000 litros de capacidade.

Os ensaios realizados, para as ligas de ferro, mostraram que os tempos de moagem necessários à formação de uma liga homogênea, e com tamanho de partícula abaixo de 5 μm , devem estar entre 5 e 10 horas.. Essas condições de operação, causam um desgaste de componentes do moinho como as bolas, a parede do vaso de moagem e haste, além de possível incorporação de nitrogênio e oxigênio, fatores que reduzem a compressibilidade e sinterabilidade dos pós, e aumentam bastante o custo operacional. Etapas de recozimento intermediário dos pós abaixam o tempo de moagem devido á reativação do mecanismo soldagem-fratura, devendo reduzir bastante o desgaste dos componentes do equipamento e a contaminação dos pós

Do ponto de vista tecnológico, deverá ser possível obter materiais que cheguem a uma densidade final acima de 7,40 g/cm^3 após a sinterização, com todas as vantagens em termos de propriedades mecânicas e redução no custo de processamento. Entretanto o preço final da liga metálica obtida por moagem de alta energia poderia ser muito alto comparado aos pós atomizados, inviabilizando aplicações comerciais.

Nos parece confirmada a tendência constatada na literatura de que a técnica de moagem de alta energia encontrará maior potencial de aplicação comercial na produção de ligas metálicas com dispersão de fases duras na matriz, nas quais os tempos de moagem são substancialmente menores, com menos desgaste do equipamento, menos contaminação e portanto com um custo de processamento mais baixo. Uma alternativa que se mostra bastante promissora é a preparação de pós à base de ferro para utilização em moldagem por injeção (especialmente os aços inoxidáveis), sendo necessário para isso um estudo para a obtenção de partículas com formas mais regulares.

6. CONCLUSÕES

- 1) A análise comparativa dos equipamentos de moagem de alta energia, mostrou que o moinho tipo SPEX é operacionalmente mais eficiente que os moinhos atritores na preparação de ligas à base de ferro no que se refere à obtenção de partículas mais finas.
- 2) O parâmetro de processamento mais importante no controle do tamanho médio de partícula foi o tempo de moagem, e, de forma geral, a partir de 5 horas podem ser produzidas partículas menores que 40 μm .
- 3) A adição de um lubrificante ao final do processo de moagem auxilia tanto na redução do tamanho das partículas, como ainda tem um efeito positivo na sua forma, tornando-a mais regular.
- 4) O desgaste de componentes dos moinhos atritores foi bastante grande, comprometendo sua vida útil e provocando a contaminação dos pós.
- 5) Parâmetros de processamento como tamanho de bolas e relação massa de bolas/massa de pó não tiveram uma influência decisiva nas características dos pós obtidos para as condições de rotação utilizadas.

- 6) A obtenção de uma microestrutura homogênea em termos da dissolução do níquel no ferro ocorreu após um tempo de processamento de 5 horas no moinho atritor horizontal.
- 7) Reozimtos intermediários, que reativam o mecanismo de soldagem-fratura, favorecem a obtenção de materiais mais finos e mais compressíveis, além de reduzir o tempo de moagem necessário para se produzir partículas finas.
- 8) Uma avaliação da aplicabilidade desse processo na fabricação de um pó comercial como a liga estudada parece não recomendada, em função do desgaste acentuado dos componentes durante a moagem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, O.; SUZUKI, Y. Mechanochemically assisted preparation of BaTiO₃ powder **Materials Science Forum.**, v. 225-227, p. 563-8, 1996.

AIKIN, B.J.; COURTNEY, T. H.; MAURICE, D. R. Reaction rates during mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A147, p.229-37, 1991.

AOKI, K.; ESKANDARANY, M. S.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. **Materials Science Forum.** Cyclic crystalline-amorphous transformations by mechanical alloying., v. 269-72, p. 119-26, 1998.

ARAÚJO, E. G. **Efeito das adições de portadores de fósforo e da alumina na sinterização do aço rápido M2.** São Paulo, 2000. Tese (Doutoramento)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

ARNHOLD, V.; BAUMGARTEN, J. Dispersion strengthened aluminum extrusions. **Journal of Powder Metallurgy International.**, v.17, n.4, p. 168-72, 1985.

ATZMON, M. In-situ thermal observation of explosive compound-formation. **Physical Review Letters.**, v. 64, p. 487-90, 1990.

BASSET, D.; MATTEAZZI, P.; MIANI, F. Designing a high- energy ball-mill for synthesis of nanophase materials in large quantities. **Materials Science and Engineering.**, v. A168, n. 2, p. 149-52, 1993.

BASSET, D.; MATTEAZZI, P.; MIANI, F. Measuring the impact velocities of balls in high-energy mills. **Materials Science and Engineering.**, A174, n. 1, p. 71-74, 1994.

- BEDOW, J. K. **The production of metal powders by atomization**. London, Heiden, 1978.
- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions.**, v. 1, p. 2943-51, 1970.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Scientific American.**, v. 234, p. 40-8, 1976.
- BENJAMIN, J. S.; BOMFORD, M. J. Dispersion strengthened aluminium made by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions.**, v. 8A, p. 1301-05, 1977.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying - A perspective. In: ARZT, E., SCHULTZ, L. (Eds.). **New materials by mechanical alloying techniques**. Calw- Hirsan (FRG), p. 3-18, 1988.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying- History and future potential. **Advanced Powder and Metallic Particulate Materials.**, v. 7, p. 155-68, 1992.
- BENJAMIN, J. S. **New Materials by Mechanical Alloying Techniques.**, DGM Informationsgesellschaft, Verlag, 1995.
- CAI, L.; GERMAN, R.M. Powder injection molding using water-atomized 316L stainless steel. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 31, n. 3, p. 257-264, 1995.
- CALKA, A., RANDLINSKI, A. P. Universal high performance ball- milling device and its application for mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A134, n. 10, p. 1350-3, 1991a.
- CALKA, A., RADLINSKI, A. P. Formation of amorphous Fe-B alloys by mechanical alloying. **Applied Physics Letter.**, v. 58, p. 119-21, 1991b.
- CALKA, A.; NIKOLOV, J. I.; WANTENAAR, G. H. J. Low temperature synthesis of Al-AlN composites from a nanostructure made by controlled magneto-ball milling of Al in ammonia. **Journal of Applied Physics.**, v. 75, n. 10, p. 4953-5, 1994.

CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; ANTISARI, M. V. Solid-state reactions between Ni and Al powders induced by plastic-deformation. **Acta Metallurgica et Materialia.**, v. 42, n. 7, p. 2445-51, 1994.

CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; ANTISARI, M. V. Solid state reactions and microstructural evolution of Al-Ni powders during high-energy ball milling. **Acta Materialia.**, v. 44, n. 4, p. 1511-17, 1996.

CHAMPIER, G. New Light Alloys. Lecture Series, **Advisory Group for Aerospace Research Development.**, n. 174, 6E1-21, 1990.

CHARLOT, F.; GAFFET, E.; ZEGHMATI, B.; BERNARD, F.; NIEPCE, J. C. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. **Materials Science and Engineering.**, A262, p. 262-79, 1999.

CHEN, Y.; WILLIAMS, J. S. Hydriding reactions induced by ball milling. **Materials Science Forum.**, v. 225-227, p. 881-8, 1996.

CHIN, Z. H., PERNG, T. P. Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying. **Materials Science Forum.**, v. 235-238, p. 121-6, 1997.

CHINNASAMY, C. N.; NARAYANASAMY, A.; CHATTOPADHYAY, K.; PONPANDIAN, N. Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni₃Fe. **Nanostructural Materials.**, v. 12, p. 951-54, 1999.

CHU, B. L.; CHEN, C. C.; PERNG T-P. **Metallurgical Transactions.**, A23, p. 2105-10, 1992.

COELHO, R. E.; AMBROZIO, F. Microstructure of Al-Fe-Nb-Si prepared by mechanical alloying and vacuum hot pressing. **Acta Microscopica.**, v. 8, p. 213-4, 1999.

COSTA, B.F.O.; LE CAER, G.; BEGIN-COLIN, S.; MENDES, P. J.; CAMPOS, N. A. Characterization of mechanically alloyed Fe-Cr-Sn alloys. **Materials Processing Technology.**, v. 92-3, p. 395-400, 1999.

- COSTA, B.F.O.; LE CAER, G.; AMADO, M. M.; SOUSA, J. B.; CAMPOS, N. A. Magnetic properties of coarse-grained and nanocrystalline Fe-Cr-Sn alloys. **Journal of Alloys and Compounds.**, v. 308, p. 49-55, 2000.
- COSTA, C. E.; TORRALBA, J.M.; RUIZ-PRIETO, J.M.; BADIA, J.M.; AMIGÓ, V.; ZAPATA, W.C. P/M 2014 Aluminium Alloy Obtained by Mechanical Alloying. **Advances on Powder Metallurgy Materials.**, v. 1, p. 223-231, 1996.
- COURTNEY, T. H. Process modelling of mechanical alloying (Overview). **Materials Transactions, JIM.** v. 36, n. 2, p. 110-22, 1995.
- DESCH, P. B.; SCHWARZ, R. B.; NASH, P. Mechanical alloying to produce L1(2) phases in the Al-Zr system. **Scripta Materialia.**, v. 34, n. 1, p. 37-43, 1996.
- DUNKLEY, J. J. Liquid atomization. **Powder Metallurgy.**, v. 32, n. 2, p. 96-8, 1989.
- DUNKLEY, J. J. The production of metal powders by water atomization. **Powder Metallurgy International.**, v. 10, n. 1, p. 38-41, 1978.
- ECKERT, J.; HOLZER, J. C.; KRILL III, C. E.; JOHNSON, W. L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical alloying **Journal of Materials Research.**, v. 7, n. 7, p. 1751-61, 1992.
- FADEEVA, V. I.; LENOV, A. V. Amorphization and Crystallisation of Al-Fe by Mechanical Alloying. **Materials Science and Engineering.**, A206 p. 90-94, 1996.
- FRAYMAN, L., RYAN, D. R., RYAN, J. B. Modified P/M soft magnetic materials for automotive applications. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 34, n. 7, p. 31-39, 1998.
- FROES, F. H. The structural applications of mechanical alloying. **JOM- J. Min. Metals Mater. Society**, p.24-25, 1990.

FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSEL, K.; LI, C.G. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A192/193, p. 612-23, 1995.

GAUTHIER, V.; JOSSE, C.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; LARPIN, R. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. **Materials Science and Engineering.**, A265, p. 117-28, 1999.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW, W. J. D. In: Poursartip A, Street K, editors. **Proceedings of International Conference on Composite Materials.**, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, p. 11, 1995.

GERASIMOV, K.B.; GUSEV, A.A.; IVANOV, E.Y.; BOLDYREV, V.V. Tribochemical equilibrium in mechanical alloying of metals. **Journal of Materials Science.**, v. 26, p. 2495-500, 1991.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.** Princeton, New Jersey, MPIF, 1984.

GREGORY, E.; GRANT, N. J. High temperature strength of wrought aluminum powder products. **Journal of Metals.**, AIME, v. 200, p. 247-52, 1954.

GUMMESON, P.U. The metal injection molding opportunity- a critical view. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 25, n. 3, p. 207-216, 1989.

GUO, W.; IASONNA, A.; MAGINI, M.; MARTELLI, S.; PADELLA, F. Synthesis of amorphous and metastable Ti₄₀Al₆₀ alloys by mechanical alloying of elemental powders. **Journal of Materials Science.**, v. 29, p. 2436-44, 1994.

HAN, Y. C. **Economic analysis of powder markets and process.** Massachussets, 1988, PhD thesis, Massachussets Institute of Technology.

HE, L.; ALLARD, L. F.; MA, M. A. A method to produce two-phase nanocomposites in solid state. **Nanostructure Materials.**, v. 12, p. 543-46, 1999.

HEBEISEN, J.C.; BIRCH, B. Hot isostatic pressing services and facilities. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 35, n. 3, p. 41-49, 1999.

HEINEMANN, W. **Rapid Solidification**. Process technology for new materials and products, Elsevier Science Publishers B. V., Zurich, p. 27- 34, 1985.

HUANG, S. X.; PAXTON, K. A Macrocomposite Al brake rotor for reduced weight and improved performance. **Journal of Mining and Metals Materials Society**, p. 26-8, 1998.

INCO ALLOYS INTERNATIONAL INC. R.C Benn, J.J. Fischer; G.G. Smith. **Dispersion strengthened iron-chromium-aluminium alloy – with high temperature oxidation resistance prepared by mechanical alloying**. US Pat. 52097772-A. Mar. 18, 1988.

ITSUKAICHI, T.; MASUYAMA, K.; UMEMOTO, M.; OKANE, I.; CABAÑAS, J. G. Mechanical alloying of Al-Ti Powder mixtures and their subsequent consolidation. **Journal of Materials Research.**, v. 8, n. 8, p. 1817-27, 1993.

JAMES, W.B. High performance ferrous P/M materials for automotive applications. **Metal Powder Report**, 46, (9), p. 1-21, 1991.

JIANG, J.Z.; GENTE, C.; BORMANN, R. Mechanical alloying in the Fe-Cu system. **Materials Research and Engineering.**, A242, p. 268-77, 1998.

JONES, W. D. **Fundamental principles of Powder Metallurgy**. London, Arnold, 1960.

KAYSSER, W. A.; RZESNITZEK, K. Principles of atomization. In: **Science of Sintering**, New York, Plenum Press, p. 157-76, 1990.

KIM, Y. D.; CHUNG, J. Y. KIM, J.; HYEONGTAG, J. Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A291, p. 17-21, 2000.

KIMURA, Y.; HIDAHA, H.; TAKAKI, S. Work-hardening mechanism during super-heavy plastic deformation in mechanically milled iron powder. **Materials Transactions - Jim.**, 40(10), p. 1149-57, 1999.

KLAR, E.; FESKO, J. W. **Metals Handbook**, ASM, v. 7, 9^a ed, 1990.

KLASSEN, T.; HERR, U.; AVERBACK, R.S. Ball milling of systems with positive heat of mixing: Effect of temperature in Ag-Cu. **Acta Materialia.**, v. 45, p. 2921-30, 1997.

KOBE STEEL LTD. Ferritic dispersion strengthened heat resistant alloy mfr. – by mechanical alloying of iron powder with titanium and metallic yttrium or yttrium intermetallic. JP Pat. 05140694-A. Jun. 8, 1993.

KOCH, C. C.; CAVIN, O. B.; MACKAMEY C. G.; SCARBROUGH, J. O. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. **Applied Physical Letters**, v. 43, p. 1017-19, 1983.

KOCH, CC. In: **Processing of metals and alloys**, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, , v. 15, p. 193-245, 1991.

KOCH, C. C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University. **Materials Transactions - JIM.**, v. 36, n. 2, p. 85-95, 1995.

KOCH, C. C. Amorphization of single composition powders by mechanical alloying. **Scripta Metallurgica.**, v. 34, p. 21-7, 1996.

KOCH, C.C.; MORRIS, D. G.; LU, K.; INOUE, A. Ductility of nanostructured materials **MRS Bulletin.**, 24(2), p. 54-8, 1999.

LAI, M. O.; LU, L. **Mechanical alloying**. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.

LAWLEY, A. Fundamentals of particulate metallurgy. In: **Advances in Metal Processing**, Plenum Press, p. 91-109, 1981.

- LAWLEY, A. Rapidly solidified powder process atomization – models and mechanisms. In: **Processing of structural metal by rapid solidification.**, ASM International, p. 31-40, 1987.
- LEMOINE, C.; FNIDIKI, A.; LEMARCHAND, D.; TEILLET, J. Mossbauer and TEM study of Fe-Cr powders elaborated by mechanical alloying. **Journal of Magnetic Materials.**, v. 203, p. 184-6, 1999.
- LENEL, F. V. **Powder metallurgy – principles and applications.** Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries federation, 1980.
- LENEL, F. V.; BACKENSTO, A. B.; ROSE, M. V.. Properties of aluminium powders and of extrusions produced from them. **Journal of Metals**, AIME., v. 209, p. 124-30, 1957.
- LIU, L.; CASADIO, S.; MAGINI, M.; NANNETTI, C. A.; QIN, Y.; ZHENG, K. Solid state reactions of $V_{75}Si_{25}$ driven by mechanical alloying. **Materials Science Forum**, v. 35-38, p. 163-8, 1997.
- MAGINI, M.; IASONNA, A. Energy transfer in mechanical alloying (Overview). **Materials Transactions.**, v. 36, n. 2, p. 123-33, 1995.
- MAGINI, M.; IASONNA, A.; PADELLA, F. Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model. **Scripta Materialia.**, v. 34, n. 1, p.13-9, 1996.
- MAJUMDAR, B.; RAJA, M. M.; NARAYANASAMY, A.; CHATTOPADHYAY, K. Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe-Cu system. **Journal of Alloys and Compounds.**, v. 248, p. 192-200, 1997.
- MATTEAZZI, P. Synthesis of nanocrystalline alumina metal composites by room-temperature ball-milling of metal-oxides and aluminum. **Journal of American Ceramic Society.**, 75[10], p. 2749-55, 1992.

MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G.; MOCELIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. **Journal of American Ceramic Society.**, v. 23, p. 39-44, 1997.

MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modelling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. **Metallurgical Materials Transactions.**, 26A, p. 2437-44, 1995.

MIKI, M.; YAMASAKI, T.; OGINO, Y. Preparation of nanocrystalline NbN and (Nb, Al)N powders by mechanical alloying under nitrogen atmosphere **Materials Transactions of Japan Institute of Metals.**, v. 33, p. 839-44, 1992.

MOLINA, S.Q. ET AL. Obtencion de TiN por Molienda Reactiva. In: **Iberomet IV**, p. 438-51, Chile, 1996.

MPIF STANDARD 32. Determination of average particle size of metal powders using the Fisher subsieve sizer. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J., 1995.

MPIF STANDARD 42. Determination of density of compacted or sintered metal powders products. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J., 1986.

MPIF STANDARD 44. Determination of dimensional change from die size of sintered metal powder specimens. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J., 1986.

MPIF STANDARD 45. Determination of compressibility of metal powder. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J., 1994.

MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Review.**, v. 43, n. 3, p. 101-41, 1998.

NORYUKI, H.; HASEZAKI, K. ; TAKAKI, S. High-temperature erosion rates of Fe-Cr-C alloys produced by mechanical alloying and sintering process. **Wear.**, v. 242, p. 54-59, 2000.

O'BRIEN, R. C. Fatigue properties of P/M materials. SAE Technical paper 880165., Detroit, 1988.

OGINO, Y.; YAMASAKI, T.; MARUYAMA, S.; SAKAI, R. Nonequilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids.**, v. 117-118, p. 737-40, 1990.

OSAKA DIAMOND KOGIO KK e SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRY COMPANY. Sintered compact for component parts, and mfr., - comprises adding at least one powder, nickel, cobalt, aluminum, etc.. to copper or copper alloy powder, and then mechanical alloying mixed powder, etc.. JP Pat. 09049035-A. Feb. 18, 1997.

PEKALA, M.; OLESZAK, D.; JARTYCH, E.; ZURAWICZ, J. K. Structural and magnetic study of crystalline Fe₈₀Ni₂₀ alloys with nanometersized grains. **Journal of Non-Crystalline solids.**, v. 250-52, p. 757-761, 1999.

P/M TECH NEWS. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 35, n. 4, p. 15, 1999.

PADELLA, F.; PARADISO, E.; BURGIO, N.; MAGINI, M.; MARTELLI, S.; GUO, W.; IASONNA, A. Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy-transfer. **Journal of Less-Common Metals.**, v. 175, 79-90, 1991.

PANELLI, R. **Processamento do aço AISI M2 com adição de 10 % vol NbC utilizando a técnica de "mechanical alloying"**. São Paulo, 1999. Dissertação (Mestrado)- Ipen-Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

PORTNOV, V. K.; LENOV, A. V.; FADEEVA, V. I.; MATYJA, H. The Formation of B2 Structure by Mechanical Alloying of Al₅₀Fe_{50-x}Ni_x Powder Mixtures. **Materials Science Forum.**, v. 269-72, p. 69-74, 1998.

RADLINSKI, P., CALKA, A., NINHAM, B. W., KACZMAREK, W. A. Application of surface active substances in mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A 134, p. 1346-49, 1991.

RAWERS, J. C. , DOAN, R. C. Mechanical processing of iron powders in reactive and nonreactive gas atmospheres **Metallurgical and Materials Transactions.**, **25A**, p. 381-388, 1994.

RICKS, R. A. Production of ultrafine aluminum by high pressure gas atomization. **Powder Metallurgy.**, v.29, n. 1, p. 27-32, 1986.

RIZZO, F.J.; CONWAY, J.J. Fully dense P/M components produced by hot isostatic pressing. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 35, n. 3, p. 53-62, 1999.

ROCHMAN, N. T.; KAWAMOTO, K.; SUEYOSHI, H.; NAKAMURA, T.; NISHIDA, T. Effect of milling temperature and additive elements on an Fe-C system alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of materials Processing Technology.**, v. 89-90, p. 367-372, 1999.

ROLL, K. Powder systems and applications. In: **Metals Handbook**. ASM, Ohio, v. 7, , p. 570-74, 1990.

ROSSKAMP, H.; OSTAGATHE, M.; THUMLER, F.; ENGSTRON, U.; VANNMAM. Sintered steels with inert hard phase produced by mechanical alloying in ball mill. **Powder Metallurgy.**, v. 39, (1), p. 37-43, 1996.

SANYO TOKUSHU SEIKO KK. **Forming copper-nickel-iron alloy comprises mechanical alloying in ceramic container.** JP Pat. 9157770-A. Jun.17, 1997.

SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying. **Scripta Metallurgica.**, v. 34, n. 1, p. 1-4, 1996.

SEMEL, F.J. Properties of parts made from an ANCORBOND® processed carbon-nickel steel powder mix. **Advances in Powder Metallurgy.**, v. 1, p. 9-15, 1989.

SEN, S.; RAM, M.L.; ROY, S.; SARKAR, B. K. The structural transformation of anatase TiO₂ by high-energy vibrational ball milling. **Journal of Materials Research.**, v. 14, p. 841-48, 1999.

SIEMENS AG. E. Hellstern; L. Shultz. **Amorphous iron-zirconium alloy powder mfr. – by mechanical alloying high iron content in alloy.** DE Pat. 353037-A. Apr. 2, 1987.

SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD. **Permanent magnet powder production – involves mechanical alloying of powder containing neodymium, iron and chromium, heating and nitriding.** JP Pat. 05234731-A. Sep. 10, 1993

SURYANARAYANA, C.; CHEN, G-H.; FROES F. H. Milling maps for phase identification during mechanical alloying. **Scripta Metallurgica.**, v. 26, p. 1727-32, 1992.

SURYANARAYANA, C. Does a disordered gamma-TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders. **Intermetallics.**, v. 3, p. 153-60, 1995.

SURYANARAYANA, C; IVANOV, E, NOU, R; CONTRERAS, M. A.; MOORE, J. J. Phase selection in a mechanically alloyed Cu-In-Ga-Se powder mixture. **Materials Research.**, v. 14, p. 377-83, 1999.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials Science.**, v. 46, p. 1-184, 2001.

SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A304-06, p. 151-58, 2001.

SUZUKI, K.; SUMIYAMA, K. Control of structure and formation of amorphous and nonequilibrium crystalline metals by mechanical milling. **Materials Transactions, JIM.**, v. 36, n. 2, p. 188-97, 1995.

TAKACS, L. In: SURYANARAYANA, C. et al. **Processing and properties of nanocrystalline materials.** TMS, p. 453-64, 1996.

TCHERDYNTSEV, V. V.; KALOSHKIN, S. D.; TOMILIN, I.A.; SHELEKHOV, E. V.; BALDOKHIN, Y. V. Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying. **Nanostructured Materials.**, v. 12, p. 139-42, 1999.

- THÜMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, p. 165-168, 1993.
- TOKUMITSU, K. Synthesis of metastable Fe_3C , Co_3C and Ni_3C by mechanical alloying method. **Materials Science Forum.**, v. 235-38, p. 127-32, 1997.
- TOPOROV, A. Y.; KISELEV, M. R.; KALOSHKIN, S. D. Changes of magnetic properties of $\text{Fe}_{50}\text{-Mn}_{50}$ composition at mechanical alloying. **Journal of Magnetism Materials.**, v. 203, p. 310-12, 1999.
- TURNBULL, D. Metastable structures in metallurgy. **Metallurgical Transactions.**, 12A, p. 695-708, 1981.
- XU, J.; COLLINS, G. S.; PENG, L. S. J.; ATZMON, M. Deformation-assisted decomposition of unstable $\text{Fe}_{50}\text{-Cu}_{50}$ solid solution during low-energy ball milling. **Acta Materialia**, v. 47, n. 4, p. 1242-53, 1999.
- WATANABE, R.; HASHIMOTO, H.; LEE, G. G. Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (Overview). **Materials Transactions.**, v. 36, n. 2, p. 102-9, 1995.
- WITTAKER, D. Current and future forces driving automotive PM. **Metal Powder Report.**, v. 55, n. 5, p. 22-27, 2000.
- WOLSKI, K.; LE CAËR, G.; DELCROIX, P.; FILLIT, R.; THÉVENOT, F.; LE COZE, J. Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A207, p. 97-104, 1996.
- YAMAZAKI, T.; TERAYAMA, K.; SHIMAZAKI, T.; SUGIMOTO, K. Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga. **Journal of Materials Science Letter.**, v. 16, p. 1357-9, 1997.

YEN, B.K.; AIZAWA, T.; KIHARA, J. Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.**, A220, p. 8-14, 1996.

ZEIFERT, B. H.; SALMONES, J.; HERNANDEZ, J.A.; REYNOSO, R.; NAVA, N. Preparation of iron-nickel catalysts by mechanical alloying. **Materials Letters.**, v. 43, p. 244-48, 2000.

ZIMMERMAN, F.; BERGMAN, C.; WESTERLUND, J. Cost-effective hiping. **The International Journal of Powder Metallurgy.**, v. 35, n. 3, p. 31-35, 1999.

ZOZ, H.; ERNST, D.; WEISS, H.; MAGINI, M.; POWELL, C.; SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. Mechanical Alloying of Ti- 24Al- 11Nb (at%) Using the Simoloyer. **Metall- Anwendung und Einsatzgebiete.**, v. 50, p. 575-79, 1996.

ZOZ, H.; ERNST, D.; MIZUTANI, T.; OKOUCHI, H. Simoloyer CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using cycle operation - Part I. **Advances on Powder Metallurgy.**, v. 2, p. 35-42, 1997.

ZOZ, H.; REN, H.; REICHARDT, R. BENZ, H.U. Production of metal flakes by high energy milling. **P/M Science & Technology Briefs.**, v. 1, n. 1, p. 15-19, 1999.