

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**OBTENÇÃO DE SUPERLIGAS NiCrAlY  
NANOESTRUTURADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA  
E SUA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA  
HIPERSÔNICA (HVOF)**

Antonio Shigueaki Takimi

Engenheiro de Materiais

Dissertação para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**OBTENÇÃO DE SUPERLIGAS NiCrAlY  
NANOESTRUTURADAS POR MOAGEM DE ALTA  
ENERGIA E SUA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA  
HIPERSÔNICA (HVOF)**

Antonio Shigueaki Takimi

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para exame de qualificação de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2004

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Afonso Reguly - UFRGS

Prof. Dr. Ney Francisco Ferreira - UFRGS

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger - CNPq

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Mamoru Takimi e Kimiko Takimi, pelo amor, carinho  
e lição de vida aos seus filhos, e aos amigos, pelo  
que significam para mim.

*“O futuro tem muitos nomes.  
Para os fracos, é o inatingível.  
Para os covardes, é o desconhecido.  
Para os valentes, é a oportunidade.”*

***Victor Hugo***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pelo inestimável conhecimento transmitido, sua excelente orientação desde o início da graduação e pelo seu exemplo profissional;
- Ao saudoso Prof. M.S. Túlio Pinaud Madruga, pelas suas palavras de incentivo, pelo seu companheirismo e seu carisma;
- Aos futuros engenheiros Lisiane Possamai, Sílvia Maria Longo, Diogo Kramer Topolski e Ricardo Brambila, pelas suas inestimáveis contribuições à realização deste trabalho. Sem a ajuda de vocês, tudo seria muito mais difícil;
- Aos grandes amigos e colegas de pós-graduação, em especial ao Márcio, Zimmer, Helio, Toniolo, Caio, Ju, entre vários outros, pelo apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho, suas dicas e suas valiosas contribuições;
- A grande equipe de colaboradores do Laboratório de Materiais Cerâmicos, em especial a Renato Bonadiman, pelo seu interesse e dedicação ao desenvolvimento dos trabalhos com materiais nanoestruturados, e a Caroline Haas, pelo grande trabalho realizado em conjunto que culminou no Prêmio Jovem Pesquisador do XVI SIC.
- Aos amigos, que são inúmeros, pelo que vocês significam para mim;
- Ao Prof. Dr. Lírio Schaeffer do LdTM, por possibilitar a utilização do seu moinho de alta energia.
- Aos bons professores, que foram poucos, pelo excepcional exemplo profissional que vocês me passaram;
- A CAPES, por financiar o portal de periódicos, indispensável para o crescimento da pesquisa em nosso país. Tudo ficou mais fácil depois de conhecer o portal ...
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>13</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>14</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS GERAIS</b> .....	<b>20</b>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA</b> .....	<b>21</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
4.1. PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA.....	24
4.1.1. MATÉRIAS PRIMAS.....	24
4.1.2. TIPOS DE MOINHOS DE ALTA ENERGIA .....	25
4.1.2.1. MOINHOS VIBRATÓRIOS.....	25
4.1.2.2. MOINHO PLANETÁRIO.....	26
4.1.2.3. MOINHO SZEGVARI (MOINHO ATRITOR) .....	27
4.1.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO .....	30
4.1.3.1. TIPO DE MOINHO .....	31
4.1.3.2. MATERIAL DO <i>CONTAINER</i> .....	31
4.1.3.3. VELOCIDADE DO MOINHO .....	31
4.1.3.4. TEMPO DE MOAGEM .....	32
4.1.3.5. TIPO, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DOS CORPOS MOEDORES .....	32
4.1.3.6. RAZÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CORPOS MOEDORES E MATERIAIS (BPR – <i>BALL-TO-POWDER-RATIO</i> ).....	33
4.1.3.7. NÍVEL DE PREENCHIMENTO DO <i>CONTAINER</i> DE MOAGEM .....	33
4.1.3.8. ATMOSFERA DE MOAGEM.....	33
4.1.3.9. AGENTES DE CONTROLE DE PROCESSO (ACP).....	34
4.1.3.10. TEMPERATURA DE MOAGEM .....	35
<b>4.2. MECANISMOS DE MOAGEM E REDUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DOS CRISTALITOS ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	<b>41</b>
<b>4.4. ASPERSÃO TÉRMICA HVOF</b> .....	<b>48</b>

<b>5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>51</b>
5.1. MATERIAIS.....	51
5.2. MOAGEM .....	54
5.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO DE REDE PELO MÉTODO <i>SINGLE-LINE</i> .....	55
5.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	58
5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS PÓS E REVESTIMENTOS .....	58
5.6. DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....	59
5.7. DETERMINAÇÃO DA FLUIDEZ DOS PÓS .....	61
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
6.1. EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS.....	62
6.2. EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO DE REDE .....	69
6.3. SELEÇÃO DO PÓ E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	76
6.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS .....	78
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>87</b>



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - MOINHO VIBRATÓRIO SPEX 8000 <sup>[8]</sup> .....	26
FIGURA 4.2 - JARRO E ESFERAS EM WC-CO EMPREGADOS EM MOINHO VIBRATÓRIO <sup>[8]</sup> ....	26
FIGURA 4.3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MOVIMENTO DOS CORPOS MOEDORES EM UM MOINHO PLANETÁRIO <sup>[8]</sup> .....	27
FIGURA 4.4 - FOTO DE UM MOINHO ATRITOR TÍPICO, FABRICADO PELA <i>UNION PROCESS</i> <sup>[8]</sup> .....	28
FIGURA 4.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO INTERNO DE UM MOINHO ATRITOR <sup>[11]</sup> .....	29
FIGURA 4.6 – MOINHO ATRITOR HORIZONTAL (MOINHO ZOZ) <sup>[12]</sup> .....	30
FIGURA 4.7 - APRISIONAMENTO DAS PARTÍCULAS DURANTE O IMPACTO ENTRE DOIS CORPOS MOEDORES <sup>[19]</sup> .....	36
FIGURA 4.8 - LIGA AL-25NI PROCESSADA DURANTE 4H POR MAE, MOSTRANDO A ESTRUTURA LAMELAR RESULTANTE DOS PROCESSOS DE FRAGMENTAÇÃO E SOLDAGEM A FRIO. O CONSTITUINTE CLARO É O NI. <sup>[19]</sup> .....	37
FIGURA 4.9 - EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DE PARTÍCULAS DE CU-W PROCESSADAS POR MAE. A FASE CLARA É W <sup>[19]</sup> .....	38
FIGURA 4.10 - VARIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TEMPO NA MAE PARA UMA LIGA NI-TA <sup>[8]</sup> .....	39
FIGURA 4.11 – FORMAÇÃO DE BANDAS DE CISALHAMENTO EM METAIS COM ELEVADO NÍVEL DE DEFORMAÇÃO. A ESPESSURA DAS LAMELAS ENCONTRA-SE NA REGIÃO NANOMÉTRICA (MENOR DO QUE 100 NM) <sup>[42]</sup> .....	41
FIGURA 4.12 - REPRESENTAÇÃO DE UM PICO DE DIFRAÇÃO A) REAL E B) IDEAL. ....	42
FIGURA 4.13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR UM CRISTAL CONTENDO P PLANOS PARALELOS À SUPERFÍCIE <sup>[24]</sup> .....	43
FIGURA 4.14 - ALARGAMENTO DOS PICOS DEVIDO SOMENTE AO TAMANHO DOS CRISTALITOS. CRISTALITOS MAIORES DO QUE 10000Å (1µM) INTRODUZEM ALARGAMENTO DE PICO DESPREZÍVEL <sup>[27]</sup> .....	46
FIGURA 4.15 - EQUIPAMENTO DE ASPERSÃO TÉRMICA JP-5000 SIMILAR AO EMPREGADO NESTE TRABALHO A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO E B) EM FUNCIONAMENTO <sup>[28]</sup> .....	50
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA MOSTRANDO AS ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DESTES TRABALHOS.....	51
FIGURA 5.2 – MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DO PÓ DA SUPERLIGA NICRALY CONVENCIONAL .....	53
FIGURA 5.3 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DA SUPERLIGA NICRALY CONVENCIONAL. ....	53
FIGURA 5.4 - DIFRATOGRAMA DO PÓ DA SUPERLIGA NICRALY CONVENCIONAL.....	54
FIGURA 5.5 - MÉTODO DE RACHINGER. À ESQUERDA, TEM-SE O PICO EXPERIMENTAL, E À DIREITA, AS CONTRIBUIÇÕES DE KA <sub>1</sub> E KA <sub>2</sub> SEPARADAMENTE. O MÉTODO DE RACHINGER REMOVE A CONTRIBUIÇÃO KA <sub>2</sub> DO PERFIL OBSERVADO <sup>[24]</sup> .....	57
FIGURA 5.6 - EQUIPAMENTO DE HVOF UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS NESTE TRABALHO. (1 E 2) TANQUE DE OXIGÊNIO (GÁS COMBURENTE) E TANQUE DE QUEROSENE (COMBUSTÍVEL); (3) PAINEL DE OPERAÇÃO (PARTIDA DO EQUIPAMENTO E CONTROLE DA PISTOLA DE ASPERSÃO); (4 E 5) ENTRADA E SAÍDA DA ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO; (6) PISTOLA DE ASPERSÃO; (7) ALIMENTADOR; (8) CAMISA REFRIGERADORA NO BICO DA PISTOLA. ....	60

FIGURA 6.6.1 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, MOSTRANDO AS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO EM QUE NÃO OCORREU MOAGEM EFETIVA.....	62
FIGURA 6.2 - MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DA SUPERLIGA NICRALY, APÓS MOAGEM POR 4H A 400 RPM COM BPR 10:1. OBSERVA-SE A PRESENÇA DE UM PEQUENO NÚMERO DE PARTÍCULAS COM MORFOLOGIA IRREGULAR. ....	63
FIGURA 6.3 - MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DA SUPERLIGA NICRALY, APÓS MOAGEM POR 4H A 800 RPM COM BPR 20:1. ....	64
FIGURA 6.4 - MEV DAS PARTÍCULAS DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA POR 1 HORA A 600 RPM E BPR 10:1. ....	65
FIGURA 6.5 - MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA POR 8 HORAS A 600 RPM E BPR 10:1.....	66
FIGURA 6.6 - MORFOLOGIA TÍPICA DE PARTÍCULAS DÚCTEIS APÓS A PRIMEIRA HORA DE PROCESSAMENTO EM MAE PARA UMA SUPERLIGA NICRALY, ONDE PODE-SE OBSERVAR A PRESENÇA DE PEQUENOS FRAGMENTOS JUNTO A PARTÍCULAS MAIORES. ....	66
FIGURA 6.7 – PARTÍCULAS DIMINUTAS SOBRE A SUPERFÍCIE DE UMA PARTÍCULA BEM MAIOR, CUJA JUNÇÃO SERIA DEVIDA À SOLDAGEM A FRIO ENTRE PARTÍCULAS. MATERIAL PROCESSADO A 600 RPM E BPR 10:1 DURANTE 2 HORAS.....	67
FIGURA 6.8 - VARIAÇÃO DOS VALORES $D_{10}$ , $D_{50}$ E $D_{90}$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY PROCESSADA A 800 RPM E BPR 10:1. ....	68
FIGURA 6.9 - MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 800 RPM E BPR 10:1 DURANTE 2 HORAS. ....	69
FIGURA 6.10 - VARIAÇÃO DOS VALORES $D_{10}$ , $D_{50}$ E $D_{90}$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY. OBSERVA-SE O COMPORTAMENTO TÍPICO DE MATERIAIS DÚCTEIS PROCESSADOS POR MAE.....	69
FIGURA 6.11 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X, MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO ALARGAMENTO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY PROCESSADA A 600 RPM E BPR 10:1. ....	70
FIGURA 6.12 - EXEMPLO DE AJUSTE DA FUNÇÃO PEARSON-VII. OBSERVA-SE A SUTIL ASSIMETRIA DO PICO DEVIDO AO MÉTODO DE RACHINGER, E O RUÍDO NO TOPO DO PICO, ONDE A FUNÇÃO NÃO SE AJUSTA COM PRECISÃO. O GRÁFICO ABAIXO DO PICO INDICA A DIFERENÇA ENTRE A CURVA OBSERVADA E O <i>FITTING</i> . ....	71
FIGURA 6.13 - EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 600 RPM E BPR 10:1.....	72
FIGURA 6.14 - VARIAÇÃO DO ALARGAMENTO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 800 RPM E BPR 10:1. ....	73
FIGURA 6.15 - VARIAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DOS CRISTALITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 800 RPM E BPR 10:1.....	73
FIGURA 6.16 - VALORES MÉDIOS DE MICRODEFORMAÇÃO DE REDE PARA A SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 600 RPM, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM. ....	74
FIGURA 6.17 - VALORES MÉDIOS DE MICRODEFORMAÇÃO DE REDE PARA A SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA A 800 RPM EM FUNÇÃO DO TEMPO. ....	75
FIGURA 6.18 - CONTAMINAÇÃO POR FE NO PROCESSAMENTO POR MAE COM 800 RPM E BPR 10:1.....	75
FIGURA 6.19 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA SUPERLIGA NICRALY, MOÍDA DURANTE 12 HORAS A 800 RPM. ....	76
FIGURA 6.20 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO CONVENCIONAL DA SUPERLIGA NICRALY, DEPOSITADA COM CHAMA OXIDANTE.....	78

FIGURA 6.21 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO CONVENCIONAL DA SUPERLIGA NICRALY, DEPOSITADA COM CHAMA REDUTORA. ....	79
FIGURA 6.22 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO DA SUPERLIGA NICRALY, DEPOSITADA COM O PÓ NANOESTRUTURADO EM CONDIÇÕES DE CHAMA OXIDANTE. ....	80
FIGURA 6.23 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO DEPOSITADA COM O PÓ NANOESTRUTURADO EM CONDIÇÕES DE CHAMA REDUTORA. OBSERVA-SE UMA GRANDE REDUÇÃO DA QUANTIDADE DE ÓXIDOS NA MICROESTRUTURA EM RELAÇÃO AO REVESTIMENTO DEPOSITADO COM CHAMA OXIDANTE. ....	80
FIGURA 6.24 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO E DO PÓ ORIGINAL EMPREGADO PARA A DEPOSIÇÃO DA SUPERLIGA NICRALY. AS SETAS EM VERMELHO INDICAM O SURGIMENTO DE NOVOS PICOS DE DIFRAÇÃO EM RELAÇÃO AO PÓ USADO PARA DEPOSIÇÃO. ....	81

## LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1– COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERLIGA EMPREGADA NESTE TRABALHO (FORNECIDA PELO FABRICANTE).....	52
TABELA 5.2– PARÂMETROS EMPREGADOS NAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	58
TABELA 5.3– PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO UTILIZADOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS. ....	60
TABELA 6.1– VALORES DE MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS .....	82

## LISTA DE SÍMBOLOS

HVOF – *High Velocity Oxy-Fuel Flame*

nm – nanômetro ( $10^{-9}$  m)

$\lambda$  – comprimento de onda

d – distâncias interplanares

$\theta$  – posição angular do pico de difração

$\beta$  – largura integral

$\beta_C$  – contribuição Cauchy a largura integral de  $f(x)$

$\beta_G$  – contribuição Gaussiana a largura integral de  $f(x)$

$h(x)$  – perfil do pico de difração observado

$f(x)$  – perfil do pico de difração devido à contribuição da amostra

$g(x)$  – perfil do pico de difração devido ao instrumento

MPa – megapascal ( $10^6$  Pa)

rpm – rotações por minuto

$K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  – linhas de emissão comprimento de onda da radiação

## RESUMO

Esta dissertação tem como objetivos o estudo da produção de uma liga metálica nanoestruturada através do processo de moagem de alta energia, determinar a evolução microestrutural desta liga metálica durante o seu processamento e sua utilização na forma de revestimento protetor, depositado por aspersão térmica HVOF.

O material escolhido foi a superliga NiCrAlY devido a sua grande importância tecnológica e pela pequena quantidade de trabalhos publicados até o momento sobre a produção e o emprego desta liga na forma nanoestruturada. A superliga NiCrAlY foi processada através de um moinho de alta energia do tipo Szegvari, empregando-se esferas de aço AISI 52100 como meio de moagem, em 3 diferentes condições de agitação e 3 relações entre meio de moagem/material.

O material processado foi caracterizado através de diferentes métodos de análise, segundo critérios como: i) morfologia, caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura e granulometria por difração de *laser*, ii) tamanho de cristalito, através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X pelo método *single-line*, iii) nível de contaminação por Fe, determinado através da análise por fluorescência de raios X.

Revestimentos protetores foram depositados através do processo de aspersão térmica HVOF sobre substratos de aço inox AISI 304 para o estudo dos parâmetros de deposição e controle microestrutural dos revestimentos, com o objetivo de manter o tamanho de cristalito nanométrico das partículas após a deposição.

Os resultados mostram que o processo de moagem de alta energia provoca uma profunda alteração na morfologia das partículas, originando partículas achatadas e pequenos fragmentos, além de uma rápida redução do tamanho de cristalito, atingindo valores menores do que 20 nm nas primeiras horas de processamento.

A microestrutura dos revestimentos depositados apresenta-se com um caráter lamelar acentuado, devido ao formato pré-aspersão das partículas, e uma microestrutura densa com uma quantidade relativamente grande de óxidos

interlamelares. Também foi constatado que o processo de deposição dos revestimentos por aspersão térmica HVOF leva a um crescimento no tamanho dos cristalitos das partículas, mas é capaz de manter o tamanho dos cristalitos inferior a 100 nm após a deposição, levando a um revestimento com microdureza Vickers 35% superior com relação ao revestimento depositado com o material convencional.

## ABSTRACT

The objectives of this dissertation are the synthesis of a nanostructured metal alloy by high energy milling process, the evaluation of its microstructure transformation during the processing and its spraying by means of HVOF as nanostructured protective coating.

A NiCrAlY superalloy was selected due to its technological importance and, despite of it, there is no correspondent technical papers about its synthesis and characterization as superalloy in nanostructured form. The NiCrAlY superalloy was processed by a Szegvari-type high energy mill, employing AISI 52100 steel balls as milling media, by different rpm and ball-to-powder ratio conditions.

The milled materials were characterized by different methods, according to: i) morphology, characterized by scanning electron microscopy and particle size analysis by laser diffraction, ii) crystallite size, measured through the single-line X-ray peak broadening analysis, iii) Fe contamination level, measured through X-ray fluorescence spectroscopy.

Protective coatings employing the milled and conventional powders were deposited by HVOF thermal spray process onto AISI 304 stainless steel substrates for deposition parameters study and microstructural characterization. The main objective after deposition is the maintenance of crystallite size down of 100nm.

The results shown that the high energy milling causes a drastic change in the particles morphology, producing flattened particles and small fragments, besides a fast crystallite size reduction, attaining values down to 20nm after the first hours of milling.

The microstructure of the nanostructured coating shown high lamellar character - due to the flattened particle morphology, a low porosity and a high interlamellar oxide content. Furthermore, the HVOF thermal spray process causes crystallite coarsening, but the resulting crystallite size still remained below to 100nm, producing a coating with hardness Vickers 35% higher than the hardness of conventional NiCrAlY HVOF-sprayed coating.



# 1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas duas décadas, a descoberta do enorme potencial técnico e econômico dos materiais nanoestruturados e nanopartículas levou o setor industrial e a comunidade científica a investir pesadamente no seu desenvolvimento. Estes materiais apresentam propriedades distintas dos seus similares convencionais devido ao seu reduzido tamanho de grãos (inferior a 100nm), o que faz com que proporcionalmente uma grande fração dos átomos esteja presente nos contornos de grão <sup>[1]</sup>. Propriedades como a resistência mecânica, tenacidade à fratura, condutividade térmica, condutividade elétrica, propriedades ópticas e magnéticas dos materiais nanoestruturados são distintas dos seus similares convencionais <sup>[2]</sup>.

Apesar do enorme potencial, poucas aplicações foram desenvolvidas empregando-se materiais nanoestruturados, devido a uma séria limitação na capacidade de produção destes materiais em grande escala, com propriedades e composição química controlada e a um custo acessível, que permita aos engenheiros e cientistas explorarem novas aplicações práticas para estes materiais, bem como o progresso científico e o entendimento dos fenômenos envolvidos na escala nanométrica <sup>[3]</sup>. Um grande número de trabalhos tem sido dedicado ao desenvolvimento de técnicas de síntese e produção de materiais nanoestruturados e nanopartículas de forma a permitir o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para a sua produção <sup>[3,4,5,6,7]</sup>.

As técnicas de produção de materiais nanoestruturados podem ser divididas em métodos físicos, químicos e mecânicos. Os métodos físicos mais empregados para a produção de nanopartículas são os métodos de evaporação-condensação de vapor supersaturado pela evaporação do material, empregando, por exemplo, feixe de elétrons, *laser* pulsado, *sputtering* ou mesmo aquecimento resistivo, e a condensação deste vapor em um alvo resfriado. Dentre os métodos químicos, destacam-se a síntese por combustão em solução, precipitação e síntese por sol-gel.

Estas duas classes de métodos de síntese de materiais nanoestruturados são capazes de produzir materiais com propriedades e características desejáveis e

de uma forma controlada. Entretanto, estes são métodos e processos extremamente difíceis de implementar em escala de produção industrial devido ao elevado custo dos equipamentos necessários para tal.

Os métodos mecânicos, como a moagem de alta energia e os processos de deformação plástica severa, são métodos do tipo *up-down*, onde materiais convencionais são transformados em materiais nanoestruturados através de deformação plástica. Particularmente, a moagem de alta energia é um dos métodos mais empregados atualmente para a produção de metais e ligas metálicas nanoestruturadas devido a sua capacidade de produzir grandes quantidades de materiais empregando equipamentos relativamente simples e à temperatura ambiente.

Inúmeras são as aplicações onde os materiais nanoestruturados poderão ser empregados. A Engenharia de Superfícies é uma das áreas tecnológicas que poderão se beneficiar dos inúmeros atributos que estes materiais possuem, podendo levar à criação de uma nova geração de revestimentos protetores com propriedades superiores.

Os materiais nanoestruturados empregados na forma de revestimentos protetores podem trazer ganhos significativos de desempenho e redução de custos com manutenção e paradas devido as suas propriedades superiores ao dos seus similares convencionais. Aplicações envolvendo resistência à corrosão e ao desgaste podem ser beneficiadas pelas propriedades superiores que os materiais nanoestruturados possuem, como dureza e tenacidade mais elevadas e maior difusividade atômica (que pode levar a formação de uma camada passivadora mais rapidamente).

No entanto, para a efetiva utilização de materiais nanoestruturados em aplicações como revestimentos protetores, é necessário um trabalho investigativo desde métodos de obtenção de pós para aspersão térmica, por exemplo, até a avaliação desses revestimentos em serviços, fazendo frente a diferentes solicitações associadas às aplicações a que se destina. Assim, informações quanto ao tamanho de cristalito dos materiais, evolução microestrutural dos materiais processados por moagem de alta energia, transformações durante o processo de

aspersão e quantificação das vantagens tecnológicas desses revestimentos podem acelerar seu efetivo emprego em Engenharia.

## **2. OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo central deste trabalho é o estudo da produção de ligas metálicas com tamanho de cristalito nanométrico através da técnica de moagem de alta energia e a utilização deste material na obtenção de revestimentos protetores, depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF), visando a conservação do tamanho dos cristalitos nanométricos. Como são inúmeras as ligas metálicas de grande importância tecnológica empregadas na forma de revestimentos protetores, este trabalho concentrou-se no desenvolvimento de uma superliga NiCrAlY nanoestruturada devido a sua elevada importância para a indústria aeronáutica e aeroespacial, além de inúmeras outras aplicações que envolvem a resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Como objetivos específicos, este trabalho procurou abordar os seguintes itens, considerados de maior relevância tecnológica:

- Estudo dos principais parâmetros da técnica de moagem de alta energia para a obtenção de materiais nanoestruturados;
- Determinar o tamanho de cristalito dos materiais nanoestruturados através da análise do perfil alargados dos picos de difração de raios X;
- Caracterizar a evolução microestrutural dos materiais processados por moagem de alta energia;
- Estudar a aplicação dos materiais nanoestruturados produzidos por moagem de alta energia através da aspersão térmica hipersônica (HVOF), visando a conservação do tamanho de cristalito nanométrico;
- Caracterizar a microestrutura dos revestimentos nanoestruturados depositados por HVOF, realizando uma análise comparativa com seu similar convencional;

### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, pode-se destacar:

- I. A superliga NiCrAlY é fornecida pela empresa Praxair Inc sob o código NI-343. Esta superliga possui uma composição química e de fases específica. Outras superligas da família NiCrAlY podem apresentar diferentes resultados quando processados nas condições estudadas neste trabalho;
- II. O moinho Szegvari empregado neste trabalho é um tipo específico de moinho de alta energia, bem como o modelo de moinho é particular do fabricante. O uso de outro tipo de moinho, bem como modelo de moinho Szegvari pode levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;
- III. Os parâmetros do processo de moagem de alta energia (MAE) empregados são particulares a este trabalho. O emprego de outros parâmetros como tipo de agente de controle de processo, rotações e tamanho dos corpos moedores pode levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;
- IV. O método *single-line* de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através a análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos ou referência devido às simplificações inerentes ao método;
- V. O material processado apresenta duas fases cristalinas simultaneamente, sendo a fase secundária um precipitado coerente. Isto pode acarretar erros na determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede pelo método *single-line*. A influência deste precipitado não foi avaliada;

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1966, John Benjamin da *International Nickel Company* (INCO) desenvolveu um método para produzir misturas homogêneas a partir de pós elementares, no intuito de desenvolver uma superliga de níquel resistente a altas temperaturas para aplicações em turbinas aeronáuticas. O intuito era combinar a excelente resistência à fluência das ligas contendo dispersóides de  $\text{ThO}_2$  com a resistência mecânica em temperaturas intermediárias dos precipitados  $\gamma'$  de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Devido às dificuldades técnicas para se obter uma mistura homogênea dos óxidos na matriz metálica, Benjamin decidiu produzir a liga contendo dispersóides levando em consideração os seguintes aspectos:

- i) Empregar um moinho de alta energia para favorecer a deformação plástica das partículas necessárias para a soldagem a frio das partículas e reduzir o tempo de processo;
- ii) Utilizar uma mistura de pós elementares e ligas;
- iii) Eliminar o uso de tensoativos que podem levar a produção de partículas pirofóricas, bem como levar à contaminação do material;
- iv) Contar com a constante ação entre soldagem e fratura para obter partículas com estrutura interna refinada, típica de pós ultra-finos, mas tendo tamanho de partículas relativamente grande e, então, estáveis.

Este processo foi inicialmente denominado *milling/mixing*, mas posteriormente foi patenteado pela INCO com o nome de *Mechanical Alloying* (MA), assim identificado para descrever este processo de moagem de alta energia (MAE) na primeira patente, e este é o termo atualmente empregado na literatura científica. O termo MAE é empregado para diferenciar esta família de processos de moagem dos processos convencionais, como a moagem por moinho de bolas ou em moinho planetário de baixa rotação, largamente empregados no processamento de pós cerâmicos.

MA é, na maioria das vezes, um processo de MAE a seco e é largamente utilizado para produzir uma grande variedade de materiais de interesse comercial e científico. No início da década de 1980, a possibilidade de formação de fases e estruturas amorfas através da MAE serviu para reconhecer o MA como um

promissor método de processamento de materiais em situação de não-equilíbrio termodinâmico. Desde então, um grande número de trabalhos científicos tem sido publicado sobre a síntese de fases metaestáveis, incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias cristalinas ou quase-cristalinas, além de ligas metálicas amorfas [8]. Além disso, foi constatado que misturas de diferentes pós podem ser mecanicamente ativadas para induzir reações químicas à temperatura ambiente ou em temperaturas muito menores do que as normalmente requeridas para tal reação ocorrer. Este processo é conhecido como *mechanosynthesis* ou síntese mecanicamente ativada.

Devido a todos estes atributos especiais, esta técnica de processamento simples vem sendo aplicada para metais, polímeros, cerâmicas e materiais compósitos. Alguns dos principais atributos do MA podem ser listados da seguinte forma [8]:

1. Produção de uma segunda fase finamente dispersa (dispersóides);
2. Extensão do limite de solubilidade sólida;
3. Refinamento do tamanho de grão (cristalito) dos materiais até a escala nanométrica;
4. Síntese de novas fases cristalinas e quasi-cristalinas;
5. Desenvolvimento de fases amorfas;
6. Desordenamento de intermetálicos ordenados;
7. Possibilidade de criar ligas com elementos normalmente incompatíveis;
8. Indução de reações químicas a baixas temperaturas;
9. Fácil transição da escala laboratorial para escala industrial.

Dois diferentes termos são normalmente empregados na literatura especializada para descrever o processamento de pós em moinhos de alta energia. O termo *Mechanical Alloying* (MA) descreve o processo onde uma mistura de pós (de diferentes metais ou ligas/compostos) é processada ao mesmo tempo. Transferência de material é envolvida neste processo para obter uma liga homogênea.

Por outro lado, a moagem de pós com composição uniforme, como metais puros, intermetálicos ou apenas um tipo de liga, onde não é necessária a transferência de material para homogeneização, tem sido normalmente chamado de *Mechanical Milling* (MM)<sup>[8]</sup>.

Diversos outros termos podem ser encontrados na literatura sobre MA. Entre estes, os mais importantes para o processamento de materiais nanoestruturados, objetivo deste trabalho, são a moagem reativa e moagem criogênica.

#### **4.1. PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA**

O processamento de materiais em moinhos de alta energia normalmente emprega materiais na forma de pó, os quais são misturados na proporção desejada com outros componentes (corpos moedores, agentes de controle de processo, aditivos) e colocados juntos dentro do moinho. A mistura então é processada por um determinado período de tempo até que uma mistura homogênea seja obtida (onde todas as partículas tenham uma composição na mesma proporção dos elementos que foram colocados no início) ou que um limite seja atingido. Como será a seguir visto, os mais importantes parâmetros no processamento em moinhos de alta energia são as matérias-primas, o tipo de moinho e as variáveis de processo.

##### **4.1.1. MATÉRIAS PRIMAS**

As matérias-primas normalmente empregadas para processamento em moinhos de alta energia são pós comerciais que possuem tamanho de partículas na faixa de 1 a 200  $\mu\text{m}$ . Entretanto, o tamanho de partículas não é normalmente um parâmetro crítico porque diminui exponencialmente com o tempo e atinge valores da ordem de poucos micrômetros, alguns poucos minutos após o início da moagem. As matérias-primas são normalmente metais puros, ligas metálicas, pós pré-ligados, fases intermetálicas, óxidos, carbetos e, no caso de moagem reativa, cloretos e outros sais inorgânicos. No início, era costumeira a utilização de uma determinada quantidade de fase dúctil que atuava como fase ligante. Entretanto, diversos trabalhos demonstraram que mesmo a moagem de 2 fases frágeis como



Si e Ge resultam na formação de ligas <sup>[9]</sup>. Segundo <sup>[2]</sup>, as combinações entre materiais dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil são possíveis de serem processadas em moinhos de alta energia.

#### **4.1.2. TIPOS DE MOINHOS DE ALTA ENERGIA**

Diversos tipos de equipamentos podem ser empregados como moinhos de alta energia para a produção de materiais através de MA. Esses equipamentos diferem entre si pela capacidade volumétrica do *container*, eficiência de moagem, energia de impacto entre corpos moedores e a possibilidade do uso de acessórios como sistemas de resfriamento, aquecimento e controle dinâmico da atmosfera de moagem. Uma breve descrição sobre os equipamentos mais utilizados e as suas particularidades será apresentada a seguir. Maiores detalhes sobre estes equipamentos podem ser encontrados no trabalho de C. Suryanarayana <sup>[10]</sup>.

##### **4.1.2.1. MOINHOS VIBRATÓRIOS**

Os moinhos vibratórios, mais conhecidos como moinhos SPEX (fabricados pela SPEX CertPrep), são largamente empregados em laboratórios de pesquisa na síntese de materiais por MAE e com propósitos de cominuição. Neste tipo de moinho, uma pequena quantidade (10 a 20 g) de material é colocada dentro do jarro do moinho, juntamente com os corpos moedores. A Figura 4.1 apresenta uma visão geral do moinho vibratório, e a Figura 4.2 mostra um jarro construído em WC-Co juntamente com esferas de material similar.

Um ciclo complexo (similar ao formato do número oito), envolvendo movimento em 3 dimensões, é repetido diversas vezes por segundo. Em cada ciclo, os corpos moedores colidem com o material e as paredes do jarro, moendo e misturando a amostra. Devido à amplitude do movimento (em torno de 5 cm) e a velocidade (1200 rpm), os corpos moedores atingem altas velocidades (da ordem de 5 m/s) e conseqüentemente a energia de impacto entre eles é extraordinariamente elevada.



Figura 4.1 - Moinho vibratório SPEX 8000 [8].



Figura 4.2 - Jarro e esferas em WC-Co empregados em moinho vibratório [8].

Os jarros dos moinhos são construídos em diversos materiais, incluindo aço de alta dureza, aço inox, WC-Co,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e alguns polímeros.

#### 4.1.2.2. MOINHO PLANETÁRIO

O moinho planetário possui este nome devido ao movimento imposto ao jarro de moagem, similar ao movimento dos planetas, com rotação e translação,

como pode ser visto na Figura 4.3. A força centrífuga produzida pelo movimento de rotação e translação do jarro provoca a interação dos corpos moedores entre si e com as paredes do jarro. Os modernos moinhos planetários permitem controlar independentemente a velocidade de rotação e translação, o que normalmente não é possível devido ao mecanismo de acionamento mecânico sincronizado, aumentando a eficiência deste tipo de moinho. Os jarros de moagem podem ser construídos com diferentes materiais, entre estes, ágata,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , aço 52100, WC-Co e Nylon.

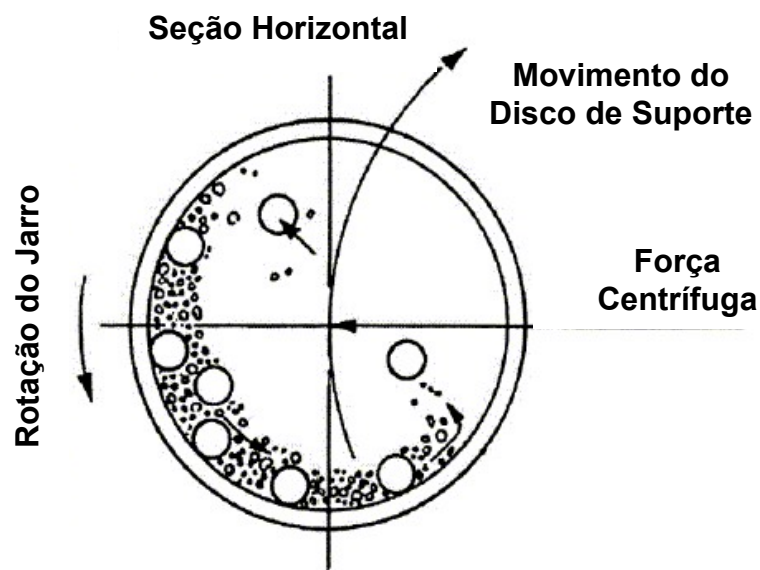


Figura 4.3 - Diagrama esquemático do movimento dos corpos moedores em um moinho planetário <sup>[8]</sup>.

Mesmo que a velocidade linear deste tipo de moinho seja maior do que a do moinho vibratório, a frequência de impacto é muito maior neste último. Por isso, em comparação com os moinhos vibratórios, os moinhos planetários são considerados moinhos de baixa energia.

#### 4.1.2.3. MOINHO SZEGVARI (MOINHO ATRITOR)

Este tipo de moinho (comumente chamado de moinho atritor devido a denominação em inglês, *attrition mill*) foi desenvolvido por Andrew Szegvari em 1922, com a finalidade inicial de moer rapidamente enxofre para adicionar a uma

formulação de borracha líquida. Um moinho atritor (um tipo de moinho de bolas capaz de gerar impactos de grande energia) consiste em um cilindro (compartimento) vertical com um eixo central que possui uma série de hastes horizontais (ou *impellers*) distribuídos ao longo do comprimento do eixo central (Figura 4.4). O acionamento do moinho faz o eixo central e os *impellers* girarem, o que provoca a movimentação dos corpos moedores, promovendo a interação entre esses (impacto e cisalhamento), como pode ser visto esquematicamente na Figura 4.5.

A interação entre corpos moedores e entre os corpos moedores e a parede do compartimento promove a redução do tamanho das partículas e a homogeneização dos materiais, bem como a redução do tamanho dos cristalitos na síntese de materiais nanoestruturados. Devido à baixa velocidade média dos corpos moedores (tipicamente 0,5 m/s <sup>[8]</sup>), a energia de impacto neste tipo de moinho é consideravelmente menor do que nos moinhos vibratórios e planetários.

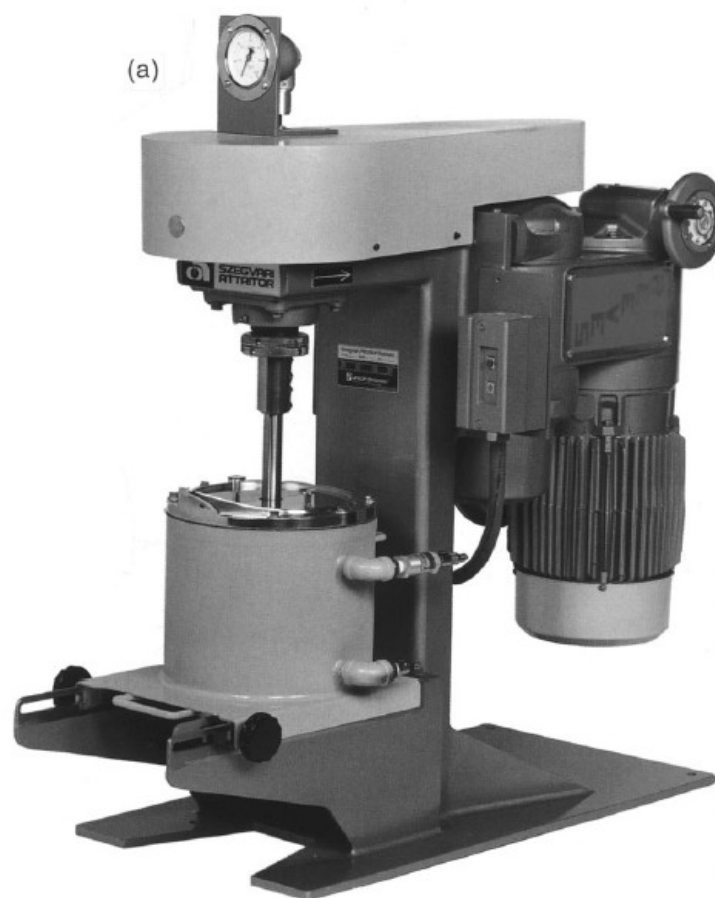


Figura 4.4 - Foto de um moinho atritor típico, fabricado pela *Union Process* <sup>[8]</sup>

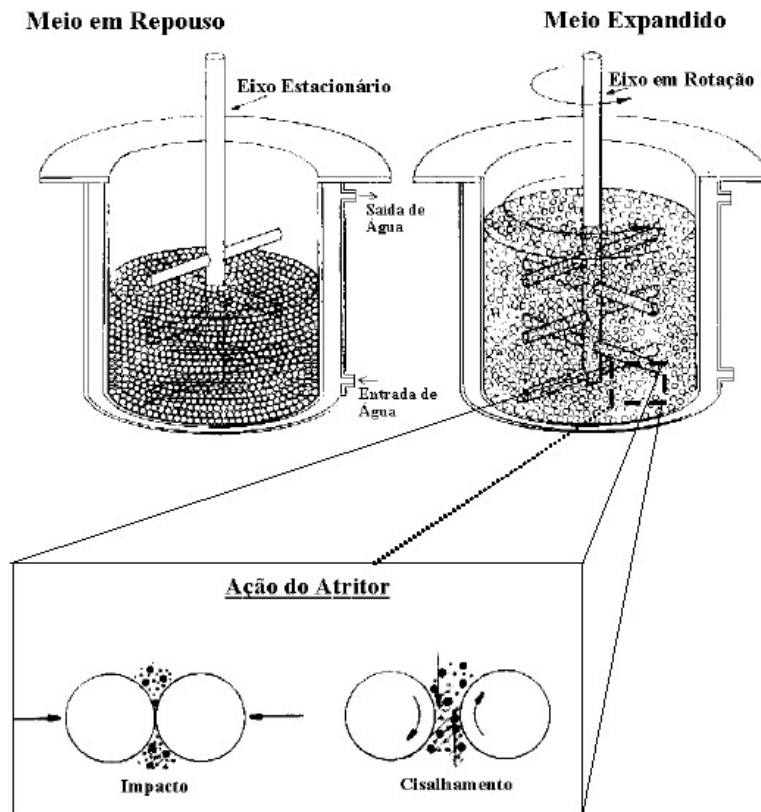


Figura 4.5 - Diagrama esquemático do arranjo interno de um moinho atritor<sup>[11]</sup>.

Uma variação do moinho Szegvari convencional é o moinho Simoloyer (um moinho Szegvari horizontal), também conhecido como moinho ZoZ (criado por Henning Zoz, da ZoZ GmbH), onde um eixo horizontal gira em altas velocidades, impelindo os corpos moedores (Figura 4.6). A grande vantagem deste tipo de moinho em relação ao moinho Szegvari é a redução da sedimentação do material devido às altas rotações envolvidas (tipicamente 2 a 3 vezes maiores do que nos moinhos Szegvari)<sup>[12]</sup>. Conseqüentemente, a energia e a freqüência dos impactos entre corpos moedores são muito maiores.



Figura 4.6 – Moinho atritor horizontal (moinho ZoZ) <sup>[12]</sup>.

#### 4.1.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO

A MAE é um processo complexo e envolve a otimização de um grande número de variáveis para se obter o resultado desejado. Alguns dos parâmetros mais importantes que afetam a constituição final do material processado são <sup>[8]</sup>:

- Tipo de moinho empregado;
- Jarro de moagem (ou *container*);
- Velocidade de rotação do moinho;
- Tempo de moagem;
- Tipo, tamanho e distribuição dos corpos moedores;
- Razão entre a quantidade de corpos moedores e materiais (BPR – *Ball-to-powder-ratio*);
- Nível de preenchimento do *container* de moagem;
- Atmosfera onde a moagem ocorre;
- Agentes de controle de processo
- Temperatura de moagem;

É importante salientar que estas variáveis de processo não são independentes. Por exemplo, o tempo ótimo de moagem depende do tipo de

moinho, tamanho dos corpos moedores, temperatura de moagem, BPR, entre outros.

#### **4.1.3.1. TIPO DE MOINHO**

O tipo de moinho empregado no processamento de materiais por MA diferem entre si pela capacidade de carga, tempo de operação e a sua capacidade de controle sobre os parâmetros operacionais. A escolha do moinho apropriado depende do tipo de material, quantidade, tempo e constituição final.

A principal diferença entre os diversos tipos de moinhos existentes para MAE refere-se à energia e a frequência de impacto entre os corpos moedores, o que basicamente define o tempo necessário para o término do processo. Outra grande diferença entre os moinhos diz respeito a sua capacidade volumétrica.

#### **4.1.3.2. MATERIAL DO CONTAINER**

O material utilizado na construção do *container* é de grande importância pelo fato de que os impactos dos corpos moedores nas paredes internas do *container* podem vir a contaminar o material ou alterar a composição química. Aço de alta dureza, aço ferramenta, aço inoxidável e WC-Co são os materiais mais comumente empregados na construção de *containers* de moagem. Alguns outros materiais são utilizados para propósitos especiais:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ , ágata e porcelana<sup>[8]</sup>.

#### **4.1.3.3. VELOCIDADE DO MOINHO**

Este é o principal parâmetro no que diz respeito à eficiência do moinho em processos de MAE, já que a energia e a frequência de impactos entre os corpos moedores está diretamente relacionada com a velocidade com que estes são impelidos. Mas para cada tipo de moinho existe um limite de velocidade com que os corpos moedores se movem. O exemplo mais conhecido é o do moinho de bolas horizontal, onde acima de uma velocidade crítica, os corpos moedores ficam presos à superfície interna do moinho e não caem, por isso não exercem qualquer força de impacto. Então, a velocidade máxima deve ser muito próxima a esta velocidade

crítica, de modo que os corpos moedores caiam da maior altura possível, aumentando a energia de impacto. Outra limitação às grandes velocidades diz respeito às máximas temperaturas que podem ser atingidas, o que em alguns casos pode ser vantajoso, principalmente nos casos onde é necessária a difusão atômica para promover homogeneização dos elementos durante o processo de MA. Entretanto, em muitos casos, este aumento de temperatura é indesejável porque as altas temperaturas aceleram os processos de transformação e resultam na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante o MA [10,12,13]. Além disso, podem limitar a redução do tamanho de cristalito na formação de materiais nanoestruturados [8,13].

#### **4.1.3.4. TEMPO DE MOAGEM**

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante no processamento de materiais por MAE. O tempo de moagem é altamente dependente da eficiência do moinho empregado (da energia e freqüência dos impactos) e da temperatura de moagem. Os tempos de moagem são determinados em função de um dado conjunto de parâmetros e é particular para cada tipo material e sistema material-aditivos. É importante salientar que o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis formam-se quando os materiais são processados por tempos prolongados [8].

#### **4.1.3.5. TIPO, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DOS CORPOS MOEDORES**

O tamanho dos corpos moedores possui uma grande influência na eficiência de moagem. Genericamente, quanto maior for o tamanho dos corpos moedores, maior é a energia de impacto. Entretanto, o emprego de corpos moedores de menor diâmetro leva a um aumento da eficiência de moagem devido à maior freqüência de impacto, devido ao maior número de corpos moedores por unidade de volume no interior do *container* do moinho [8,12].

Aços de alta dureza, aço cromo AISI 52100, aço inoxidável e WC-Co são os corpos moedores mais empregados em MAE. A densidade dos corpos moedores deve ser alta o suficiente para gerar energias de impacto elevadas. Entretanto,



como no caso dos materiais para *container* de moagem, outros materiais podem ser empregados em situações especiais, como  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , ágata e metais com o Ti, Cu, Nb e Cu-Be <sup>□</sup>. Sempre que possível é desejável que o material dos corpos moedores seja idêntico ao do material do *container*, de modo a reduzir a possibilidade de contaminação dos pós processados por MAE.

#### **4.1.3.6. RAZÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CORPOS MOEDORES E MATERIAIS (BPR – BALL-TO-POWDER-RATIO)**

O BPR possui uma importante influência sobre o tempo necessário de moagem. Quanto maior for o BPR, menor o tempo de moagem necessário. Um elevado BPR aumenta o número de colisões por unidade de tempo e, conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas do material, levando a um aumento da eficiência de moagem. Entretanto, mais calor é gerado, o que acarreta em perda da eficiência energética do processo.

#### **4.1.3.7. NÍVEL DE PREENCHIMENTO DO CONTAINER DE MOAGEM**

Como a moagem das partículas ocorre devido às forças de impacto e cisalhamento criadas pelos corpos moedores, é necessário que haja espaço suficiente para que os corpos moedores movam-se livremente dentro do *container*. Então, o nível de preenchimento do *container* com corpos moedores e materiais é importante. Se a quantidade de material e corpos moedores for pequena, conseqüentemente, a produtividade será pequena. Por outro lado, se a quantidade for muito grande, não haverá espaço suficiente para os corpos moedores moverem-se livremente e a energia de impacto será reduzida. Geralmente, deixa-se mais de 50% do volume total do *container* vazio.

#### **4.1.3.8. ATMOSFERA DE MOAGEM**

O maior efeito causado pela atmosfera de moagem refere-se à contaminação dos materiais processados por MAE. Deste modo, os pós são processados em *containers* sob vácuo ou preenchidos com gases inertes como Ar

ou He. Argônio de elevada pureza é o gás inerte mais comumente utilizado para prevenir a oxidação e/ou contaminação dos pós. O emprego de N<sub>2</sub> induz a formação de nitretos, por isso, ao menos que seja desejável a sua formação, o N<sub>2</sub> não pode ser empregado para evitar a contaminação dos materiais processados por MAE.

Diferentes atmosferas têm sido empregadas para propósitos específicos. Atmosfera de N<sub>2</sub> ou amônia tem sido utilizada para a produção de nitretos. A MAE realizada em atmosfera de H<sub>2</sub> vem sendo estudada para a produção de hidretos metálicos, visando o desenvolvimento de sistemas de armazenagem de hidrogênio<sup>[14,15]</sup>.

#### **4.1.3.9. AGENTES DE CONTROLE DE PROCESSO (ACP)**

As partículas do pó sofrem soldagem a frio entre si, especialmente se são dúcteis, devido à grande deformação plástica provocada pela interação entre os corpos moedores na MAE. Um agente de controle de processo – ACP (algumas vezes chamada de lubrificante, tensoativo ou surfactante) é adicionado juntamente com a carga de material e corpos moedores durante a moagem para reduzir os efeitos da soldagem a frio. Um ACP pode ser líquido, sólido ou gasoso. Na maioria das vezes, compostos orgânicos são empregados como ACP, adsorvendo-se na superfície das partículas, o que reduz a soldagem a frio que leva à sua aglomeração.

Um grande número de substâncias é empregado como ACP em quantidades tipicamente entre 1 e 5% em peso sobre a quantidade de pó a ser processada<sup>16</sup>. Ácido esteárico, hexano, metanol, etanol e N<sub>2</sub> líquido são as substâncias comumente empregadas como ACP em processos de MAE.

O tipo e a quantidade de ACP utilizado dependem do tipo de material a ser moído e pode determinar o tamanho final, forma e pureza do material. A utilização de grandes quantidades de ACP normalmente reduz o tamanho de partículas em 2-3 ordens de grandeza. A natureza e a quantidade de ACP utilizadas durante a moagem determinam o tamanho e distribuição de partículas final do pó, bem como a eficiência da moagem.

Deve ser observado que não existe um ACP universal. A quantidade e o tipo de ACP dependem da: i) capacidade de soldagem a frio das partículas; ii) estabilidade térmica do composto e iii) quantidade de material a ser processado. Se a quantidade de ACP utilizada for menor do que um determinado valor crítico, há uma grande tendência ao crescimento do tamanho das partículas. Se a quantidade for maior, o tamanho de partículas tende a diminuir [8].

#### 4.1.3.10. TEMPERATURA DE MOAGEM

A temperatura de moagem é um importante parâmetro no processamento de materiais por MAE, especialmente na produção de ligas metálicas nanoestruturadas. Como processos difusivos estão envolvidos na formação de fases cristalinas, intermetálicos, fases amorfas e na redução do tamanho de cristalito, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo sobre estes processos. Em [17], os autores mostraram através de modelamento matemático que a difusividade em materiais processados por MAE é influenciada profundamente pela temperatura de moagem, já que a redução do tamanho de cristalitos e introdução de defeitos cristalinos provoca um aumento da difusividade pelo fato de que a energia de ativação para difusão através das superfícies é menor do que pela rede cristalina.

O aumento de temperatura durante o processo de moagem é devido principalmente à dissipação de energia gerada pelo impacto e atrito entre os corpos moedores, entre os corpos moedores e as paredes internas do *container*, entre os corpos moedores e a haste impulsora. Alguns estudos demonstram que aumentos consideráveis de temperatura podem ser alcançados durante a MAE, podendo atingir 680°C na região confinada de contato entre corpos moedores de aço inox com 8 mm de diâmetro e  $V_{\text{impacto}}$  igual a 6 m.s<sup>-1</sup> [18].

Existem poucos estudos sobre os efeitos da temperatura de moagem intencionalmente alterada [8]. Normalmente, isto é feito adicionando-se N<sub>2</sub> líquido no *container* de moagem para diminuir a temperatura ou por aquecimento elétrico do *container* de moagem para aumentar a temperatura.

## 4.2. MECANISMOS DE MOAGEM E REDUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO

Durante a moagem de alta energia, as partículas são repetidamente achatadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas a frio novamente. Toda vez que dois corpos moedores colidem, uma pequena quantidade de pó é aprisionada entre esses (Figura 4.7). Tipicamente em torno de 1000 partículas são aprisionadas durante cada colisão entre esferas de 12 mm de diâmetro <sup>[10]</sup>.

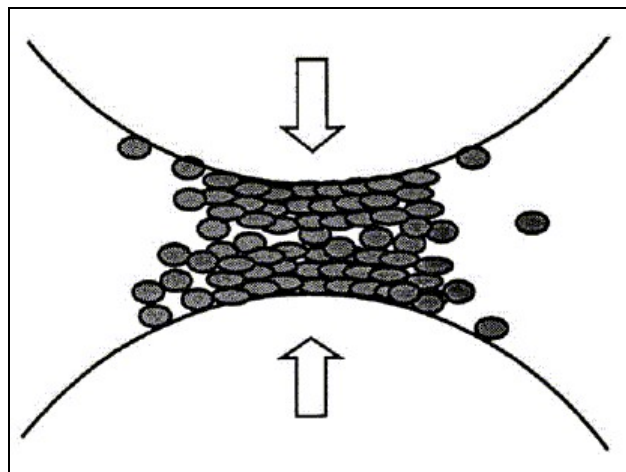


Figura 4.7 - Aprisionamento das partículas durante o impacto entre dois corpos moedores <sup>[19]</sup>.

A força do impacto deforma as partículas plasticamente, levando a um encruamento e à fratura. As novas superfícies formadas permitem que as partículas unam-se novamente por soldagem a frio, e isto leva a um aumento no tamanho das partículas. Como nos estágios iniciais da moagem as partículas possuem dureza relativamente baixa, existe uma grande tendência a se unirem e formarem grandes partículas. Uma ampla faixa de tamanho de partículas se forma, com algumas delas podendo atingir até 3 vezes o tamanho das partículas originais <sup>[10]</sup>. As partículas, até este estágio, possuem uma estrutura lamelar constituída de várias combinações dos elementos constituintes, como exemplificada na Figura 4.8 para uma liga Al-25Ni.

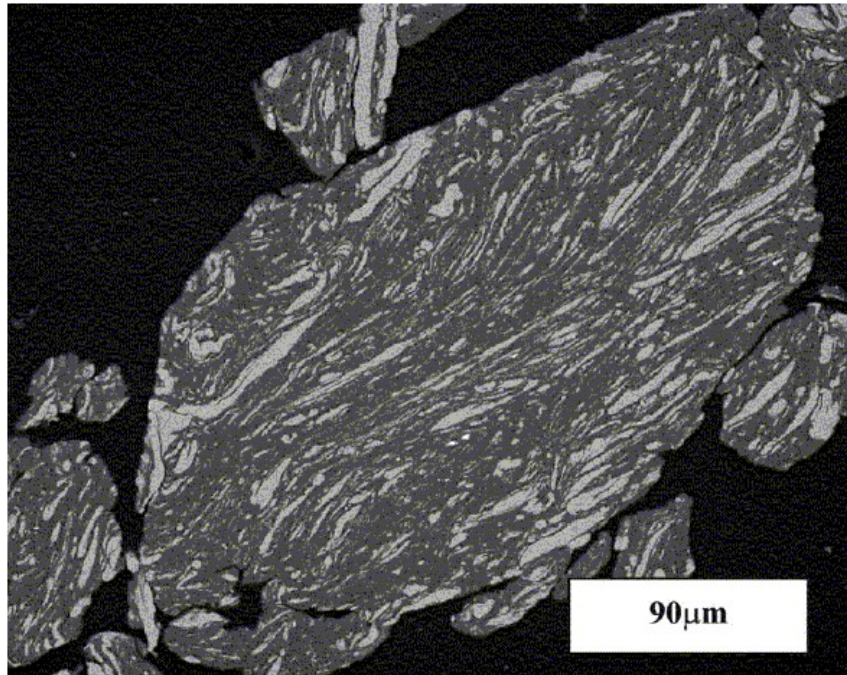


Figura 4.8 - Liga Al-25Ni processada durante 4h por MAE, mostrando a estrutura lamelar resultante dos processos de fragmentação e soldagem a frio. O constituinte claro é o Ni. <sup>[19]</sup>

Com a progressiva deformação, as partículas tornam-se encruadas e fraturam por um mecanismo de fadiga. Fragmentos gerados por este mecanismo podem continuar a reduzir seu tamanho na ausência de forças de aglomeração. Até este momento, a tendência à fratura predomina sobre a soldagem a frio. Através dos sucessivos impactos dos corpos moedores, a estrutura das partículas é rapidamente refinada, mas o tamanho de partículas continua o mesmo. Conseqüentemente, as distâncias interlamelares diminuem e o número de lamelas em cada partícula aumenta. Estes processos podem ser exemplarmente observados através da Figura 4.9, onde é mostrada uma liga Cu-W processada por MAE, a partir de uma mistura de pós elementares de Cu e W.

É importante salientar que a eficiência da redução do tamanho de partículas é muito baixa, em torno de 0,1% em um moinho de bolas horizontal. Esta eficiência pode ser um pouco maior em um moinho de alta energia, mas assim mesmo é inferior a 1% <sup>[8]</sup>. A energia restante é perdida na forma de calor, mas uma pequena quantidade é empregada na deformação elástica e plástica das partículas.

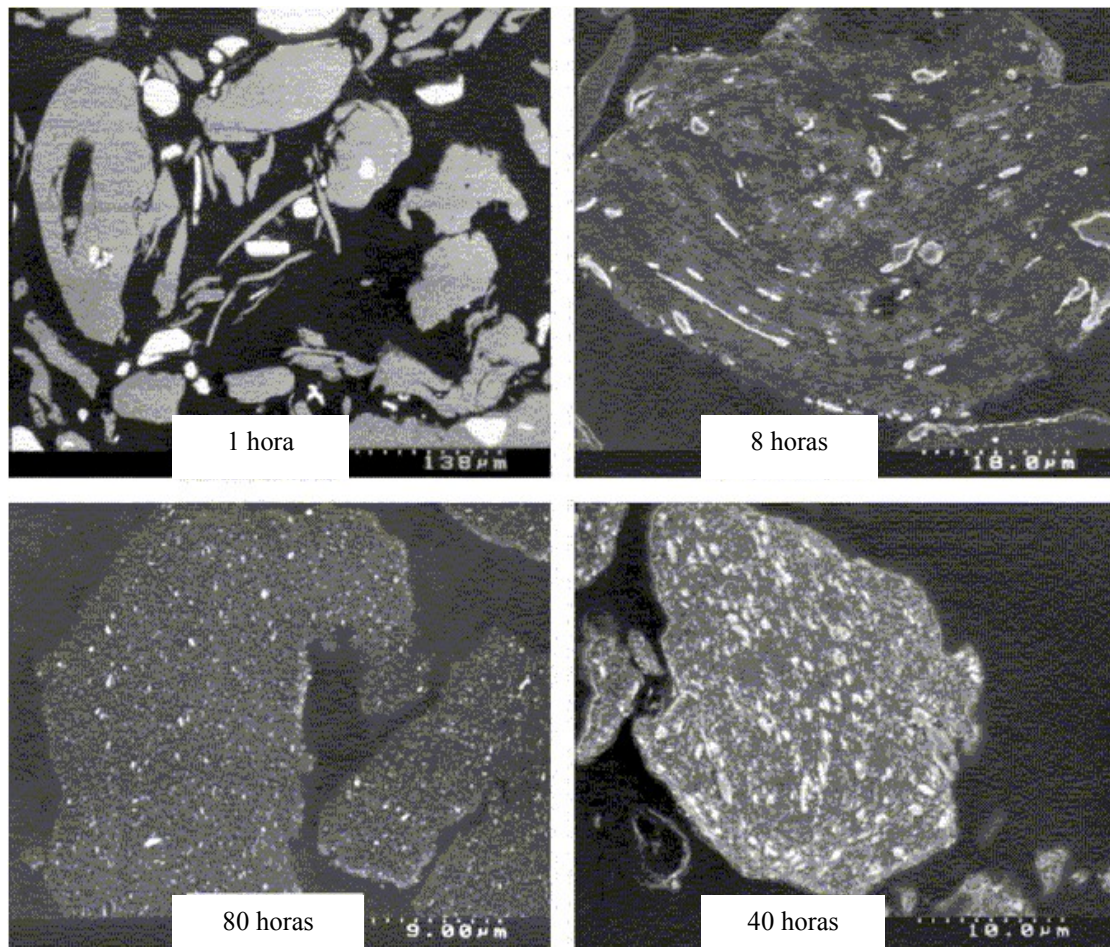


Figura 4.9 - Evolução da microestrutura de partículas de Cu-W processadas por MAE. A fase clara é W <sup>[19]</sup>

Após um determinado período de tempo, um estado estacionário é atingido quando ocorre um balanço entre a taxa de soldagem (que tende a aumentar o tamanho das partículas) e taxa de fratura (que tende a diminuir o tamanho das partículas). Pequenas partículas conseguem suportar deformação sem que ocorra fratura, e tendem a soldar-se em partículas maiores, com uma tendência a formar partículas de tamanho intermediário após um determinado período de tempo. Neste ponto, cada partícula contém aproximadamente todos os componentes iniciais da mistura, na proporção em que foram misturados, e as partículas atingem uma elevada dureza devido ao acúmulo de deformação. A distribuição de tamanho de partículas neste estágio é estreita porque, ao mesmo tempo em que partículas grandes tendem a reduzir de tamanho, os fragmentos pequenos tendem a crescer por soldagem a frio. A descrição de todas as etapas deste processo pode ser mais

bem entendida através da Figura 4.10, onde estão ilustrados os fenômenos descritos anteriormente, bem como seus respectivos estágios <sup>[8]</sup>.

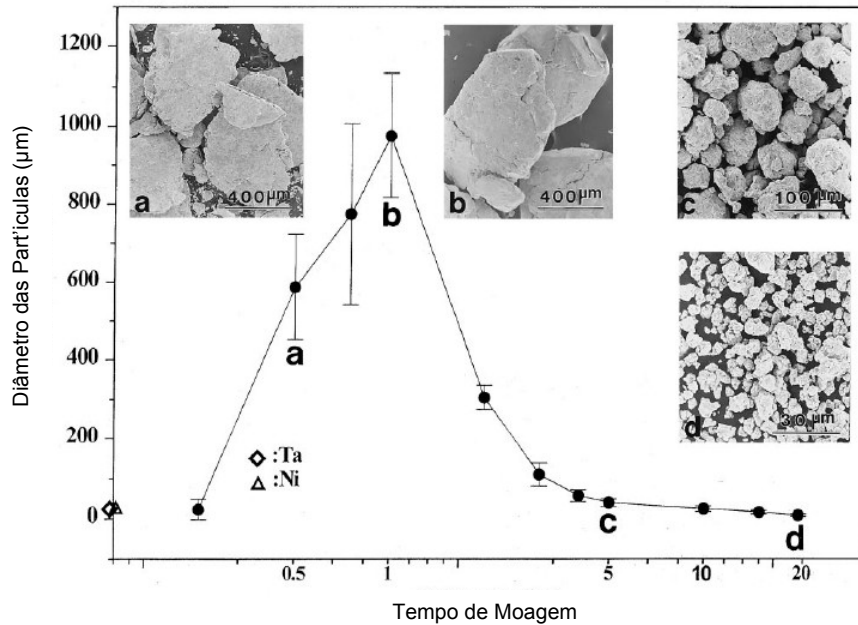


Figura 4.10 - Variação do tamanho de partículas em função do tempo na MAE para uma liga Ni-Ta <sup>[8]</sup>.

Assim, durante a MAE, grandes deformações são introduzidas nas partículas, o que é manifestado pela presença de uma grande variedade de defeitos cristalinos como discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, e por um grande número de contornos de grão ou cristalitos <sup>[8,13,20,21]</sup>.

O tempo requerido para desenvolver uma determinada estrutura em qualquer sistema é uma função do tamanho de partículas inicial e das características dos elementos a serem processados, bem como do tipo de moinho empregado para a MAE <sup>[8,12]</sup>. Entretanto, em muitos casos, a taxa de refinamento da estrutura interna das partículas (tamanho de partícula, tamanho de cristalito, espaçamento interlamelar) é aproximadamente logarítmica com o tempo de processamento, pouco influenciando então o tamanho inicial das partículas.

Em questão de poucos minutos a algumas horas, o espaçamento interlamelar torna-se muito pequeno e o tamanho dos cristalitos torna-se nanométrico (menor do que 100 nm). A relativa facilidade com que os materiais

nanoestruturados podem ser obtidos por MAE é uma das razões pela qual este processo vem sendo extensivamente empregado para a produção desta nova geração de materiais <sup>[8,13,14]</sup>.

O mecanismo de formação de cristalitos nanométricos foi descrito pela primeira vez por H-J. Fecht <sup>[22]</sup>, através da observação direta em microscópio eletrônico de transmissão dos cristalitos em partículas de Al-Ru. H-J. Fecht <sup>[22]</sup> descreveu o mecanismo de formação de cristalitos nanométricos como um mecanismo de 3 etapas, descritas da seguinte forma:

i) A deformação está localizada em bandas de cisalhamento constituídas por um arranjo com elevada densidade de discordâncias (Figura 4.11);

ii) A um determinado nível de deformação, estas discordâncias se aniquilam e recombina-se em contornos de grão de baixo ângulo, separando os grãos (cristalitos) individualmente. Os sub-grãos formados desta forma já se encontram em escala nanométrica (abaixo de 100 nm). Durante o decorrer do processo de moagem, este processo se estende para o restante das partículas;

iii) A orientação dos cristalitos com relação aos seus vizinhos torna-se completamente randômica. Provavelmente, devido ao deslizamento dos contornos de grão através do fenômeno de superplasticidade, haja a sua reorganização de maneira aleatória;

Este mecanismo é largamente aceito pela comunidade científica internacional para a formação de cristalitos nanométricos através da MAE. Entretanto, ainda não existe um modelo cinético conciso que permita avaliar a evolução microestrutural dos materiais processados por MAE e deformação plástica severa em função das condições de processo.



## ELEVADO NÍVEL DE DEFORMAÇÃO

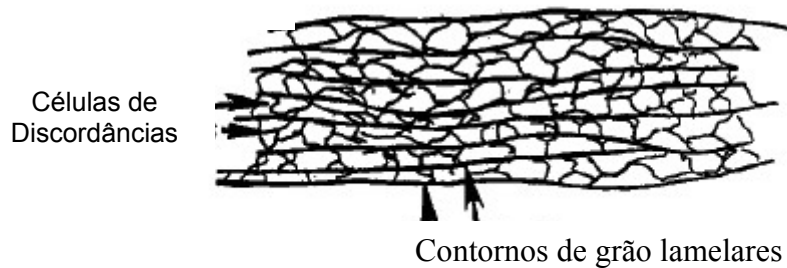


Figura 4.11 – Formação de bandas de cisalhamento em metais com elevado nível de deformação. A espessura das lamelas encontra-se na região nanométrica (menor do que 100 nm) <sup>[42]</sup>.

### 4.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DOS CRISTALITOS ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X é uma poderosa ferramenta na caracterização de materiais, onde informações sobre a estrutura cristalina dos materiais podem ser obtidas através de uma análise simples e relativamente rápida como, por exemplo, a composição e quantidade de fases cristalinas, presença de fase amorfa, determinação dos parâmetros de rede, textura cristalográfica, tensões residuais e tamanho dos cristalitos.

A determinação do tamanho dos cristalitos através de difração de raios X tem adquirido cada vez mais importância devido à rápida expansão na área de pesquisa de materiais nanoestruturados. Esta técnica está sendo largamente empregada na determinação do tamanho de cristalito em substituição a análise por microscopia eletrônica de transmissão, pois esta última requer uma delicada e minuciosa preparação das amostras e a interpretação dos resultados requer um elevado nível de conhecimento e prática, além de incorrer em problemas de representatividade da amostra (a região analisada é tipicamente de poucos nanômetros) e o tempo necessário para a análise é consideravelmente maior do que quando realizado por difração de raios X.

Como não faz parte do objetivo central desta dissertação, não será feita uma análise criteriosa do processo de determinação do tamanho de cristalito através da

análise do perfil dos picos de difração, onde a mesma pode ser encontrado em excelentes referências sobre o assunto [8,23,24,25]. Nesta dissertação, apenas os itens mais relevantes ao desenvolvimento do trabalho serão abordados.

A determinação do tamanho de cristalitos através da análise dos picos de difração de raios X está baseada na observação de que pequenos cristalitos provocam o seu alargamento. Para entender como esse alargamento ocorre, o modelo simplificado da difração de raios X proposto por Bragg pode ser empregado para realizar uma derivação simplificada do alargamento dos picos de difração de raios X devido unicamente ao reduzido tamanho de cristalito [24].

Idealmente, o feixe de raios X interfere construtivamente toda vez que a relação de Bragg  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$  é satisfeita, dando origem a um máximo de difração em um difratograma, como pode ser vista na Figura 4.12b.

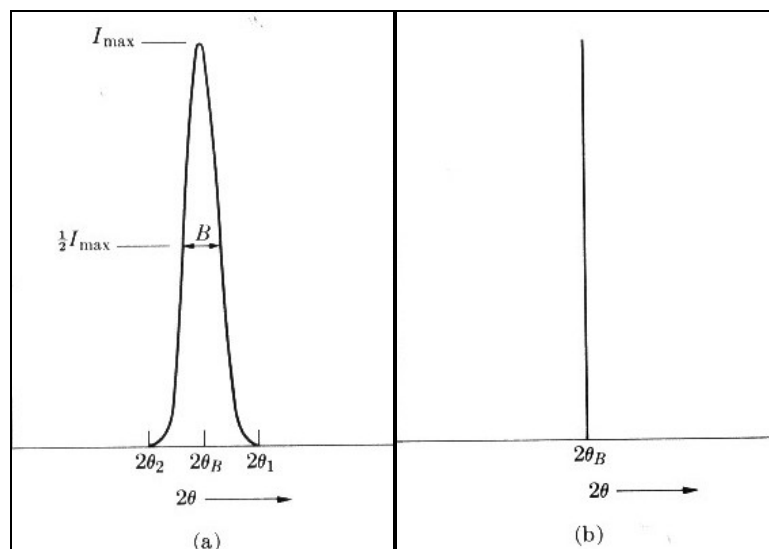


Figura 4.12 - Representação de um pico de difração a) real e b) ideal.

Como a relação é satisfeita apenas para um dado conjunto de variáveis  $n$ ,  $\theta$  e  $d$ , o máximo de difração deveria aparecer como uma linha vertical em uma posição  $\theta$  bem determinada. O que ocorre na realidade é o surgimento de um pico de difração com largura finita  $\beta$  (Figura 4.12a). Isto é devido ao fato de que não há planos suficientes no cristal para cancelar efetivamente todo o espalhamento coerente que ocorre em ângulos próximos ao ângulo de Bragg  $\theta$ , e o resultado é o alargamento do pico em torno deste ângulo  $\theta$ .

Na Figura 4.13, considerando a difração de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  por um cristal e supondo que o cristal seja composto por  $p$  planos atômicos (h k l) de espaçamento  $d$  entre planos paralelos à superfície, de tal forma que para valores relativamente grandes de  $p$  a espessura  $L_{hkl}$  do cristal é muito próxima de  $p \cdot d$ , a relação a ser encontrada se dá entre a largura  $\beta_{hkl}$  a meia altura do máximo de difração e a espessura  $L_{hkl}$  do cristal.

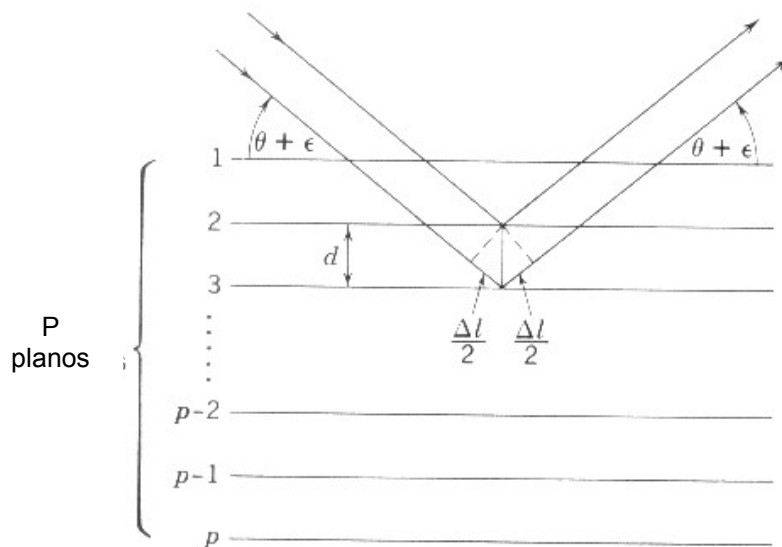


Figura 4.13 - Representação esquemática da difração de raios X por um cristal contendo  $p$  planos paralelos à superfície <sup>[24]</sup>.

Empregando a analogia da reflexão das ondas de raios X através dos planos cristalinos, a amplitude do feixe de raios X difratado será um máximo de difração quando a diferença de caminho  $\Delta l$  entre os raios refletidos por sucessivos planos é igual a um múltiplo do comprimento de onda  $\lambda$ :

$$\Delta l = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Equação 4.1})$$

Quando o ângulo de incidência difere de  $\theta$  por uma pequena quantidade  $\epsilon$ , a diferença de caminho pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
\Delta l &= 2.d.\text{sen}(\theta + \varepsilon) \\
&= 2.d.\text{sen}[\text{sen}\theta.\cos\varepsilon + \cos\theta.\text{sen}\varepsilon] \text{ (Equação 4.1)} \\
&= n.\lambda.\cos\varepsilon + \text{sen}\varepsilon.2.d.\cos\theta
\end{aligned}$$

Desde que a amplitude do feixe difratado é apreciável somente para pequenos valores de  $\varepsilon$ , a relação pode ser escrita com uma boa precisão da seguinte forma:

$$\Delta l = n.\lambda + 2.\varepsilon.d.\cos\theta \quad \text{(Equação 4.2)}$$

A correspondente diferença de fase é descrita por:

$$\begin{aligned}
\frac{2\pi}{\lambda}.\Delta l &= 2.\pi.n + \frac{4.\pi}{\lambda}.\varepsilon.d.\cos\theta \\
\frac{2.\pi}{\lambda}.\Delta l &= \frac{4.\pi.\varepsilon.d.\cos\theta}{\lambda} \quad \text{(Equação 4.3)}
\end{aligned}$$

Usando um principio da ótica, se  $n$  vetores iguais de amplitude  $a$  diferem em fase por incrementos sucessivos, a amplitude resultante é

$$a.n.\frac{\text{sen}\alpha}{\alpha} \quad \text{(Equação 4.4)}$$

sendo  $\alpha$  a metade da diferença de fase entre o primeiro e o último vetor da série. Voltando ao problema, a diferença de fase entre o primeiro e o  $p$ ésimo plano é:

$$\phi = \frac{4.\pi.p.\varepsilon.d.\cos\theta}{\lambda} \quad \text{(Equação 4.5)}$$

Empregando a Equação 4.5, a amplitude resultante da onda refletida é:

$$A = \frac{a.p.\text{sen}\left(\frac{2.\pi.p.\varepsilon.d.\cos\theta}{\lambda}\right)}{\frac{2.\pi.p.\varepsilon.d.\cos\theta}{\lambda}} \quad \text{(Equação 4.6)}$$

A amplitude da onda refletida é um máximo de difração quando  $\varepsilon = 0$  e a onda refletida pelo plano  $p$  está em fase:

$$A_o = a.p \quad \text{(Equação 4.7)}$$

Tendo em mente que a intensidade de uma onda eletromagnética varia com o quadrado da sua amplitude, a meia-intensidade pode ser escrita como:

$$\frac{A^2}{A_o^2} = \frac{1}{2} = \frac{\text{sen}^2(\phi/2)}{(\phi/2)^2} \quad \text{(Equação 4.8)}$$

De um gráfico da função  $[\text{sen}^2(\phi/2)]/(\phi/2)^2$  em função de  $\phi/2$ , tem-se que a Equação 4.9 é satisfeita quando  $\phi/2 = 1.40$ . Então,

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot p \cdot \varepsilon_{1/2} \cdot d \cdot \cos \theta}{\lambda} = 1.40 \quad (\text{Equação 4.9})$$

Assim, a largura angular a meia altura do máximo do pico de difração torna-se:

$$\beta_{kkl} = 4 \cdot \varepsilon_{1/2} = \frac{4 \cdot 1,40 \cdot \lambda}{2 \cdot \pi \cdot p \cdot d \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\beta_{hkl} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \theta}$$

Essa última é denominada equação de Scherrer <sup>[24]</sup>, que pela primeira vez descreveu o alargamento dos picos de difração de raios X devido ao reduzido tamanho dos cristalitos no material.

A equação de Scherrer descreve uma situação simples, quando o alargamento dos picos de difração de raios X é devido somente à contribuição do tamanho de cristalito reduzido. Entretanto, na maioria dos casos, essa suposição não é verdadeira, sendo o alargamento total dos picos observados uma convolução de diversos fatores, podendo ser descrita da seguinte forma:

$$h(x) = g(x) * f(x) + \text{background} \quad (\text{Equação 4.11})$$

onde  $h(x)$  é a função que descreve o perfil dos picos observados na prática,  $g(x)$  é a função que descreve a contribuição do alargamento dos picos devido à imprecisão do instrumento (aberrações geométricas, distribuição de comprimentos de onda, imprecisão do goniômetro, divergência axial, entre outros) e  $f(x)$  é a função que descreve o perfil dos picos devido somente à contribuição da amostra. O sinal \* representa a operação matemática de convolução.

A precisa determinação dos parâmetros microestruturais que descrevem a contribuição do alargamento devido à amostra depende da separação de  $f(x)$  do perfil observado  $h(x)$ . Diversas são as origens da contribuição da amostra ao alargamento dos picos descrito por  $f(x)$ , sendo tipicamente divididas em dois grupos <sup>[23,24,25]</sup>: i) reduzido tamanho de cristalito (tipicamente, um alargamento apreciável dos picos devido ao tamanho dos cristalitos, só ocorrente quando estes são menores do que 100 nm <sup>[23]</sup>); e ii) imperfeições cristalinas, como discordâncias,

vacâncias, elementos intersticiais e substitucionais (que levam a deformação na rede cristalina) e contornos de grão de baixo ângulo, falhas de empilhamento e maclas.

A primeira etapa antes de qualquer tentativa de análise do alargamento dos picos de difração é a correção do perfil observado através da remoção da contribuição devido ao alargamento instrumental [8,24,25,26]. Isto tipicamente é realizado através da análise de uma amostra que não contribua para o alargamento descrito por  $f(x)$ , ou seja, um material sem defeitos cristalinos e com cristalitos maiores do que  $1\ \mu\text{m}$  (Figura 4.14).

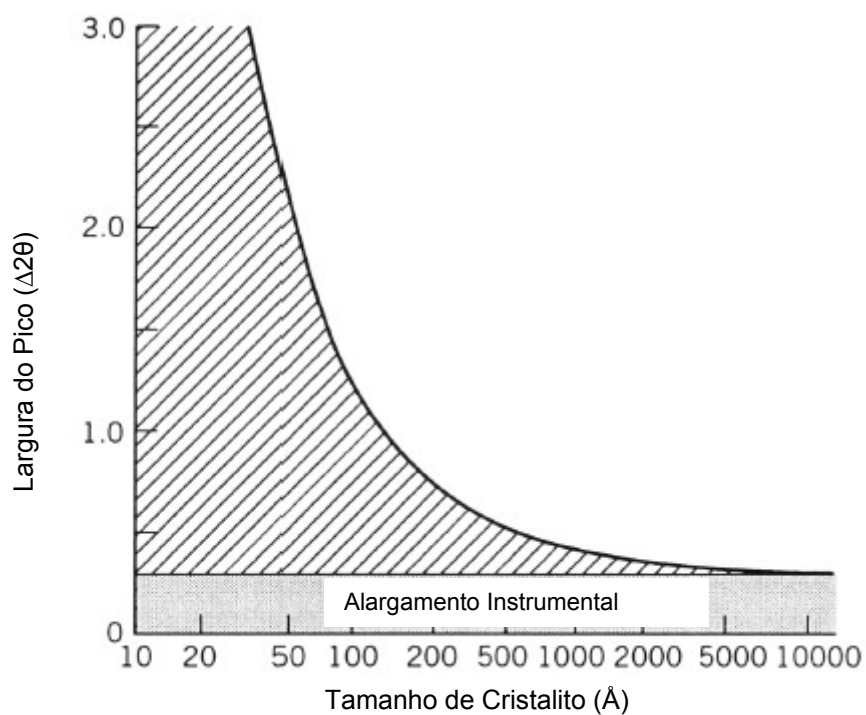


Figura 4.14 - Alargamento dos picos devido somente ao tamanho dos cristalitos. Cristalitos maiores do que  $10000\text{Å}$  ( $1\mu\text{m}$ ) introduzem alargamento de pico desprezível [27].

A escolha do método para extração dos parâmetros físicos que levam ao alargamento dos picos de difração é de importância fundamental na precisão e validade dos resultados. Basicamente, os métodos empregados são divididos em dois grupos: i) deconvolução, onde o perfil do pico de difração fisicamente alargado é extraído do perfil de pico observado usando tipicamente uma série de Fourier para modelar o perfil e ii) convolução, onde ao contrário do anterior, o perfil do pico

observado é ajustado a partir de uma função pré-determinada através de um processo de *fitting* (ajuste).

A principal diferença entre os dois métodos é que o método de deconvolução pode falhar ou tornar-se impreciso ou instável sob algumas circunstâncias [23]. O processo de convolução é sempre estável, mas pode introduzir erros sistemáticos na análise devido à escolha de um modelo inadequado para ajustar o perfil de pico fisicamente alargado. Além disso, o processo iterativo de minimização da diferença entre o perfil observado e a função de ajuste pode indicar uma falsa precisão no método, já que o índice de confiança do processo não corresponde necessariamente a uma solução fisicamente precisa.

No caso do método de convolução, é necessário supor um perfil pré-determinado para os picos fisicamente alargados. Os dois tipos de perfil mais largamente empregados são o gaussiano:

$$I(x) = I(O) \exp\left(-\pi \frac{x^2}{\beta^2_g}\right) \quad (\text{Equação 4.12})$$

e o Cauchy (ou Lorentz):

$$I(x) = I(O) \frac{1}{\frac{\beta^2_L}{\pi^2} + x^2} \quad (\text{Equação 4.13})$$

A partir da integral da convolução, obtém-se para perfil de pico do tipo Lorentz:

$$\beta_{hL} = \beta_{gL} + \beta_{fL} \quad (\text{Equação 4.14})$$

e para perfil de pico tipo Gauss:

$$\beta^2_{hG} = \beta^2_{gG} + \beta^2_{fG} \quad (\text{Equação 4.15})$$

Entretanto, normalmente os perfis dos picos observados não podem ser representados com uma simples função Gauss ou Lorentz [23,24,25,31]. A experiência mostra que funções do tipo Voigt, pseudo-Voigt e Pearson VII se ajustam muito melhor aos picos observados no caso de difração de raios X por difratômetros Bragg-Brentano [23]. Destas funções, em especial a função Voigt, tem sido muito empregada [25,26,31,32] para a separação das contribuições devido ao fato de uma função Voigt ser uma convolução de uma função Lorentz e uma função Gauss, o

que leva a resultados confiáveis na determinação do tamanho de cristalito e da microdeformação de rede.

Apesar dos fundamentos físicos desta técnica de caracterização serem conhecidos há muito tempo e serem extremamente bem fundamentados matematicamente, ainda não existe um modelo unificado para o modelamento dos picos de uma amostra genérica.

#### **4.4. ASPERSÃO TÉRMICA HVOF**

A técnica de aspersão térmica é um processo de deposição de revestimentos protetores que se baseia na deposição de um material no estado fundido ou semi-fundido sobre uma superfície previamente preparada. Este material, que inicialmente pode se encontrar na forma de pó, fio ou vareta, é alimentado em uma pistola de aspersão que possui uma fonte de calor, cuja origem pode ser plasma, combustão de gases ou arco elétrico (dependendo do tipo de equipamento). A fonte de calor tem a função de fornecer calor para o material a ser depositado atingir um estado de alta plasticidade. Os gases do plasma, ar comprimido e gases de combustão, devido às altas temperaturas atingidas, se expandem violentamente, acelerando as partículas do material fundido e/ou semi-fundido contra a superfície do substrato. Ao atingirem a superfície do substrato em um estado altamente energético, as partículas incidentes se arrefecem e aderem a esta superfície formando o revestimento.

Pode-se dizer que o campo de aplicação desta técnica se encontra em três grandes categorias:

i) na melhoria da performance de partes e componentes de máquinas pela união das propriedades do material base e do revestimento para obter uma combinação de características que não são possíveis com materiais homogêneos;

ii) no uso ótimo de elementos ou compostos que são caros, raros ou difíceis de se obter;

iii) na inovação de produtos técnicos através da introdução de novos materiais, como por exemplo: metais ou ligas, ou ligas com grãos cerâmicos dispersos cujo tamanho de partícula e quantidades podem variar largamente; pós



cerâmicos misturados, incorporando grãos cerâmicos com fibras para reforçar a resistência dos revestimentos, e cerâmicas combinadas com polímeros para obter revestimentos de alta porosidade.

A aspensão térmica HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*) é uma nova classe de processo de deposição, em que o equipamento pode imprimir altíssimas velocidades de impacto às partículas, tipicamente entre 650-1200 m.s<sup>-1</sup>. Em geral, os revestimentos produzidos por este tipo de equipamento possuem baixa porosidade (entre 0,1 e 5%) e grande força de adesão (vários revestimentos superam facilmente 70MPa).

O equipamento de HVOF é baseado na queima da mistura O<sub>2</sub>-combustível dentro de uma câmara de combustão a altas pressões (Figura 4.15). Os gases são acelerados por bicos especiais a velocidades hipersônicas (até 3000 m.s<sup>-1</sup>). O tempo de residência na chama é muito pequeno (poucos milissegundos), o que faz com que os revestimentos possuam baixa quantidade de óxidos. Outra característica fundamental deste processo é a relativa baixa temperatura da chama (máxima de 2800°C, empregando combustível líquido), ao contrário de processos como a aspensão térmica por plasma, onde a chama pode atingir 15.000 K na região central da chama.

As características deste processo têm permitido a deposição de revestimentos com tamanho de cristalito nanométrico através do uso de pós nanoestruturados produzidos por MAE. Devido ao fato das partículas atingirem o substrato em um estado de alta plasticidade (sem entretanto fundir) esta técnica permite o uso de partículas com tamanho de cristalito nanométrico e a retenção destes cristalitos nanométricos após a deposição [2,4].

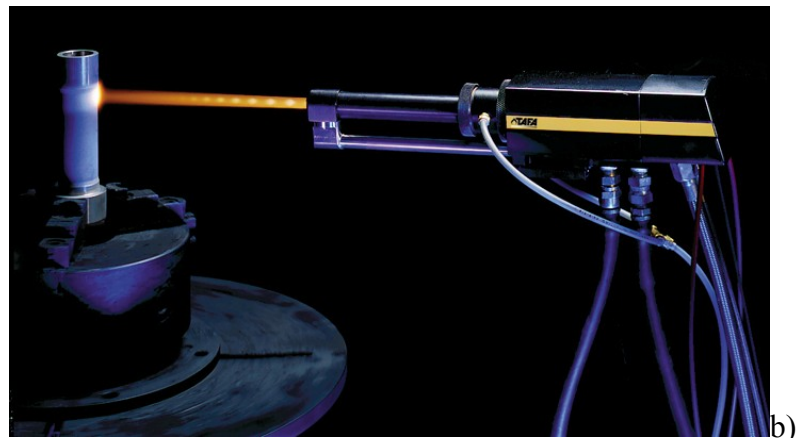
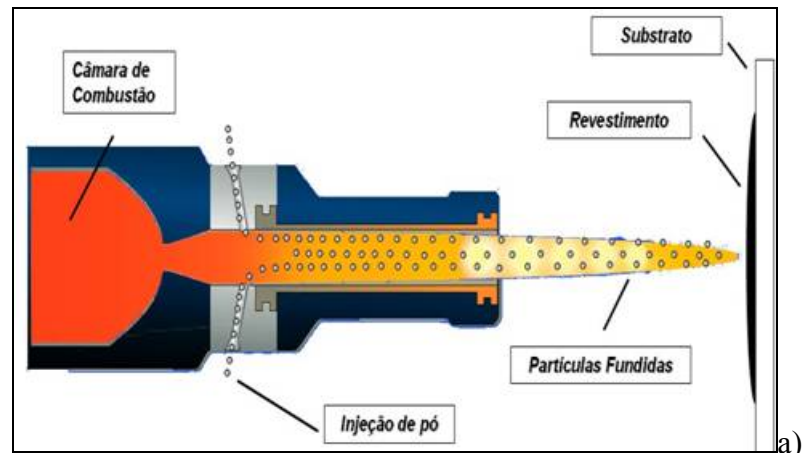


Figura 4.15 - Equipamento de aspersão térmica JP-5000 similar ao empregado neste trabalho a) diagrama esquemático e b) em funcionamento <sup>[28]</sup>.

## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta um resumo do procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho.

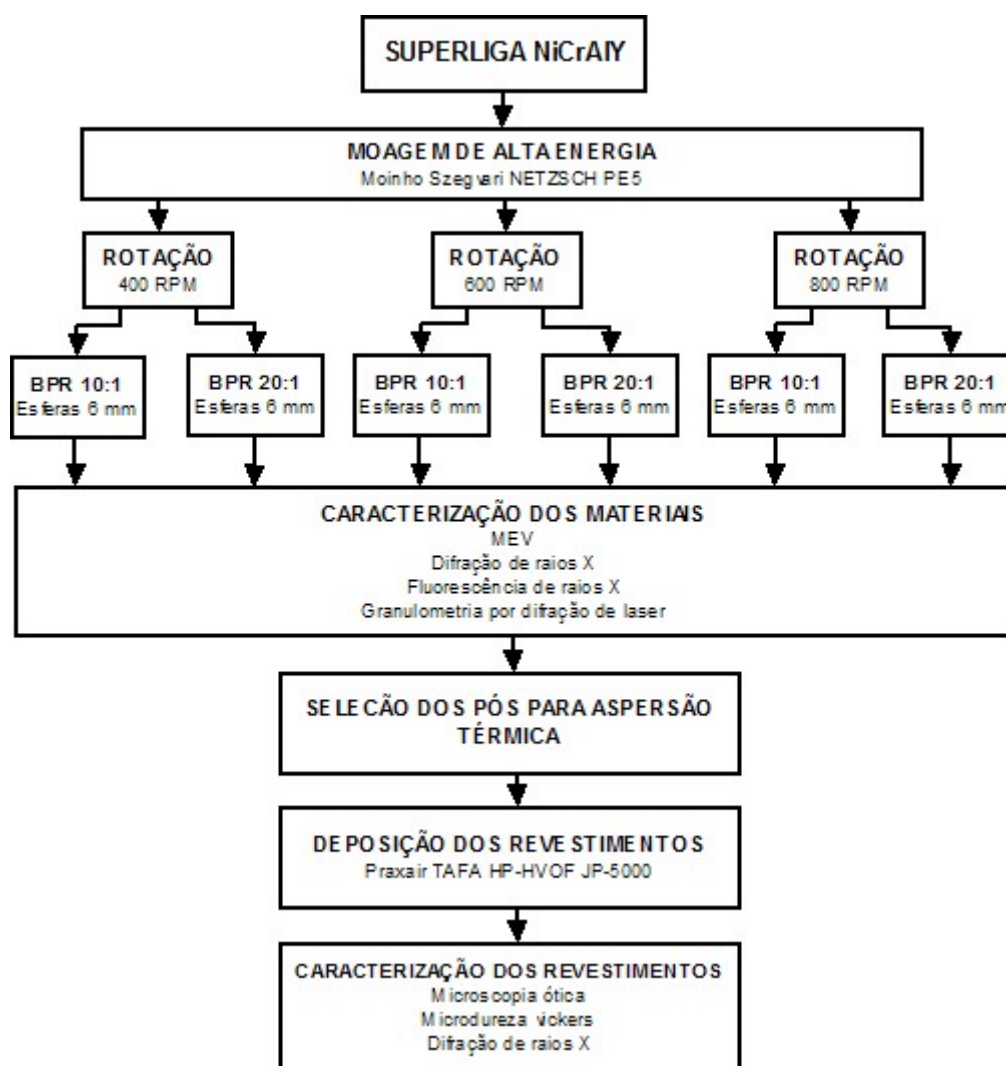


Figura 5.1 - Fluxograma mostrando as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

### 5.1. MATERIAIS

Com o objetivo de estudar a produção de ligas metálicas nanoestruturadas e a deposição de revestimentos, foi selecionada uma superliga de níquel da família *M*CrAlY, onde *M* pode ser Fe, Co, Ni ou uma combinação entre estes. Especificamente, a superliga selecionada é a superliga NiCrAlY, fornecida pela

Praxair Inc, Indianápolis, USA, com o código NI-343. A Tabela 5.1 apresenta a composição química da superliga NiCrAlY empregada, fornecida pelo fabricante.

Tabela 5.1– Composição química da superliga empregada neste trabalho (fornecida pelo fabricante).

Elemento	Ni	Cr	Al	Y
Concentração	67	22	10	1

Uma superliga é uma liga metálica que pode ser empregada em elevadas temperaturas (muitas vezes superior a 70% do seu ponto de fusão), onde a resistência à oxidação e resistência à fluência são os principais requisitos. Os elementos tipicamente empregados como solutos em superligas de níquel é o Al ou Ti, com uma concentração total normalmente inferior a 10at%. Isto gera uma microestrutura composta por uma solução sólida  $\gamma$  e um precipitado coerente  $\gamma'$ . Estes precipitados  $\gamma'$  são os responsáveis pela sua elevada resistência mecânica a altas temperaturas e sua extraordinária resistência à fluência.

A morfologia esférica do pó da superliga NiCrAlY empregada (Figura 5.2) é devida ao processo de fabricação (atomização por gás) utilizado <sup>[29]</sup>. Este material apresenta uma distribuição granulométrica típica para a sua utilização em equipamentos de aspersão térmica hipersônica, que estabelece limites para os valores  $D_{10}$  e  $D_{90}$  entre 15 e 45 $\mu$ m, respectivamente (Figura 5.3). Este material será designado como material convencional.

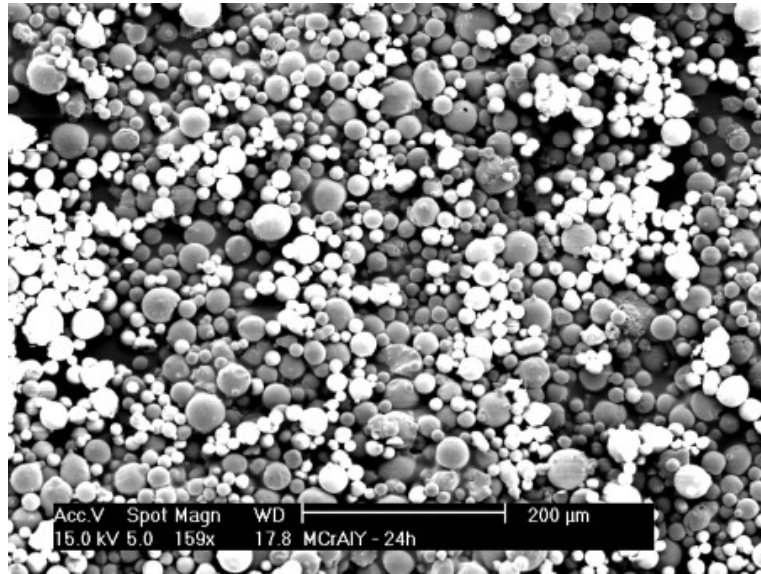


Figura 5.2 – Morfologia das partículas do pó da superliga NiCrAlY convencional.

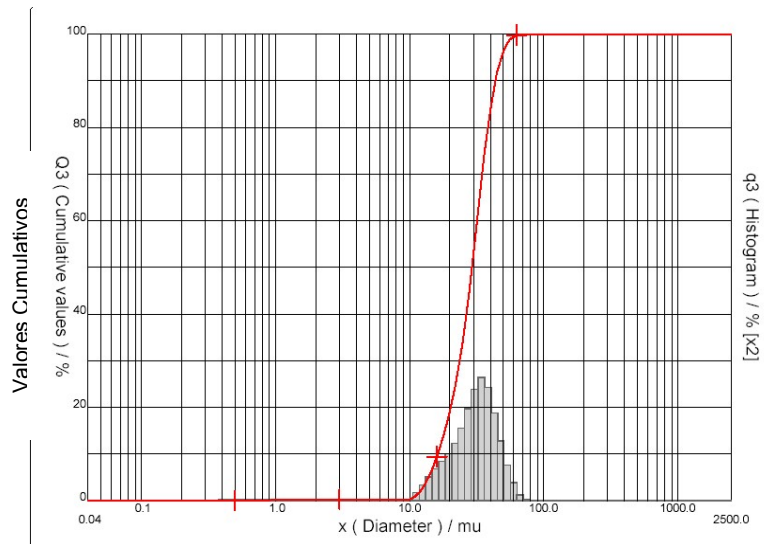


Figura 5.3 - Curva de distribuição granulométrica da superliga NiCrAlY convencional.

Este material possui uma composição de fases típicas de superligas *MCrAlY* onde o elemento *M* é níquel. No difratograma da Figura 5.4, pode-se identificar a presença das fases  $\gamma$ -NiCr, uma solução sólida de Ni e Cr, e a fase intermetálica  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ambas de estrutura CFC.

Este material apresenta muito dos picos de difração coincidentes devido ao fato de seus parâmetros de rede serem similares e sua estrutura cristalina apresentar a mesma simetria [30].

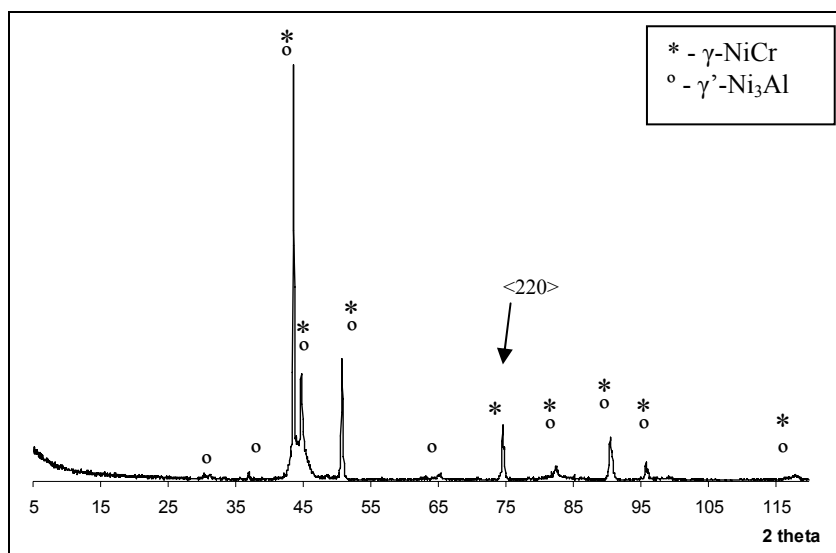


Figura 5.4 - Difratoograma do pó da superliga NiCrAlY convencional.

A fluidez do material original, determinada através do funil Hall e seguindo a metodologia da norma ASTM B 213, foi de 20s.

## 5.2. MOAGEM

Para o processamento por moagem da superliga NiCrAlY, foi utilizado um moinho Szegvari fabricado pela NETZSCH, modelo MOLINEX PE5. O moinho possui um *container* de aço inoxidável com capacidade para 0,005 m<sup>3</sup>, e é acionado por um motor trifásico de 3728 W. O *container* de moagem é refrigerado internamente com água em um circuito aberto. Possui controlador de velocidades mecânico, capaz de variar a rotação do moinho de 200 até 1200 rpm, medidos em um tacômetro mecânico acoplado ao eixo agitador. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram empregadas 3 rotações distintas (400, 600 e 800 RPM).

A moagem da superliga NiCrAlY foi realizada empregando-se corpos moedores esféricos de aço AISI 52100, com 6 mm de diâmetro. A quantidade de material a ser moído foi mantida constante em todos os testes, sendo de 500g de pó por teste, e a razão BPR alterada entre 10:1 e 20:1 (5 e 10 kg de esferas, respectivamente). Esta quantidade de pó foi escolhida porque o equipamento de aspersão térmica empregado e o alimentador precisam de um determinado volume mínimo de material para operar normalmente.

O ACP empregado foi o n-hexano P.A. (Quimex – Divisão da Merck S.A) em todos os testes. O n-hexano é adicionado até cobrir toda a carga de esferas e pó. O nível de hexano foi completado toda vez que uma amostra foi removida para caracterização.

Apresenta entrada de gases para a formação de atmosferas protetoras. A atmosfera protetora utilizada no processamento da superliga foi o Ar grau comercial (AGA Gases Industriais). Uma pequena pressão positiva foi mantida no interior do *container* de moagem para minimizar a entrada de ar, o que poderia provocar a contaminação dos pós com O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

### **5.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO DE REDE PELO MÉTODO *SINGLE-LINE*.**

Os parâmetros de forma da função ajustada são empregados para o cálculo do tamanho de cristalitos e micro-deformações de rede através do método denominado *single-line*. Neste método, a separação das contribuições devido ao reduzido tamanho de cristalito e micro-deformações é realizada através da suposição de que o perfil do pico de difração possui uma forma particular para cada tipo de contribuição [23,24,25,26,31,32]. É amplamente aceito na literatura especializada [8,23,25,31,33,34,35] que a contribuição devido ao reduzido tamanho de cristalito pode ser bem representada por uma função Lorentziana e a contribuição de micro-deformações através de uma função Gaussiana segundo as equações:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$e = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta} \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde D é o diâmetro médio dos cristalitos; e é a deformação da rede cristalina;  $\beta_L$  é a contribuição Lorentziana;  $\beta_G$  a contribuição Gaussiana do perfil do pico fisicamente alargado f(x);  $\theta$  é a posição angular do pico devido à radiação  $K\alpha_1$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do tubo de raio X. Ambos  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são medidos na escala  $2\theta$ .

A determinação do tamanho dos cristalitos e sua distribuição foram realizadas através do uso do *software* Winfit versão 1.2 para plataforma Windows, desenvolvido por Stefan Krum da Universidade de Erlangen, Alemanha <sup>[36]</sup>. O Winfit é um programa especializado em *fitting* de picos de difração e determinação do tamanho de cristalito e micro-deformações através de uma interface gráfica simples e fácil de operar.

O algoritmo do *software* emprega três tipos diferentes de funções para realizar o *fitting*: Lorentz (ou Cauchy), Gauss e Pearson VII. Neste trabalho, somente a função Pearson VII foi empregada, pois esta função fornece melhores resultados porque pode assumir um caráter Lorentziano e Gaussiano ao mesmo pico de difração analisado. A função Pearson VII é expressa como <sup>[37]</sup>:

$$y = \frac{I(O)}{\left[ 1 + 4 \cdot \left( 2^{1/m} - 1 \right) \left( \frac{x}{w} \right)^2 \right]^m} \quad \text{(Equação 5.3)}$$

onde  $I(O)$  é a intensidade do pico;  $m$  é o expoente de ajuste Pearson;  $x$  é a posição angular  $2\theta$  do pico (em radianos) e  $w$  é a largura total a meia altura.

Após carregar o aplicativo com o difratograma, seleciona-se a faixa angular de interesse para o *fitting* (que deve incluir a cauda dos picos) e selecionam-se os picos a serem analisados. O método de ajuste empregado no processo de *fitting* é o método não-linear de Levenberg-Marquardt, que é um processo de ajuste de um modelo matemático com uma função não-linear a um conjunto experimental de dados para determinar os parâmetros desconhecidos do modelo. Os parâmetros são escolhidos de tal forma que o resultado do modelo seja o mais próximo possível dos dados observados.

As contribuições  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são calculadas pelo *software* em função do expoente  $m$  da função Pearson VII, ajustado ao perfil do pico de difração observado. O expoente  $m$  pode assumir quaisquer valores, sendo que quando  $m = 1$ , a função Pearson VII assume um perfil similar ao perfil Lorentz e quando  $m > 30$ , tem-se um perfil tipicamente gaussiano.

O pico devido à radiação  $K\alpha_2$  pode ser removido através do método de Rachinger <sup>[24]</sup> (Figura 5.5). Desta forma, todos os valores obtidos pelo *software* para



cálculo do tamanho de cristalito e micro-deformações de rede devem-se unicamente ao pico devido à radiação  $K\alpha_1$ .

O padrão empregado para a remoção da contribuição instrumental  $g(x)$  ao alargamento dos picos observados foi a superliga NiCrAlY, submetida a um tratamento térmico em temperatura de 1100°C durante 5h para promover o crescimento dos grãos, precipitados e a eliminação de deformações na rede cristalina do material. O tratamento térmico foi realizado em um reator tubular sob atmosfera protetora de  $H_2$  99,9% (AGA Gases Industriais), para minimizar a oxidação do material.

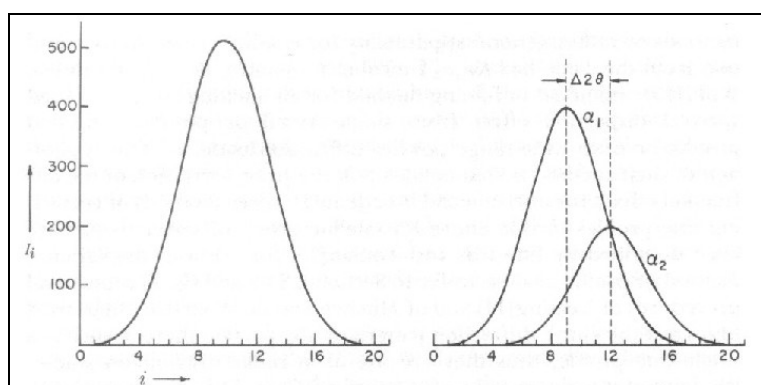


Figura 5.5 - Método de Rachinger. À esquerda, tem-se o pico experimental, e à direita, as contribuições de  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  separadamente. O método de Rachinger remove a contribuição  $K\alpha_2$  do perfil observado [24].

Os parâmetros de forma do pico de difração da amostra padrão foram inseridos no *software* e empregados para a remoção da contribuição do instrumento  $g(x)$  ao alargamento do pico observado, através de um procedimento implementado no algoritmo do *software* que está baseado nas Equações 4.14 e 4.15.

O pico selecionado para análise é o pico de difração devido aos planos da família  $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$  da solução sólida Ni-Cr, que possui uma estrutura cristalina CFC. Este plano foi escolhido por apresentar um *background* linear e nenhuma sobreposição de picos vizinhos.

#### 5.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Um difratômetro de raios X Phillips modelo X'pert MPD foi empregado na obtenção dos difratogramas para a caracterização de fases cristalinas e determinação do tamanho de cristalito e micro-deformações de rede. O difratômetro utiliza um tubo de raios X com alvo de Cu e, em todas as análises realizadas neste trabalho, o tubo de raios X operou com uma tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40mA. O difratômetro conta ainda com um monocromador de grafite no sistema ótico secundário. A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de análise empregados neste trabalho.

Tabela 5.2– Parâmetros empregados nas análises de difração de raios X

Parâmetro	Valor
Passo	0,02°
Tempo por Passo	10 s
Fenda de Emissão	0,5°
Fenda de Recepção	0,25°
Janela	20 mm
Rotação da Amostra	Sim

#### 5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS PÓS E REVESTIMENTOS

A evolução microestrutural das partículas de superliga NiCrAlY foi monitorada através da interrupção periódica do processo de MAE e remoção de uma pequena quantidade (aproximadamente 50g) de pó para a caracterização.

A evolução morfológica das partículas de superliga NiCrAlY foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico JEOL JSM-5800. Uma pequena quantidade de material é colada sobre substratos especiais e uma fina camada de ouro foi depositada na superfície através de *sputtering* para assegurar uma boa condutividade elétrica da superfície da amostra. A evolução do tamanho das partículas em função do tempo de processamento foi monitorada através do uso de um granulômetro por difração de

laser CILAS 1180, empregando com meio de dispersão água e agitação por ultrassom. As amostras para serem analisadas foram removidas do container de moagem a cada 2 horas de moagem para a realização da caracterização microestrutural.

A microestrutura dos revestimentos foi observada na seção transversal através de um microscópio ótico Olympus BX51M, equipado com câmera digital, após preparação metalográfica convencional e polimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1\mu\text{m}$ . Não foi empregado ataque metalográfico para análise microestrutural.

A microdureza Vickers dos revestimentos foi medida com um microdurômetro Buehler Micromet 2000, empregando carga de 2 N. Os valores apresentados são a média de 10 indentações realizadas em posições aleatórias na seção transversal do revestimento.

O nível de contaminação por Fe (principal elemento contaminante neste caso) foi medida através da análise do material processado através do uso de um espectrômetro por fluorescência de raios X Shimadzu XRF-1800. As análises foram realizadas de modo semi-quantitativo colocando a amostra sobre um filme de poliéster.

## 5.6. DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A deposição dos revestimentos foi realizada através da técnica de aspersão térmica hipersônica ou aspersão térmica HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*), empregando um equipamento HP/HVOF JP-5000, fabricado pela TAFE Inc., divisão da Praxair Surface Technologies Inc, IN, USA. Este equipamento gera uma chama de altíssima velocidade ( $1000\text{-}1200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e temperatura relativamente baixa (até  $2800^\circ\text{C}$ )<sup>[38]</sup> através da combustão de uma mistura de  $\text{O}_2$  e querosene de aviação tipo K1. A Figura 5.6 apresenta esquematicamente o equipamento utilizado neste trabalho.

Os parâmetros de deposição, um para chama oxidante e outro para chama redutora (calculados a partir de fórmulas fornecidas pelo fabricante do equipamento) são listados na Tabela 5.3. A escolha dessas condições de deposição deve-se ao fato de que a quantidade de oxigênio presente na superliga

NiCrAlY após a deposição influencia as propriedades mecânicas e a resistência à oxidação do revestimento.

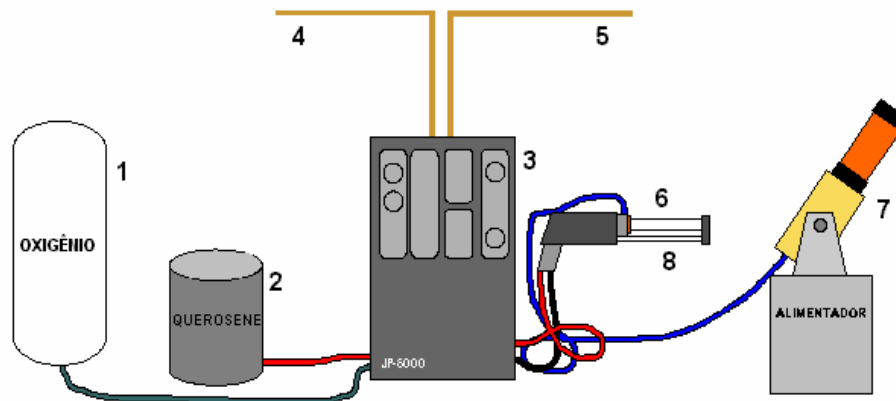


Figura 5.6 - Equipamento de HVOF utilizado para a obtenção dos revestimentos neste trabalho. (1 e 2) Tanque de oxigênio (gás comburente) e tanque de querosene (combustível); (3) Painel de operação (partida do equipamento e controle da pistola de aspersão); (4 e 5) Entrada e saída da água de refrigeração; (6) Pistola de aspersão; (7) Alimentador; (8) Camisa refrigeradora no bico da pistola.

Tabela 5.3– Parâmetros de deposição utilizados para a deposição dos revestimentos.

TIPO DE CHAMA	PARÂMETRO	VALOR
<b>Oxidante</b> (Razão $O_2$ /Combustível = 1,25)	Fluxo de Oxigênio	$0,015 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Fluxo de Combustível	$6,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Distância de Deposição	0,35 m
	Comprimento do Bico	0,15 m
	Taxa de Alimentação	$0,05 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Redutor</b> (Razão $O_2$ /Combustível = 0,80)	Fluxo de Oxigênio	$0,011 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Fluxo de Combustível	$6,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Distância de Deposição	0,35 m
	Comprimento do Bico	0,1 m
	Taxa de Alimentação	$0,05 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$

Os revestimentos foram depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 de dimensões 100x50x3mm<sup>3</sup>. A preparação da superfície dos substratos antes da deposição consistiu no jateamento abrasivo com granalha de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eletrofundida de grão 80 (165 µm) e pressão do ar comprimido de 405 kPa, para propiciar a formação de rugosidade superficial (que favorece a adesão do revestimento) e a limpeza da superfície. A deposição do revestimento foi realizada manualmente até atingir a espessura média de 100µm.

### **5.7. DETERMINAÇÃO DA FLUIDEZ DOS PÓS**

Um funil tipo Hall foi empregado para a determinação da fluidez dos pós processados por MAE, segundo a norma ASTM B 213.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS

A Figura 6.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental, onde estão indicadas em vermelho as condições em que não ocorreu moagem efetiva do material.

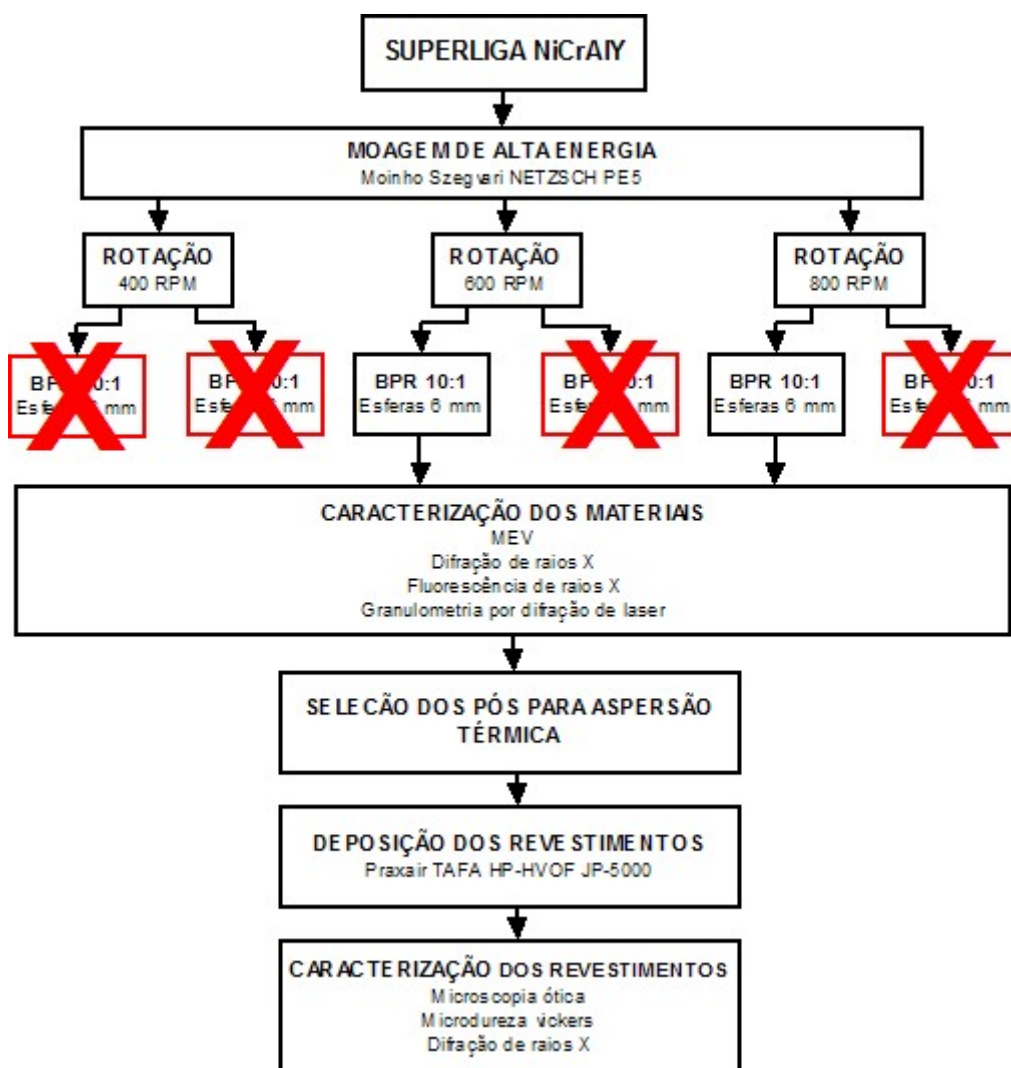


Figura 6.6.1 - Fluxograma do procedimento experimental, mostrando as condições de processamento em que não ocorreu moagem efetiva.

A análise morfológica da superliga processada a 400 rpm durante 4 horas mostra que apenas uma pequena parte do material foi efetivamente moída, como pode ser visto através da Figura 6.2, onde a maioria das partículas apresenta a morfologia esférica, típica do material original (Figura 5.2). Isso pode ser atribuído a

uma velocidade insuficiente para promover uma agitação efetiva na carga de esferas e material.

W. Wang <sup>[39]</sup> mostra que em um moinho Szegvari, existe uma velocidade crítica, a partir da qual a carga de esferas passa a mover-se livremente como um líquido, tornando menos provável a formação de “zonas mortas” no interior do *container*. O fato de empregar um líquido como ACP pode reduzir ainda mais a possibilidade de formação de “zonas mortas”, já que o líquido pode exercer forças de arraste fluidodinâmico sobre o material no interior do *container*, impedido inclusive sua sedimentação.

Além disso, é visto na literatura que as rotações típicas para produção de materiais nanoestruturados em moinhos Szegvari são da ordem de 100-300 rpm <sup>[39,40,47]</sup>. No presente trabalho, mesmo em rotações tão altas quanto 400 rpm, não são alcançadas a velocidade mínima para provocar a agitação efetiva da carga de esferas. Esta diferença pode ser atribuída às características construtivas do moinho, como as distâncias das hastes agitadoras às paredes e ao fundo do *container* de moagem, o número de hastes agitadoras, o espaçamento e a distribuição das mesmas no interior do moinho, já que estes são os fatores geométricos que determinam a agitação da carga no interior do moinho.

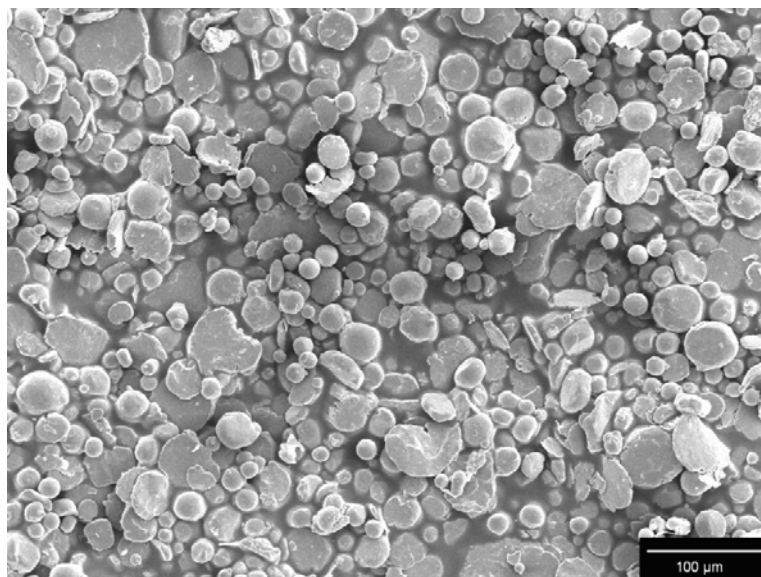


Figura 6.2 - Morfologia das partículas da superliga NiCrAlY, após moagem por 4h a 400 RPM com BPR 10:1. Observa-se a presença de um pequeno número de partículas com morfologia irregular.

A maior quantidade de corpos moedores, empregados nas condições de BPR 20:1, prejudica de sobremaneira a movimentação da carga de esferas, já que a quantidade maior de esferas pode restringir a movimentação da carga, mesmo nas mais elevadas rotações empregadas (600 e 800 rpm) [39].

A Figura 6.3 apresenta a morfologia das partículas do material processado a 800 rpm e BPR 20:1 durante 4 horas, onde é possível ver um grande número de partículas com morfologia esférica. Provavelmente, condições de BPR 20:1 podem ser empregadas com o moinho NETZSCH PE5 usado neste trabalho somente com a redução da quantidade de material a ser processado, pois o moinho não é capaz de agitar eficazmente uma carga de 10 kg de esferas. Nestes casos, o nível de preenchimento do moinho manteve-se abaixo de 50% do volume interno do *container*, valor considerado ideal para permitir a expansão da carga em movimento, o que ressalta o fato do moinho não ter capacidade de agitar esta grande quantidade de corpos moedores.

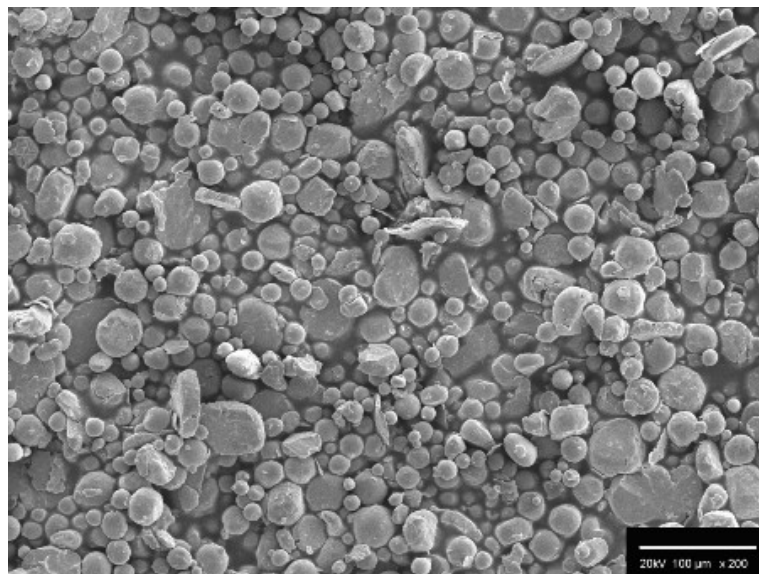


Figura 6.3 - Morfologia das partículas da superliga NiCrAlY, após moagem por 4H a 800 RPM com BPR 20:1.

Quando o material é processado a 600 rpm e uma BPR de 10:1, ocorre uma moagem efetiva de toda a carga de pó colocada no moinho, como pode ser visto através das Figuras 6.4 e 6.5 (material processado por 1 e 8 horas nestas condições, respectivamente). A morfologia das partículas é profundamente alterada



já nas primeiras horas de processo, tornando-se achatadas, e pode-se observar ainda a presença de um número razoável de partículas com morfologia esférica (material não moído) e um grande número de pequenos fragmentos de partículas. A Figura 6.6 mostra o aspecto de uma partícula que sofreu moagem efetiva, onde se podem observar as fraturas na borda das grandes partículas, e um grande número de pequenos fragmentos.

Através da Figura 6.7, observa-se uma redução do número de partículas esféricas ao longo do processo de moagem, mas algumas partículas ainda permanecem com morfologia esférica original, e vão desaparecendo à medida que aumenta o tempo do processo de MAE.

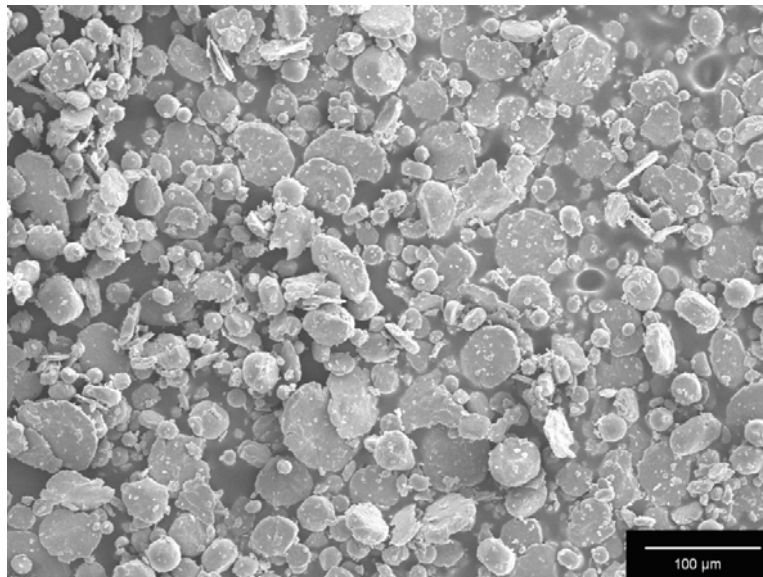


Figura 6.4 - MEV das partículas da superliga NiCrAlY, moída por 1 hora a 600 rpm e BPR 10:1.

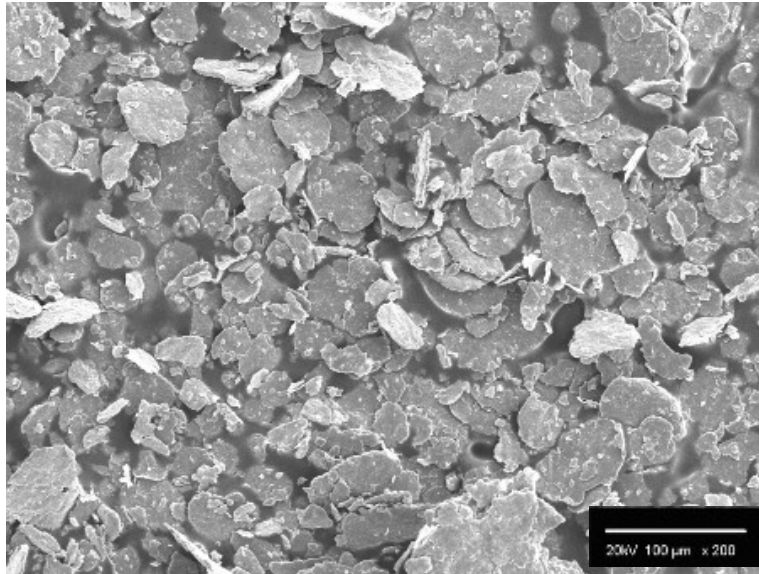


Figura 6.5 - Morfologia das partículas da superliga NiCrAlY, moída por 8 horas a 600 rpm e BPR 10:1.

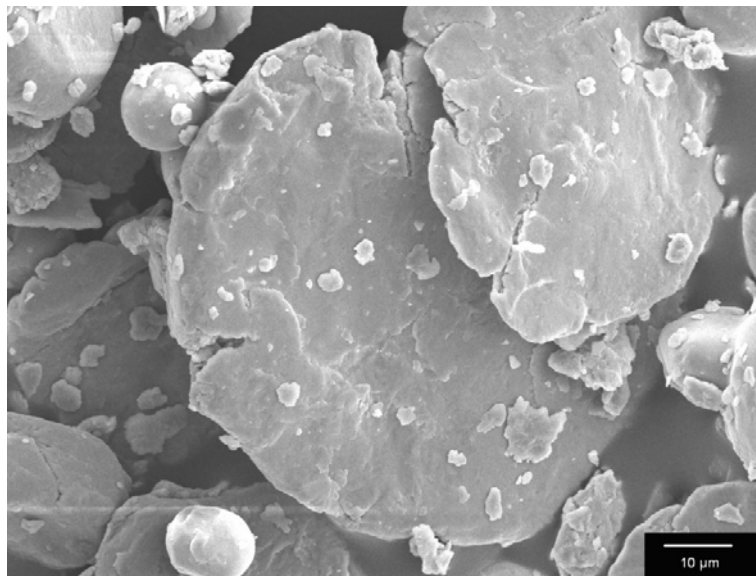


Figura 6.6 - Morfologia típica de partículas dúcteis após a primeira hora de processamento em MAE para uma superliga NiCrAlY, onde pode-se observar a presença de pequenos fragmentos junto a partículas maiores.

Segundo Suryanarayana <sup>[8]</sup>, o início do processo de moagem é marcado pela intensa deformação plástica que leva ao encruamento das partículas e posterior fratura. Isto aumenta a tendência das partículas soldarem-se umas às outras (Figura 6.7), pelo fato de apresentarem superfícies altamente reativas (devido à fragmentação), o que levaria a um aumento no tamanho médio das partículas <sup>[8]</sup>.

Essa sobreposição e soldagem a frio de pequenos fragmentos é o coração do processo de MA, já que provoca a mistura homogênea dos componentes, levando o material final a ter uma composição química global igual à proporção inicial entre os componentes. A Figura 6.8 apresenta a variação dos valores  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  da superliga em função do tempo de processamento nestas condições de moagem.

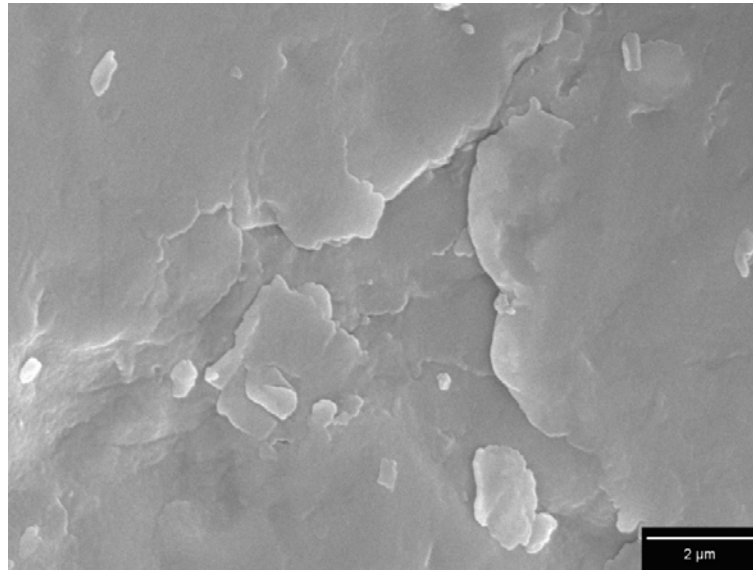


Figura 6.7 – Partículas diminutas sobre a superfície de uma partícula bem maior, cuja junção seria devida à soldagem a frio entre partículas. Material processado a 600 RPM e BPR 10:1 durante 2 horas.

Pode-se observar que, para a superliga NiCrAlY, empregada neste trabalho, ocorre um significativo crescimento da fração mais grosseira ( $D_{90}$ ) das partículas nas 8 horas de processamento. O aparente crescimento do tamanho das partículas parece estar ligado ao fato das partículas apresentarem uma grande razão de aspecto  $d/e$  (diâmetro/espessura), o que leva a superestimar o tamanho das partículas devido ao processo de medição através de difração de laser. Neste caso, o crescimento das partículas normalmente associado à soldagem a frio entre as partículas e/ou fragmentos, aparentemente não comanda o mecanismo de crescimento, provavelmente devido à ação do ACP líquido empregado neste trabalho. Suryanarayana <sup>[8]</sup> mostra que dependendo da natureza do ACP empregado, há um comportamento distinto sobre o crescimento do tamanho das partículas devido à soldagem a frio pela ação do ACP, que controla a extensão da soldagem a frio das partículas.

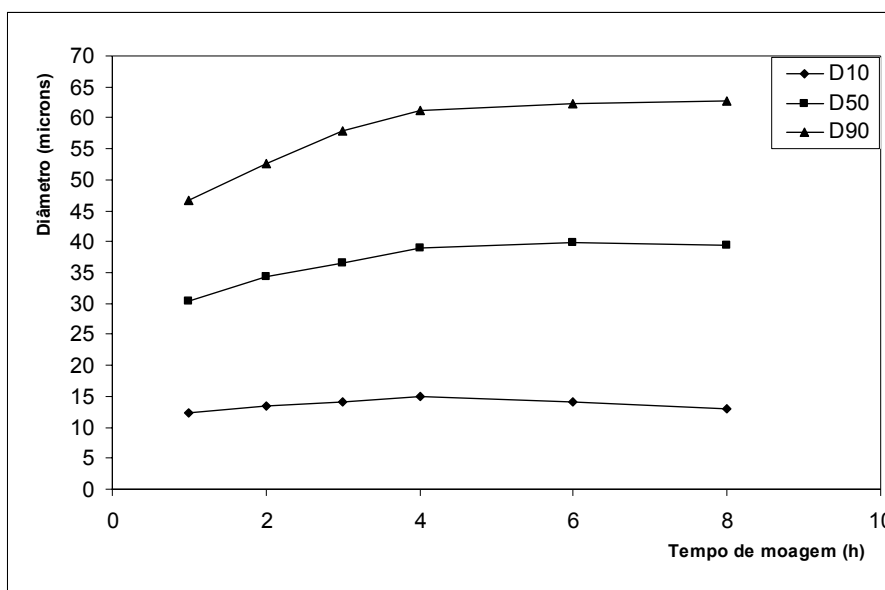


Figura 6.8 - Variação dos valores  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY processada a 800 RPM e BPR 10:1.

O processamento do material em rotações mais elevadas (800 rpm, para BPR10:1) possibilita uma homogeneização mais rápida do que quando o material é processado a 600 rpm com a mesma razão BPR, devido a maior rotação empregada. A Figura 6.9 mostra a morfologia das partículas processadas nestas condições durante 2 horas. O material processado nestas condições não apresenta partículas com formato esférico a partir de 2 horas de processamento, o que indica a homogeneização mais efetiva da carga devido à maior agitação das esferas e arraste fluidodinâmico proporcionado pelo ACP líquido.

A Figura 6.10 apresenta a variação dos valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  nesta condição de moagem, em função do tempo de processo. O diâmetro das partículas apresenta a mesma tendência em relação ao material processado a 600 rpm e BPR 10:1. Entretanto, como o tempo de processo foi estendido até 24 horas, pode-se observar o comportamento típico de materiais dúcteis processados por MAE.

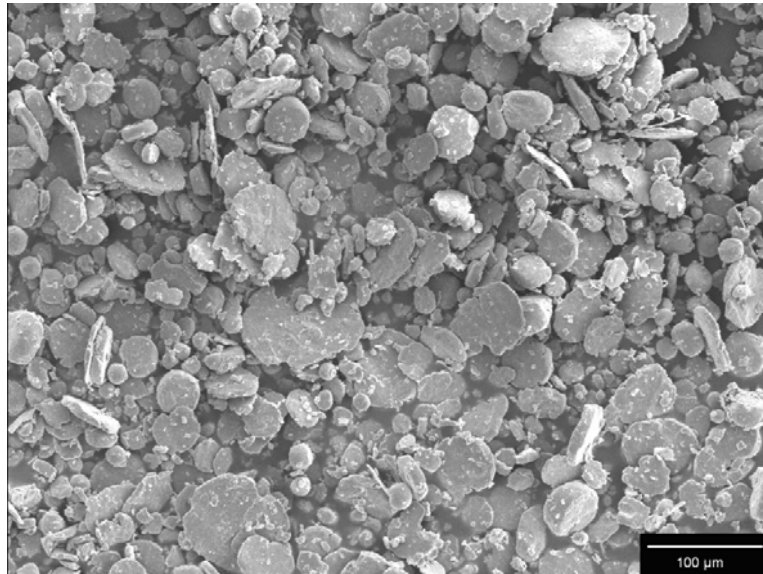


Figura 6.9 - Morfologia das partículas da superliga NiCrAlY, moída a 800 rpm e BPR 10:1 durante 2 horas.

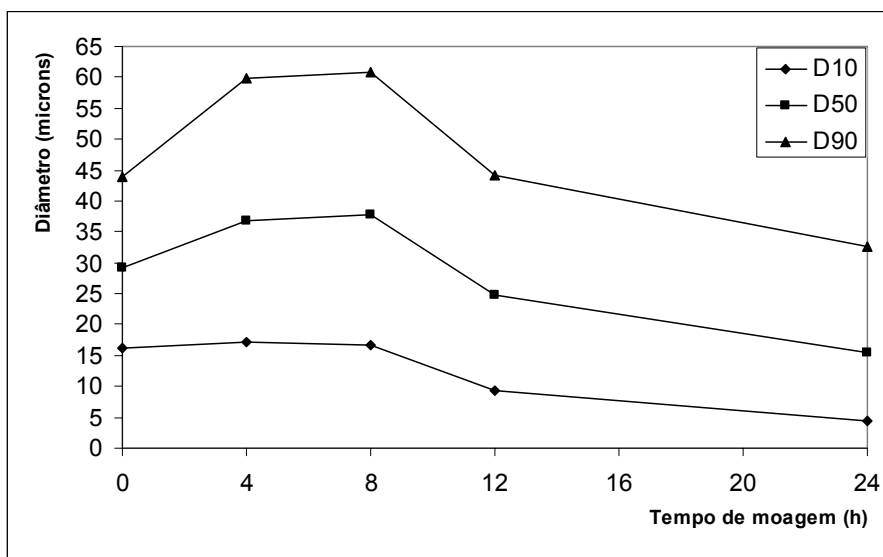


Figura 6.10 - Variação dos valores  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY. Observa-se o comportamento típico de materiais dúcteis processados por MAE.

## 6.2. EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO DE REDE

A Figura 6.11 mostra a evolução do perfil dos picos de difração de raios X em função do tempo de processamento em MAE a 600 rpm e BPR 10:1. Um alargamento apreciável dos picos de difração pode ser observado após a primeira

hora de processo, indicando a provável redução do tamanho médio dos cristalitos e introdução de defeitos cristalinos no material. Uma análise da Figura 6.4 (material processado a 600 RPM e BPR 10:1 durante 1 hora) sugere que nestas condições ainda resta uma apreciável quantidade de material que não sofreu moagem, levando a supor que a contribuição ao alargamento do pico devido ao material moído é mais acentuada do que a do material não moído.

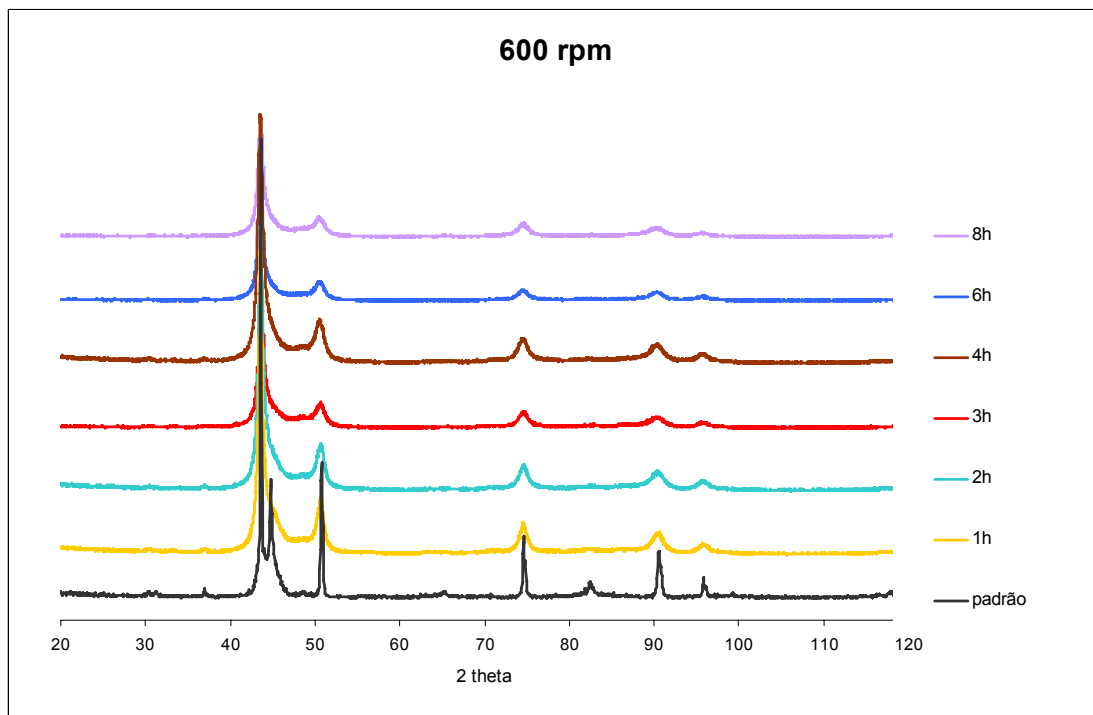


Figura 6.11 - Difractogramas de raios X, mostrando a evolução do alargamento dos picos de difração em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY processada a 600 rpm e BPR 10:1.

A Figura 6.12 mostra o pico referente à família de planos  $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$  da amostra processada a 600 rpm e BPR 10:1, empregada para a determinação do tamanho de cristalito e microdeformação de rede. Pode-se observar o topo irregular do pico onde a função Pearson-VII não se ajusta com precisão. Além disso, a remoção da contribuição da radiação  $K\alpha_2$  através do método de Rachinger pelo *software* Winfit proporcionou certa assimetria ao pico da radiação  $K\alpha_1$ . Estes fatores introduzem imprecisão na medição do tamanho de cristalito e microdeformação de rede <sup>[24]</sup>. A aplicação do método de Rachinger é uma maneira simplificada de remover a contribuição da radiação  $K\alpha_2$  neste caso onde o pico resultante é quase simétrico.

As imprecisões devido a este fator são de difícil quantificação, tornando as medidas realizadas neste trabalho uma primeira aproximação ao tamanho médio dos cristalitos e de microdeformação de rede.

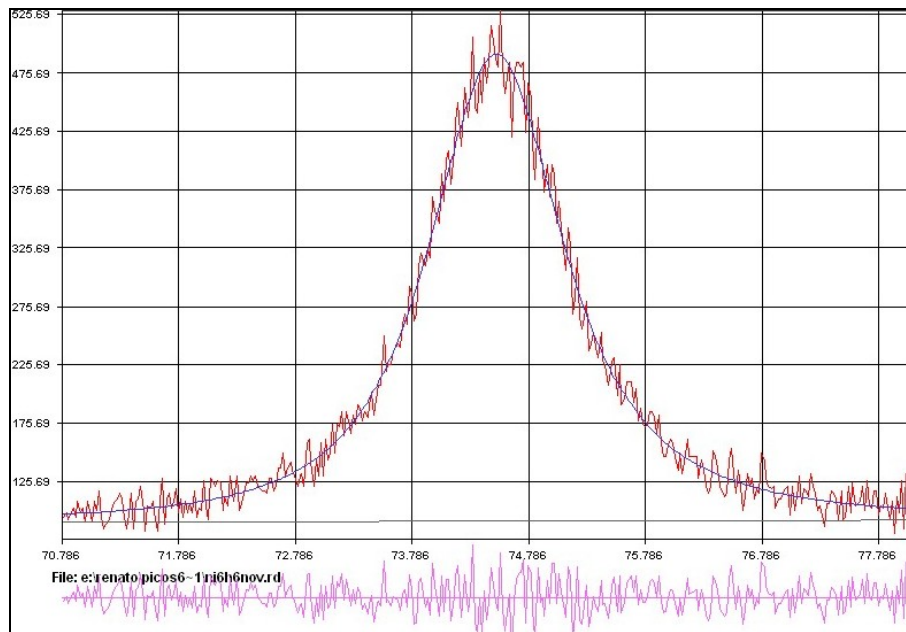


Figura 6.12 - Exemplo de ajuste da função Pearson-VII. Observa-se a sutil assimetria do pico devido ao método de Rachinger, e o ruído no topo do pico, onde a função não se ajusta com precisão. O gráfico abaixo do pico indica a diferença entre a curva observada e o *fitting*.

Uma metodologia mais rigorosa é necessária para uma separação dos picos  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  do perfil observado. Os outros *softwares* avaliados para este trabalho (Xfit e Fityk) não apresentam opções para a separação dos picos neste caso onde o perfil observado é quase simétrico.

A Figura 6.13 apresenta a evolução do tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de moagem para as condições de moagem acima. O comportamento observado na Figura 6.13 é típico para materiais metálicos processados por MAE, onde ocorre uma rápida redução do tamanho médio dos cristalitos, atingindo valores menores do que 100nm logo após o início do processo de MAE. Após isso, o tamanho médio vai se aproximando de um valor assintótico, que depende de inúmeros parâmetros como as condições de moagem e as próprias características do material, como ponto de fusão, estrutura cristalina, composição química, entre outros [4,8,13,19,20,22].

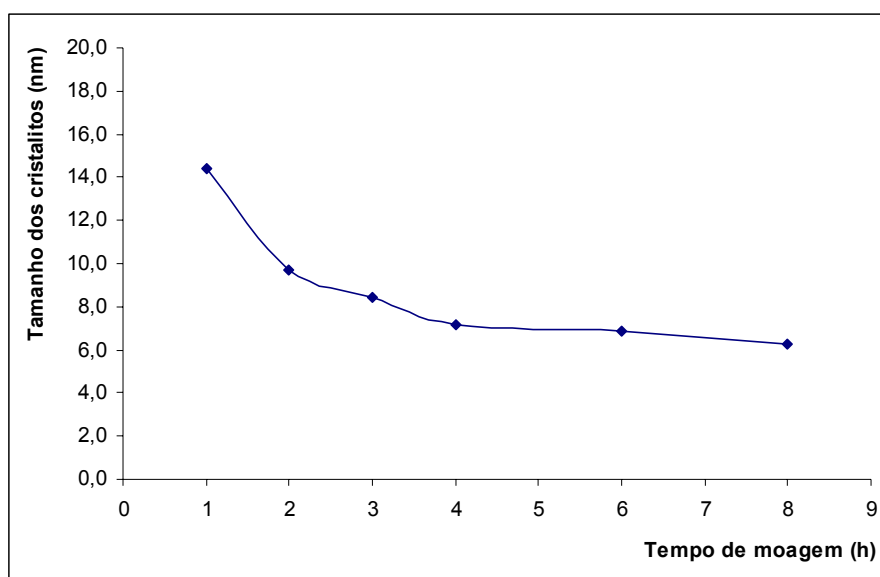


Figura 6.13 - Evolução do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY, moída a 600 rpm e BPR 10:1.

Quando é empregado 800 rpm e BPR 10:1, um comportamento similar referente ao alargamento dos picos de difração de raios X é observado. Os tempos necessários para obter valores similares de tamanho de cristalito, entretanto, são menores. Este comportamento é facilmente explicado pela maior energia e impacto dos corpos moedores e maior frequência de impacto devido a maior velocidade dos corpos moedores <sup>[8]</sup>. A Figura 6.14 mostra a variação do alargamento dos picos de difração em função do tempo de moagem, e a Figura 6.15 apresenta a mesma variação para o tamanho médio dos cristalitos.



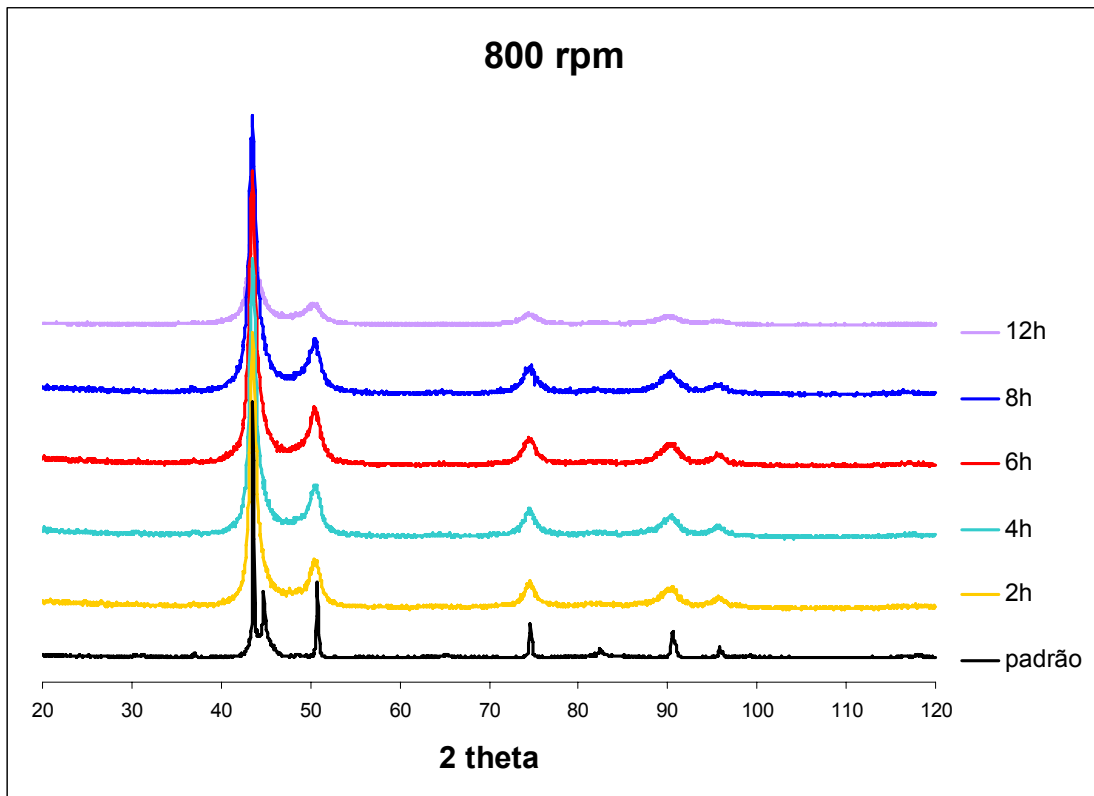


Figura 6.14 - Variação do alargamento dos picos de difração de raios X em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY, moída a 800 rpm e BPR 10:1.

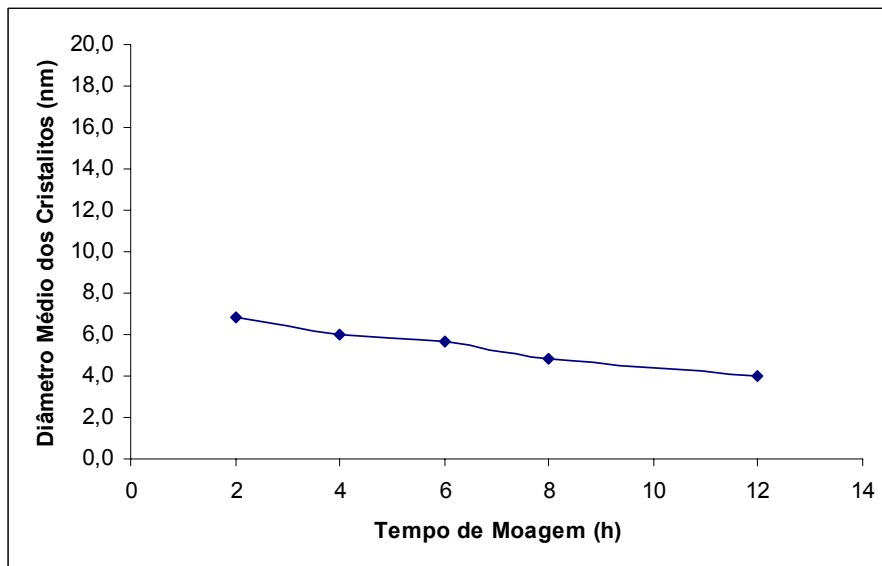


Figura 6.15 - Variação do diâmetro médio dos cristalitos em função do tempo de moagem da superliga NiCrAlY, moída a 800 rpm e BPR 10:1.

Segundo os mecanismos observados por <sup>[22]</sup>, a formação dos cristalitos nanométricos ocorre através da formação de bandas de cisalhamento e subdivisão

destas bandas em domínios cristalinos separados por contornos de grão de alto ângulo (cristalitos). A espessura das bandas de cisalhamento é dependente da taxa de deformação imposta sobre o material [41,42,43]. Valores típicos de tamanho de cristalito para metais e ligas metálicas dúcteis processadas por MAE em moinhos Szegvari variam entre 10 e 40 nm, com limites inferiores tipicamente entre 02 e 10 nm, dependendo dos parâmetros de moagem e do tipo de equipamento [10, 40, 41, 42]. Além disso, uma redução do tamanho médio dos cristalitos em função do aumento da velocidade de agitação do moinho para um mesmo material é observada no trabalho de Chung et. al [44]. Devido à imprecisão introduzida pelo método de Rachinger, o valor de tamanho de cristalito obtido neste trabalho pode ser considerado apenas com uma primeira aproximação ao tamanho médio em comparação a valores obtidos por outros métodos como a análise estatística através de microscopia eletrônica de transmissão ou aos métodos de análise de picos de difração *double-Voigt* e o método de Fourier de Warren-Averbach.

O cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos foi realizado após a separação da contribuição ao alargamento dos picos devido a microdeformação de rede. As Figuras 6.16 e 6.17 apresentam a variação dos valores de microdeformação de rede em função do tempo de processamento para as duas condições de moagem efetiva (600 rpm e 800 rpm, respectivamente).

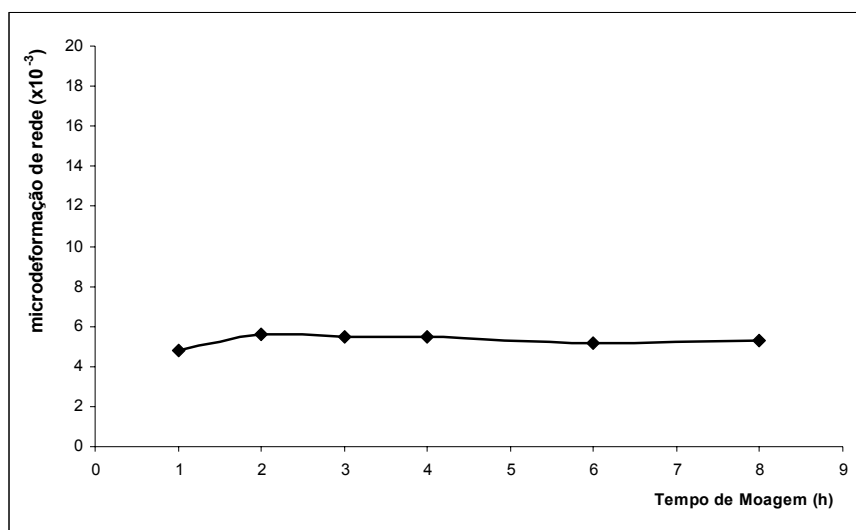


Figura 6.16 - Valores médios de microdeformação de rede para a superliga NiCrAlY, moída a 600 rpm, em função do tempo de moagem.

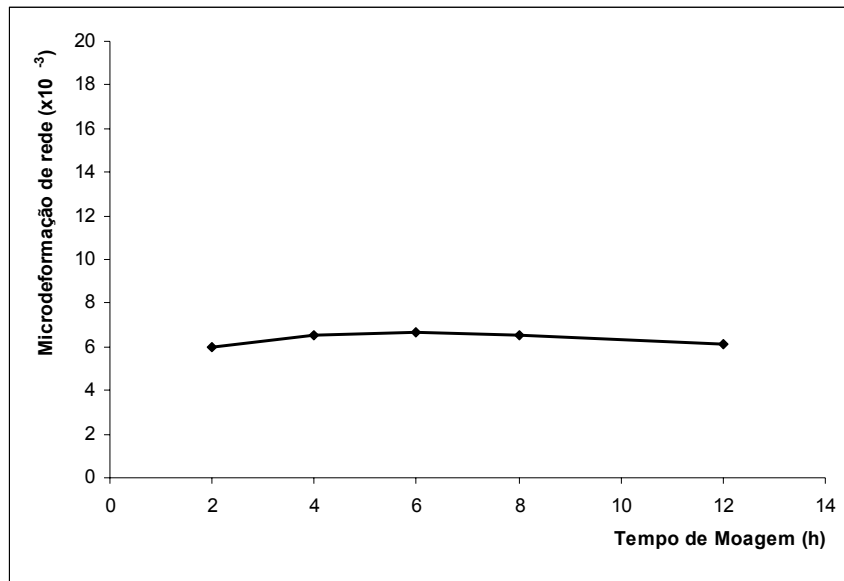


Figura 6.17 - Valores médios de microdeformação de rede para a superliga NiCrAlY, moída a 800 rpm em função do tempo.

Valores típicos de  $\epsilon$  entre  $2 \times 10^{-3}$  a  $10 \times 10^{-3}$  são encontrados para metais processados por MAE como, por exemplo, Fe<sup>[45]</sup> e Al<sup>[46]</sup>.

Durante o processo de MAE, é esperado que uma pequena quantidade de material proveniente do desgaste dos corpos moedores seja incorporada ao material processado. Esta contaminação é um dos fatores limitantes do processo de MAE quando há necessidade de produzir materiais com elevado grau de pureza. A Figura 6.18 mostra a evolução do nível de contaminação por Fe (principal contaminante) em função do tempo de processo e das condições de moagem.

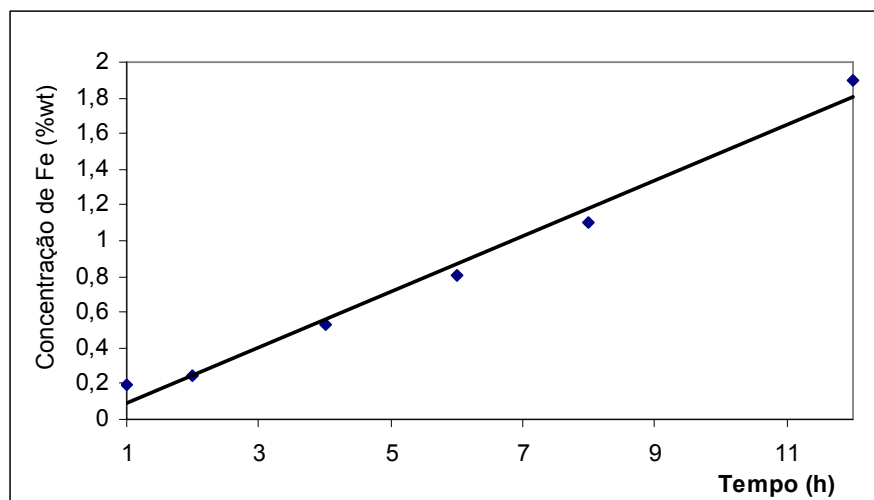


Figura 6.18 - Contaminação por Fe no processamento por MAE com 800 rpm e BPR 10:1.

Para se minimizar a contaminação, algumas providências podem ser tomadas, como revestir as hastes agitadoras e o interior do moinho com um material similar ao material a ser processado, bem como empregar ACP específicos para cada material, onde é possível reduzir o nível de contaminação por Fe a baixíssimos níveis [8].

### 6.3. SELEÇÃO DO PÓ E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Para a deposição dos revestimentos e posterior caracterização microestrutural, foi empregada a superliga processada durante 12 horas a 800 rpm e BPR 10:1. O critério de escolha baseou-se na distribuição de tamanho de partículas, mais próxima ao do material original dos revestimentos, e o menor tamanho de cristalito entre todos os experimentos.

Uma análise criteriosa da curva de distribuição granulométrica cumulativa (Figura 6.19) revela que, apesar do valor  $D_{10}$  ser próximo ao limite inferior de diâmetro do material convencional ( $15\mu\text{m}$ ), existe uma grande quantidade de partículas abaixo deste valor ( $\sim 25\%$ ). No outro extremo, pode-se constatar também que há uma pequena quantidade de material com tamanho de partícula superior a  $45\mu\text{m}$  (limite superior).

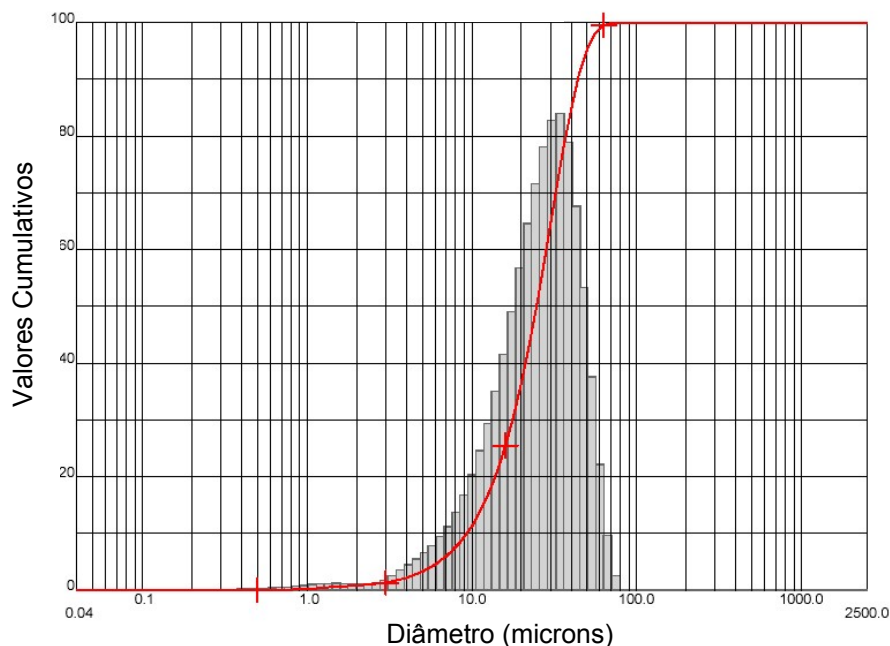


Figura 6.19 - Curva de distribuição granulométrica da superliga NiCrAlY, moída durante 12 horas a 800 rpm.

Partículas menores do que 15µm são suscetíveis à fusão durante o período de aquecimento na chama do equipamento de aspersão térmica HVOF, o que levaria à perda da estrutura nanométrica das partículas originadas a partir do processo de MAE. Como a formação de revestimentos nanoestruturados por aspersão térmica HVOF depende essencialmente da característica desta técnica de depositar materiais em um estado de alta plasticidade pela alta temperatura envolvida, seria altamente desvantajosa a presença de pequenas partículas como material de partida para a deposição. Além disso, a fusão das partículas durante o aquecimento na chama poderia trazer outros problemas para a deposição dos revestimentos, como o entupimento do bico do equipamento (região de aceleração e aquecimento das partículas) e uma oxidação excessiva do material, levando à formação de revestimentos com propriedades mecânicas e resistência a choque térmico inferiores [47,48].

Por outro lado, partículas grandes não atingem um estado de plasticidade suficiente para ficarem ancorados mecanicamente ao substrato e ao revestimento, ricocheteando na superfície e reduzindo a eficiência do processo de deposição. Algumas das grandes partículas podem ficar incorporadas ao revestimento devido ao impacto de outras partículas, reduzindo desta forma as propriedades mecânicas do revestimento.

A formação de partículas metálicas com pequeno diâmetro (fragmentos) é inerente ao processo de MAE. Estão presentes a partir do início do processo devido à severa deformação imposta pelo impacto dos corpos moedores. Esta é uma limitação do processo de MAE para a produção de pós para aspersão térmica. Para minimizar este problema, um estudo criterioso sobre a evolução do tamanho das partículas em função do tempo de processamento é fundamental para a produção de pós com granulometria otimizada para o processo.

A fluidez dos pós processados por MAE, devido a mudança de morfologia durante a moagem, torna-se inferior ao do material original (morfologia esférica). A medição da fluidez do pó original e do material processado a 800 rpm e BPR 10:1 em funil Hall revela que o material processado por MAE não é capaz de fluir através do orifício do funil. Entretanto, testes de alimentação empregando o alimentador Miller 1270 mostraram que o material processado por MAE pode ser empregado

para a deposição de revestimentos por aspersão térmica HVOF sem problemas de entupimento da tubulação de alimentação.

#### 6.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS

A microestrutura dos revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF empregando o pó original (chamado de revestimento convencional) pode ser vista nas Figuras 6.20 e 6.21, onde são apresentadas microestruturas dos revestimentos depositados com chama oxidante e redutora, respectivamente. A microestrutura mostrada na Figura 6.20 apresenta um revestimento com uma relativa grande quantidade de óxidos interlamelares (linhas escuras entre as lamelas) provocada pela oxidação das partículas durante o período de aquecimento na chama. Qualitativamente, pode-se dizer que o nível de porosidade deste revestimento é extremamente baixo com relação à microestrutura típica de revestimentos depositados por outras técnicas.

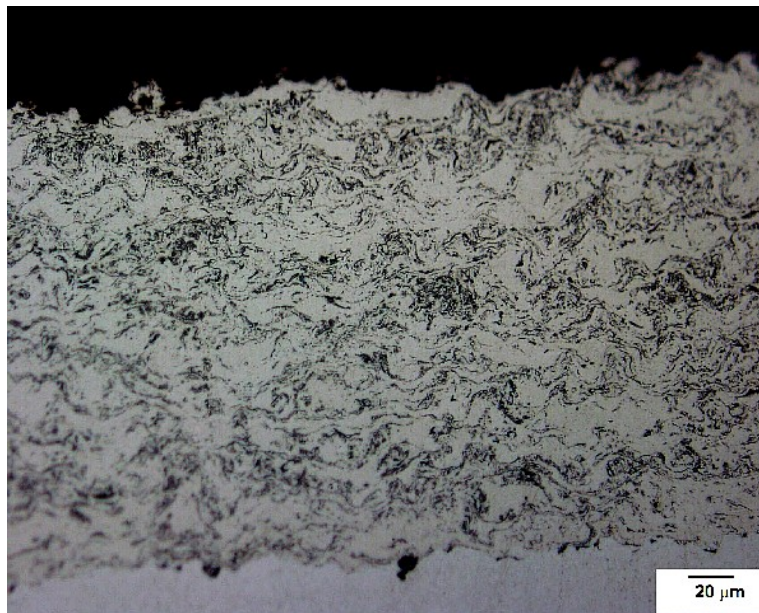


Figura 6.20 – Microestrutura do revestimento convencional da superliga NiCrAlY, depositada com chama oxidante.

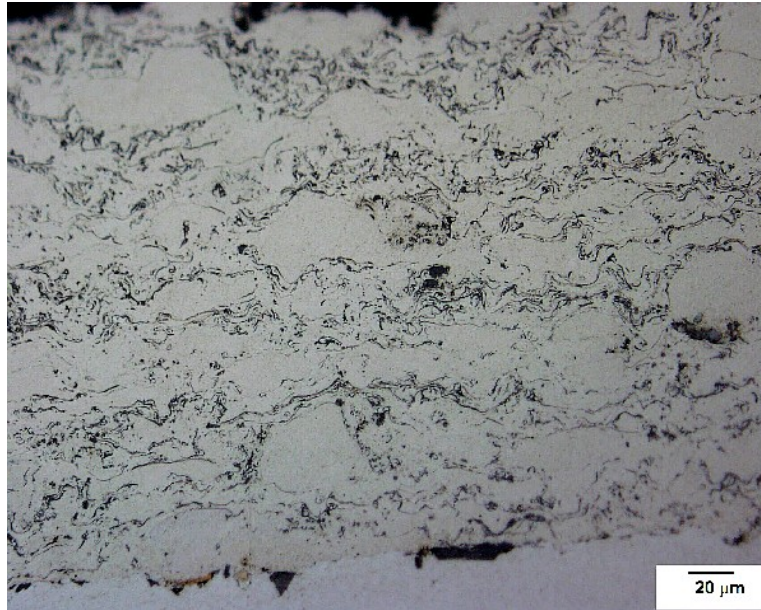


Figura 6.21 – Microestrutura do revestimento convencional da superliga NiCrAlY, depositada com chama redutora.

A microestrutura da Figura 6.21 apresenta uma porosidade ligeiramente superior ao da Figura 6.20, mas a quantidade de óxidos (interface escura entre as lamelas) é reduzida significativamente em relação ao revestimento depositado com chama oxidante. Além disso, a microestrutura da Figura 6.21 não apresenta um caráter lamelar acentuado como a da Figura 6.20. Isto pode ser atribuído às condições da chama, como temperatura e velocidade, que no caso da chama oxidante pode levar as partículas a atingirem maiores temperaturas e velocidade de impacto, o que origina uma microestrutura com caráter lamelar, como a da Figura 6.20.

A caracterização dos revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF empregando o pó processado em 800 rpm, BPR 10:1 e 8 horas de moagem mostra uma microestrutura complexa. A microestrutura dos revestimentos empregando este material e chama com condições oxidantes e redutoras é apresentada nas Figuras 6.22 e 6.23, respectivamente.

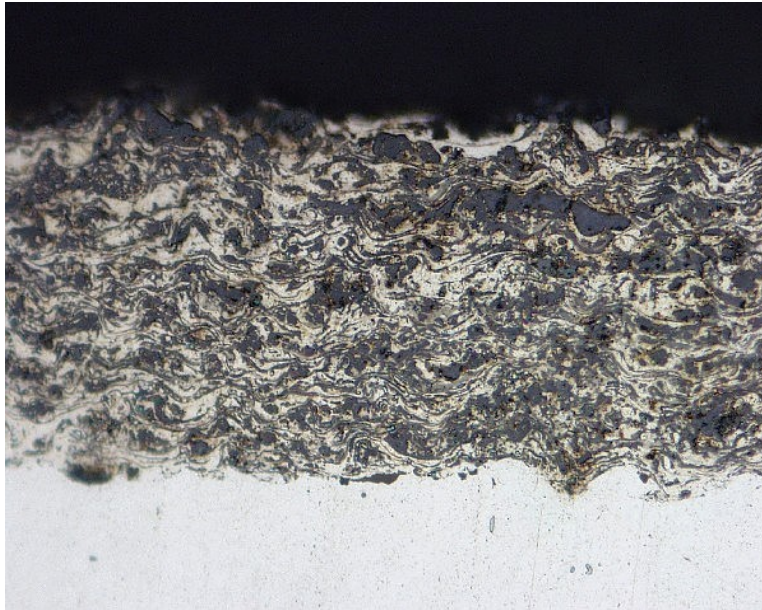


Figura 6.22 – Microestrutura do revestimento da superliga NiCrAlY, depositada com o pó nanoestruturado em condições de chama oxidante.

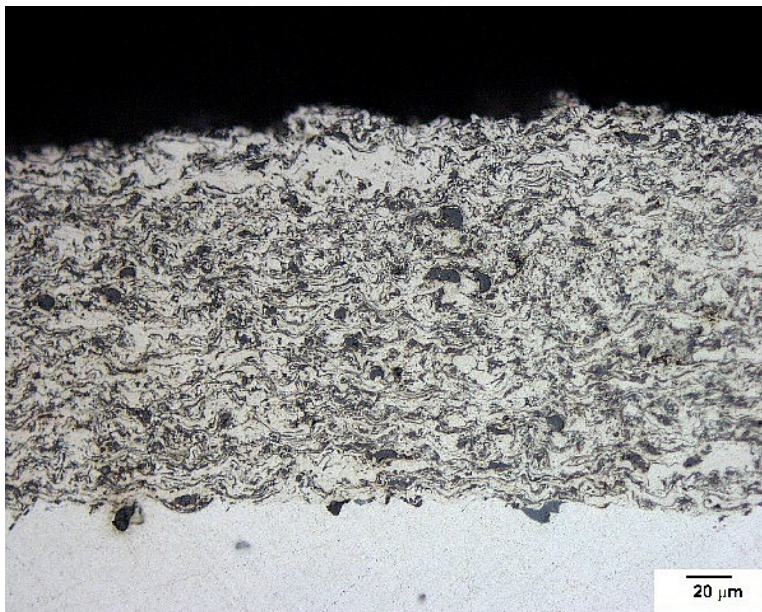


Figura 6.23 – Microestrutura do revestimento depositada com o pó nanoestruturado em condições de chama redutora. Observa-se uma grande redução da quantidade de óxidos na microestrutura em relação ao revestimento depositado com chama oxidante.

Na microestrutura da Figura 6.22, observa-se uma distribuição de lamelas grosseiras com coloração escura, que pode ser atribuída à intensa oxidação das partículas durante o aquecimento na chama. Entretanto, esta peculiaridade não é



observada na Figura 6.23, onde as regiões escuras situam-se entre as lamelas, indicando tratar-se de oxidação interlamelar.

A análise dos difratogramas dos revestimentos mostra que o alargamento observado para o material processado por MAE permanece após a deposição dos revestimentos, o que indica uma provável retenção do tamanho nanométrico dos cristalitos. O difratograma do revestimento depositado com chama oxidante (curva 2 da Figura 6.24) mostra um novo pico intenso e de pequena largura em  $2\theta = 27^\circ$ , que pode ser atribuído a formação de óxidos durante o processo de deposição dos revestimentos. Além disso, os picos situados em  $2\theta = 44^\circ$  apresentam-se separados, sugerindo um possível crescimento dos cristalitos. Os outros picos novos que surgiram no revestimento depositado com chama oxidante podem ser atribuídos à precipitação e/ou ao crescimento da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al nestas condições de deposição, já que coincidem com os picos de difração devido aos planos da família  $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$  ( $2\theta \sim 36^\circ$ ) e  $\langle 1\ 2\ 1 \rangle$  ( $2\theta \sim 65^\circ$ ).

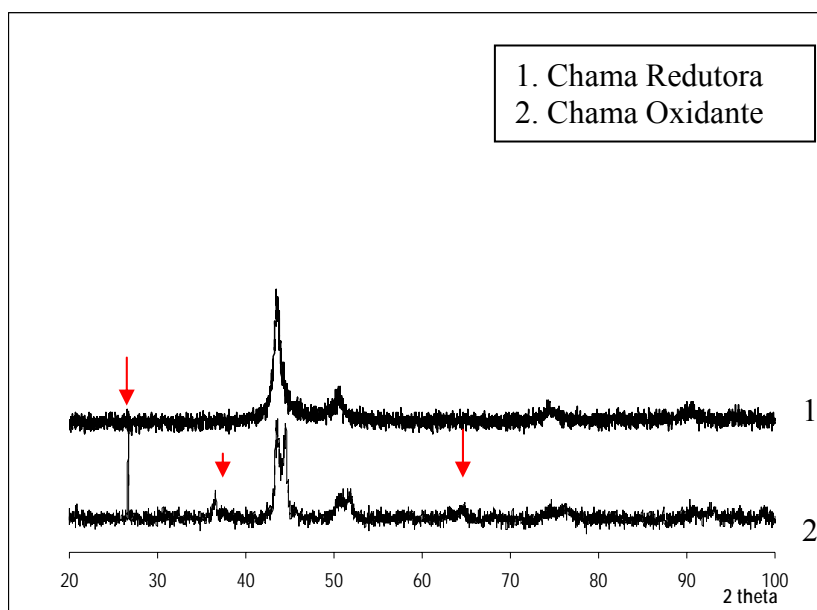


Figura 6.24 - Difratograma do revestimento nanoestruturado e do pó original empregado para a deposição da superliga NiCrAlY. As setas em vermelho indicam o surgimento de novos picos de difração em relação ao pó usado para deposição.

A determinação do tamanho dos cristalitos do revestimento depositado com chama oxidante não foi possível de ser realizada devido ao formato do pico da

família <2 2 0> apresentar-se deformado, o que poderia levar a um resultado errôneo. Além disso, pode-se observar uma redução apreciável na largura dos picos em  $2\theta \sim 44^\circ$ , onde já é possível resolver os dois picos individualmente. Este estreitamento dos picos pode ser atribuído a um crescimento exagerado no tamanho dos cristalitos.

O revestimento depositado com chama redutora apresentou um tamanho médio de cristalitos de 55nm. O crescimento dos cristalitos é atribuído ao aquecimento das partículas durante o período de aquecimento na chama do equipamento de aspersão térmica HVOF. Apesar das partículas atingirem temperaturas elevadas, o tempo de residência na chama é muito pequeno (poucos microsegundos), o que inibe a fusão e o crescimento dos cristalitos das partículas.

A Tabela 6.1 apresenta os valores de microdureza Vickers dos revestimentos depositados. Como pode ser verificado, o revestimento com tamanho de cristalito nanométrico apresenta um valor de microdureza 35% superior ao do revestimento convencional, sendo este aumento atribuído ao tamanho nanométrico dos cristalitos no revestimento. Valores típicos de aumento de microdureza em revestimentos metálicos nanoestruturados produzidos por MAE e depositados por aspersão térmica HVOF situam-se entre 20 e 60% superiores aos seus similares convencionais (com tamanho de cristalito micrométrico) [2].

Tabela 6.1– Valores de microdureza dos revestimentos

Revestimento	Convencional	Revestimento c/ chama oxidante	Revestimento c/ chama redutora
Microdureza HV <sub>200</sub>	453	530	612

O aumento de microdureza dos revestimentos nanoestruturados é relacionado com o tamanho nanométrico dos cristalitos (que em um material consolidado é equivalente a um grão) através da relação de Hall-Petch, segundo [49,50]. De uma maneira simplificada, uma redução do tamanho de grão do material leva a um aumento na dureza do mesmo, de acordo com a Equação 6.1:

$$Hv = Hv_o + kD^{1/2} \quad \text{(Equação 6.1)}$$

onde  $H_v$  é a microdureza Vickers resultante,  $H_{v_0}$  é a microdureza Vickers do material convencional,  $k$  é uma constante e  $D$  é o tamanho médio dos cristalitos (ou grãos).

Os resultados de microdureza Vickers mostram que os revestimentos depositados com chama oxidante possuem um valor médio de microdureza inferior ao do revestimento depositado com chama redutora. Isto pode ser atribuído a um crescimento acentuado dos cristalitos no revestimento depositado com chama oxidante proporcionado possivelmente pela maior temperatura de chama, o que concorda com a observação do estreitamento dos picos de difração (Figura 6.24) devido a um possível crescimento dos cristalitos. A presença de uma grande quantidade de óxidos na microestrutura dos revestimentos pode ainda estar influenciando a microdureza final dos revestimentos depositados nestas condições, já que os óxidos formados provavelmente possuem dureza superior ao da matriz metálica. Apesar disto, os valores finais de microdureza dos revestimentos depositados com chama oxidante apresentam-se menores do que o revestimento depositado com chama redutora, o que torna mais evidente o possível crescimento exagerado dos cristalitos no revestimento depositado nestas condições.

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na produção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e na deposição e caracterização dos revestimentos empregando estes pós permitem inferir as seguintes conclusões:

### QUANTO À OBTENÇÃO DE PÓS NANOESTRUTURADOS

- Foi possível obter partículas com cristalitos nanométricos da superliga NiCrAlY pela moagem de alta energia (MAE), tipo Szegvari. O tamanho médio de cristalito nanométrico foi inferior a 15nm após a primeira hora de processamento;
- Os parâmetros utilizados foram rotações de 600 e 800 rpm, empregando-se uma relação entre massa de corpos moedores e massa de pós (BPR) de 10:1 e utilizando hexano líquido como agente de controle do processo (ACP).
- A determinação do tamanho de cristalito através da análise do perfil dos picos de difração usando o método *single-line* pôde ser empregada como uma primeira aproximação ao tamanho médio dos cristalitos devido à imprecisão provocada pelo método de Rachinger. Uma metodologia mais rigorosa para a remoção da contribuição do pico da radiação  $K\alpha_2$  deve ser empregada para a obtenção de valores mais coerentes de tamanho de cristalito e microdeformação de rede.
- O processo de MAE provoca uma profunda alteração na morfologia das partículas, reduzindo a sua fluidez e levando a variação no tamanho das partículas em função do tempo de processo, além de produzir uma quantidade apreciável de pequenos fragmentos que pode ser prejudicial a deposição do revestimento;
- Não foi possível realizar o processamento de materiais com o moinho em rotações da ordem de 400 rpm, assim como o uso de BPR 20:1 em rotações de até 800 rpm. Estas deficiências podem estar associadas a problemas de projeto do moinho, como a disposição das hastes agitadoras no interior do

*container* e a sua distância até o fundo e as laterais do *container* de moagem. Em condições de BPR 20:1, o excesso de corpos moedores pode estar prejudicando a movimentação do material no interior do moinho;

## **QUANTO À OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO POR HVOF DE PÓS NANOESTRUTURADOS**

- Através do uso da técnica de aspersão térmica hipersônica e parâmetros de chama redutora, foi possível depositar revestimentos com microestrutura homogênea, com baixa porosidade e óxidos interlamelares empregando o material processado por MAE;
- A deposição por aspersão térmica hipersônica é capaz de depositar revestimentos sem destruir a estrutura nanométrica dos cristalitos, obtidos através da MAE. Entretanto, ocorre um pequeno crescimento no tamanho médio dos cristalitos, mas permanecendo abaixo de 100nm. Não foi possível medir o tamanho médio dos cristalitos do revestimento depositado com chama oxidante devido a uma distorção no pico de difração;
- Os revestimentos nanoestruturados depositados com chama redutora apresentam um aumento de 35% no valor médio de microdureza. Este aumento pode ser atribuído ao tamanho nanométrico dos cristalitos do revestimento, segundo a relação de Hall-Petch.
- Os revestimentos nanoestruturados depositados com chama redutora apresentam também uma microestrutura com menor quantidade de óxidos em relação ao seu similar depositado com chama oxidante.

## 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de permitir uma caracterização mais precisa do material desenvolvido neste trabalho, sugere-se realizar uma comparação entre os valores obtidos através de uma análise estatística via microscopia eletrônica de transmissão com os resultados obtidos através da análise do perfil alargado dos picos de difração de raios X. Este procedimento será fundamental para a adoção de rotinas de determinação do tamanho de cristalitos através da análise dos picos alargados de difração de raios X com maior precisão. Além disso, outros métodos de determinação de tamanho de cristalitos por difração de raios X deverão ser analisados, como o método *double-voigt*.

Quanto ao material obtido por MAE, um próximo passo a ser adotado é o processamento do material em moinhos planetários, empregando temperaturas criogênicas, onde alguns autores observaram que as partículas resultantes não possuem uma razão de aspecto tão grande quanto ao material processado em moinhos Szegvari. Uma razão de aspecto menor pode proporcionar melhor fluidez para os pós, bem como reduzir a área superficial das partículas, o que reduz o grau de oxidação das partículas durante o processo de deposição.

Com relação aos revestimentos, sugere-se a otimização dos parâmetros de deposição, buscando a redução da quantidade de óxidos interlamelares e o menor crescimento do tamanho dos cristalitos. Além disso, a caracterização de outras propriedades dos revestimentos, como a tenacidade à fratura, a resistência ao desgaste e à corrosão, seriam importantes informações para a definição de aplicações tecnológica de tais revestimentos.

Além disso, uma análise mais detalhada sobre a contaminação do material processado por MAE é necessária, levando em consideração a contaminação por O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e C, sendo o último proveniente da decomposição do ACP.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Londres, Institute of Physics Publishing, 1996, p. 201-218.
- <sup>2</sup> G-M. Chow, N.I. Noskova. NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Materials: Science and Technology 1<sup>st</sup> edition. Washington, NATO Advanced Study Institute, 1999, 463 p.
- <sup>3</sup> A.S. Edelstein, J.S. Murday, B.B. Rath. Challenges in Nanomaterials Design. Progress in Materials Science 42, 1997, pgs. 5-21.
- <sup>4</sup> J. He, J.M. Schoenung. Nanostructured Coatings. Materials Science and Engineering A 336, 2002, pgs. 274-319.
- <sup>5</sup> Y. Chen, N. Glumac, B.H. Kear, G. Skandan. High Rate Synthesis of Nanophase Materials. Nanostructured Materials 9, 1997, pgs. 101-104.
- <sup>6</sup> D. Vollath, D.V. Szabó, J. Haußelt. Synthesis and Properties of Ceramic Nanoparticles and Nanocomposites. Journal of European Ceramic Society 17, 1997, pgs. 1317-1324.
- <sup>7</sup> G. Gonzáles, J.A. Freites, C.E. Rojas. Synthesis and Characterization of Nanophase Particles Obtained by D.C.Sputtering. Scripta Materialia 44 (2001), pgs. 1883-1887.
- <sup>8</sup> C. Suryanarayana. Mechanical Alloying and Milling. Progress in Material Science 46 (2001), 1-184. Pergamon Press.
- <sup>9</sup> R.M. Davis, C.C. Koch. Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium. Scripta Metalurgica 21, 1987. Pgs. 305-310. Pergamon Journals Ltda.
- <sup>10</sup> C. Suryanarayana In: Powder metal technologies and applications. ASM Handbook vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80-90.
- <sup>11</sup> L. P. S. dos Santos. Caracterização Óptica e Estrutural de PbTiO<sub>3</sub> Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia. Tese de Doutorado, São Carlos, SP, 2002.
- <sup>12</sup> H. Zoz. Performance of the Simoloyer 1a. edição. Kreuztal, DE. Documento eletrônico, disponível em [www.zoz.de](http://www.zoz.de).

- <sup>13</sup> H.H. Tian, M. Atzmon. Kinetics of Microstructure Evolution in Nanocrystalline Fe Powder During Mechanical Attrition. *Acta Materialia* No. 4, Vol. 47, pgs 1255-1261.
- <sup>14</sup> P. Tessier, H. Enoki, M. Bououdina, E. Akiba. Ball-milling of Mg<sub>2</sub>Ni Under Hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds* 268 (1998), pgs. 285-289.
- <sup>15</sup> Y. Chen, J.S. Williams. Formation of Metal Hydrides by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 217 (1995), pgs. 181-184.
- <sup>16</sup> A.P. Radlinski, A. Calka, B.W. Ninham, W.A. Kaczmarek. Application of Surface Active Agents in Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering A* Vol. 134, 1991, pgs. 1346-1349.
- <sup>17</sup> L. Lu, M.O. Lai, S. Zhang. Diffusion in Mechanical Alloying. *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 67, 1997, pgs. 100-104.
- <sup>18</sup> A.K. Bhattacharya, E. Arzt. Temperature Rising During Mechanical Alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol. 27, 1992, pgs. 749-754.
- <sup>19</sup> D.L. Zhang. Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling. *Progress in Material Science* 49 (2004), pgs. 537-560.
- <sup>20</sup> J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye. Microstructure Investigations of Ball Milled Materials. *Microscopy Research and Technique* 40 (1998), pgs. 101-121.
- <sup>21</sup> A.W. Weeber and H. Bakker. Amorphization by Ball Milling: A Review. *Physica B* 153 (1988), pgs. 93-135.
- <sup>22</sup> H-J. Fecht. Nanostructure Formation by Mechanical Attrition. *Nanostructured Materials* 6 (1995), pgs. 33-42.
- <sup>23</sup> D. Balzar. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. Disponível em 18/07/2003 no endereço <http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/IUCRbook.pdf>
- <sup>24</sup> Klug, H. P., Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* 2a edição, 1954. John Wiley and Sons.
- <sup>25</sup> D. Balzar. Profile Fitting of X-Ray Diffraction Lines and Fourier Analysis of Broadening. *Journal of Applied Crystallography* 25 (1992), pgs. 559-570.



- <sup>26</sup> D. Balzar, S. Popovic. Reliability of the Simplified Integral-Breadth Methods in Diffraction Line-Broadening Analysis. *Journal of Applied Crystallography* 29 (1996), pgs. 16-23.
- <sup>27</sup> J. Connolly. Tutorial Materials X-Ray Powder Diffraction. Disponível em: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/>. Acesso em 29 nov. 2003.
- <sup>28</sup> A. O'czerny, R. Thorpe. Soluções de Alta Velocidade para Suas Necessidades de Aplicação. São Paulo, Praxair Surface Technologies, 2001.
- <sup>29</sup> Praxair Surface Technologies Inc. Powder Solution Catalog 2003. Disponível em: [www.praxair.com](http://www.praxair.com). Acesso em 10 out. 2003.
- <sup>30</sup> H.K.D.H. Bhadeshia. Nickel Based Superalloys. Cambridge, UK. Disponível em <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>. Acessado em 23 mai. 2004.
- <sup>31</sup> Th. H. de Keijser, J. L. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels. Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-Ray Diffraction Line Broadening. *Journal of Applied Crystallography* 15, 1982, 308-314.
- <sup>32</sup> J. L. Langford. A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines Using the Voigt Function. *Journal of Applied Crystallography* 11, 1978, 10-14.
- <sup>33</sup> C.E. Krill, R. Birringer. Estimating Grain-size Distribution in Nanocrystalline Materials from X-Ray Diffraction Profile Analysis. *Philosophical Magazine* 77, No3, 1998, pgs. 621-640.
- <sup>34</sup> V. Volvoda, J. Musil. X-Ray Analysis of Stain in Titanium Nitride Layers. *Thin Solid Films* 149, 1987, pgs. 49-60.
- <sup>35</sup> K. Santra, P. Chatterjee, S.P.S. Gupta. Voigt Modelling of Size and Strain Analysis: Application to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Combustion Technique. *Bulletin of Material Science* 25, 2002, pgs. 251-257.
- <sup>36</sup> S. Krumm. *Acta Universitatis Carolinae Geologica* 38 (1994), 253-261. Disponível em 28/01/2004 no endereço <http://www.geol.uni-erlangen.de/html/papers/stefan/pragwinfit/fit2.html>

- <sup>37</sup> S. Pratapa. Diffraction-Based Modelling of Microstructural Size and Strain Effects in Sintered Ceramics. PhD Thesis, Curtin University of Technology, Au. 2003.
- <sup>38</sup> R.J. Thorpe, M.L. Thorpe. High Pressure HVOF – An Update. In: National Thermal Spray Conference, 5. 1993, Anaheim, CA. Proceedings of the 5<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference. Ohio: ASM International, 1993, pg. 199-204.
- <sup>39</sup> W. Wang. Modelling and Simulation of the Dynamic Process in High Energy Ball Milling of Metal Powders. PhD Thesis, Waikato University, NZ, 2000.
- <sup>40</sup> M. Lau, E. Strock, A. Fabel, C. J. Lavernia, E. J. Lavernia. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Co-Cr Coatings by Plasma Spraying. *Nanostructured Materials* 5, Vol. 10, 1998, pgs. 723-730.
- <sup>41</sup> J. Rawers, D. Cook. Influence of Attrition Milling on Nano-grain Boundaries. *Nanostructured Materials* No. 3, Vol. 11, pgs. 331-342.
- <sup>42</sup> D.A. Hughes, N. Hansen. High Angle Boundaries Formed by Grain Subdivision Mechanisms. *Acta Materialia* No. 9, Vol. 45, 1997, pgs. 3871-3886.
- <sup>43</sup> J.G. Sevillano, P. van Houtte, E. Aernoudt. Large Strain Work Hardening and Textures. *Progress in Materials Science* 25, 1981, pgs. 69-412.
- <sup>44</sup> K.H. Chung, J. He, D.H. Shin, J.M. Schoenung. Mechanism of Microstructure Evolution During Cryomilling in the Presence of Hard Particles. *Materials Science and Engineering A* Vol. 356, 2003, pgs. 23-31.
- <sup>45</sup> S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier. X-ray Diffraction Line Profiles Analysis of Iron Ball Milled Powders. *Materials Science and Engineering A* Vol. 336, 2004, pgs. 229-238.
- <sup>46</sup> A.L. Ortiz, L. Shaw. X-ray Diffraction Analysis of a Severely Plastically Deformed Aluminum Alloy. *Acta Materialia* Vol. 52, No. 8, 2004, pgs. 2185-2197.
- <sup>47</sup> L. Ajdelsztajn, J.A. Picas, G.E. Kim, F. Bastian, J. Schoenung, V. Provenzano. *Material Science and Engineering A* No. 338 (2003), pgs. 33-43.
- <sup>48</sup> V.V. Sobolev, J. M. Guilemany. Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work – Part 1. *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 8, No.1 (1999), pgs. 87-101.

<sup>49</sup> N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, U. Erb. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials. *Acta Metallurgica et Materialia* Vol. 43, No.2, pgs. 519-528.

<sup>50</sup> J.S.C. Jang, C.C. Koch. The Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by Ball Milling. *Scripta Metalurgica et Materialia* Vol. 24, pgs 1599-1604.