

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DO METAL DURO WC-10Co POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA”**

FRANCISCO AURELIO CAMPOS MILHEIRO

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

Março – 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

36/2006

Milheiro, Francisco Aurelio Campos

Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia / Francisco Aurelio Campos Milheiro. – Campos dos Goytacazes, 2006.

X, 91f.. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2006.

Orientador: Angelus Giuseppe Pereira da Silva.

Área de concentração: Materiais particulados

Bibliografia: f. 88-91

1. Moagem de alta energia 2. Metal duro 3. Metalurgia do

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DO METAL DURO WC-10Co POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA”**

FRANCISCO AURELIO CAMPOS MILHEIRO

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

Março - 2006

“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DO METAL DURO WC-10CO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA”

FRANCISCO AURELIO CAMPOS MILHEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 30 / 03 / 2006.

Comissão Examinadora

Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva – Orientador (DSc. Ciências Técnicas, UENF)

Prof. José Nilson França de Holanda – (DSc. Engenharia de Materiais, UENF)

Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury – (DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF)

Prof. Franciné Alves da Costa – (DSc. Ciências Técnicas, UFRN)

O futuro de um homem se faz pelas suas batalhas atuais.

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos,
e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine,
e ainda que tivesse o dom de profecia,
e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência,
e ainda que tivesse toda a fé,
de maneira tal que transportasse os montes,
e não tivesse amor, nada seria...”

I Coríntios 13

Dedico este trabalho ao meu filho Yan e a minha esposa Geélida,
companheira de todas as horas e maior incentivadora deste trabalho.

Amo vocês!

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Ângelus G. P. Silva que soube conduzir, incentivar e criticar para que este trabalho fosse concluído.

A professora Ana Lúcia Diegues Skury pela ajuda nas análises de MEV e pelas críticas construtivas a este trabalho.

Aos professores José Nilson F. de Holanda e Franciné A. da Costa, os quais com suas críticas construtivas contribuíram para o aperfeiçoamento do trabalho final.

Ao doutorando Marcílio por fornecer parte do material que estudei para escrever a revisão bibliográfica deste trabalho e pelas sugestões ao trabalho.

Ao técnico Carlan, pela cooperação na manutenção do Spex.

Aos técnicos Igor e Milton pelo suporte no laboratório.

Aos técnicos do MEV da COPPE/UFRJ pela ajuda nas análises.

Aos amigos da república Bruno, L. A., Marcony, Daniel e André.

A todos os amigos da UENF que de forma positiva me ajudaram a concretizar este trabalho e pela constância na emissão de conselhos, em especial, Stephenson, Rodolfo Polímeros, Elisa, Fred, Angélica, Thereza, Cristiane, Fontão, Simpson, Morete e Luciano.

A toda minha família, em especial os meus pais Francisco e Maria da Glória, meus irmãos Andréa, André, Alexandre, Adriano, Gabriel e Malane, minha esposa Geélida, meu filho Yan e minha sogra (mãe Campista) Rita.

E finalmente a Deus, muito obrigado!!!

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo principal a aplicação da técnica de moagem de alta energia visando produzir pós compósitos de WC-10Co nanoestruturados e estudar o processo de produção deste tipo de pó durante a moagem. A evolução da estrutura durante a síntese e o efeito da variação do tempo de moagem assim como do poder de microforjamento foi estudada por meio de difração de raios-x, MEV, EDS e área superficial específica. A síntese do metal duro WC-10Co, partindo dos pós de WC e Co, foi realizada para tempos de moagem de 5, 50, 100 e 150 horas. Com o decorrer do tempo de moagem ocorreu a diminuição do tamanho de cristalito obtido nos experimentos. O tempo de moagem a partir do qual o tamanho de cristalito chegou à ordem nanométrica foi de 50 h de moagem de alta energia, o tamanho mínimo alcançado para o poder de microforjamento de 3:1 foi de 19,8 nm e para o poder de microforjamento de 10:1 foi de 10,4 nm. Aumentando o poder de microforjamento de 3:1 para 10:1 a distribuição do tungstênio e do cobalto nas partículas compósitas foi mais uniforme.

Abstract

The present work had as main objective the application of the technique aiming at to produce nanostructured composite powders of WC-10Co and to study the process of production of this type of powder during the milling. The evolution of the structure during the synthesis and the effect of the variation of milling time and the ball to powder weight ratio was studied by means of x-ray diffraction, MEV, EDS and superficial area. The synthesis of the hard metal (WC-10Co), leaving of the powders of WC and Co, was gotten for times of milling from 5 hours. The time of milling necessary to get the nanometric crystallite size of the powders was of 50 hours of milling, the size reached for the ball to powder weight ratio of 3:1 was 19,8 nm and for the ball to powder weight ratio of 10:1 was of 10,4 nm. Increasing the ball to powder weight ratio from 3:1 to 10:1 it occurred to the reduction of the particle size and the distribution of the WC and Co phases in the particles is more uniform.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Desenvolvimento cronológico da MAE	05
Tabela 2.2	Vantagens da MAE	06
Tabela 2.3	Velocidade da esfera de moagem, Energia Cinética, Freqüência do impacto e Energia do impacto para diferentes moinhos.	15
Tabela 2.4	Propriedades básicas para diferentes carbetos	32
Tabela 2.5	Propriedades mecânicas das peças de WC-32%Al ₂ O ₃ sinterizadas	40
Tabela 2.6	Variações no tamanho de grão de W, Co e WC com o tempo de moagem.	41
Tabela 2.7	Dureza Vickers (VH50) das peças sinterizadas.	48
Tabela 3.1	Condições de preparação dos pós de WC-10Co por MAE.	52
Tabela 4.1	Variação da área BET dos compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE (PM = 3:1).	72
Tabela 4.2	Variação da área BET dos compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE (PM = 3:1).	85
Tabela 4.3	Comparação do tamanho de cristalito dos pós compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE para PM = 3:1 e PM=10:1.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação do principal evento onde ocorre a transferência de energia durante a MAE: a) representação de uma colisão entre dois corpos de moagem com pó entre eles; b) deformação dos pós durante a colisão; c) pós compósitos formados	08
Figura 2.2	Colisão entre esfera - pó - parede do container em MAE.	09
Figura 2.3	Evolução típica da mistura de pós durante as etapas de MAE.	10
Figura 2.4	Esquema de um Moinho de Bolas horizontal.	12
Figura 2.5	Esquema de um Moinho Planetário.	12
Figura 2.6	Esquema de um Moinho Atritor.	13
Figura 2.7	Esquema da movimentação do container de um Moinho Oscilatório nas direções (X, Y, Z).	13
Figura 2.8	Tamanho de grão para pós de ferro vs tempo de moagem usando diferentes tipos de moinhos.	14
Figura 2.9	Refinamento de tamanho de partícula com o tempo de moagem e poder de microforjamento.	17
Figura 2.10	Solubilidade sólida em função do tempo de moagem.	21
Figura 2.11	Tamanho de grão em função do tempo de moagem para pó de CoZr moído em diferentes temperaturas.	28
Figura 2.12	Aplicações de carbetos produzidos por MAE.	31
Figura 2.13	Dependência da dureza e resistência à ruptura transversal de WC-Co com diferentes tamanhos de grão em função da porcentagem de conteúdo do cobalto.	33
Figura 2.14	Relação entre Dureza e tamanho de grão com o tempo de moagem.	37
Figura 2.15	Correlação entre a temperatura do container e o tempo de moagem dos pós de $WO_3+3Mg+C$.	38
Figura 2.16	Correlação entre a temperatura do container e o tempo de moagem dos pós de $WO_3+2Al+C$.	39
Figura 2.17	Padrões de difração de raio-x dos pós de WC-6%Co moídos em vários tempos de moagem.	41
Figura 2.18	Efeito da temperatura de sinterização na dureza do WCCo.	42
Figura 2.19	Dependência da dureza e da tenacidade à fratura em relação ao Conteúdo de Co.	43
Figura 2.20	Dependência do módulo de Young em relação ao conteúdo de Co.	43

Figura 2.21	Variação do tamanho de grão com o tempo de moagem.	44
Figura 2.22	Variação da densidade relativa em função da temperatura de sinterização.	45
Figura 2.23	Variação nos Difratogramas de raios-x dos pós durante a MAE.	46
Figura 2.24	Variação nas morfologias dos pós: (a) antes da MAE; (b) MAE por 10 horas.	46
Figura 3.1	Moinho SPEX 8000 utilizado neste trabalho.	50
Figura 3.2	Recipiente e corpos de moagem.	51
Figura 3.3	Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado neste trabalho.	54
Figura 4.1	Difratograma de raios-X do pó de WC usado como matéria-prima na preparação do pó de metal duro por MAE.	55
Figura 4.2	Difratograma de raios-X do pó de Co usado como matéria-prima na preparação do pó de metal duro por MAE.	56
Figura 4.3	Difratograma de raios-X do pó de WC-10%Co apenas misturado.	56
Figura 4.4	Micrografia do pó de WC puro não moído (4000x).	57
Figura 4.5	Micrografia do pó de Co puro não moído (4000x).	58
Figura 4.6	Micrografia do pó da mistura mecânica simples de WC-10%Co (4000x).	59
Figura 4.7	Difratograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 5 h.	60
Figura 4.8	Difratograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 50 h.	60
Figura 4.9	Difratograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 100 h.	61
Figura 4.10	Difratograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 150 h.	61
Figura 4.11	Variação do tamanho de cristalito da fase WC (100) com o tempo de moagem do pó composto WC-10%Co preparado por MAE com PM = 3:1.	63
Figura 4.12	Evolução e deslocamento do principal pico de difração do WC (plano 100) com o tempo de MAE (PM = 3:1).	64
Figura 4.13	Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 5h de MAE (4000x).	65
Figura 4.14	Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 50h de MAE (4000x).	65
Figura 4.15	Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 100h de MAE (4000x).	66
Figura 4.16	Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 150h de MAE (4000x).	66
Figura 4.17	Micrografia de um agregado de partículas nos pós de WC-10Co com PM=3:1 e 150h de MAE (8000x).	67

Figura 4.18	EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 5 horas de MAE, para PM = 3:1: a) WCCo; b) W; c) Co.	68
Figura 4.19	EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 150 horas de MAE, para PM = 3:1: a) WCCo; b) W; c) Co.	69
Figura 4.20	EDS dos pós com PM=3:1 e 5h de MAE.	70
Figura 4.21	EDS dos pós com PM=3:1 e 50h de MAE.	70
Figura 4.22	EDS dos pós com PM=3:1 e 100h de MAE.	71
Figura 4.23	EDS dos pós com PM=3:1 e 150h de MAE.	71
Figura 4.24	Difratograma de raios-X do pó compósito WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 5 h.	73
Figura 4.25	Difratograma de raios-X do pó compósito WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 50 h.	74
Figura 4.26	Difratograma de raios-X do pó compósito WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 100 h.	74
Figura 4.27	Difratograma de raios-X do pó compósito WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 150 h.	75
Figura 4.28	Variação do tamanho de cristalito com o tempo de MAE (PM = 10:1).	76
Figura 4.29	Evolução e deslocamento do principal pico de difração do WC (plano 100) com o tempo de MAE (PM = 10:1).	77
Figura 4.30	Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 5h de MAE (4000x).	78
Figura 4.31	Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 50h de MAE (4000x).	79
Figura 4.32	Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 100h de MAE (4000x).	79
Figura 4.33	Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 150h de MAE (4000x).	80
Figura 4.34	Micrografia de um agregado de partículas nos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 150h de MAE (8000x).	81
Figura 4.35	EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 5 horas de MAE, para PM = 10:1: a) WCCo; b) W; c) Co.	82
Figura 4.36	EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 150 horas de MAE, para PM = 10:1: a) WCCo; b) W; c) Co.	83
Figura 4.37	EDS dos pós com PM=3:1 e 5h de MAE.	84
Figura 4.38	EDS dos pós com PM=3:1 e 50h de MAE.	84
Figura 4.39	EDS dos pós com PM=3:1 e 100h de MAE.	84
Figura 4.40	EDS dos pós com PM=3:1 e 150h de MAE.	85

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1	INTRODUÇÃO	03
2.2	MOAGEM DE ALTA ENERGIA - MAE	05
2.2.1	DIFERENTES SISTEMAS DE PÓS QUE FORMAM A MISTURA DE PARTIDA DA MAE	07
2.2.2	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS	08
2.2.3	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE MAE	11
2.4	SÍNTESE DE MATERIAIS POR MAE	21
2.4.1	EXTENSÃO DO LIMITE DE SOLUBILIDADE SÓLIDA	21
2.4.2	SÍNTESE DE INTERMETÁLICOS	23
2.4.3	AMORFIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	26
2.4.4	SÍNTESE DE MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS	28
2.5	APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE MAE	30
2.6	CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	31
2.7	METAL DURO (WC-Co)	32
2.8	OBTENÇÃO DE CARBETOS POR MAE	36
2.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
CAPÍTULO III	MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE	49
3.1	METODOLOGIA	49
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS	49
3.3	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	49
3.3.1	COMPOSIÇÃO DOS PÓS COMPÓSITOS	50
3.3.2	EQUIPAMENTO DE MOAGEM	50
3.3.3	RECIPIENTE E CORPOS DE MOAGEM	50
3.3.4	CONTROLE DA TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE MOAGEM	51
3.3.5	PODER DE MICROFORJAMENTO (P.M.) E TEMPO DE MOAGEM	51
3.3.6	SECAGEM DOS PÓS PROCESSADOS	52
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PROCESSADOS	52
3.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
3.4.2	ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	53
3.4.3	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS	53

CAPÍTULO IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA	55
4.1.1	ESTRUTURA CRISTALINA	55
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS	59
4.2.1	PODER DE MICROFORJAMENTO DE 3:1	59
4.2.1.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS COMPÓSITOS WC-10%Co PREPARADOS POR MAE	59
4.2.1.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PARA PM=3:1	64
4.2.1.3	ANÁLISE DOS MAPEAMENTOS PARA PM = 3:1	68
4.2.1.4	MICROANÁLISE PARA PM = 3:1	70
4.2.1.4	ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA PM = 3:1	72
4.2.2	PODER DE MICROFORJAMENTO DE 10:1	73
4.2.2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS COMPÓSITOS WC-10%Co PREPARADOS POR MAE	73
4.2.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PARA PM=10:1	78
4.2.2.3	ANÁLISE DOS MAPEAMENTOS PARA PM = 10:1	81
4.2.2.4	MICROANÁLISE DO PARA PM = 10:1	84
4.2.2.5	ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA PM = 10:1	85
4.3	ANÁLISE COMPARATIVA DOS TAMANHOS DE CRISTALITOS OBTIDOS PARA PM=3:1 E PM=10:1	86
CAPÍTULO V	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas indústrias modernas de produção, procura-se ao mesmo tempo aumentar a produtividade e melhorar a qualidade do produto. Isto conduz ao uso de materiais cada vez mais avançados, os quais são freqüentemente mais difíceis de conformar, cortar e usinar. Esta tendência continuará indubitavelmente no futuro.

O metal duro WC-Co é um material de grande importância tecnológica na área de corte de metais, madeira e plástico, na área de conformação, de usinagem e também como matéria-prima para fabricação de peças resistentes ao desgaste. Este material é produzido atualmente nas indústrias por metalurgia do pó através da sinterização com fase líquida, partindo da mistura dos pós de carbeto de tungstênio (WC) e de cobalto (Co) em moinho convencional (moinho de baixa energia).

Entretanto, através da sinterização por fase sólida pode se obter um produto final com uma temperatura de sinterização inferior àquela comumente usada na sinterização por fase líquida. Desta forma, reduzem-se os custos do processamento.

Para pós convencionalmente processados as propriedades desejadas não são alcançadas nas peças sinterizadas por fase sólida. A solução pode estar em processar diferentemente os pós para aumentar sua sinterabilidade e permitir a sinterização a temperaturas mais baixas. A técnica de moagem de alta energia pode ser utilizada para este fim.

Esta técnica consiste na moagem de pós em moinhos especiais que são capazes de imprimir alta energia cinética aos corpos de moagem, produzindo efeitos nas partículas que são ausentes nas técnicas convencionais de moagem. A colisão destes corpos de alta energia cinética contra as partículas dos pós sob moagem produz partículas do tipo composto, com homogeneidade e densidade elevadas, resultando no aumento da sinterabilidade dos pós.

Assim, diante do exposto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo principal investigar o efeito da técnica de moagem de alta energia, realizada em um moinho oscilatório de alta energia, modelo SPEX 8000, numa mistura de pós

de WC-10Co, visando estudar a estrutura desenvolvida ao longo do tempo da moagem de alta energia.

No capítulo 2 está apresentada a revisão da literatura sobre os fatores que afetam a moagem de alta energia e as potencialidades desta técnica, além da moagem de alta energia dos carbetos e do metal duro WC-Co. A metodologia empregada para o desenvolvimento desta dissertação está descrita no capítulo 3. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados e, finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões, bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

A contribuição tecnológica da presente dissertação de mestrado consiste em produzir pós compósitos nanoestruturados de metal duro WC-10Co para viabilizar o uso da sinterização por fase sólida como meio de consolidar metal duro na indústria, através da aplicação da técnica de moagem de alta energia na etapa de processamento dos pós. Como contribuição científica foi determinada a influência dos parâmetros de moagem, tempo e poder de microforjamento, sobre as características dos pós compósitos produzidos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Existem várias formas de se produzir materiais avançados através do controle da sua síntese, visando à obtenção de materiais com estrutura e propriedades adequadas para determinadas aplicações (Bloor et al, 1994).

A estrutura e constituição de novos materiais podem ser controladas com sucesso usando técnicas de processamento de não-equilíbrio, assim como a síntese mecano-química por moagem de alta energia (Suryanarayana, 1999).

O diferencial dessas técnicas é sintetizar os materiais em um estado de não-equilíbrio através da energização desses materiais, com o auxílio de alguma força dinâmica externa e da aplicação de processos posteriores usados para retornar estes materiais ao estado de equilíbrio e alcançar a constituição química e/ou microestrutura desejadas. A energização envolve levar o material até um estado de alto não-equilíbrio (meta-estável) através de fusão, evaporação, irradiação, aplicação de pressão, ou armazenamento de energia mecânica. A energização pode também envolver uma mudança do estado sólido para o líquido ou gasoso. No caso da Moagem de Alta Energia (MAE) a energização ocorre através do armazenamento de energia mecânica por deformação plástica (Turnbull, 1981).

Os materiais processados por MAE apresentam características físicas e mecânicas superiores em comparação aos materiais processados convencionalmente (Lai et al, 1998).

A MAE é uma técnica simples e de alto poder de síntese de materiais com propriedades únicas, em particular para obtenção de materiais que são difíceis de se obter por técnicas tradicionais, como no caso das ligas de metais com pontos de fusão ou densidades muito distintos, o que dificulta a produção dessas ligas por fusão (El-Eskandarany et al., 1992; El-Eskandarany et al., 1997). Esta técnica pode ser usada também para a síntese de ligas amorfas com alta estabilidade térmica (Koch et al., 1991; El-Eskandarany et al, 1992); para materiais nanocompósitos e nanocristalinos (Huang et al., 1997; El-Eskandarany et al, 1997); para produzir

soluções supersaturadas de materiais insolúveis ou com solubilidade limitada (Green et al., 1984; Patel e Diamond, 1988). Pode ainda ser usada para se obter dispersões finas de óxidos para a produção de superligas reforçadas com dispersões óxidas (Benjamin, 1976). Além dessas aplicações, a técnica de MAE também pode ser utilizada para obtenção de materiais duros e refratários, como nitretos e carbetos (El-Eskandarany et al., 1997).

Os primeiros carbetos cementados foram obtidos em 1923 pela companhia OSRAM, que registrou a patente de uma liga de composição WC-6%Co, obtida através da mistura dos pós de carbeto de tungstênio (WC) e cobalto (Co) posteriormente prensada se transformando em uma peça sinterizada abaixo da temperatura eutética. Esse material desenvolvido por Karl Schroeter é considerado o marco inicial para os atuais carbetos cementados (Silva, 1996).

Esse material que possui como carbeto principal o WC é também chamado de Metal Duro (*hardmetal*) e foi usado primeiramente como ferramenta para produção de fios de tungstênio para lâmpadas incandescentes, mas também encontrou uso em cortes de metais (Silva, 1996).

Posteriormente este material foi desenvolvido pela companhia Friedrich Krupp AG, a qual comprou a patente da OSRAM e produziu ligas de carbetos para várias aplicações, tais como usinagem, corte de metais, madeira e vidro (Silva, 1996).

Para melhorar as propriedades, a composição do material foi modificada através da adição de outros carbetos além do WC, como por exemplo TiC, TaC, NbC, MoC, VC, HfC, ZrC, Cr₃C₂ e outros metais além do Co, como por exemplo Ni, Cr, Fe, Fe-Ni. Em certas composições o WC foi completamente substituído e o TiC se tornou o carbeto principal da liga com o Ni como metal ligante, esse material é chamado de *Cermet* (Silva, 1996).

A técnica de MAE pode ser empregada no processo de fabricação de metal duro para obter-se maior dispersão do metal ligante, o cobalto, nas partículas de WC. Quanto mais uniforme a dispersão das fases no compacto verde, mais uniforme será o transporte de material durante a sinterização e conseqüentemente melhores serão as propriedades da peça sinterizada (Schubert et al, 1995).

Desta forma, na presente revisão são apresentadas a tecnologia e o processo de MAE, as propriedades e processos de síntese dos carbetos e a MAE de carbetos, especialmente a MAE do Metal Duro.

2.2 – MOAGEM DE ALTA ENERGIA - MAE

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecano-química onde as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa (Suryanarayana, 2001).

O processo de MAE surgiu há cerca de trinta e cinco anos com a produção de ligas a base de níquel reforçadas por dispersão de óxidos, as superligas, usadas para aplicação na indústria aeroespacial (Benjamin, 1970). O desenvolvimento cronológico da MAE é mostrado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Desenvolvimento cronológico da MAE (Seshan et al, 1992; Suryanarayana, 2001).

1960	Obtenção do Torieto de Níquel.
1966	Desenvolvimento de ligas ODS a base de níquel.
1970	Primeira publicação sobre MAE.
1980	Primeiro uso comercial de MAE, liga NiMA754.
1981	Amorfização de intermetálicos.
1983	Amorfização de misturas de pós.
1987	Síntese de fases nanocristalinas.
1989	Síntese de fases quasecristalinas.
1990	MAE de ligas Al-Ti. Síntese de materiais amorfos por MAE. Primeiro uso comercial da liga MA956. Síntese de carbetos de metais de transição por MAE.

Devido às vantagens que apresenta em relação aos métodos convencionais, esta técnica simples e efetiva é usada para preparar materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. As vantagens da Moagem de Alta Energia (MAE) são listadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Vantagens da MAE (Suryanarayana, 2001).

Produção de dispersão de partículas de fase secundária.
Extensão dos Limites de Solubilidade no estado sólido.
Refinamento do tamanho de grão até a faixa nanométrica.
Síntese de novas fases cristalinas e quasicristalinas.
Desenvolvimento de fases amorfas (vítreas).
Desordenação de intermetálicos ordenados.
Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade.
Indução de reações químicas a baixas temperaturas.

A preparação dos pós que serão processados por MAE se inicia com a elaboração da mistura de partida, que é uma mistura dos pós usados como matéria-prima na proporção desejada. Posteriormente, ocorre o carregamento dessa mistura, juntamente com os corpos de moagem (esferas de moagem), em um moinho especial (moinho de alta energia), capaz de impelir estes corpos e a mistura de pós com alta energia e velocidade, visando proporcionar transformações que não são possíveis em um moinho comum. Essa mistura é então moída durante o tempo necessário, até que se alcance um estado sólido homogêneo, onde as partículas de pó formadas serão compósitos do material desejado (Suryanarayana, 1998).

O evento central na MAE é a colisão entre os corpos de moagem e as partículas de pó que se encontram entre os corpos de moagem. A colisão das partículas com os corpos de moagem e destes de encontro com as paredes do recipiente de moagem causam repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas das partículas. Estes processos de deformação, soldagem a frio e fratura definem a estrutura final do material.

A fratura das partículas frágeis, e a deformação com posterior fragilização e fratura das partículas dúteis ocorre devido ao aumento na tensão interna dos grãos gerada pela grande pressão exercida sobre as partículas de pó devido às colisões dos corpos de moagem.

A soldagem das partículas dúteis ocorre devido ao aumento localizado da temperatura no momento das colisões conjuntamente com a alta energia mecânica do impacto.

A natureza desses processos depende do comportamento mecânico dos pós que compõem a mistura de partida e do estado de tensão das partículas dos pós durante a MAE (Koch, 1991).

2.2.1 – DIFERENTES SISTEMAS DE PÓS QUE FORMAM A MISTURA DE PARTIDA DA MAE

Os processos de MAE podem ser classificados em três sistemas de acordo com a resistência mecânica das partículas dos pós iniciais (Koch, 1989):

2.2.1.1 – Sistema com os dois componentes dúteis – neste tipo de sistema predomina a soldagem a frio, devido à ductilidade dos dois componentes. Por isso requer o uso de agentes controladores de processo para que se possa obter um equilíbrio entre soldagem e fratura, evitando o excesso de soldagem das partículas, o que levaria a um aumento do tamanho de partícula final. Como exemplo deste sistema pode-se citar a liga Ni-Cr produzida por Benjamin (Benjamin, 1976);

2.2.1.2 – Sistema com um componente dútil e outro frágil - durante a moagem as partículas dúteis sofrem deformação, encruamento e posterior fratura. As partículas frágeis são fragmentadas e incorporadas ao componente dútil, sendo que a difusão de curto alcance destas partículas só é possível quando há suficiente solubilidade no estado sólido. Como exemplo deste sistema pode-se citar as tradicionais Ligas ODS (*oxide dispersion strengthening*), constituídas de uma matriz dútil onde as partículas frágeis de óxido estão dispersas;

2.2.1.3 – Sistema com os dois componentes frágeis - Benjamim, em 1976, sugeriu que o sistema para ser processado por MAE deveria conter necessariamente, pelo menos 15% de um componente dútil para que a ligação fosse atingida, pois a soldagem a frio não ocorria se as partículas não fossem dúteis. É esperado que a moagem desse sistema possa simplesmente reduzir o tamanho dos pós que o compõem até o limite de cominuição. Entretanto, neste sistema o componente mais frágil é incorporado no componente menos frágil. Como exemplo deste sistema pode-se citar às ligas Si-Ge e Mn-Bi.

2.2.2 – MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS

Nos estágios iniciais da MAE, dois efeitos opostos são induzidos nas partículas de pós devido à alta energia das colisões (Benjamin, 1976):

- As partículas de pó dútil são soldadas a frio, repetidamente deformadas, levando ao seu endurecimento e posterior fratura, quebrando estas em partículas menores. Essas partículas menores são soldadas a frio, re-fraturadas e re-soldadas;

- As partículas de pó frágeis sofrem fratura diminuindo o seu tamanho e são incorporadas nas partículas dúteis quando estão entre estas no momento da soldagem a frio. Essas partículas formadas são soldadas a frio, re-fraturadas e re-soldadas;

Existem dois tipos de colisões que podem ser efetivos para os resultados da MAE, o choque de dois corpos de moagem e a colisão de um corpo de moagem com a parede do recipiente de moagem. As colisões são definidas pela velocidade e pelo ângulo de incidência dos materiais colidentes. Quando dois corpos de moagem colidem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles, esse tipo de colisão envolve principalmente a compressão destes pós, como mostra a figura 2.1.

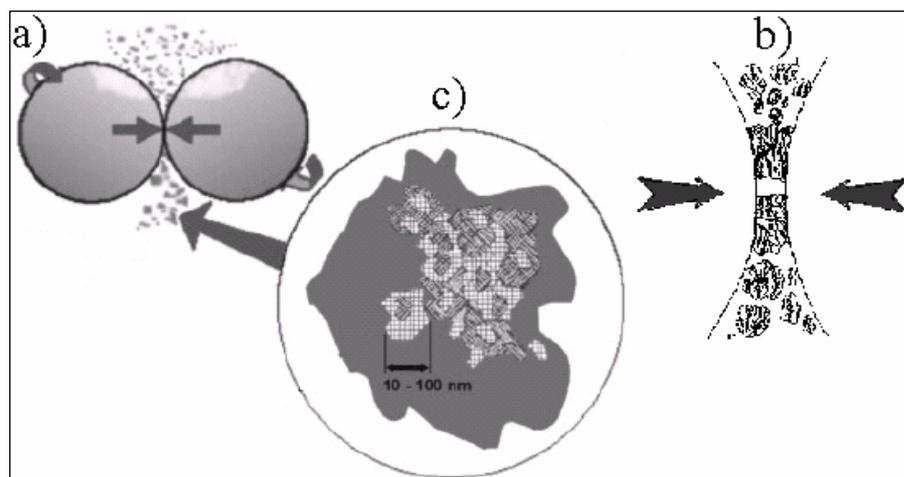


Figura 2.1 – Representação do principal evento onde ocorre a transferência de energia durante a MAE: a) representação de uma colisão entre dois corpos de moagem com pó entre eles; b) deformação dos pós durante a colisão; c) pós compostos formados (Kaupp et al, 2002).

Quando um corpo de moagem colide com a parede do recipiente de moagem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles, este tipo de choque envolve principalmente a fricção destes pós, como mostra a figura 2.2 (Janot et al, 2005).

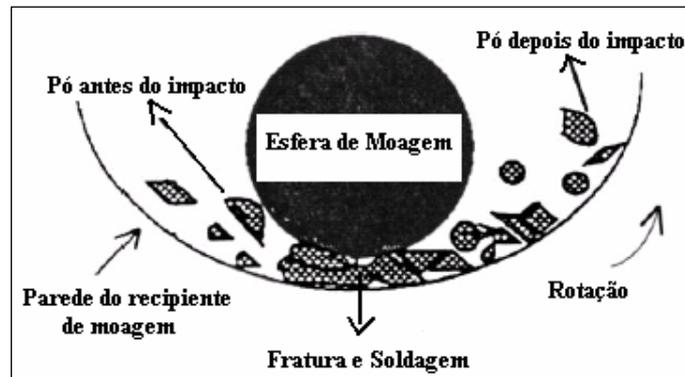


Figura 2.2 - Colisão entre esfera - pó - parede do recipiente em MAE (Janot et al, 2005).

O processo de MAE é baseado nas seguintes etapas que ocorrem no estado sólido (Silva e Brotzen, 1991):

Etapa 1: moagem da mistura de partida dos pós através de colisões de alta energia cinética com os corpos de moagem, provocando a fratura e redução do tamanho das partículas frágeis e a aglutinação com microsoldagem das partículas dúteis, chegando a um equilíbrio destes fenômenos se estabelece um tamanho médio das partículas de pó.

Nesta etapa as partículas mostram linhas de difração de raios-X típicas das redes cristalinas dos materiais que compõem a mistura de partida. Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a dezenas de minutos de moagem.

Etapa 2: as colisões dos corpos de moagem causam na rede cristalina enorme deformação plástica, responsável por certo grau de encruamento facilitador da fratura mencionada acima e de difusão atômica devida ao maior grau de desarranjo cristalino. Como pode ser visto na figura 2.3, neste estágio forma-se uma microestrutura lamelar típica, consistindo de várias camadas dos componentes da liga (apud Kenik, 1987; Silva e Brotzen, 1991).

A mistura microforjada de pós será mais friável do que a mistura original, terá elevada reatividade superficial e apresentará picos largos e de baixa intensidade na difração de raios-X, onde anteriormente ocorriam os picos típicos das redes dos elementos originais (Koch, 1989). Esta etapa pode levar algumas horas de moagem.

Etapa 3: o refino da microestrutura das partículas continua. O espaçamento interlamelar diminui e o número de camadas nas partículas aumenta. Observa-se um decréscimo na fração das grandes partículas lamelares, e ao mesmo tempo elas se tornam cada vez mais finas (apud Kenik, 1987; Silva e Brotzen, 1991). Numa fase mais adiantada desta etapa, as partículas já possuem regiões nanocristalinas quase homogêneas (apud Schlump et al, 1990; Silva e Brotzen, 1991).

Neste estágio, deverá haver adesão considerável da mistura friável de pós, com elevada reatividade, às esferas e às paredes do recipiente de moagem, além disso, deve haver o início do surgimento de picos de difração de raios-x típicos das novas fases previstas pelo diagrama de equilíbrio, praticamente sem mostrar os picos de difração dos materiais originais. Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a dezenas de horas de moagem.

Etapa 4: na etapa mais prolongada de processamento, há a consolidação das partículas compósitas, atingindo um estado homogêneo em todas as partículas (apud Schulz et al, 1989; Silva e Brotzen, 1991). Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a mais de cem horas de moagem. A figura 2.3 mostra todas as etapas de MAE (Gaffet et al, 2002).

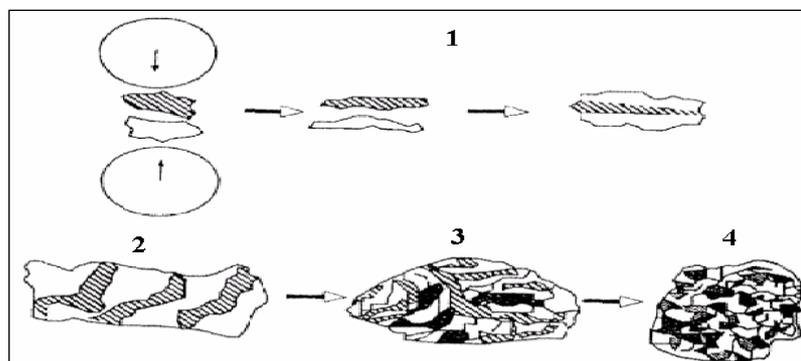


Figura 2.3 – Evolução típica da mistura de pós durante a MAE (Gaffet et al, 2002).

Pelo exposto acima, está claro que durante o MAE, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, lacunas, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. A presença desses defeitos, além do refino da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, e do aumento da temperatura durante a moagem, facilitam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional.

A técnica de MAE envolve a otimização de um grande número de variáveis de processo para atingir o resultado desejado, sendo que algumas dessas variáveis são interdependentes. Alguns desses importantes parâmetros do processo, que possuem efeito na constituição final das partículas de pó serão discutidos a seguir.

2.2.3 – PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE MAE

2.2.3.1 - Tipo de Moinho: existem diferentes tipos de moinhos que podem ser usados para realizar o processo de MAE. Esses moinhos diferem na sua capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura de partida.

2.2.3.1.1 - Moinho de Bolas Convencional e Moinho de Bolas de Alta Energia – esses moinhos giram horizontalmente em torno de seu eixo de revolução, como pode ser visto na figura 2.5. Os pós e esferas de moagem são arrastados pela parede do recipiente e quando atingem certa altura caem devido à ação da gravidade. Além disso, as esferas deslizam umas sobre as outras. A combinação desses movimentos induz colisões frontais e de fricção nos pós. Os moinhos de bolas com diâmetro do recipiente de moagem pequeno são de baixa energia ou moinho de bolas convencional. Para esse tipo de moinho se tornar de alta energia, o diâmetro do recipiente de moagem tem que ser de no mínimo 4 m, as bolas de moagem que caem de elevada altura atingem alta velocidade na queda e assim as colisões são de alta energia (Janot et al, 2005).

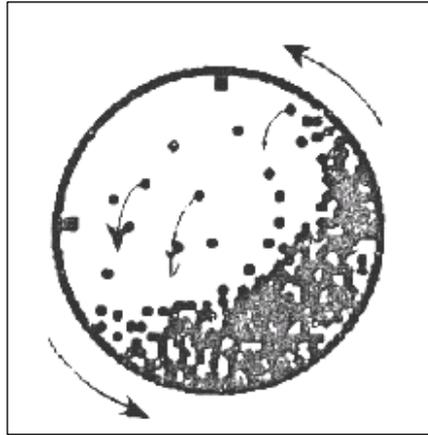


Figura 2.4 – Esquema de um Moinho de Bolas horizontal (Janot et al, 2005).

2.2.3.1.2 - Moinhos Planetários – esse moinho é composto por um recipiente que gira a uma velocidade de rotação ω sobre uma bandeja que gira a uma velocidade de rotação Ω no sentido oposto, como mostra o esquema da figura 2.4. Le Brun e colaboradores consideram três tipos de regime de moagem neste moinho, dependendo da razão entre as velocidades de rotação ω e Ω . Se esta razão for pequena o regime é qualificado como caótico, ou seja, assim que as esferas colidem com as paredes do recipiente elas retornam, predominando os choques de impacto frontal. Se a razão for elevada, tem-se um regime de fricção e as esferas se mantêm na parede do recipiente, com predominância dos choques de fricção e cisalhamento. Se a razão for intermediária o regime é misto (apud LeBrun et al, 1993; Janot et al 2005).

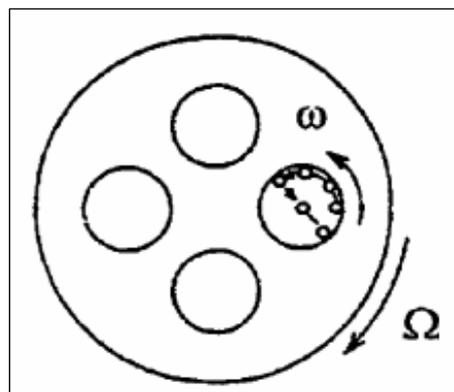


Figura 2.5 – Esquema de um Moinho Planetário (apud LeBrun et al, 1993; Janot et al 2005).

2.2.3.1.2 - Moinhos Atritor – o princípio deste moinho é diferente dos outros, pois o recipiente permanece estático durante a moagem, o que movimenta as esferas e o pó durante a moagem é um eixo com vários agitadores girando com uma velocidade de rotação (ω) de 100 a 1000 rpm no interior do moinho, como pode ser visto na figura 2.6. Os choques cisalhantes e de fricção são preponderantes aos de impacto frontal (Janot et al, 2005).

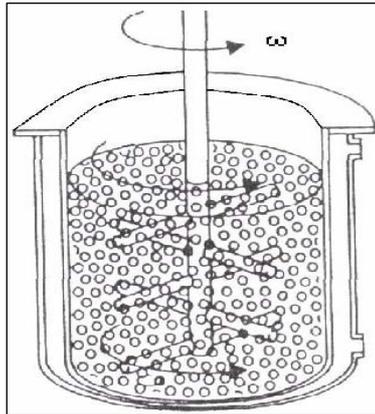


Figura 2.6 – Esquema de um Moinho Atritor (Janot et al, 2005).

2.2.3.1.2 - Moinhos Oscilatórios – esses moinhos se movem nas três direções do espaço com uma alta frequência, até 100 Hertz, impelindo os corpos de moagem durante a MAE. Esse tipo de moinho envolve principalmente choques de impacto frontal. A figura 2.7 mostra o movimento do recipiente deste moinho nas três direções do espaço (Janot et al, 2005).

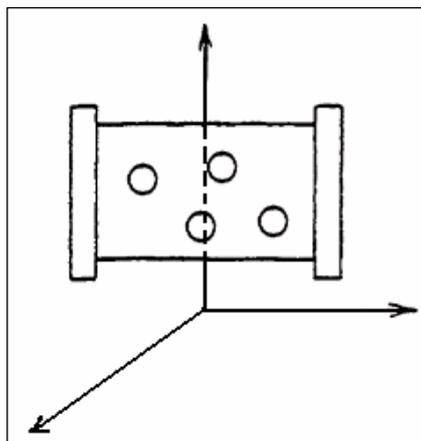


Figura 2.7 – Esquema da movimentação do recipiente de moagem de um Moinho Oscilatório nas direções (X, Y, Z) (Janot et al, 2005).

Borner e colaboradores estudaram a obtenção de pós nanocristalinos de ferro por MAE em diferentes tipos de moinho. A taxa de refinamento e o tamanho de grão, assim como o tempo de moagem necessário para atingir o tamanho mínimo de grão dependem do tipo de moinho usado, do poder de microforjamento, da velocidade dos corpos de moagem e da temperatura de moagem (Borner et al, 1997).

A figura 2.8 mostra o refino do tamanho de grão versus o tempo de moagem para diferentes tipos de moinho. No estágio inicial de moagem o tamanho de grão diminui rapidamente para a faixa nanométrica. O refinamento continua lentamente e o tamanho de grão final fica entre 13-30 nm (Borner et al, 1997).

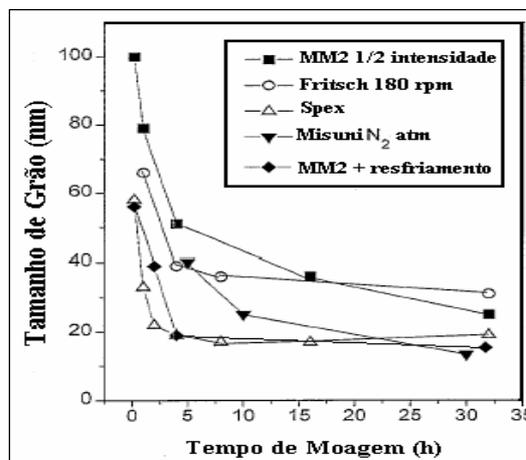


Figura 2.8 – Tamanho de grão para pós de ferro em função do tempo de moagem usando diferentes tipos de moinhos (Borner et al, 1997).

O moinho SPEX proporciona uma das maiores energias de moagem e alcança mais rápido o tamanho mínimo de grão (~20 nm), em apenas 4 horas (Borner et al, 1997).

A moagem no moinho Retsch MM2 atingiu alta temperatura ($T \approx 200^{\circ}\text{C}$) o que aumenta os processos de recuperação e recristalização durante a moagem. O tamanho de grão alcança 25 nm após 32 horas de moagem. A moagem com o moinho MM2 em temperaturas abaixo de 100°C negativos com intensidade máxima, utilizando o nitrogênio líquido na moagem levou a redução do tamanho de grão para menos de 20 nm após aproximadamente 4 horas. Isso indica que a baixa temperatura de moagem faz com que os materiais percam a ductilidade e tenham comportamento frágil, evitando o efeito de recuperação e ocasionando o baixo tamanho de grão em comparação a moagem processada sem resfriamento (Borner et al, 1997).

Usando o moinho Fritsch foi possível estudar a influência da intensidade de moagem com mais detalhes, variando a rotação do moinho com três diferentes valores, 90 rpm, 180 rpm e 360 rpm. O tamanho de grão é inversamente proporcional à intensidade de moagem (Borner et al, 1997).

O moinho Misuni proporciona pequena energia de impacto durante a colisão das esferas de moagem. Isso ocasiona pequena deformação plástica aos pós submetidos à moagem, levando ao tamanho de grão de 34 nm após 100 horas de moagem a temperatura ambiente sob atmosfera de argônio. Por outro lado, a moagem com resfriamento até 170 K, utilizando o nitrogênio líquido na moagem, leva ao menor tamanho de grão de todos os experimentos (13 nm), devido à fragilização dos pós e a ausência prática do efeito de recuperação a baixas temperaturas (Borner et al, 1997).

Abdellaoui e colaboradores calcularam a velocidade das esferas de moagem, a energia cinética por impacto, a frequência dos impactos e a energia do impacto para diferentes tipos de moinhos e os resultados são mostrados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Velocidade da esfera de moagem, Energia Cinética, Frequência do impacto e Energia do impacto para diferentes moinhos (apud Abdellaoui et al, 1996; Suryanarayana, 2001).

Parâmetros	Moinhos Moinho Attritor	Moinhos Vibratórios		Moinhos de Bola Planetários			Moinho de Rolagem Horizontal
		Pulverisette "O"	SPEX 8000	Pulverisette			
				P5	G7	G5	
Velocidade da esfera (m/s)	0 - 0,8	0,14 - 0,24	< 3,9	2,5 - 4,0	0,24 - 6,58	0,28 - 11,24	0 - 1,25
Energia cinética (10 ⁻³ J/ Impacto)	< 10	3 - 30	< 120	10 - 400	0,4 - 303,2	0,53 - 884	0 - 190
Frequência do impacto (Hz)	> 1000	15 - 50	200	~ 100	5,0 - 92,4 (5 esferas)	4,5 - 90,7 (5 esferas)	0 - 2,4 (1 roda)
Energia do impacto (W/g)	< 0,001	0,005 - 0,14	< 0,24	0,01 - 0,8	0 - 0,56	0 - 1,604	0 - 0,1

2.2.3.2 – Recipiente de Moagem: os materiais mais comuns que compõem o recipiente (vaso, cilindro, jarro, etc) são aços-liga, alumina, zircônia ou WC-Co. O material que compõe o recipiente é importante porque devido ao impacto das esferas de moagem com as paredes internas deste, uma pequena quantidade de material é arrancada e incorpora-se ao pó. Isto pode resultar na contaminação do pó que está sendo moído, se o material do recipiente for diferente do material que está sofrendo a moagem. Por outro lado, se o material do recipiente for o mesmo dos pós, o balanço químico pode ser alterado (apud Di et al, 1991; Suryanarayana, 2001).

2.2.3.3 – Corpos de Moagem: são geralmente feitos de aços-liga endurecidos, alumina, zircônia ou WC-Co. Entretanto, como no caso do recipiente de moagem, alguns materiais especiais são usados para os corpos de moagem, dependendo da composição dos pós da mistura de partida. Sempre que possível é desejável que o material do recipiente e dos corpos seja o mesmo dos pós, para evitar contaminações (Suryanarayana, 2001).

O tamanho e a densidade dos corpos também influenciam na eficiência da moagem, de modo que, quanto maiores forem esses valores, maior será a energia de impacto transferida às partículas de pó (apud Lai et al, 1998; Suryanarayana, 2001).

2.2.3.4 – Velocidade de Moagem: dependendo do tipo de moinho existem certas limitações quanto à velocidade máxima que deve ser empregada. Outra limitação quanto à velocidade de rotação ou oscilação máxima que um moinho pode atingir é que, em altas velocidades, a temperatura do interior do recipiente pode alcançar um valor muito elevado. Isto pode ser vantajoso em alguns casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou formação de liga entre os pós. Entretanto, em alguns casos, este aumento na temperatura pode ser uma desvantagem, pois irá acelerar os processos de transformação durante a moagem e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis (apud Kaloshkin, 1997; Suryanarayana, 2001).

2.2.3.5 – Poder de Microforjamento (PM): a relação entre a massa dos corpos de moagem e a massa de pó é um importante parâmetro no processo de moagem de alta energia. Este parâmetro tem variado nos diferentes estudos de valores tão baixos quanto 1:1 (apud Chin et al, 1997; Suryanarayana, 2001) a valores tão altos quanto 220:1 (apud Kis-Varga et al, 1996; Suryanarayana, 2001). A energia envolvida no processo de MAE é diretamente proporcional ao poder de microforjamento.

O gráfico da figura 2.9 mostra a relação entre o tamanho de partícula, o tempo de moagem e poder de microforjamento no início da moagem. A taxa de redução do tamanho de partícula é diretamente proporcional ao tempo de moagem e ao poder de microforjamento durante o início da moagem. A partir de um determinado tempo de moagem o tamanho de grão passa a diminuir com uma taxa menor (apud Schaffer et al, 1992; Janot et al, 2005).

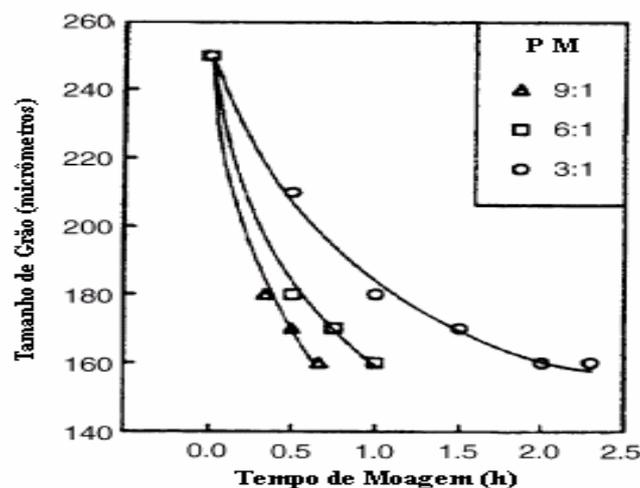


Figura 2.9 – Refino do tamanho de partícula com o tempo de moagem e poder de microforjamento (apud Schaffer et al, 1992; Janot et al, 2005).

2.2.3.6 – Volume da Mistura de Partida e dos Corpos de moagem: o volume ocupado do recipiente de moagem não pode ser muito grande, pois é necessário que exista espaço vazio para que os corpos e a mistura de pós se movam livremente. Caso o volume das esferas e do pó seja pequeno, a taxa de produção pós sintetizados será pequena. Por outro lado, se o volume for grande, não haverá espaço suficiente para que as bolas se movam e a energia de impacto será pequena. Assim, geralmente cerca de 50% do recipiente deve estar vazio (Koch, 1991).

2.2.3.7 – Atmosfera de Moagem: é utilizada como proteção contra oxidação dos pós, mas o principal efeito prejudicial do uso de atmosfera protetora na MAE é na contaminação dos pós. Por isso, tem-se usado atmosferas inertes, principalmente de argônio ou hélio no processo de MAE. Wang e colaboradores estudaram a influência das atmosferas de argônio, nitrogênio e oxigênio na reação de amorfização para pós do sistema Ni-Ti, verificando que a atmosfera de argônio não interfere no processo. Sob atmosfera de nitrogênio, houve a formação de pequena quantidade de nitretos e, sob atmosfera de oxigênio, observou-se a formação de óxidos (apud Wang et al., 1991, Wang et al., 1993; Suryanarayana, 2001). Se por um lado Wang e colaboradores concluíram que o oxigênio afeta significativamente o processo, mesmo quando em pequenas quantidades, Matteazzi e Lê Caër afirmam nunca terem observado a presença de óxidos no produto final da síntese de carbetos, mesmo quando realizada sob ar (Matteazzi e Lê Caër, 1991).

2.2.3.8 – Agentes Controladores de Processo (PCA): as partículas de pó dúteis são soldadas a frio, devido à alta deformação plástica experimentada por elas durante a moagem. Entretanto, a formação das partículas compósitas ocorre apenas quando se mantêm um balanço entre a fratura e a soldagem a frio das partículas. Os agentes controladores de processo são adicionados à mistura de partida quando se deseja reduzir o efeito de soldagem a frio, com conseqüente diminuição do tamanho das partículas, e também evitar que o pó fique aderido nas esferas e nas paredes internas do recipiente de moagem (Koch, 1991).

Os PCA podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Eles são geralmente compostos orgânicos (ciclo-hexano, ácido esteárico, tolueno anidro) que atuam diminuindo a tensão superficial dos pós (apud Lai et al, 1998; Suryanarayana, 2001). Os compostos orgânicos empregados como PCA podem ser incorporados aos pós durante a MAE, constituindo uma séria fonte de contaminação (Koch, 1989).

2.2.3.9 – Impurezas: o pequeno tamanho das partículas de pó, a disponibilidade de grande área superficial e a formação de novas superfícies durante a moagem contribui para a contaminação dos pós na MAE. Assim, verifica-se que a contaminação dos pós é um problema do processo e precauções devem ser tomadas para evitar ou pelo menos minimizar essa contaminação (Suryanarayana, 2001).

A contaminação dos pós pode ser investigada através das seguintes análises (apud Chen et al, 1995, Goodwin et al,1995; Suryanarayana, 2001):

- 1 – pureza química dos pós da mistura de partida;
- 2 – atmosfera de moagem e agentes controladores de processo;
- 3 – recipiente de moagem e esferas de moagem;

A presença de certas quantidades de impurezas altera a formação das fases e a constituição das ligas, ocasionando diferenças nos resultados publicados na literatura. A extensão da contaminação é diretamente proporcional à velocidade de moagem, ao PM e ao tempo de moagem (apud Klassen et al, 1994; Suryanarayana, 2001).

2.2.3.10 – Tempo de Moagem: normalmente o tempo de moagem é escolhido de forma a atingir um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó. Os tempos requeridos variam dependendo do tipo de moinho utilizado, da intensidade de moagem, do poder de microforjamento e da temperatura de moagem. Os tempos são decididos de acordo com a combinação desses parâmetros e do sistema de pós. Entretanto o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis são formadas quando os pós são moídos por longo tempo (Suryanarayana, 1998);

2.2.3.11 – Temperatura de Moagem: a temperatura que os pós atingem durante a moagem tem influência na MAE, pois acelera os mecanismos de difusão e micro-soldagem em nível microscópico e estes processos estão envolvidos na formação do produto final, seja este uma solução sólida, um intermetálico, um nanocompósito ou uma fase amorfa (apud Kimura, et al, 1990; Fu et al, 1993; Klassen et al, 1996; Koch, 1997).

Parte da alta energia mecânica envolvida nas colisões dos corpos durante a MAE é dissipada na forma de calor, conseqüentemente, a temperatura do meio de moagem aumenta. Logo, este aumento dependerá dos materiais envolvidos, da energia cinética das esferas de moagem que está intimamente associada ao acionamento mecânico do moinho (função das características e condições operacionais do equipamento), bem como o tempo de processamento.

A temperatura pode ser mantida constante, fazendo-se incidir sobre o moinho um fluxo de ar forçado por meio de um ventilador. Pode-se utilizar também, para o

controle da temperatura, a interrupção da moagem durante um tempo determinado, de modo intermitente, resfriando-se desta forma o moinho.

A temperatura macroscópica atingida durante a MAE foi investigada por diversos pesquisadores, que mediram a temperatura externa dos moinhos com termopares. Entretanto, a temperatura da superfície dos pós é significativamente mais alta do que a temperatura macroscópica, isto é, o aquecimento microscópico pode ser muito maior.

A medida de temperatura da superfície dos pós durante a moagem se torna difícil devido a natureza dinâmica do processo. Existem dois métodos que são utilizados para medir as temperaturas, um desses métodos é o cálculo através de modelos matemáticos, propostos por Schwarz, Davis, Maurice, Bhattacharya, Magini e seus respectivos colaboradores. Estes modelos foram revistos por Joardar e colaboradores (apud Schwarz et al 1986, Davis et al, 1988, Maurice et al, 1990, Bhattacharya et al, 1992, Magini et al, 1994; Joardar et al, 2004). Neste método várias aproximações têm que ser feitas para elaboração do modelo matemático.

O outro método é a estimativa da temperatura a partir da estrutura final do pó produzido durante a moagem, isto é, através de inferências indiretas. Schulz e colaboradores estimaram a temperatura de 180 °C, analisando as transformações ocorridas em pós de Ni-Zr submetidos a MAE (apud Schulz et al, 1989; Joardar et al, 2004). Outro experimento determinou a quantidade relativa de martensita e cementita em diferentes estágios da MAE de uma amostra de aço com 1,2% de carbono, revelando temperaturas entre 265-280 °C (apud Davis et al, 1988; Joardar et al, 2004). Similarmente, Tonejc e colaboradores, observando a transformação de boemita e gibsitita em α -alumina, durante a MAE, estimaram a temperatura em torno de 1000°C (apud Tonejc et al, 1994; Joardar et al, 2004).

Kwon e colaboradores estimaram a temperatura da superfície das esferas de moagem durante a MAE em um moinho de bolas planetário AGO-2 através de uma técnica calorimétrica. Dois tipos de efeitos de temperatura foram levados em consideração: a temperatura global do recipiente de moagem e o aumento da temperatura local da superfície das esferas de moagem devido às colisões. O aumento de temperatura local tem aproximadamente a mesma duração que o tempo de colisão, 10^{-5} s (Kwon et al, 2002).

Quando se estabelecem as mesmas condições de moagem (diâmetro das esferas, tempo de moagem, velocidade do moinho, poder de microforjamento),

existem três tipos de situações que podem ocorrer durante a MAE: 1- camadas de pó são formadas sob a superfície das esferas e nas paredes do recipiente devido à dutilidade dos pós iniciais, onde temperaturas de aproximadamente 600°C foram determinadas; 2- as camadas de pó não são formadas nas esferas e nas paredes do recipiente, devido à fragilidade dos pós de partida, formam-se aglomerados com estrutura lamelar, temperaturas por volta de 300 °C foram medidas; 3- um tipo intermediário de comportamento pode ocorrer em certas ligas, nesse caso a temperatura medida foi em torno de 430°C (Kwon et al, 2002).

2. 4 – SÍNTESE DE MATERIAIS POR MAE

A técnica de MAE pode ser usada como ferramenta para obtenção de fases de materiais tanto no estado de equilíbrio, como no estado de não-equilíbrio.

2. 4 .1 – EXTENSÃO DO LIMITE DE SOLUBILIDADE SÓLIDA

Durante a MAE ocorre interdifusão entre os componentes dos pós e, se as condições permitirem, é possível obter soluções sólidas estáveis (equilíbrio), e soluções sólidas metaestáveis (não-equilíbrio), partindo da mistura de pós em sistemas de dois ou mais componentes. A solubilidade sólida aumenta com o tempo de moagem, através do progresso da difusão, e alcança um limite de supersaturação, como pode ser visto no gráfico da figura 2.10.

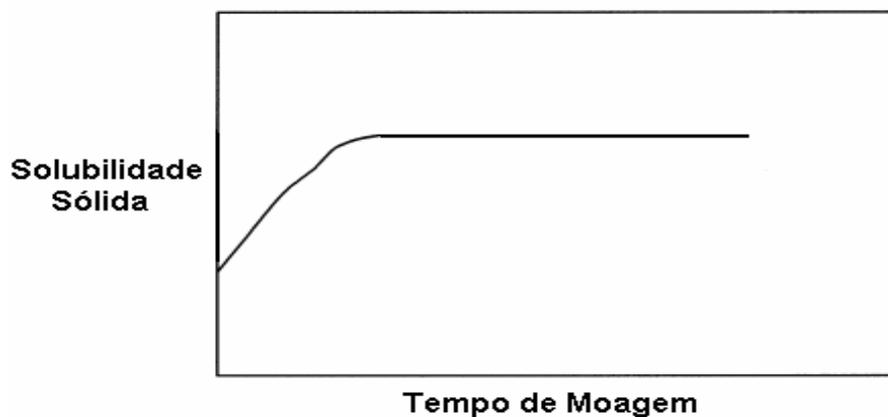


Figura 2.10 – Solubilidade Sólida em função do tempo de moagem (Suryanarayana, 2001).

Significantes extensões de solubilidade sólida podem ser alcançadas por MAE até mesmo em sistemas de ligas imiscíveis, como exemplo, Sundaresan e colaboradores investigaram a MAE de pós de Ti-Mg, onde a solubilidade sólida do Mg no Ti em estado de equilíbrio é menor que 0,2% em temperaturas abaixo de 700°C. Foi relatada uma solubilidade sólida de aproximadamente 6% de Mg em Ti, sem formação de fase amorfa (Sundaresan et al, 1989).

Suryanarayana e colaboradores relataram que a formação de solução sólida supersaturada durante a MAE está diretamente relacionada com a formação de fases nanocristalinas. A grande fração volumétrica de átomos nos contornos de grão desses materiais deve intensificar a difusão e conseqüentemente os níveis de solubilidade sólida nesses tipos de sistemas. Foi mostrado que a solubilidade sólida de Mg em Ti foi de zero por cento quando o tamanho de grão da fase do Titânio estava na ordem micrométrica. A solubilidade sólida aumentou significativamente, por volta de 3%, quando o tamanho de grão da fase do Ti estava na ordem nanométrica (Suryanarayana et al, 2001).

Em uma estrutura nanocristalina, existe um aumento no volume do contorno de grão. Além disso, a difusividade dos átomos é incrementada devido a grande quantidade de defeitos estruturais e tensões localizadas no material que surgem durante o MAE. A rápida difusão de átomos de um grão para o outro, leva à rápida homogeneização e resulta na formação de soluções sólidas (Fecht, 1995).

De acordo com Fecht, uma quantidade substancial de energia pode ser armazenada em materiais nanocristalinos devido a grande área de contorno de grão. A energia armazenada nos contornos de grão de materiais nanocristalinos é a força motriz para a formação de solução sólida. A solubilidade sólida também é intensificada pela alta densidade de discordâncias produzidas durante a moagem (Fecht et al, 1995).

As regras de Hume-Rothery, sugerem que os raios atômicos do solvente e do soluto devem ter uma diferença de até 15%, para atingir uma boa solubilidade sólida (por volta de 5% a temperaturas moderadas), de um componente no outro (apud Hume-Rothery, 1962; Callister, 2004).

Para confirmar que esta solubilidade pode ocorrer em outras ligas processadas por MAE, Hong e colaboradores estudaram o comportamento de formação das ligas de uma mistura de pós de Fe com 25% de Al, As, Ge, In, Sb, Si, Sn, ou Zn. Eles concluíram que uma boa solubilidade (5%) pode ser atingida mesmo

quando a diferença no raio atômico é por volta de 30% e se for obedecida à regra de Hume-Rothery, pode-se atingir solubilidades de aproximadamente 25% (apud Hong et al, 1994, Suryanarayana, 2001).

A análise confirma que as regras aplicadas para formação de solução sólida em condições de equilíbrio são válidas também para condições de não-equilíbrio. Além disso, os limites não alcançados sob condições de equilíbrio (quando as regras de Hume-Rothery são satisfeitas) são alcançados sob condições de não-equilíbrio. O melhor exemplo para isto é o sistema Cu-Ag, onde as regras de Hume-Rothery predizem completa solubilidade sólida de Cu e Ag, enquanto que apenas uma solubilidade limitada é observada sob condições de equilíbrio. A solubilidade sólida completa deste sistema é atingida em condições de não equilíbrio, como por exemplo, através de MAE (Suryanarayana et al, 2001).

2. 4 .2 – SÍNTESE DE INTERMETÁLICOS

A MAE tem sido usada para sintetizar intermetálicos e estudar o seu comportamento mecânico, pois através desta técnica de processamento podem-se produzir estes materiais com tamanho de grão reduzido e desordem na microestrutura, o que possibilita um aumento da sua ductilidade à temperatura ambiente após a moagem e permite aplicações industriais em larga escala. Estas características não são encontradas nos intermetálicos produzidos através de técnicas tradicionais em condições de equilíbrio, pois a estrutura ordenada dos intermetálicos conduz a um reduzido movimento de discordâncias e baixa difusividade o que leva a baixa ductilidade e tenacidade à fratura a temperatura ambiente impossibilitando aplicações industriais de larga escala (Koch, 1998).

Os tipos de intermetálicos sintetizados por MAE incluem fases intermetálicas cristalinas e quasicristalinas, fases estáveis e metaestáveis e fases ordenadas e desordenadas.

Eckert e colaboradores relataram que a natureza da fase sintetizada no sistema Al-Cu-Mn por MAE é diferente dependendo da intensidade da moagem. Eles explicaram isso com base no aumento de temperatura durante a moagem, sendo diretamente proporcional à intensidade de moagem. Uma fase amorfa foi formada com uma intensidade que gerou temperaturas de até 250 °C, uma fase quasicristalina se formou com uma intensidade que gerou temperaturas de até

400°C e uma fase cristalina foi formada usando uma intensidade que gerou temperaturas de até 590 °C (apud Eckert et al, 1990; Suryanarayana, 1999).

Um grande número de fases intermetálicas cristalinas tem sido sintetizadas por MAE, como por exemplo, ligas de Cu-Zn (Mcdermott e colaboradores), ligas de Cr-Nb (Morris e colaboradores), ligas de Ti-Al (Benn e colaboradores), (apud Mcdermott et al, 1986, Benn et al 1988; Morris et al, 1990). Além de outros sistemas que quando comparadas com as ligas obtidas por métodos tradicionais, apresentam resultados favoráveis. Os intermetálicos cristalinos sintetizados por MAE incluem principalmente ligas de Al, Ag, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni. (Morris et al, 1990).

Em alguns casos essas fases intermetálicas cristalinas só são formadas através de uma reação de combustão. Por exemplo, no sistema Al-Ni, interrompe-se a moagem após 2 horas e o pó fica armazenado a temperatura ambiente por 30 min, após este intervalo, a moagem é iniciada novamente e observa-se que após 1 minuto a fase NiAl é formada, isto ocorre por uma reação explosiva (apud Atzmon, 1990; Koch, 1998). Reações explosivas também são observadas na síntese de TiB₂ (apud Radev et al, 1994; Koch, 1998), PbTiO₃ (apud Aning et al, 1995; Koch, 1998), MoSi₂ (apud Yen et al, 1996; Koch, 1998) e NbSi₂ (apud Lou et al, 1997; Koch, 1998).

Em todos esses casos, a MAE produz uma mistura íntima entre duas ou mais fases, então ocorre uma reação altamente exotérmica explosiva e um composto é formado repentinamente. Reações explosivas também foram relatadas quando o recipiente de moagem foi aberto logo após a interrupção da moagem, Isto pode ser atribuído à energia liberada devido à oxidação dos componentes metálicos (apud Maric et al, 1996; Koch, 1998).

Se desejarmos produzir um material nanocristalino deve-se evitar que uma reação de combustão ocorra durante a moagem, pois a combustão poderia resultar em fusão parcial dos pós e a solidificação posterior levaria ao crescimento do tamanho de grão da estrutura, para evitar essa reação deve-se usar um PCA que atuará na superfície das partículas (Koch, 1996).

A MAE pode promover os meios para aumentar substancialmente a cinética das reações de redução. Isso é possível porque as repetidas soldagens e fraturas das partículas de pó aumentam a área de contato entre as partículas de pó, através da redução do tamanho da partícula. Isto permite que estas superfícies maiores e

recém formadas entrem em contato repetidamente, facilitando a difusão e promovendo a reação de redução do material (apud Takacs, 1992; Koch, 1996).

Como consequência, reações que normalmente requerem altas temperaturas podem ocorrer a baixas temperaturas durante a MAE sem a necessidade de fornecimento de calor. Além disso, a alta densidade de defeitos induzida por MAE acelera o processo de difusão. Alternativamente, o refino da partícula e conseqüentemente, a redução nas distâncias de difusão (devido ao refino microestrutural) podem até mesmo reduzir significativamente as temperaturas de reação, ao ponto dela ocorrer à temperatura ambiente (apud Takacs, 1993; Koch, 1996).

As pressões geradas durante a MAE têm sido medidas por alguns pesquisadores e podem alcançar a ordem de 6 GPa (apud Davis et al, 1988; Maurice et al, 1990; Suryanarayana, 2001). Esses valores são suficientes para estabilizar os polimorfos de alta pressão das fases a pressão atmosférica. Han e colaboradores relataram a obtenção de polimorfos de alta pressão em MAE de pós de Dy_2S_3 e Y_2S_3 a pressão atmosférica (apud Han et al, 1991; Suryanarayana; 2001). Similarmente, fases de alta pressão de outros sistemas como, por exemplo, CuS e CuSe também têm sido sintetizados por MAE a pressão atmosférica (apud Ohtani et al, 1995; Suryanarayana; 2001). Sen e colaboradores sintetizaram a forma de alta pressão do TiO_2 , que é ortorrômbica, através de MAE a pressão atmosférica (apud Sen et al, 1999; Suryanarayana; 2001).

Assim sendo, não está bem claro se as fases de alta pressão de metais puros, especialmente os reativos, podem ser sintetizadas por MAE. Mas, as fases de alta pressão de óxidos, calcogênios, lantanídeos e outros podem certamente ser sintetizados por MAE, desde que a contaminação não exerça um papel decisivo na formação dos compostos (Suryanarayana, 2001).

Um grande número de ligas de fases intermetálicas desordenadas pode ser sintetizadas por MAE. Isso ocorre porque a MAE envolve alta distorção da rede cristalina, acarretando perda da ordem cristalina de longo alcance. A fase será ordenada ou desordenada dependendo do balanço entre a desordem atômica e a reordenação termicamente ativada, ambas induzidas pela MAE. A reordenação é causada pela diferença na energia entre o estado ordenado e o estado desordenado. Assim, se a diferença entre as energias for pequena a liga se formará

no estado desordenado, enquanto que se a diferença for grande a liga se formará no estado ordenado (apud Schropf et al, 1994; Suryanarayana, 2001).

Compostos refratários baseados em metais, tais como boretos e nitretos, têm sido produzidos por MAE devido ao sucesso desta técnica para produzir o pó destes compostos de uma maneira rápida e barata, em relação aos métodos convencionais.

2.4.3 – AMORFIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Ligas amorfas são obtidas comercialmente através de técnicas tais como solidificação rápida em estado líquido, processamento por plasma e deposição por vapor. Estas técnicas modificam o estado da matéria, ou seja, uma fase sólida é formada ao invés de uma fase líquida ou fase vapor, e a taxa de “têmpera” altamente efetiva, associada com o resfriamento, é a responsável pelo processo de amorfização (Suryanarayana, 2001).

Existem ainda, métodos de amorfização de um sólido sem passar pelo estado líquido ou gasoso. Tais métodos são conhecidos como Reações de Amorfização no Estado Sólido (RAES), estes métodos são: irradiação; amorfização assistida por hidrogênio; interdifusão de metais elementares; vitrificação induzida por pressão; deformação mecânica através de síntese mecano-química (Suryanarayana, 2001).

Durante o MAE da mistura dos pós. Ocorre primeiro a formação da solução sólida, posteriormente forma-se o intermetálico e por último ocorre à formação da fase amorfa (apud Oleszak et al, 1993, Bonetti et al, 1990; Koch, 1991). Todavia, essa seqüência para obtenção de fase amorfa só foi confirmada em alguns sistemas.

A formação de uma fase intermetálica ou de uma solução sólida após a amorfização, depende da energia livre relativa da solução sólida e da fase intermetálica, a fase com a energia livre mais baixa se forma. A amorfização em ligas ordenadas segue a seguinte seqüência: Fase ordenada → Fase desordenada (perda da ordem de longo-alcance) → Fase Nanocristalina → Fase Amorfa (apud Jang et al, 1995; Koch, 1997).

Schwarz e colaboradores utilizaram MAE em partículas de pós elementares Ni-Ti, depois de um período intermediário de moagem, foi observado com auxílio de imagens de elétrons retro-espalhados em MEV, que estas partículas continham uma estrutura em camadas dos elementos cristalinos e Ni-Ti amorfo. Através dessas

observações, Schwarz e colaboradores assumiram que a MAE dos pós elementares conduziu, nos estágios iniciais da moagem, a formação de lamelas (camadas) e, posteriormente, a um compósito multilamelar ultrafino, quando então ocorre a interdifusão nestas multicamadas formando-se a fase amorfa. (apud Schwarz et al, 1985; Suryanarayana, 2001).

Jeng e colaboradores estudaram a composição de uma liga de $\text{TiCuNiSi}_4\text{B}_2$, onde ocorre a formação de fase amorfa a partir da MAE dos pós elementares. A estabilidade térmica dos pós amorfos foi investigada por Análise Térmica Diferencial. Os resultados mostraram que uma grande parte dos pós amorfos exibiu uma larga faixa de temperatura de líquido super-resfriado antes da cristalização, isso demonstra o potencial da moagem de alta energia como um método versátil para a formação de ligas amorfas a base de titânio com largas regiões de líquido super-resfriado (Jeng et al, 2002).

Os efeitos das variáveis de processo no comportamento de amorfização têm sido estudados em vários sistemas de ligas. As variáveis mais importantes são intensidade de moagem (poder de microforjamento, velocidade de moagem) e temperatura de moagem. Aumentando a intensidade de moagem é esperado que maior distorção seja imposta a rede do material pelas sucessivas colisões dos corpos de moagem contra as partículas de pó. Como consequência ocorre um acúmulo da tensão interna e aumenta a concentração de defeitos o que facilita a amorfização do material. Entretanto, energias de moagem mais altas também produzem mais calor, levando a um aumento da temperatura, o que pode causar a cristalização das fases amorfas. Deste modo, um balanço entre os dois efeitos determina a natureza do produto final (Koch et al, 1993).

Isto é observado em diferentes sistemas. Koch e colaboradores relataram em seu estudo que geralmente quando a moagem é realizada a baixas temperaturas acelera-se o processo de amorfização. Quando se produz um material nanoestruturado há um aumento da área de contorno de grão e conseqüentemente um aumento na energia, o que pode atuar como força motriz para a transformação do material cristalino para amorfo, esta transformação é facilitada se ocorrer em baixas temperaturas de moagem (apud Cargill, 1975; Koch et al, 1993). Além disso, a difusão de um elemento no outro é menor a temperaturas mais baixas e conseqüentemente não haverá nucleação e crescimento do intermetálico (Koch, 1997). Por exemplo, o tempo requerido para amorfização em Ni-Ti foi de 2 h à -90°C ,

13 h à 60 °C e 18h à 220 °C (Koch et al, 1993). Resultados similares foram obtidos por Chen e colaboradores (apud Chen et al, 1992; Koch et al 1993).

A figura 2.11 mostra um gráfico com os valores do tamanho de grão obtido em diferentes temperaturas de moagem para o intermetálico CoZr. Pode ser visto que o tamanho de grão é menor a baixas temperaturas e, portanto a formação da fase amorfa se torna mais fácil de ser obtida. A área em destaque representa o tamanho de grão crítico abaixo do qual a liga se torna amorfa (Benjamin, 1989).

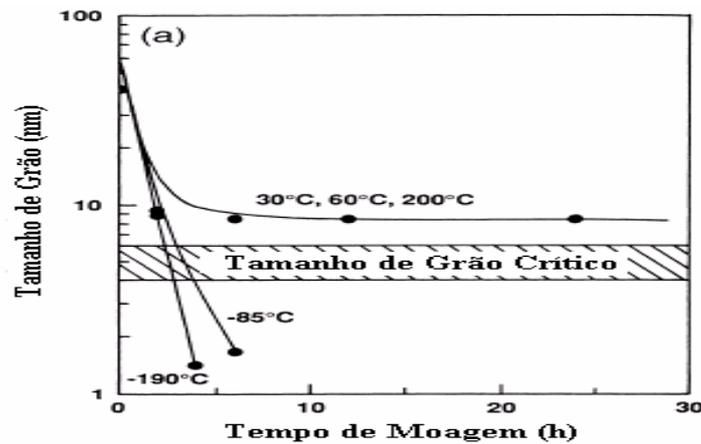


Figura 2.11 – Tamanho de grão em função do tempo de moagem para pó de Co-Zr moído em diferentes temperaturas (Benjamin, 1989).

Entretanto, enquanto a maioria dos estudos segue o comportamento descrito anteriormente, Lee e colaboradores observaram que a cinética de amorfização foi mais rápida a temperaturas mais altas de moagem. Eles indicaram que enquanto nenhuma amorfização ocorreu na MAE de pós de Ni e Zr após moagem por 15 h à -180 °C, completa amorfização foi observada para o mesmo tempo de moagem à 200 °C (apud Lee et al, 1990; Koch, 1997).

2.4.4 - SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

O primeiro relato de formação de material nanoestruturado sintetizado por MAE foi feito por Thompson e colaboradores (apud Thompson et al, 1987; Matteazzi et al, 1997). Embora a primeira menção específica de formação de uma estrutura cristalina de ordem nanométrica produzida por MAE, tenha sido feita por Shingu e colaboradores (apud Shingu et al, 1988; Matteazzi et al, 1997).

O tamanho de grão mínimo atingido por MAE é determinado pela competição entre a deformação da rede cristalina, via movimentação de discordâncias e o comportamento de recuperação e recristalização do material. Este processo confere um baixo limite para o tamanho de grão de ligas obtidas por MAE, possibilitando a obtenção de nanocompósitos (apud Eckert et al, 1992, Borner et al, 1996; Matteazzi et al, 1997).

A síntese de material pelo processo mecano-químico possui diversas vantagens sobre as técnicas convencionais de produção de materiais nanocristalinos. Esta permite a redução de óxidos metálicos e haletos diretamente para metais puros ou ligas. Para aplicações em metalurgia do pó esta técnica permite a formação direta do produto final na forma de pó, sem ter que primeiramente manufaturar a liga e depois converter para a forma de pó. Além disso, a economia de custos é potencial, e deve surgir do reduzido número de etapas do processo, e da economia com energia, pois o processo se passa a temperatura ambiente. Há uma tendência nos últimos tempos de se produzir materiais de interesse comercial por MAE, pois muitas vezes é mais viável economicamente (Matteazzi et al, 1997).

Hellstern e colaboradores e Fecht descreveram o mecanismo de formação de nanoestruturas por MAE, resumindo a fenomenologia do desenvolvimento de uma microestrutura nanocristalina em três estágios, a partir de observações no TEM de alta resolução (Helstern et al, 1989 e Fecht, 1995):

- Estágio 1 - deformação localizada em bandas de cisalhamento contendo altas densidades de discordâncias, estas bandas possuem uma largura típica de aproximadamente 0,5-1,0 μm ;
- Estágio 2 - aniquilação/recombinação/rearranjo de discordâncias para formar uma estrutura célula/subgrão com dimensões nanométricas, isto resulta em diminuição da tensão da rede cristalina. Com a continuação da moagem essa estrutura se propaga através da amostra;
- Estágio 3 - a orientação dos grãos se torna randômica, isto é, contornos de baixo ângulo, contornos de alto ângulo, deslizamento de contorno de grão e rotação são prováveis. Com a continuação da moagem são formados grãos nanocristalinos livres de discordâncias.

Sun e colaboradores analisaram a síntese de ligas do sistema Ti-Mg variando de 4 a 24% o teor de Mg, obtidos por MAE com tempos de moagem entre 6 e 48

horas. Ligas de todas essas composições foram obtidas com tamanho de grão nanométrico após 48 horas de moagem. Com o aumento do tempo de moagem ocorreu a diminuição do tamanho de grão e aumento na fração volumétrica de contorno de grão na liga de Ti com 9% de Mg. O pico de raios-X do Mg diminuiu e depois desapareceu, enquanto o parâmetro de rede c do Ti aumentou com o aumento do tempo de moagem, indicando que o Mg inicialmente dissolve nos contornos de grão do Ti e depois difunde para o interior do grão de Ti. O tamanho médio de grão das ligas Ti-(4 a 24%)Mg diminuiu com o aumento do conteúdo de Mg, ou seja, a fração volumétrica de contorno de grão dessas ligas aumentou significativamente com o aumento da quantidade de Mg, sugerindo que o contorno de grão tem um importante papel no aumento da solubilidade sólida do Mg em Ti (Sun et al, 2002).

2.5 – APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE MAE

Os materiais produzidos por MAE possuem aplicações em vários ramos da indústria. Algumas destas aplicações incluem materiais magnéticos, supercondutores, cerâmicos especiais, nanocompósitos, catalisadores, materiais para armazenamento de hidrogênio, aquecedores de alimentos, absorvedores de gás, gerenciamento de resíduos e produção de fertilizantes.

A faixa de produtos comerciais consiste, essencialmente, de ligas à base de metais refratários, além de ligas a base de níquel, ferro ou alumínio, estas últimas são ligas que possuem alta resistência mecânica devido ao efeito do reforço por dispersão de óxidos (ODS). Estas ligas são conhecidas comercialmente como superligas e são resistentes tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas. As principais superligas são feitas à base de níquel, ferro e alumínio.

Para ligas de sistemas imiscíveis, de difícil preparação por metalurgia tradicional, a MAE propicia distribuição homogênea das fases sólidas. Como por exemplo, a MAE de pós de Nb-Sn permitiu a obtenção de Nb_3Sn com a desejada homogeneidade microestrutural (Silva et al, 1991). Nos sistemas Mg-Ti e Mg-Ce, onde há uma grande diferença nos pontos de fusão, foram elaboradas com sucesso ligas para armazenamento de hidrogênio e ligas leves para indústria aeronáutica (Silva et al, 1991).

Os carbeto microcristalinos e nanocristalinos produzidos por MAE são aplicados principalmente em inserts para ferramentas de corte e perfuração. A figura 2.12 mostra algumas dessas aplicações.



Figura 2.12 – Aplicações de carbeto produzidos por MAE (Zhang et al, 2003).

2.6 – CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os carbeto de metais de transição (CMT) são formados pela incorporação de átomos de carbono à rede cristalina de metais de transição. Os átomos do metal são arranjados de maneira a formar camadas como nos arranjos compactos com sequências de empilhamento cúbicos ou hexagonais ou com uma mistura dessas estruturas. O átomo de carbono possui raio atômico muito menor do que os metais de transição, permitindo a sua localização nos interstícios octaédricos da rede cristalina destes metais. Os principais exemplos destes carbeto são WC, TiC, TaC, MoC e NbC. Esses materiais possuem tanto propriedades metálicas (condutividade térmica, condutividade elétrica) quanto cerâmicas (alta temperatura de fusão, dureza, resistência mecânica). Assim, possuem elevada dureza e resistência mecânica e ao mesmo tempo são bons condutores de calor e eletricidade. Os CMT são produzidos industrialmente por métodos metalúrgicos a elevadas temperaturas, acima de 1470 K, através da reação entre o metal (ou o óxido metálico) e o carbono ou compostos do carbono (Alves, 1998; Santos, 2002).

2.7 – METAL DURO (WC-Co)

O metal duro ou carbetto cementado é um compósito formado por uma fase cerâmica que possui alta dureza e resistência mecânica e por uma fase metálica que confere tenacidade e plasticidade ao material. A fase cerâmica é formada pelo carbetto de tungstênio (WC), um CMT, que é o elemento principal, e pode conter também carbeto auxiliares como TaC, MoC, NbC, VC, HfC, ZrC ou Cr₃C₂. A fase metálica que funciona como metal ligante, é geralmente constituída pelo Cobalto. Todavia ferro e níquel podem substituí-lo.

Essa combinação única de dureza e tenacidade faz do metal duro um material com ampla aplicação na indústria, como por exemplo, nas ferramentas de corte, perfuração de rochas, usinagem de madeira, plásticos e compósitos, partes estruturais, partes sujeitas a elevado desgaste e componentes militares.

A tabela 2.4 mostra as propriedades básicas das principais composições do metal duro WCCo e WCCo com adição de um carbetto auxiliar (TiC, TaC, NbC ou MoC).

Tabela 2.4 – Propriedades básicas para diferentes carbeto (Zhengui, 1998).

Composição	Dureza Vickers	Resistência a Compressão (N.mm ⁻²)	Resistência à Ruptura Transversal (N.mm ⁻²)	Módulo de Young (KN.mm ⁻²)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{-1/2})	Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ . K ⁻¹)
WC-3Co	1900	7100	1600	673	8,5	5,0
WC-10Co	1625	6000	2280	580	10,8	5,5
WC-20Co	1050	3100	2850	490	14,5	6,4
WC-10Co-22(Ti,Ta,Nb,Mo)C	1500	5900	2000	510	9,0	6,1

O percentual de cobalto ou da fase matriz está diretamente relacionado com as propriedades do metal duro, de forma que quanto maior a quantidade desse elemento no material, menor sua dureza e maior sua tenacidade à fratura. A maior presença de cobalto no metal duro diminui as propriedades relacionadas à fase cerâmica e aumenta as propriedades relacionadas à fase metálica (Zhengui, 1998).

Os resultados obtidos por Zhang e colaboradores, mostrados na figura 2.13, confirmam o que foi observado por Zhengui.

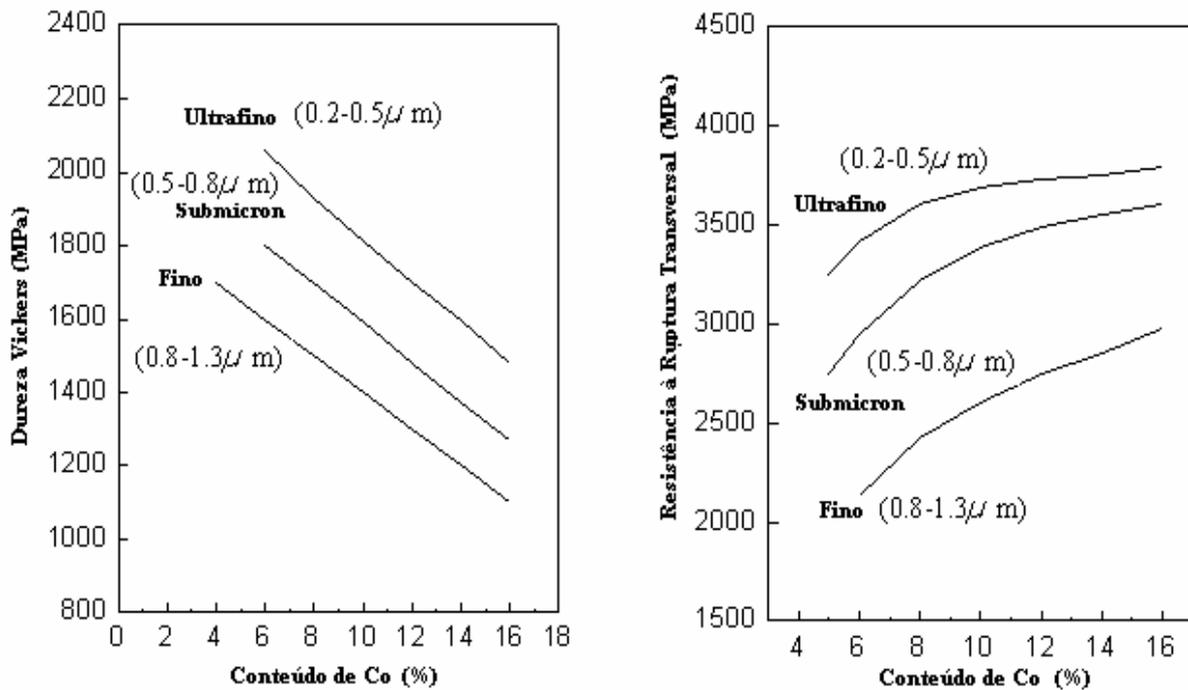


Figura 2.13 – Dependência da dureza e resistência à ruptura transversal de WC-Co com diferentes tamanhos de grão em função da porcentagem de conteúdo do cobalto (Zhang et al, 2003).

O processo atualmente utilizado na indústria para a obtenção do metal duro WC-Co, necessita da sinterização por fase líquida do pó de carbeto de tungstênio com o pó de cobalto, à temperatura de aproximadamente 1400 °C na qual o cobalto se torna líquido e difunde pela estrutura atingindo a homogeneidade e a densidade desejadas.

Dependendo de parâmetros tais como tamanho médio das partículas de carbeto de tungstênio e cobalto, é possível obter estruturas com densidades relativas acima de 90% usando sinterização em fase sólida. A possibilidade de densificar completamente a estrutura do metal duro sem recorrer à sinterização com fase líquida permite a diminuição da temperatura de sinterização, o que contribui para resolver o problema do crescimento dos grãos da fase sólida ou dura. Isto contribui para o aumento da dureza do material.

A obtenção de metal duro por MAE aumentaria a dureza e a resistência mecânica, pois segundo a lei de Hall-Petch ($\sigma = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}$) quanto menor o tamanho de grão do material maior é a sua dureza e resistência mecânica.

Outra possibilidade advinda da sinterização por fase sólida é a produção de estruturas de metal duro com gradientes de composição. Em muitas aplicações, é desejável que se tenha uma superfície mais rica em carbetos, ou seja, mais dura, que o interior do material ou vice-versa. A sinterização por fase líquida impede que se consiga isto, salvo em alguns casos bem específicos, pois o líquido pode difundir com grande rapidez pela estrutura, distribuindo-se homogeneamente através desta, destruindo, portanto, qualquer gradiente composicional pré-existente. Na sinterização por fase sólida, as fases não possuem mobilidade suficiente para destruir um gradiente construído durante a etapa de conformação dos pós (Brookes, 1998).

O problema reside em viabilizar o uso da sinterização por fase sólida como meio de consolidar ligas de metal duro, pois para pós convencionalmente processados a densidade e a homogeneidade desejadas não são alcançadas. A solução pode estar em processar diferentemente os pós para aumentar sua sinterabilidade. A técnica de MAE pode ser utilizada para este fim.

É sabido que a sinterabilidade de pós pode ser significativamente aumentada quando sua preparação é feita por MAE. Gomes e colaboradores (Gomes et al, 2001) e Costa e colaboradores (Costa et al, 2000), sinterizaram pós de W e Cu, sistema de baixíssima sinterabilidade, a densidades relativas acima de 90%, em temperaturas pouco acima da fusão do cobre. Adicionalmente, a homogeneidade estrutural melhorou bastante, em comparação à homogeneidade obtida com pós normalmente processados. As características das partículas do pó W-Cu moído por alta energia é bastante diferente das características dos pós convencionalmente moídos. No último caso, as partículas de tungstênio e de cobre são apenas misturadas. Quando a moagem de alta energia é usada, as partículas são do tipo compósitos. Isto é responsável pelo aumento da sinterabilidade.

A moagem de alta energia dos pós de carbetos de tungstênio e cobalto deve resultar em algo semelhante ao produzido com pós de tungstênio e cobre, visto que ambos os sistemas possuem uma fase dúctil e uma fase frágil. A tendência da moagem de alta energia do sistema dúctil-frágil é formar partículas compósitas. O metal duro é considerado um material relativamente simples de sinterizar, mas

difícilmente sua estrutura alcança 100% da densidade relativa durante a sinterização por fase sólida. A expectativa é que a moagem de alta energia aumente a sinterabilidade do pó o suficiente para que a estrutura fique completamente densa somente durante a sinterização em estado sólido.

Com respeito à suposta deficiência de homogeneidade ligada à sinterização por fase sólida, dois fatores devem ser considerados. Primeiramente, quando se deseja obter uma estrutura do tipo gradiente, já se está admitindo a presença de heterogeneidades. Em segundo lugar, a ocorrência de lagos de cobalto e aglomerados de grãos de carbetos, que se poderia esperar por causa da sinterização por fase sólida, seria bastante atenuada pela melhor dispersão das fases carbetos e metal, produzida pela moagem de alta energia.

Na maior parte da literatura os carbetos cementados em geral são classificados como um sistema que é sinterizado por fase líquida e nada é mencionado sobre o estágio de sinterização em fase sólida. De fato todos os carbetos cementados comercialmente produzidos são sinterizados em fase líquida. Entretanto, a sinterização em estado sólido é uma das etapas da sinterização destes, mas os seus efeitos na densificação do material são sempre encobertos pelo estágio de sinterização por fase líquida que é conhecido como um eficiente processo de densificação, por isso a densificação que ocorre no estado sólido é desconsiderada (Schubert et al, 1995).

A contribuição da sinterização no estado sólido para o processo de densificação do metal duro é significativa. Bock observou que 90% de toda densificação pode acontecer durante a queima, antes da formação da fase líquida, usando uma curva de queima similar as usadas industrialmente para a produção de metal duro (Bock, 1995).

Snowball e colaboradores relataram à obtenção de amostras sinterizadas em estado sólido com densidade, dureza e resistência à ruptura transversal com valores comparáveis aos das amostras sinterizadas por fase líquida, mas para isso, um tempo de sinterização dez vezes maior do que o usado para a fase líquida foi necessário (apud Snowball, 1968; Schubert et al, 1995). Tal contribuição ao processo de densificação não pode ser negligenciado, deste modo à sinterização no estado sólido tem um importante papel na formação da estrutura sinterizada do metal duro.

2.8 - OBTENÇÃO DE CARBETOS POR MAE

O método de síntese mecano-química através da MAE vem sendo investigado como uma alternativa para a produção de carbetos de metal de transição (FeC, TiC, VC, MoC), cermet, metal duro e também de outros carbetos como TaReC₂, VC, WCMgO, TiC, WCaI₂O₃, WCCoVC, etc.

Calka e Kaczmarek obtiveram carbetos de vanádio (VC e V₂C) por MAE, em um moinho de bolas, partindo dos pós elementares de C e V com tamanho médio de partícula de 50 µm. O emprego de alta energia na moagem resultou na síntese de carbetos nanocristalinos, após 70 horas de moagem (Calka e Kaczmarek, 1992).

Carbetos de ferro (FeC) nanocristalinos produzidos por MAE de pós de Fe e C mostraram-se mais ativos e seletivos na hidrogenação de dióxido de carbono do que os carbetos sintetizados convencionalmente (Trovarelli et al, 1993).

Pós de TiC foram produzidos por MAE de pós de Ti e C em moinho planetário usando recipiente e bolas de safira e uma atmosfera de argônio. Uma fase TiC-NaCl foi obtida após 6 horas de moagem, nenhum cristal de Ti ou C pode ser detectado neste estágio de moagem.

Com o prosseguimento da moagem ocorre à diminuição do tamanho de grão e após 20 horas o tamanho de grão chega a 350 nm. O pó obtido após 200 horas de moagem possui excelentes propriedades morfológicas, como forma esférica e superfície lisa.

Os pós foram então consolidados por sinterização ativada por plasma. As amostras consolidadas foram analisadas com relação à dureza e tamanho de grão como mostra a figura 2.14, observa-se a importância do tempo de moagem para a diminuição do tamanho de grão dos pós. Após 720 Ks (200 h) de moagem o tamanho de grão atinge o valor de 70 nm e a dureza chega ao valor de 32 GPa, e a partir desse ponto se mantém praticamente constantes (El-Eskandarany, 2000 A).

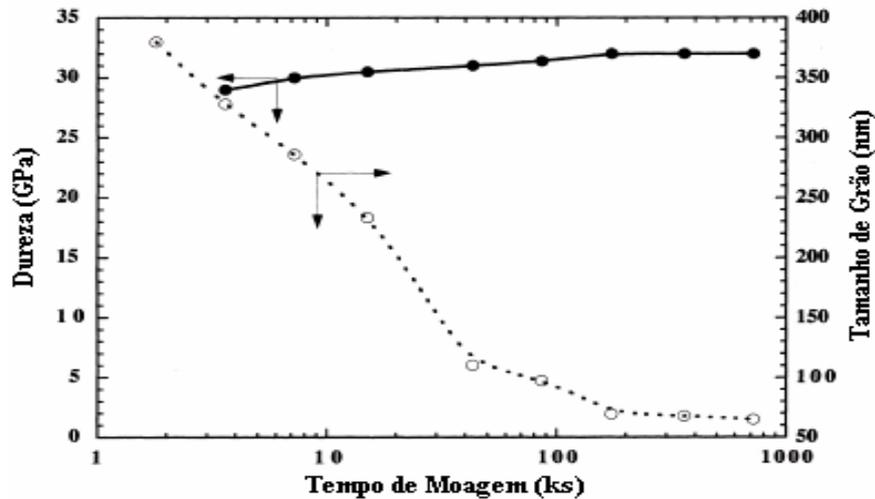


Figura 2.14 – Relação entre Dureza e tamanho de grão com o tempo de moagem.

El-Eskandarany estudou a produção de pós de WC-MgO nanocristalinos por MAE de pós de grafite, WO_3 e Mg em um moinho Fritsch P6 durante 48 horas. O processo de consolidação das amostras foi feito usando sinterização ativada por plasma, a vácuo com temperatura de 1963 K e pressão de 38 MPa por apenas 30 min para evitar um crescimento de grão indesejável. Simultaneamente ao processo de formação de WC-MgO, também foi produzido o WC, este WC foi usado pelo autor para a obtenção do nanocompósito WC-18Co que depois de sinterizado combina alta dureza ($HV = 15 \text{ GPa}$) e tenacidade à fratura ($K_c = 14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), e devido a suas propriedades em relação ao material obtido pela rota tradicional foi sugerido como novo material para ser usado na indústria (El-Eskandarany, 2000 B).

A figura 2.15 mostra a mudança de temperatura durante a moagem. Durante as primeiras horas a temperatura do recipiente de moagem aumenta rapidamente e os materiais iniciais aglomeram para formar partículas maiores compostas por partículas dos dois pós.

A formação de tais compósitos é atribuída à soldagem a frio que ocorre neste estágio da moagem, onde as partículas dúteis de magnésio são deformadas e soldadas a outras partículas. As partículas duras de WO_3 e C sofrem fratura e redução do seu tamanho e são soldadas as partículas dúteis.

Com a continuação da moagem, aumenta a microfratura das partículas ou redução mecânica do tamanho de partícula no estado sólido (RMES) e aumenta a microsoldagem das partículas entre os materiais moídos. O calor liberado nessas reações de microsoldagem no estado sólido entre os pós de W e C, aumentam a

temperatura do recipiente de moagem para aproximadamente 370 K. Perto do final do primeiro estágio, por volta de 12 horas de moagem, uma pequena quantidade de WC é formada devido a essas reações.

A formação de partículas de WC se completa no segundo estágio de moagem, entre 12 e 24 horas de moagem, e a temperatura do recipiente de moagem cai para 325 K.

No estágio final, com 30 horas de moagem, a temperatura do recipiente permanece em um valor constante de aproximadamente 320 K, e todas as partículas são do tipo composto, formadas pelos pós de WC-MgO. A morfologia é aproximadamente esferoidal e o tamanho médio de partícula de 1 μm . (El-Eskandarany, 2000 B).

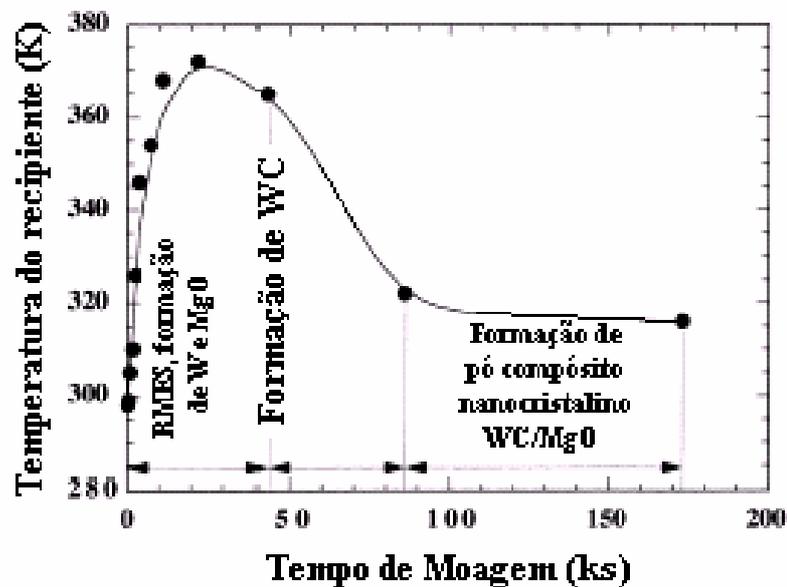


Figura 2.15 – Correlação entre a temperatura do recipiente e o tempo de moagem dos pós de $\text{WO}_3+3\text{Mg}+\text{C}$.

El-Skandarany estudou a fabricação de pós nanocompósitos de WC- Al_2O_3 por moagem de alta energia de pós de grafite, Al e WO_3 em um moinho Fritsch P6 durante 125 horas.

A figura 2.16 mostra a mudança de temperatura do recipiente de moagem durante a MAE. Foi mostrado em um trabalho anterior, que essa temperatura não ultrapassa 314 K quando o moinho está operando sem o carregamento de pós reativos (El-Eskandarany et al, 2002).

Durante as primeiras horas a temperatura do recipiente de moagem aumenta rapidamente e os materiais iniciais aglomeram formando grandes aglomerados de partículas. Com a continuação da moagem, aumenta a redução mecânica do tamanho de partícula no estado sólido (RMES) e aumenta a reação no estado sólido (RES) entre os materiais moídos.

No estágio final, com 95 horas de moagem, a temperatura do recipiente de moagem atinge um valor constante de aproximadamente 315K, sugerindo o fim das reações e a formação do pó composto WC-Al₂O₃ apresentando tamanho médio de partícula de 0,5µm e morfologia aproximadamente esferoidal (El-Eskandarany, 2005).

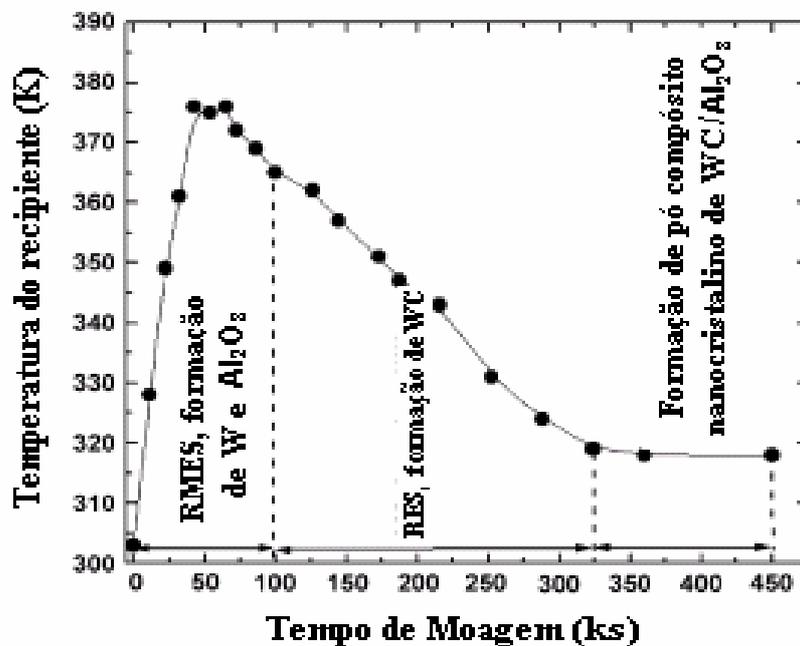


Figura 2.16 – Correlação entre a temperatura do recipiente e o tempo de moagem dos pós de WO₃+2Al+C (El-Eskandarany, 2005).

A composição final dos pós processados por MAE foi WC-32%Al₂O₃ (obtida através de análise química). O processo de consolidação das amostras foi feito usando sinterização ativada por plasma, a vácuo com temperatura de 1963K com pressão de 38MPa por apenas 30min. Isto foi feito para evitar um crescimento de grão indesejável. As amostras sinterizadas foram submetidas a ensaios mecânicos para determinação de algumas propriedades, a tabela 2.5 mostra os valores dessas propriedades.

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas das peças de WC-32%Al₂O₃ sinterizadas (El-Eskandarany, 2005).

Módulo de Elasticidade (GPa)	422
Módulo de Cisalhamento (GPa)	184
Dureza (GPa)	16
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	15
Densidade (g/cm ³)	11,86

O compósito WC-32%Al₂O₃ alia baixa densidade com alta dureza e tenacidade à fratura, além de razoáveis módulos de elasticidade e cisalhamento. A combinação dos valores dessas propriedades só é possível quando se usa a MAE para preparar o material, pois esta técnica permite a obtenção de pó compósito com pequeno tamanho de partícula. Isto resultou em pequeno tamanho de grão do WC (50nm), e em melhores propriedades mecânicas do produto final (El-Eskandarany, 2005).

Xueming e colaboradores produziram pós compósitos nanocristalinos de WC-6Co e WC-6Co-1VC diretamente por MAE dos pós elementares de W, V, Co e grafite com tamanhos de partícula menores que 75 µm, em um moinho planetário QM-1 com poder de microforjamento de 30:1, sob atmosfera de argônio.

A evolução microestrutural dos pós foi acompanhada por difração de raios-x de amostras dos pós em vários tempos de moagem, usando radiação de CuK α . A figura 2.17 mostra a variação estrutural com o tempo de moagem. Nota-se que os picos de WC se tornam visíveis para os pós moídos por 30h. Após 100h de moagem a transformação da mistura para carbetos de tungstênio é completada. Um resultado similar foi obtido usando 1% de VC na mistura (Xueming et al, 1996; Xueming et al, 1998).

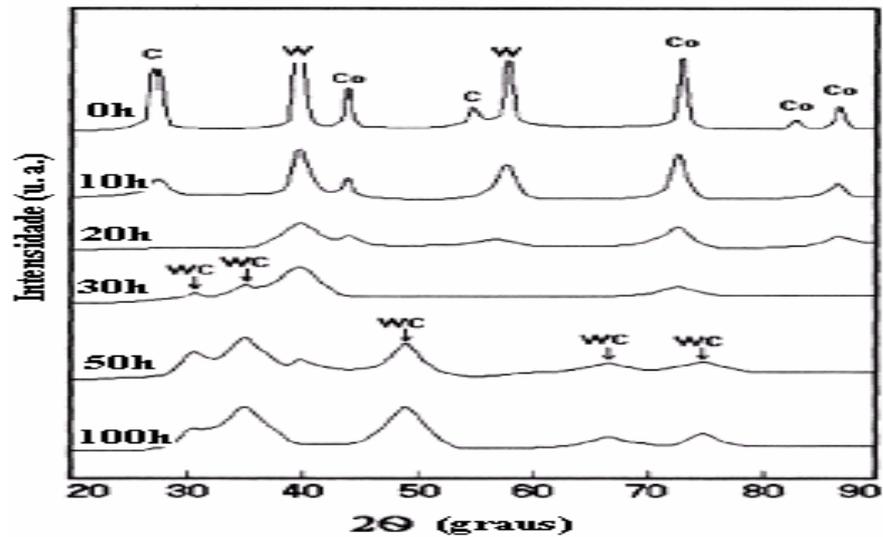


Figura 2.17 – Padrões de difração de raio-x dos pós de WC-6%Co moídos em vários tempos de moagem (Xueming et al, 1996).

O tamanho de cristalito dos pós foi medido pela análise dos picos de difração de raios-X. Observou-se que o tamanho de grão do WC foi reduzido para aproximadamente 16nm após 20 horas de moagem e após 100 horas de moagem chegou a 10nm. A tabela 2.6 mostra a variação do tamanho de grão com o tempo de moagem.

Tabela 2.6 – Variações no tamanho de grão de W, Co e WC com o tempo de moagem (Xueming et al, 1996).

Tempo de Moagem (h)	Tamanho de Grão (nm)		
	W	Co	WC
0	75000	75000	-
10	27	24,2	-
20	16,1	13,5	-
50	-	-	14,2
100	-	-	11,3

Os pós foram prensados a 800 MPa por prensagem uniaxial. Os corpos de prova foram sinterizados a vácuo com temperaturas entre 1040°C e 1350°C. A adição de 1% VC como inibidor do crescimento de grão reduziu o tamanho de grão para faixa nanométrica, aumentando a dureza das amostras quando comparadas

com as amostras sem VC, como pode ser visto na figura 2.18. As amostras sinterizadas nas temperaturas de 1300-1350°C, inferiores a convencionalmente utilizada, exibiram dureza superior e densidade similar em relação à rota de processamento comercial (Xueming et al, 1998).

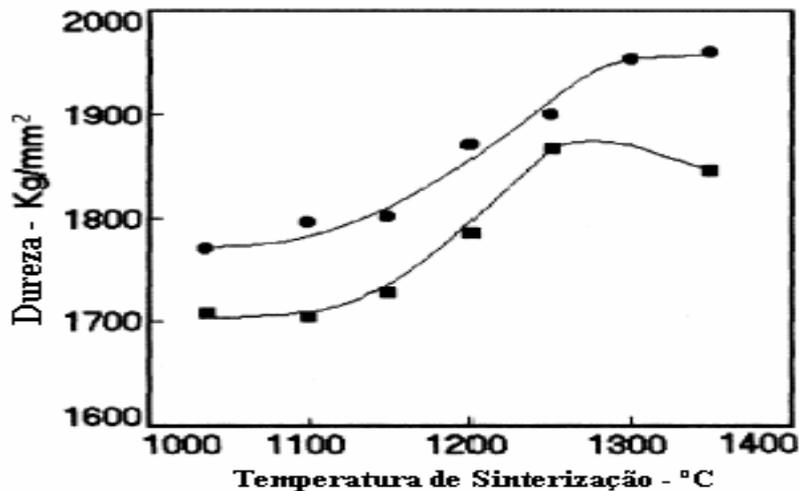


Figura 2.18 - Efeito da temperatura de sinterização na dureza do WCCo (●) com adição de 1% de VC; (■) sem adição de VC (Xueming et al, 1998).

El-Eskandarany (2000 C) sintetizou pós nanocristalinos de WC através de moagem de alta energia dos pós de W e C. A fase hcp-WC foi obtida após 80 horas de moagem. Após 120 horas de moagem ocorre uma grande redução no tamanho de grão passando para menos de 5 nm.

O pó de WC obtido foi posteriormente submetido à moagem com pó de Co (4, 8 e 14%) por 70 horas para obtenção do pó nanocompósito de WC-Co. Os pós obtidos possuem ótimas características morfológicas e foram consolidados a 99,5% da densidade teórica usando técnicas de prensagem a frio e a quente. As amostras sinterizadas ainda mantiveram suas características nanocristalinas com um tamanho de grão médio de 100nm. Os pós foram compactados em dois estágios, no primeiro os pós foram compactados a frio sob atmosfera de Argônio sob pressão de 1GPa por 20h, no segundo estágio as amostras foram prensadas a quente com 1,5GPa a temperatura de 1973K por 12h. A dureza, a tenacidade a fratura e o módulo de elasticidade das amostras sinterizadas foram medidas, as figura 2.19 e 2.20 mostram o resultado dessas propriedades em relação à quantidade de Cobalto na amostra (El-Eskandarany, 2000 C).

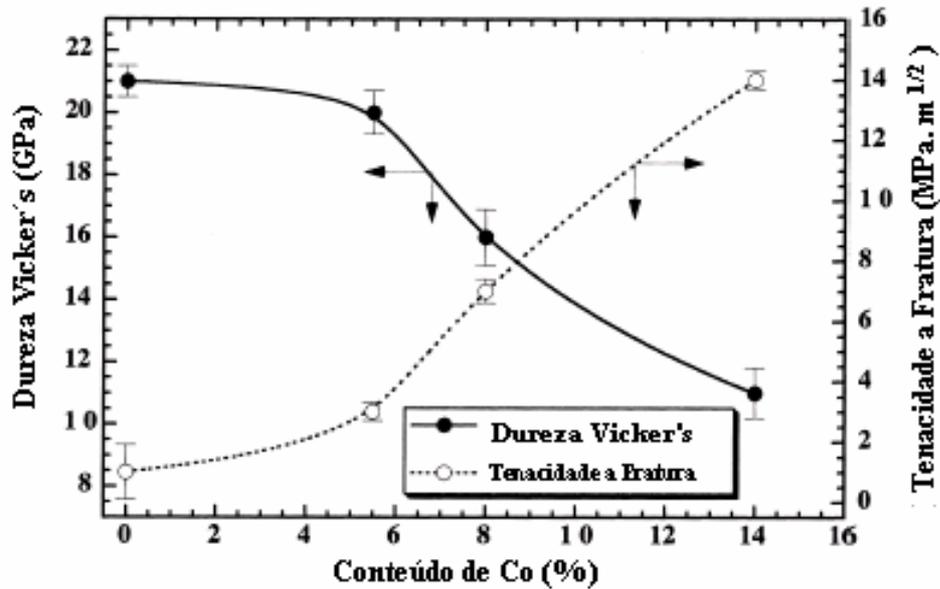


Figura 2.19 – Dependência da dureza e da tenacidade à fratura em relação ao conteúdo de Co (El-Eskandarany, 2000 C).

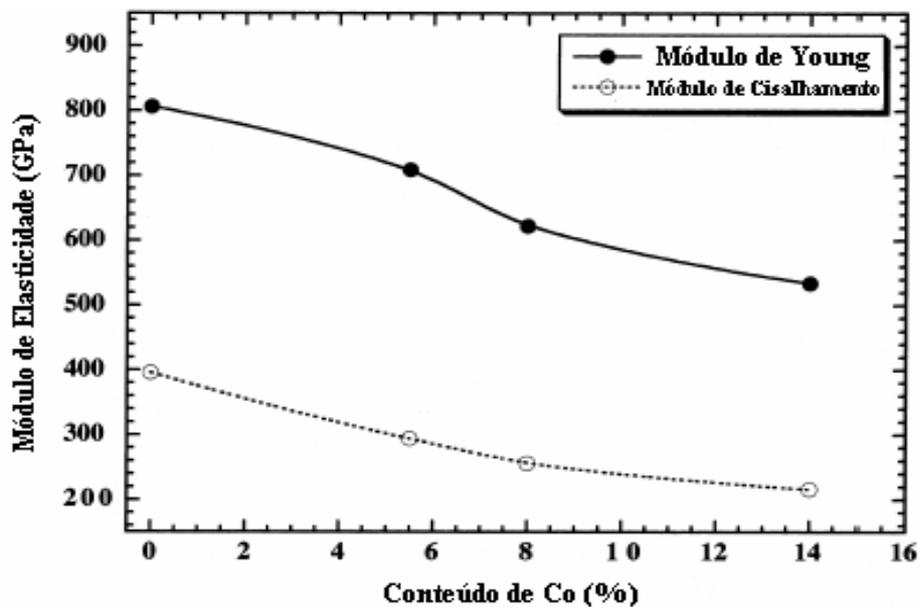


Figura 2.20 – Dependência do módulo de Young em relação ao conteúdo de Co (El-Eskandarany, 2000 C).

A partir das figuras 2.19 e 2.20 pode-se observar que a dureza e o módulo de Young diminuem com o aumento do conteúdo de Cobalto, principalmente a partir de 5-6%. A tenacidade à fratura aumenta com o aumento do conteúdo de cobalto e a partir de 5-6% aumenta mais significativamente (El-Eskandarany, 2000 C).

Sun e colaboradores (2003) produziram pós compósitos nanocristalinos de WC-10Co, através de moagem de alta energia dos pós de WC-Co em um moinho Simoloyer, sob atmosfera de argônio, tempo de moagem de 128 min, com adição de inibidores de crescimento de grão VC e Cr_3C_2 . Obtendo-se nanocompósitos com tamanho médio de grão de 20nm. Posteriormente sinterizaram os pós para produzir cermets de WC-Co pela técnica de sinterização rápida a quente com prensagem, em baixa temperatura (1260-1340°C), alta taxa de aquecimento (5-20min) e pressão axial de 35 MPa.

Os cermets obtidos apresentaram elevada dureza (93,6 HRA) e resistência à ruptura transversal de 2476MPa. As figuras 2.21 e 2.22 mostram o tamanho de grão e a densidade relativa das amostras sinterizadas (Sun et al, 2003).

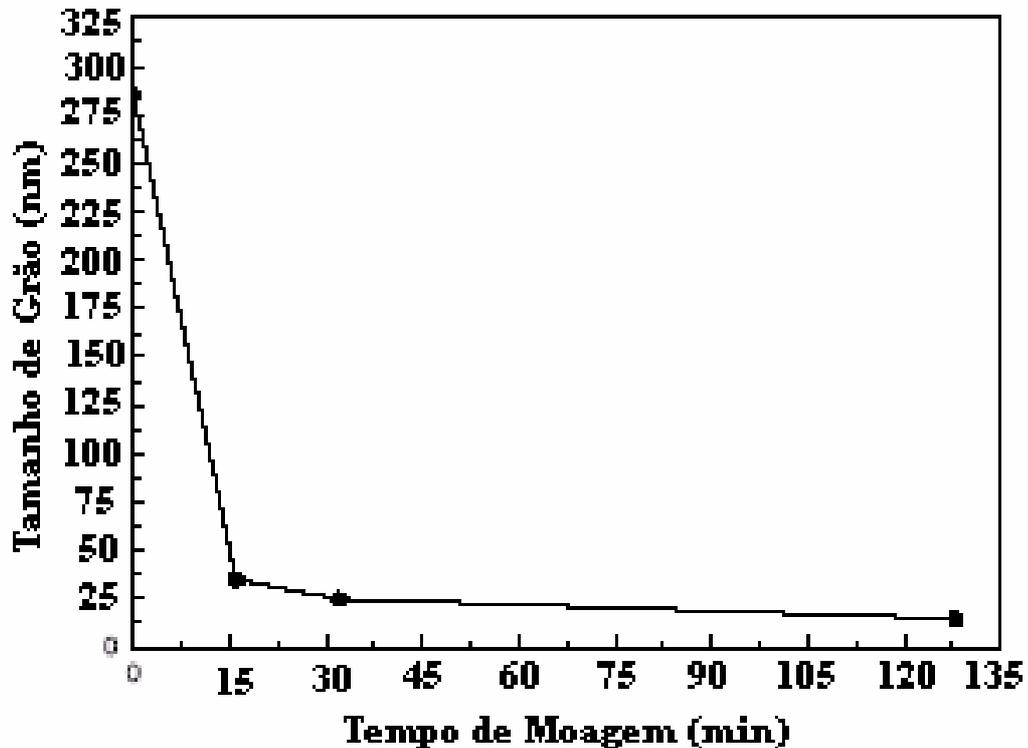


Figura 2.21 – Variação do tamanho de grão com o tempo de moagem (Sun et al, 2003).

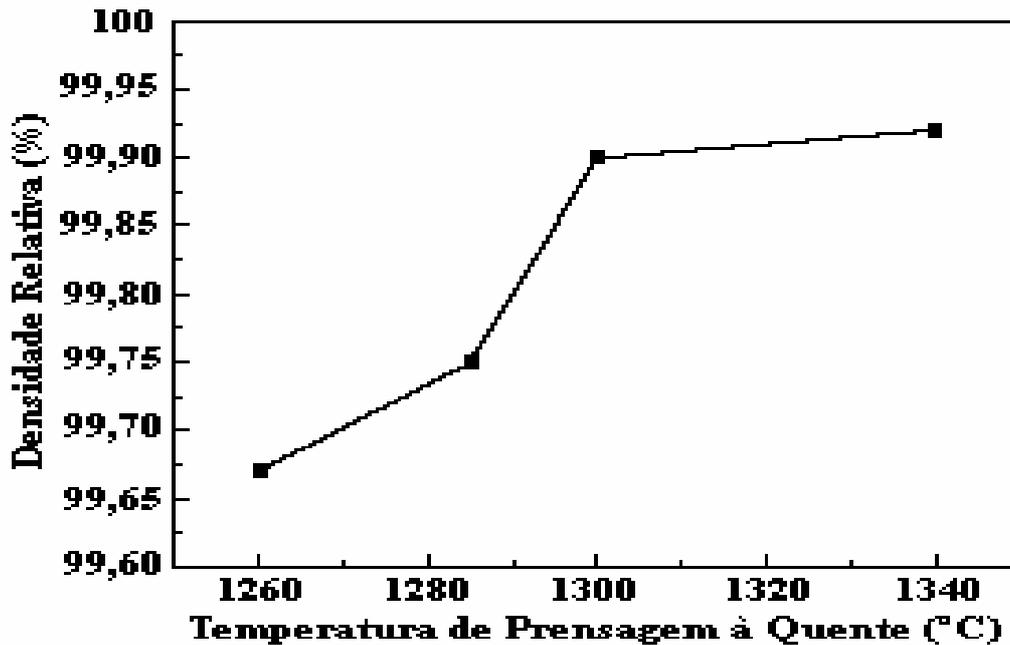


Figura 2.22 – Variação da densidade relativa em função da temperatura de sinterização (Sun et al, 2003).

Como pode ser visto nas figuras 2.21 e 2.22, o tamanho de grão diminui rapidamente até 40nm em 15min de moagem, a partir daí a redução do tamanho de grão é lenta e alcança 20nm em 128min de moagem. A densidade relativa chega a mais de 99,90% em uma temperatura de sinterização de 1340°C.

Zhang e colaboradores sintetizaram pós nanocristalinos de WC-10Co através de MAE dos pós de WC e Co em um moinho Fritsch Pulverisette-5 com velocidade de rotação de 250 rpm, sob atmosfera de argônio, com PM de 15:1. Após 10 horas de MAE os picos de Co e WC começaram a perder a intensidade e alargar-se, isto foi explicado devido ao refinamento do tamanho de grão e aumento na tensão da rede cristalina. Alguns picos de Co desapareceram após 10 horas de MAE devido à transformação alotrópica do Co-fcc em Co-hcp ocasionada pela RES que ocorre na MAE. A morfologia depois de 10 horas da MAE é um agregado de partículas menores e o tamanho médio de grão é reduzido para aproximadamente 11nm. As figuras 2.23 e 2.24 mostram as alterações nos difratogramas e na morfologia durante a MAE (Zhang et al, 2003).

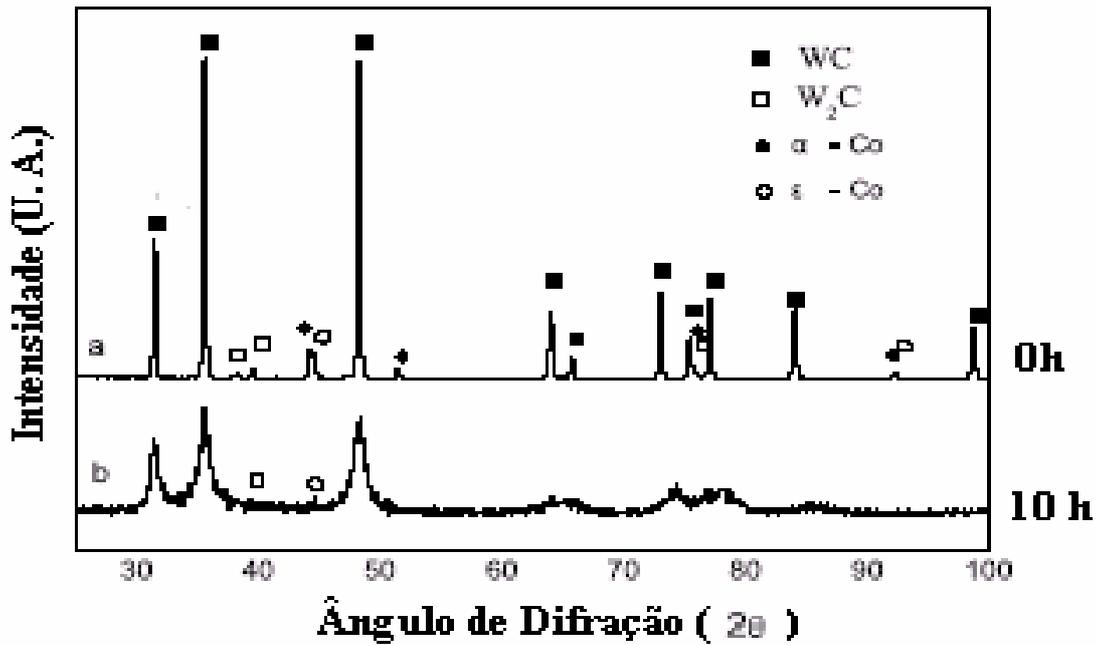


Figura 2.23 – Variação nos Difrátogramas de raios-x dos pós durante a MAE (adaptado de Zhang et al, 2003).

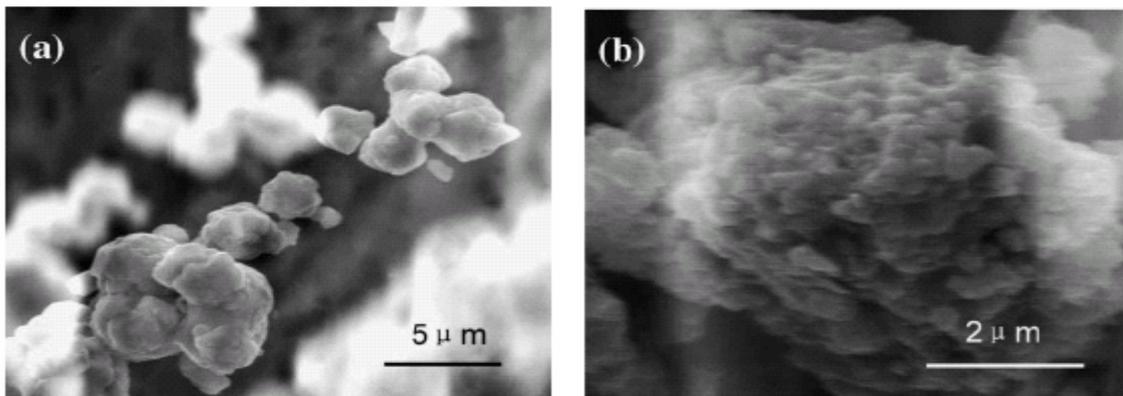


Figura 2.24 – Variação nas morfologias dos pós: (a) – antes da MAE; (b) MAE por 10 horas (adaptado de Zhang et al, 2003).

Silva e colaboradores (2001) estudaram a influência de quatro técnicas diferentes de moagem na qualidade de dispersão da mistura, na granulometria dos pós de WC, na cinética de sinterização e na dureza de uma liga de metal duro WC-12%Co. Os quatro moinhos utilizados foram: um moinho Attritor, um moinho de bolas horizontal, um moinho planetário e um moinho vibratório. A dispersão e desintegração de aglomerados duros não podem ser obtidas pela simples mistura dos pós, mas apenas por moagem de alta energia (Silva et al, 2001).

A eficiência de um tipo particular de moinho é ditada por vários fatores: pela taxa de colisão (que é o número de colisões por unidade de tempo durante a moagem); pela energia do impacto (que é caracterizada pela velocidade que o moinho consegue fornecer as esferas de moagem e pelo peso das esferas de moagem); e pela mobilidade do material no moinho, pois quanto maior a mobilidade dos pós no recipiente de moagem, maior será a chance de partículas grandes e aglomerados de partículas se chocarem com as esferas de moagem e serem reduzidos. A colisão promove simultaneamente a quebra dos aglomerados duros e a dispersão das partículas menores formadas.

Nesse contexto, o moinho Attritor foi considerado o mais eficiente dos moinhos examinados, pois devido a sua alta capacidade volumétrica pode ser usado um maior número de esferas de moagem além de poderem ser colocadas esferas com maior peso, aumentando o número de colisões e a energia dos impactos.

O moinho planetário também possui uma alta energia de colisão, mas a taxa de colisão é menor do que a do Attritor, devido ao menor tamanho do recipiente de moagem o que limita o número de esferas de moagem. Além disso, parte do pó gruda nas paredes do recipiente de moagem, o que juntamente com a alta energia de moagem geram a formação de flocos que é frequentemente observada nos moinhos planetários quando materiais dúteis são moídos.

O moinho vibratório possui uma energia de colisão elevada, mas a capacidade volumétrica do recipiente de moagem é similar a do moinho planetário, levando as mesmas limitações.

O moinho de bolas horizontal tem uma taxa de colisão baixa porque a velocidade que o moinho transmite aos corpos de moagem é baixa. Essa condição é compensada com os mais longos tempos de moagem usados na prática, o que inviabiliza o uso deste moinho para *moagem de alta energia*. A energia do impacto pode ser elevada, pois devido à alta capacidade volumétrica deste moinho podem ser usadas esferas de moagem grandes e pesadas.

Os pós moídos foram colocados em moldes e prensados a 200 MPa. Os corpos de prova foram então sinterizados a vácuo até 1400°C. Os mecanismos responsáveis pela sinterização são sempre os mesmos independente da utilização de moinhos vibratórios, moinhos de bola planetários ou moinhos de bola de rolagem horizontal, mas o tipo de moinho influencia a taxa de sinterização e os aspectos estruturais da liga sinterizada. Quanto mais finas as partículas de WC e mais

homogênea a dispersão, mais rápida é a sinterização, porém maior é a tendência do crescimento de grão durante a sinterização. A tabela 2.7 compara a dureza das peças sinterizadas a partir dos pós obtidos nos quatro moinhos, mostrando que quanto maior a homogeneidade e a distribuição de tamanho de grão do WC na liga maior a dureza do material sinterizado. A liga obtida a partir da sinterização do pó proveniente da moagem do moinho Attritor obteve a dureza mais elevada (Silva et al, 2001).

Tabela 2.7 – Dureza Vickers (VH50) das peças sinterizadas (Silva et al, 2001).

Moinho	Attritor	Bolas Horizontal	Planetário	Vibratório
Dureza (Kg/mm ²)	1567	1466	1431	1391

2.9 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica mostrou que a técnica de MAE pode ser aplicada com sucesso na obtenção de vários tipos de materiais. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho onde os pós obtidos por MAE tenham sido sinterizados por fase sólida.

Assim, tendo-se em vista as observações e comentários apresentados, e também na tentativa de desenvolver uma metodologia de preparação dos pós que venha a viabilizar a sinterização por fase sólida para fabricação de peças de metal duro, o presente trabalho faz parte de um projeto que tem como proposta uma nova rota para sinterização do metal duro. Para isso os pós foram processados por MAE e posteriormente estes pós foram analisados para acompanhar as transformações ocorridas nos pós devido a MAE.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1 - METODOLOGIA

De forma geral os estudos realizados para a elaboração da presente tese abrangeram os seguintes tópicos:

Caracterização da matéria-prima, ou seja, dos pós de WC e Co;

Moagem de Alta Energia dos pós, variando o tempo de moagem e o poder de microforjamento;

Caracterização dos pós obtidos através da MAE.

A metodologia proposta para a execução deste trabalho consistiu em utilizar a técnica de MAE, como rota de síntese para a obtenção do pó nanocompósito de metal duro WC-Co, para posteriormente empregar esse pó na produção de peças através de sinterização sólida.

3.2 - MATERIAIS UTILIZADOS

Sólidos:

- Pó de WC com tamanho médio de partícula de $1\mu\text{m}$, fornecedor WOLFRAN;
- Pó de Co com tamanho médio de partícula de $10\mu\text{m}$, fornecedor VETEC.

Reagentes:

- Ciclo-hexano P.A. (C_6H_{12}), fornecedor – VETEC.

3.3 – MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Moagem dos pós de WC e Co em moinho de alta energia visando à síntese de pó compósito de metal duro por MAE, com variações de tempo de moagem e de poder de microforjamento. Amostras dos pós obtidos após as moagens foram colhidas para caracterização. Desta forma, a evolução da formação das partículas compósitas foi observada. A moagem foi feita no moinho SPEX 8000 com esferas de moagem de carbeto de tungstênio e aço, e recipiente de aço inox.

3.3.1 – COMPOSIÇÃO DOS PÓS COMPÓSITOS

A composição de todos os pós moídos é a composição de uma das principais ligas comerciais e uma das ligas mais pesquisadas, WC-10%Co. Os pós de WC e de Co foram colocados no recipiente de moagem que foi completado até a metade do seu volume com ciclo-hexano. Este último desempenha os papéis de PCA e de inibidor de oxidação dos pós.

3.3.2 – EQUIPAMENTO DE MOAGEM

Utilizou-se no processo um moinho do tipo vibratório, modelo Spex 8000. A figura 3.1 mostra o equipamento.



Figura 3.1 – Moinho SPEX 8000 utilizado neste trabalho.

3.3.3 – RECIPIENTE E CORPOS DE MOAGEM

O recipiente de moagem usado foi de aço inox, apresentando volume interno de 51cm³. Em todas as moagens, foram usadas bolas de metal duro sendo cada uma com 11 mm de diâmetro e peso de 10,5 g, bolas de aço de 7 mm e 5,5 g e bolas de aço de 3 mm e 2,5 g. A figura 3.2 mostra o recipiente e os corpos de moagem.



Figura 3.2 – Recipiente e corpos de moagem.

Ao final de cada moagem, quando ocorreu a troca por outra amostra de pós, as esferas e o container de moagem foram lavados com álcool etílico, para a retirada do pó aderido em suas superfícies. O container com as esferas e o álcool foi acoplado ao moinho por um período de 3 minutos. O procedimento da lavagem foi repetido por três vezes e ao final da lavagem, o cilindro e as esferas foram secos em estufa.

3.3.4 – CONTROLE DA TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE MOAGEM

O recipiente de moagem, após ser fechado, foi acoplado ao moinho SPEX 8000 para se realizar a MAE. Para evitar um super aquecimento do equipamento e controlar a temperatura do processo, evitando que a temperatura interna do container fique muito elevada, foi utilizado um temporizador ligado ao equipamento. Isto permitiu controlar o tempo de processamento do moinho, o que possibilitou programar intervalos de 30 minutos de funcionamento, seguidos de intervalos de 10 minutos desligado.

3.3.5 – PODER DE MICROFORJAMENTO (P.M.) E TEMPO DE MOAGEM

Para avaliar o efeito do poder de microforjamento (P.M.) e do tempo de moagem nos pós obtidos pela MAE de WC-10Co, foram utilizados os valores de P.M. 3:1 e 10:1, para os tempos de moagem de 5h, 50h, 100h, e 150h, de acordo com observações feitas na literatura e experiências anteriores em MAE.

Conforme mencionado anteriormente, a energia empregada no processo de MA determina o produto a ser obtido. Esta energia depende basicamente, do poder de microforjamento e do tipo de moinho. Como só foi utilizado um tipo de moinho ao longo deste trabalho, esta variável desaparece.

A tabela 3.1 resume todas as condições de moagem utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Condições de preparação dos pós de WC-10Co por MAE.

Código	P.M.	Massa (g)	Tempo de Moagem (h)
M1	3:1	15	5
M2	3:1	15	50
M3	3:1	15	100
M4	3:1	15	150
M5	10:1	7,5	5
M6	10:1	7,5	50
M7	10:1	7,5	100
M8	10:1	7,5	150

3.3.6 – SECAGEM DOS PÓS PROCESSADOS

Os pós processados em cada moagem foram retirados do recipiente de moagem ainda úmidos devido ao ciclo-hexano utilizado como PCA e atmosfera protetora e colocados em beckers. Esses beckers foram levados para uma estufa a 70° para secagem do ciclo-hexano. Posteriormente os pós secos foram acondicionados em seus recipientes definitivos, de onde posteriormente foram retiradas amostras para análises das transformações ocorridas durante a MAE.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PROCESSADOS

3.4.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os experimentos de difração de raios-x, dos pós, foram realizados em um difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, utilizando-se radiação Cu-k α , o ângulo 2 θ foi variado entre 15° e 90°, com um passo de 2°/min. A análise qualitativa das

fases presentes foi efetuada através da comparação do ângulo de Bragg e da distância interplanar dos principais picos experimentais obtidos, com fichas padrão JCPDS, essas fichas possuem vários picos para o material padrão (puro). Para a realização das medidas por DRX as amostras foram peneiradas para obtenção de uniformidade do pó e então depositadas em lâmina de vidro. Os pós de WC e Co utilizados como matéria-prima neste trabalho foram indexados tomando como referência as fichas JCPDS nº 25-1047 e 05-0727, respectivamente.

A utilização desta técnica permitiu identificar as fases cristalinas presentes nos compostos sintetizados e calcular o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer: $D = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$, onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação empregada, β é a largura das linhas de difração à meia altura e θ é o ângulo de Bragg.

3.4.2 – ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica dos pós foi obtida por adsorção de nitrogênio, de acordo com o método BET, usando um equipamento Autosorb-1, marca Quantachrome Instruments, modelo AS1C-VPL. A operação deste equipamento baseia-se na medida da quantidade de gás adsorvido ou desorvido de uma superfície sólida, pelo método volumétrico estático à pressão de vapor de equilíbrio.

3.4.2 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS

A morfologia dos pós obtidos foi examinada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6460 LV, mostrado na figura 3.3, utilizando-se voltagem de aceleração de elétrons de 20kV, todas as imagens foram obtidas por elétrons secundários. O objetivo desta análise consistiu no acompanhamento das mudanças morfológicas dos pós em diferentes tempos de moagem e poder de microforjamento. Para isto, as amostras obtidas foram colocadas em suporte (porta-amostras), aderidas por uma fita de carbono de dupla face. O conjunto foi submetido à secagem em estufa e posteriormente metalizado com uma camada condutora de 10 μm de ouro.



Figura 3.3 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado neste trabalho.

A técnica de microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia), também realizada no microscópio eletrônico de varredura, foi utilizada para identificar os elementos presentes e a distribuição do cobalto e do tungstênio nas partículas de pó resultantes da síntese nas diferentes variações das condições de moagem deste trabalho.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 – ESTRUTURA CRISTALINA

Os difratogramas de raios-X dos pós de carbeto de tungstênio e cobalto usados como matéria-prima na preparação dos pós de metal duro por MAE são mostrados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

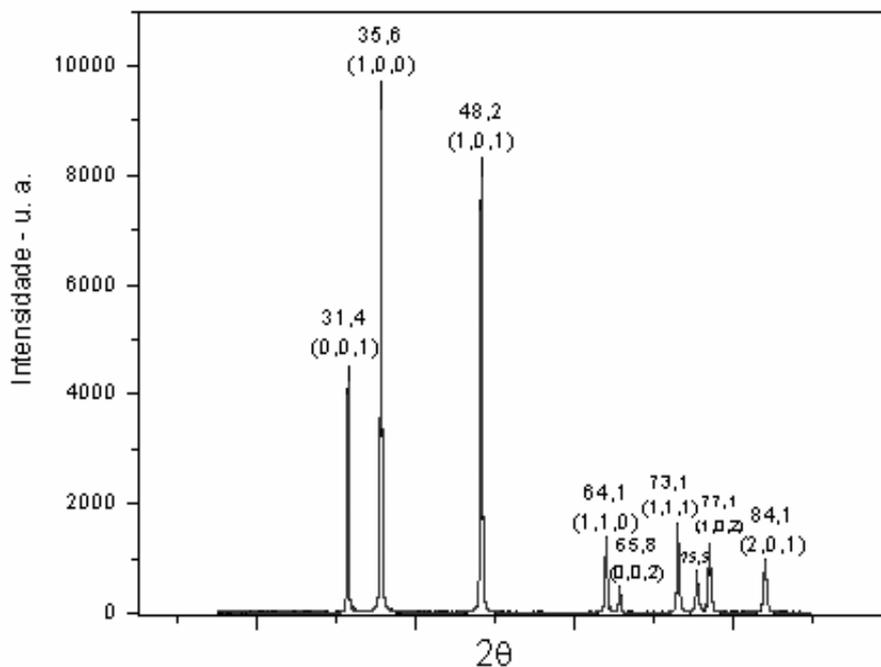


Figura 4.1 - Difratograma de raios-X do pó de WC usado como matéria-prima na preparação do pó de metal duro por MAE.

O pico mais intenso nesta figura, $2\theta=35,6$ (plano 100), foi o pico utilizado neste trabalho para estimar o tamanho de cristalito ao longo da MAE.

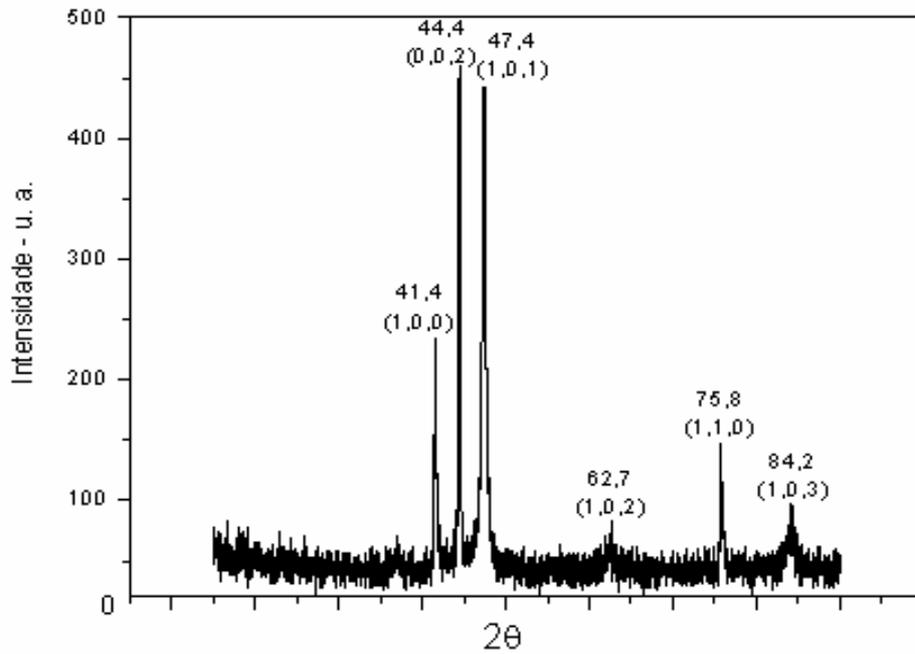


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X do pó de Co usado como matéria-prima na preparação do pó de metal duro por MAE.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma de raios-X da mistura física dos elementos (mistura de partida) WC-10%Co, antes da MAE.

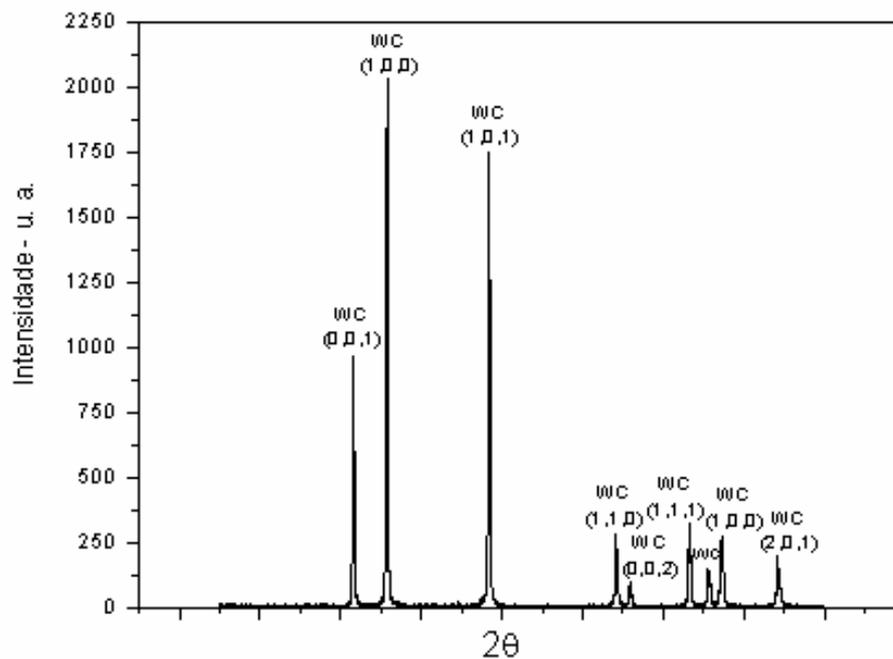


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X do pó de WC-10%Co apenas misturado.

Pode-se observar que as reflexões do cobalto não são detectadas devido a menor intensidade dos seus picos (como pode ser visto na figura 4.2) em relação aos picos de WC (como visto pode ser visto na figura 4.1).

4.1.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As figuras 4.4 e 4.5 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de WC e Co, respectivamente.

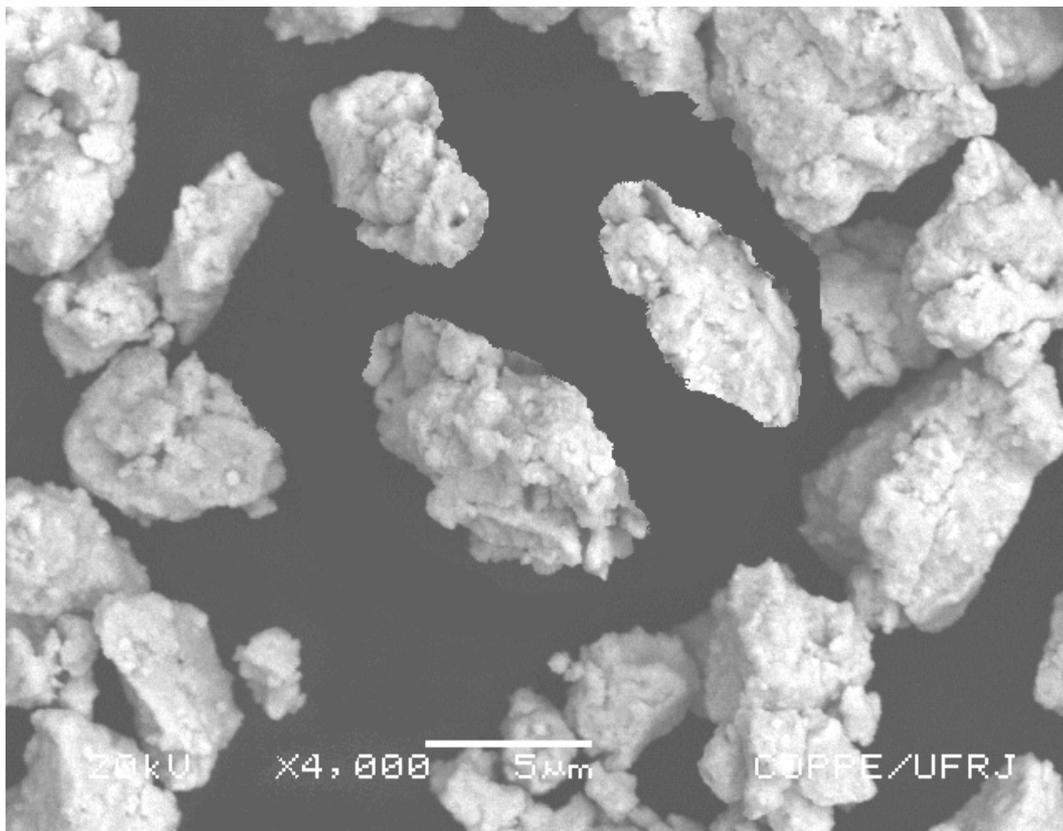


Figura 4.4 - Micrografia do pó de WC puro não moído (4000x).

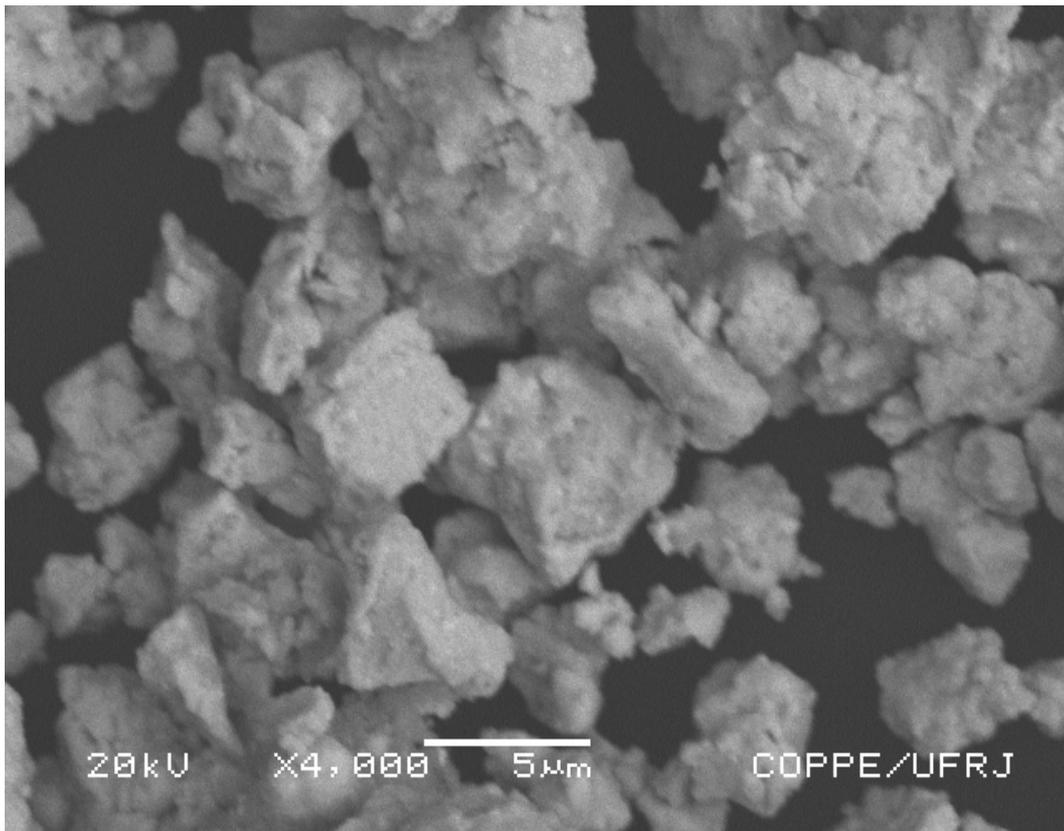


Figura 4.5 - Micrografia do pó de Co puro não moído (4000x).

Observando-se as micrografias apresentadas nas figuras 4.4 e 4.5 pode-se verificar que os pós de WC e Co possuem morfologias distintas, o que permite distinguir ambas as fases. As mesmas são identificadas na micrografia do pó de WC-10%Co apenas misturado mostrada na figura 4.6. Podem-se observar partículas com tamanho entre 1 e 10 micrometros aproximadamente. O pó de WC é formado por agregados de partículas. Enquanto o pó de Co possui morfologia irregular.

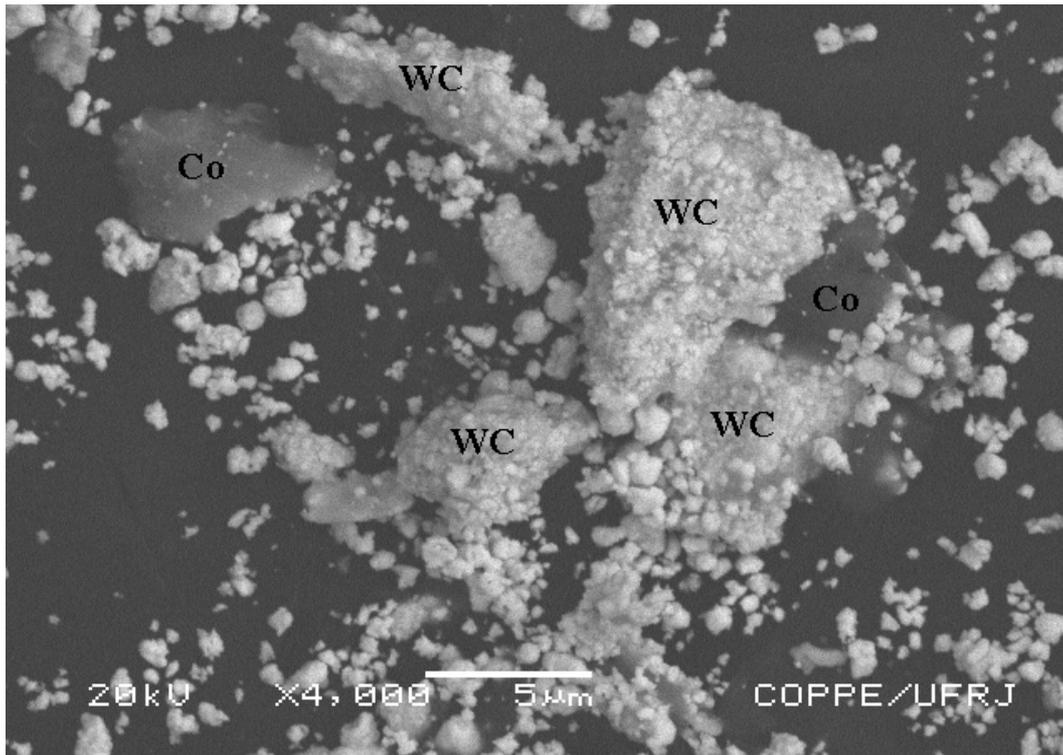


Figura 4.6 – Micrografia do pó da mistura mecânica simples de WC-10%Co (4000x).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS

4.2.1 – PODER DE MICROFORJAMENTO DE 3:1

4.2.1.1 – ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS COMPÓSITOS WC-10%Co PREPARADOS POR MAE

As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, mostram os difratogramas de raios-X obtidos para os pós de metal duro, nos tempos de 5, 50, 100 e 150 horas, com PM de 3:1, possibilitando o acompanhamento da MAE.

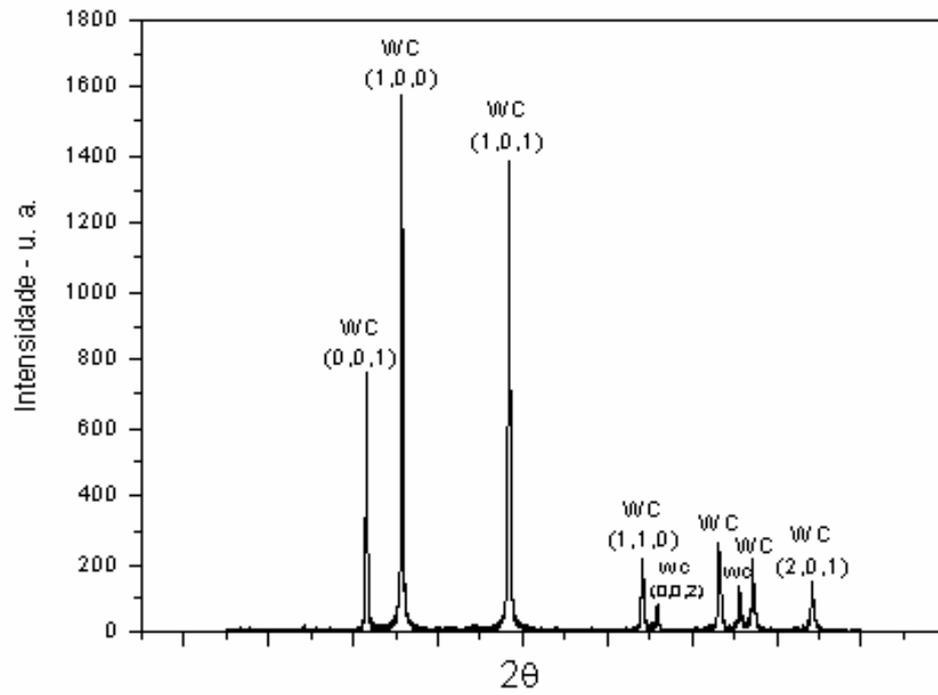


Figura 4.7 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 5 h.

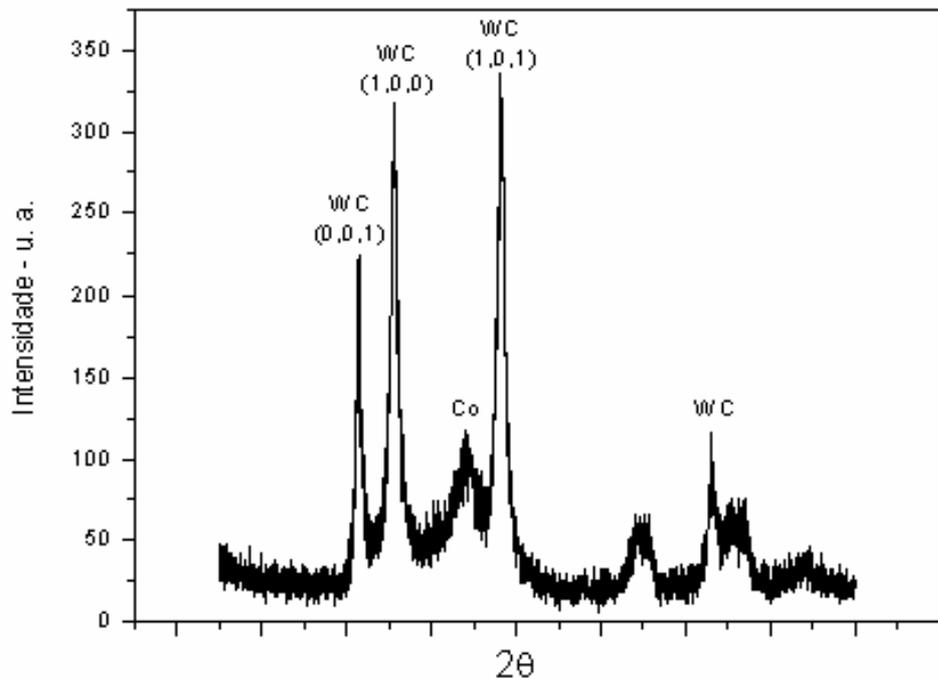


Figura 4.8 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 50 h.

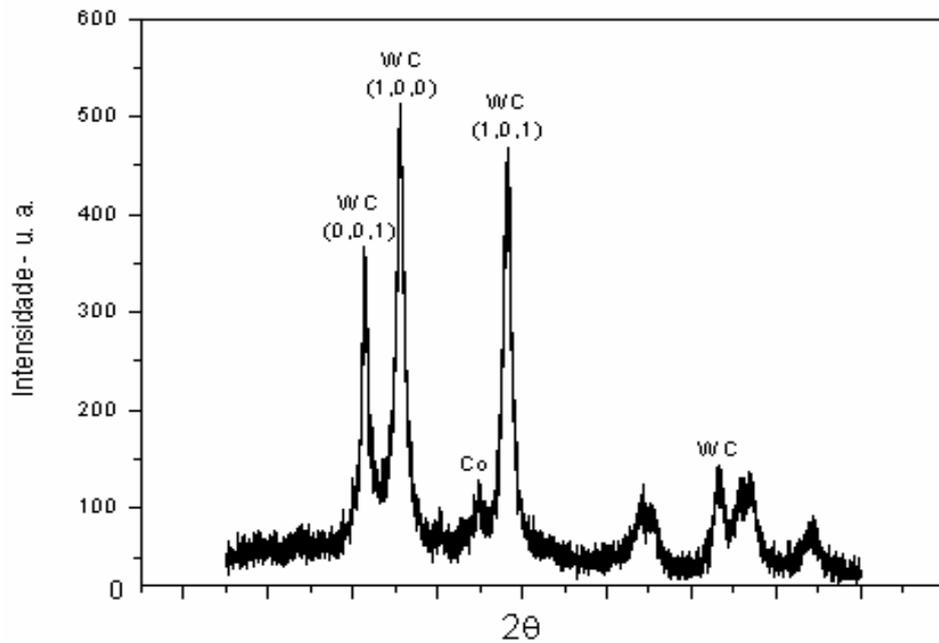


Figura 4.9 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 100 h.

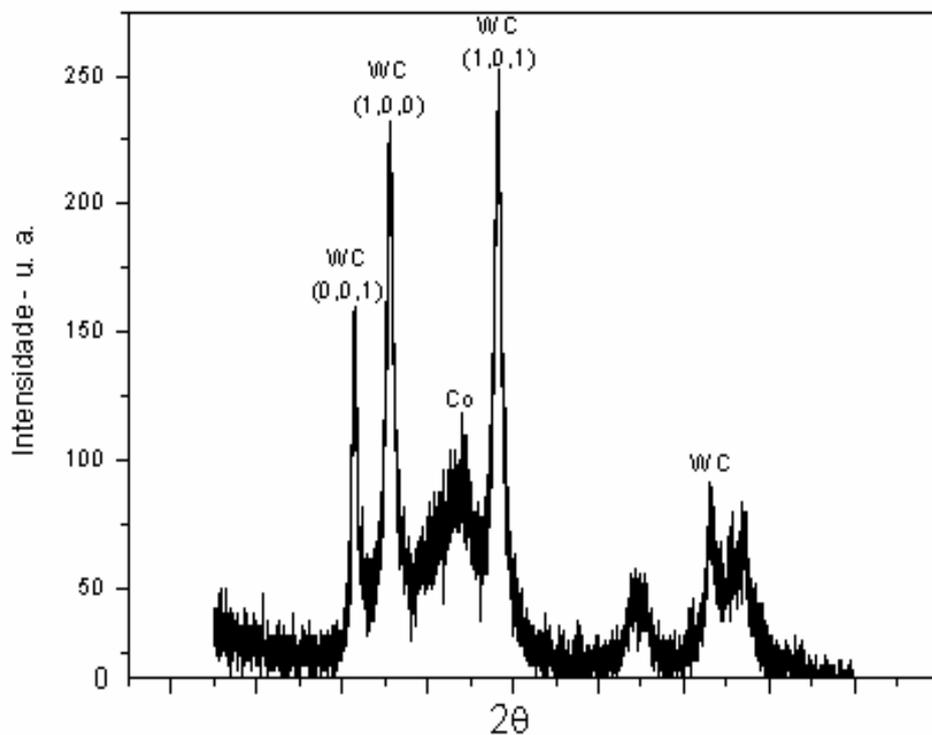


Figura 4.10 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 150 h.

Pode-se observar nas figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, que com o aumento no tempo de moagem os picos de difração ficam mais largos e

mais baixos. Para a faixa de tempo e condições de processamento utilizadas, os resultados apontam para a formação de estrutura nanocristalina.

A intensidade dos picos diminuiu bastante do tempo de 5 horas para o tempo de 50 horas em diante. E ocorreu o surgimento de um pico largo na faixa de 44° . São os dois picos mais intensos de cobalto (figura 4.2), se sobrepondo, isto significa que o Co ainda mantém estrutura cristalina (não amorfiza), mesmo após 150 horas de moagem.

A diminuição da intensidade e o aumento na largura dos picos são indicativos da redução do tamanho de cristal e aumento do nível de tensão na rede cristalina do material pela MAE.

Convém ressaltar que a distinção entre amorfo e nanocristalino é dificultada nos casos em que a redução e o alargamento dos picos de difração se dão de forma contínua até o seu eventual desaparecimento, como se observa nos difratogramas das figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. Portanto, para melhor reconhecimento da presença dessas fases, torna-se necessário a utilização de outras técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Alguma contaminação com ferro é esperada para os tempos de moagem de alta energia de 50, 100 e 150 horas, embora não possa ser detectada por DRX. Essa contaminação aumenta com o decorrer do tempo de MAE e ocorre devido ao desgaste das esferas e da parede do recipiente de moagem durante as colisões de alta energia. Com o desgaste o material que compõe os corpos de moagem e o recipiente de moagem passa para os pós.

Existem alguns picos nas figuras que provavelmente são ruídos do DRX. Com o tempo de moagem, as intensidades dos DRX diminuem bastante a ponto dos picos não serem muito mais intensos de que o ruído. Assim, algum ruído pode ser bem intenso e se confundir com um pico. Na figura 4.7 verifica-se dois picos de WC na região de 65° , à medida que estes picos se alargam, com o decorrer da MAE, eles tendem a se sobrepor, como visto nas figuras 4.8 a 4.10.

Na região de 85° existe um pico de WC no início da MAE (figura 4.7), mas com o aumento do tempo de moagem este pico perde intensidade, nas figuras seguintes surgem ruídos nessa mesma região.

O tamanho de cristalito ao longo da MAE para o PM de 3:1 foi estimado utilizando-se a equação de Scherrer para o cálculo (ver item 3.4.1), usando o pico de difração mais intenso do WC (plano 100) surgido na figura 4.1 ($2\theta=35,6^\circ$) e os resultados são mostrados na figura 4.11.

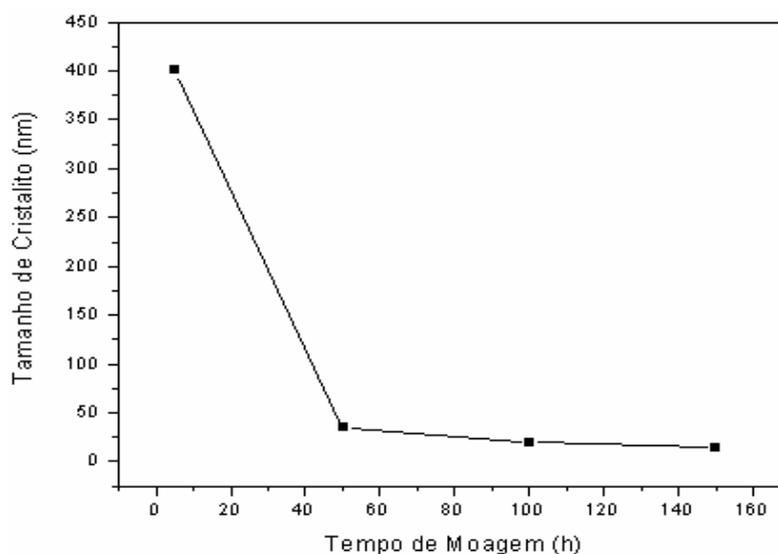


Figura 4.11 – Variação do tamanho de cristalito da fase WC (100) com o tempo de moagem do pó compósito WC-10%Co preparado por MAE com PM = 3:1.

O tamanho de cristalito diminui continuamente com o decorrer da MAE, chegando ao seu valor mínimo no estágio final do processo. Inicialmente ocorre uma queda significativa no tamanho de cristalito do tempo de 5 para 50 horas, a partir de então, o tamanho de cristalito diminui lentamente para os tempos de 100 e 150 horas. Para os tempos utilizados, o tempo ideal é de 50 horas de MAE chegando a valores próximos de $39,7 \pm 0,9$ nm em um tempo razoável de MAE, o tamanho alcançado com tempo de 150 horas de MAE foi de aproximadamente $19,8 \pm 0,9$ nm.

A perda de intensidade e o alargamento dos picos de WC correspondentes ao pico de difração mencionado anteriormente, ao longo da MAE com PM 3:1, pode ser observado na figura 4.12.

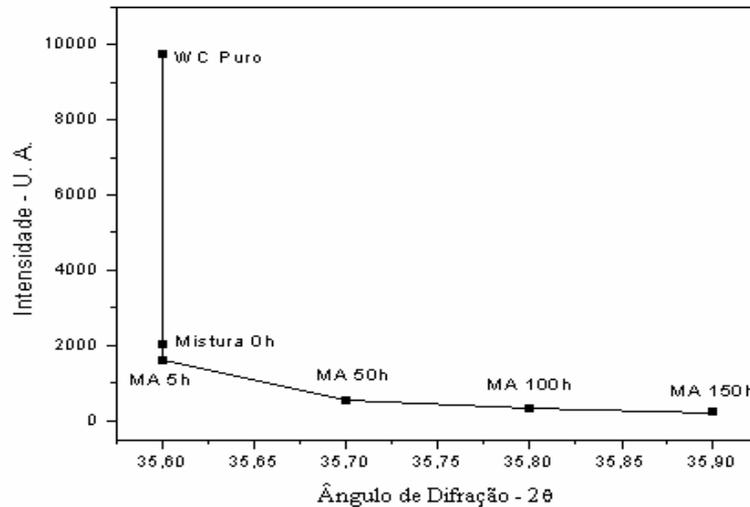


Figura 4.12 – Evolução e deslocamento do principal pico de difração do WC (plano 100) com o tempo de MAE (PM = 3:1).

4.2.1.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PARA PM=3:1

As figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, mostram as micrografias de MEV obtidas na síntese do metal duro, para os tempos de moagem mencionados, com PM de 3:1, possibilitando o acompanhamento da MAE.

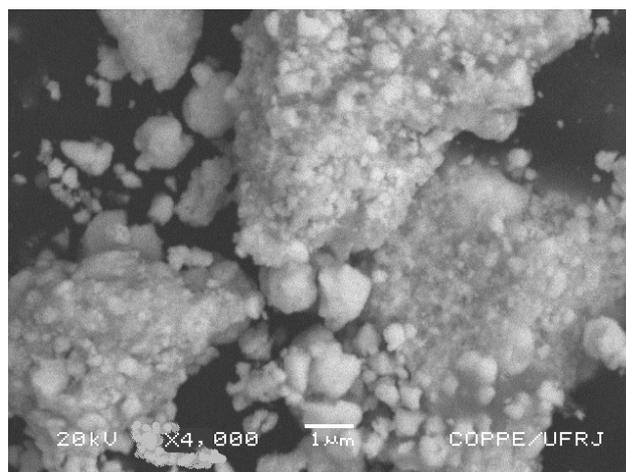


Figura 4.13 – Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 5h de MAE (4000x).

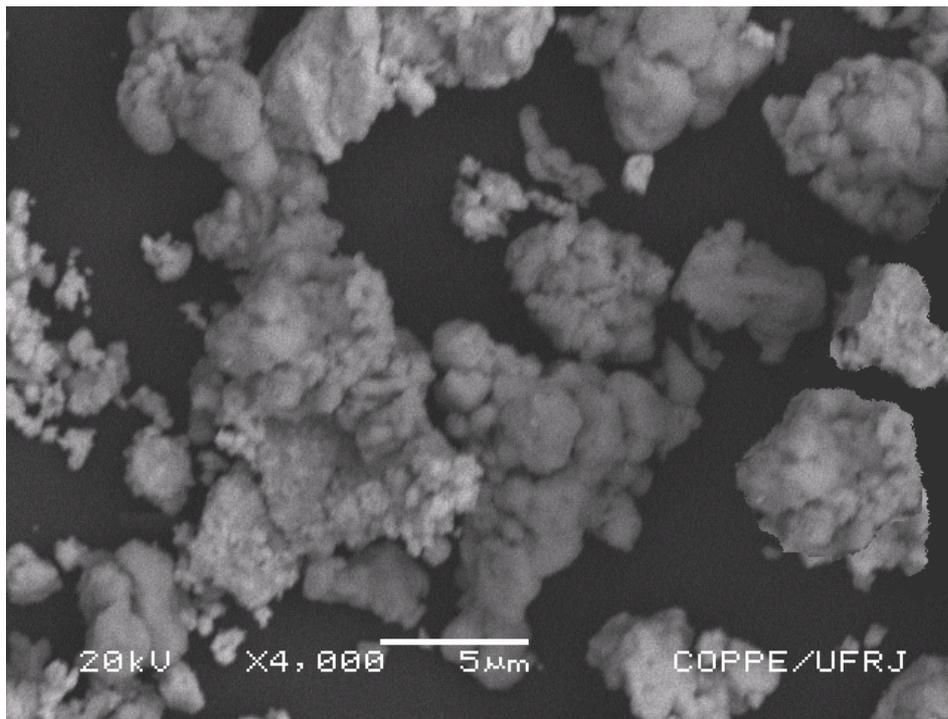


Figura 4.14 – Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 50h de MAE (4000x).

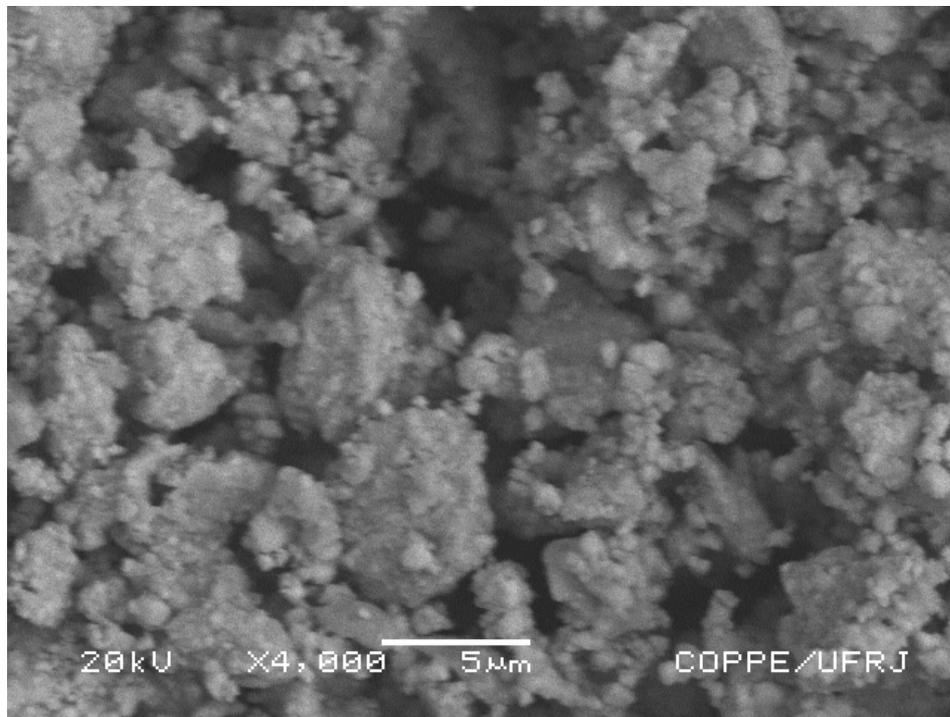


Figura 4.15 – Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 100h de MAE (4000x).

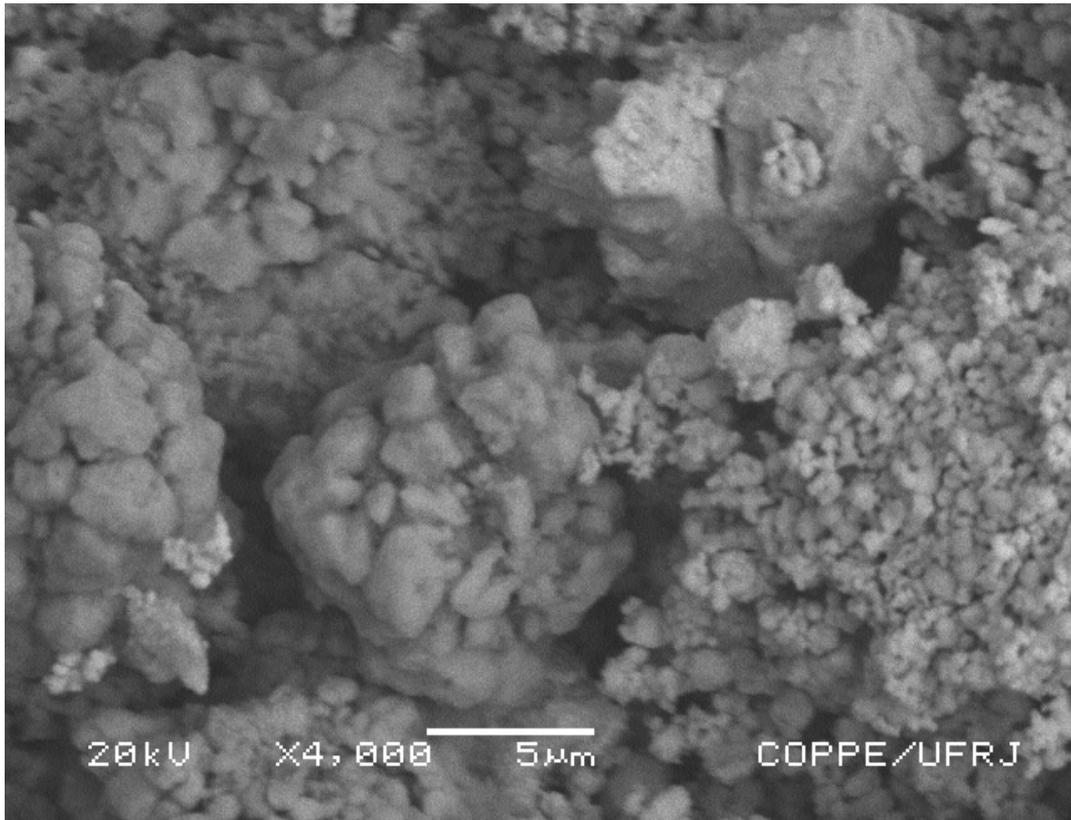


Figura 4.16 – Micrografia do pó de WC-10Co com PM=3:1 e 150h de MAE (4000x).

Nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 verifica-se a alteração dos pós. Nessas micrografias já não é mais possível identificar cada elemento individualmente como na micrografia do pó da mistura de partida (figura 4.6) evidenciando que as partículas já são compósitas.

Há um grande aumento do número de partículas muito finas, com o decorrer do tempo, evidenciando o processo de fratura das partículas compósitas formadas nas etapas anteriores da MAE.

Após 150 horas de MAE todo o pó está na forma de agregados constituídos a partir da “soldagem a frio” de partículas ainda mais finas, como mostra a figura 4.17.

Pode-se observar, comparando as micrografias 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, como houve uma redução do tamanho desses agregados de partículas com o decorrer da moagem. Isto mostra que é possível controlar razoavelmente bem a redução do tamanho de partícula principalmente através do tempo de moagem.

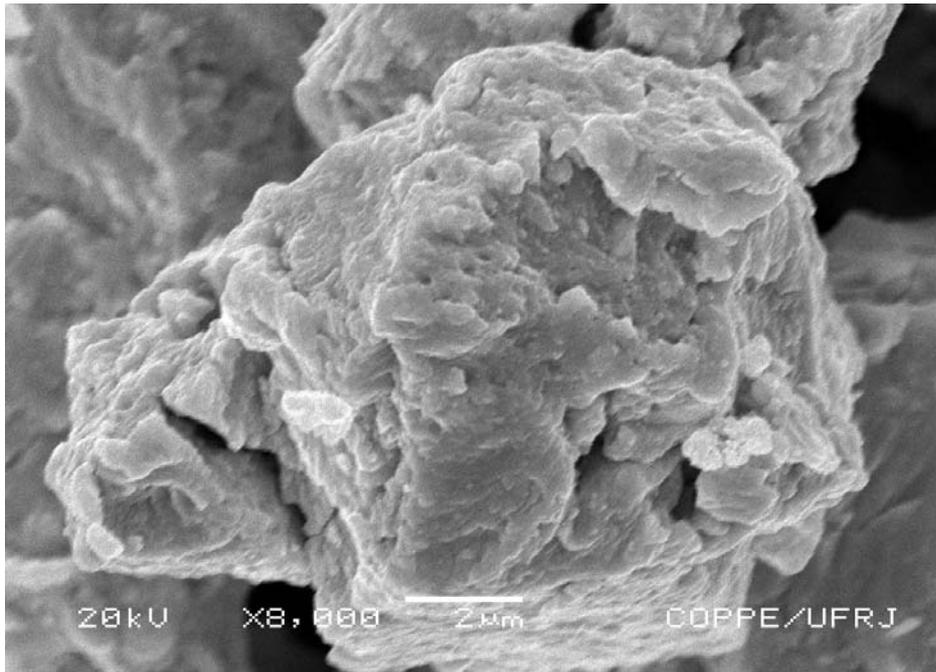


Figura 4.17 – Micrografia de um agregado de partículas nos pós de WC-10Co com PM=3:1 e 150h de MAE (8000x).

4.2.1.3 – ANÁLISE DOS MAPEAMENTOS PARA PM=3:1

Analisando as figuras 4.18 (a, b, c) e 4.19 (a, b, c), obtidas através do EDS acoplado ao MEV (ver item 3.4.2), é possível fazer uma comparação da distribuição do WC e do Co nas partículas de pó resultantes da síntese nos tempos de 5 e 150 horas de moagem, para o poder de microforjamento de 3:1.

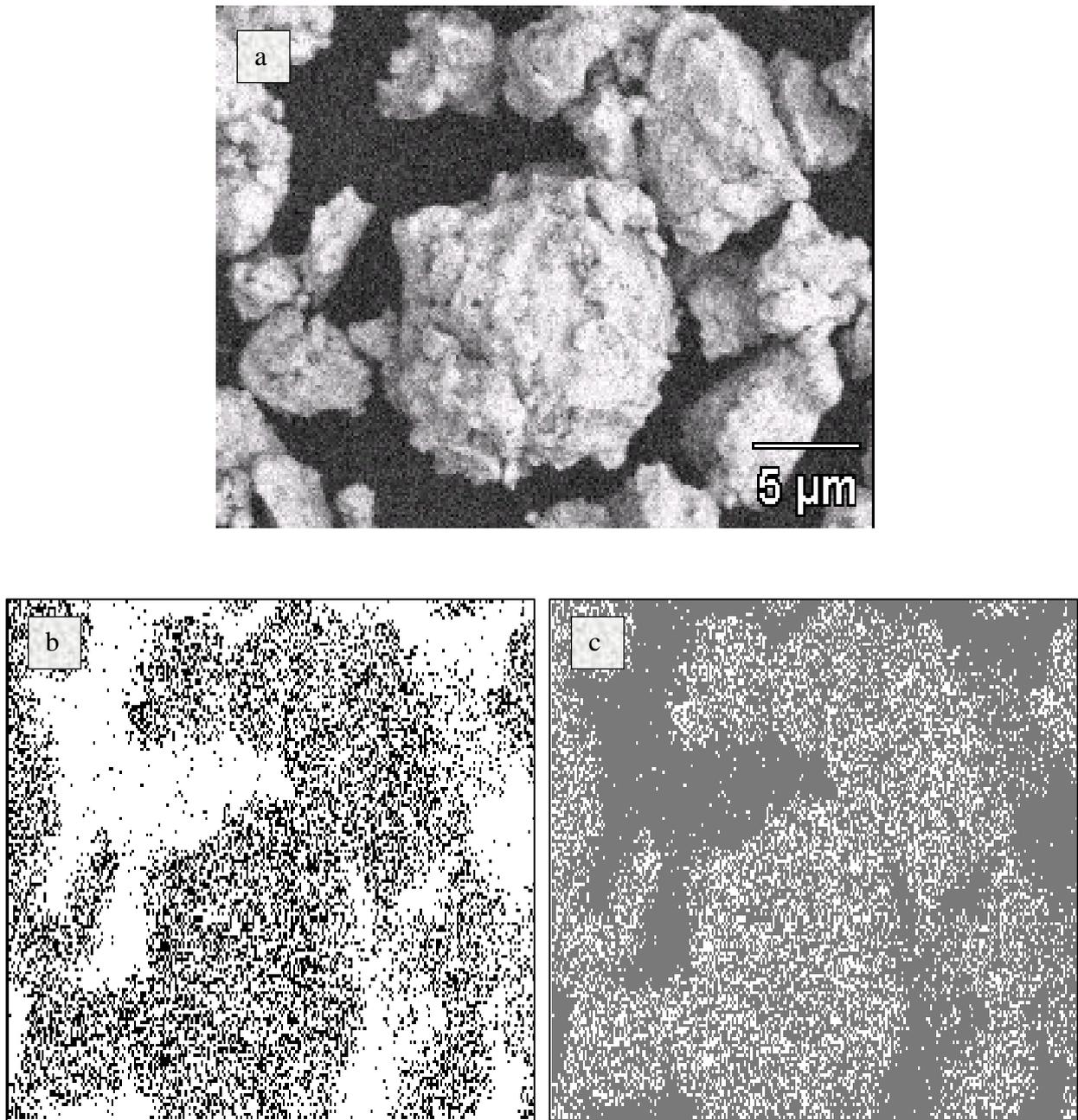


Figura 4.18 – EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 5 horas de MAE, para PM = 3:1: a) WCCo; b) W; c) Co.

Como pode ser visto na figura 4.18, no início da MAE as partículas já são compósitas, por outro lado, na figura 4.19 vemos que após 150 horas de moagem a distribuição dos elementos é bem homogênea nas partículas, isto é um efeito esperado pela técnica de MAE e já foi comentado anteriormente.

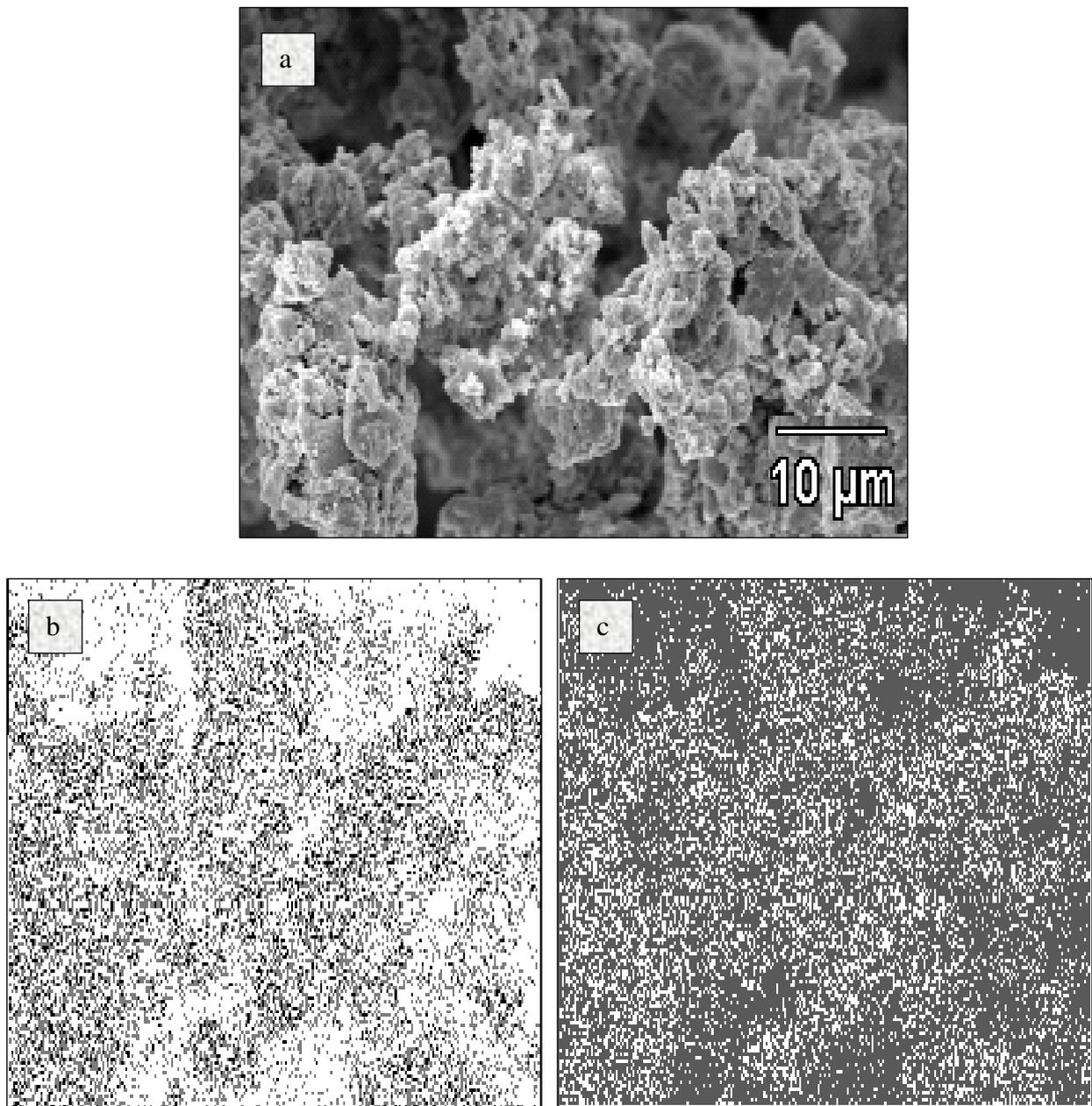


Figura 4.19 – EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 150 horas de MAE, para PM = 3:1: a) WCCo; b) W; c) Co.

4.2.1.4 – MICROANÁLISE PARA PM 3:1

Os gráficos a seguir foram obtidos através do EDS acoplado ao MEV (ver item 3.4.2) para identificar os elementos presentes nas partículas de pó resultantes da síntese nos tempos de moagem utilizados, para o poder de microforjamento de 3:1.

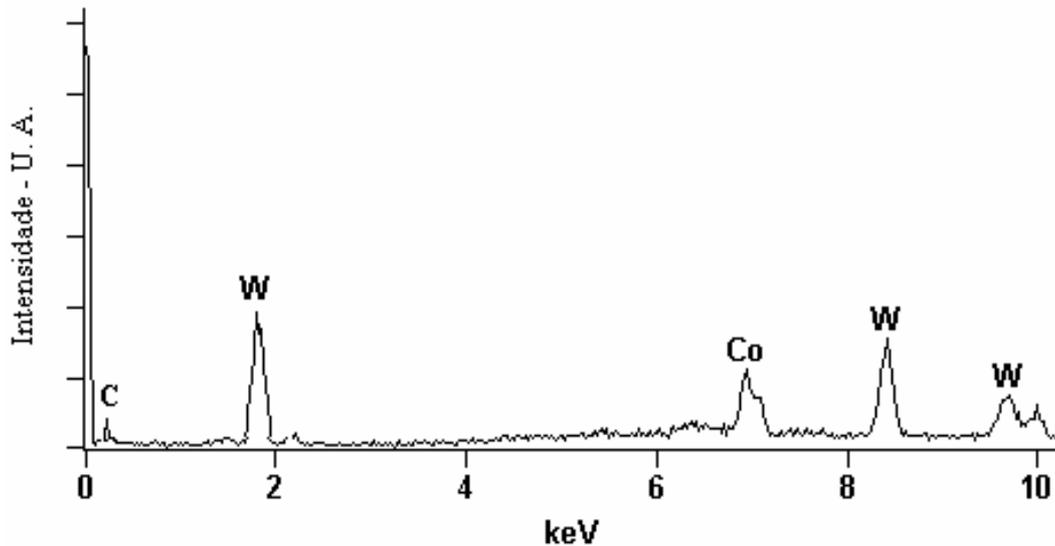


Figura 4.20 – EDS dos pós com PM=3:1 e 5h de MAE.

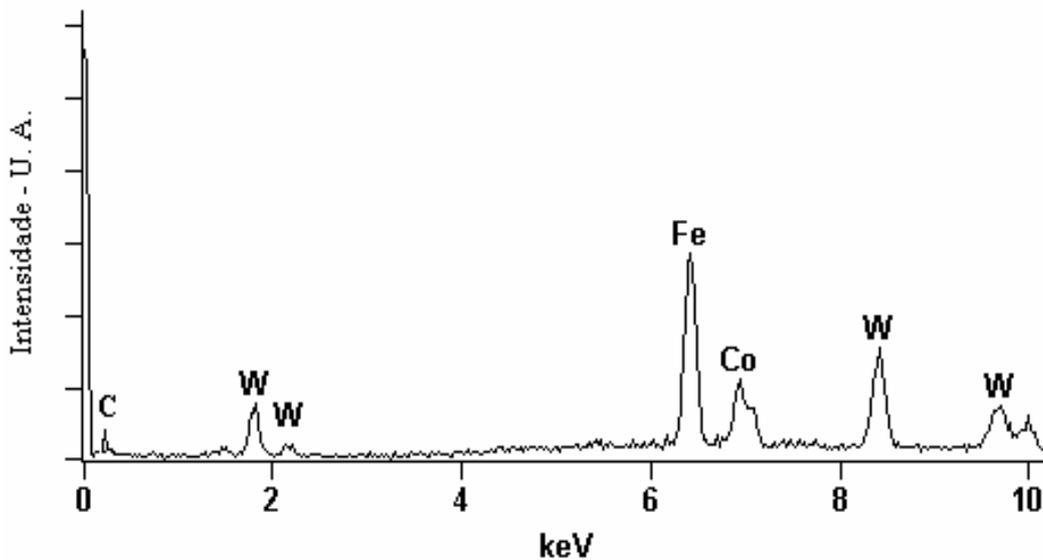


Figura 4.21 – EDS dos pós com PM=3:1 e 50h de MAE.

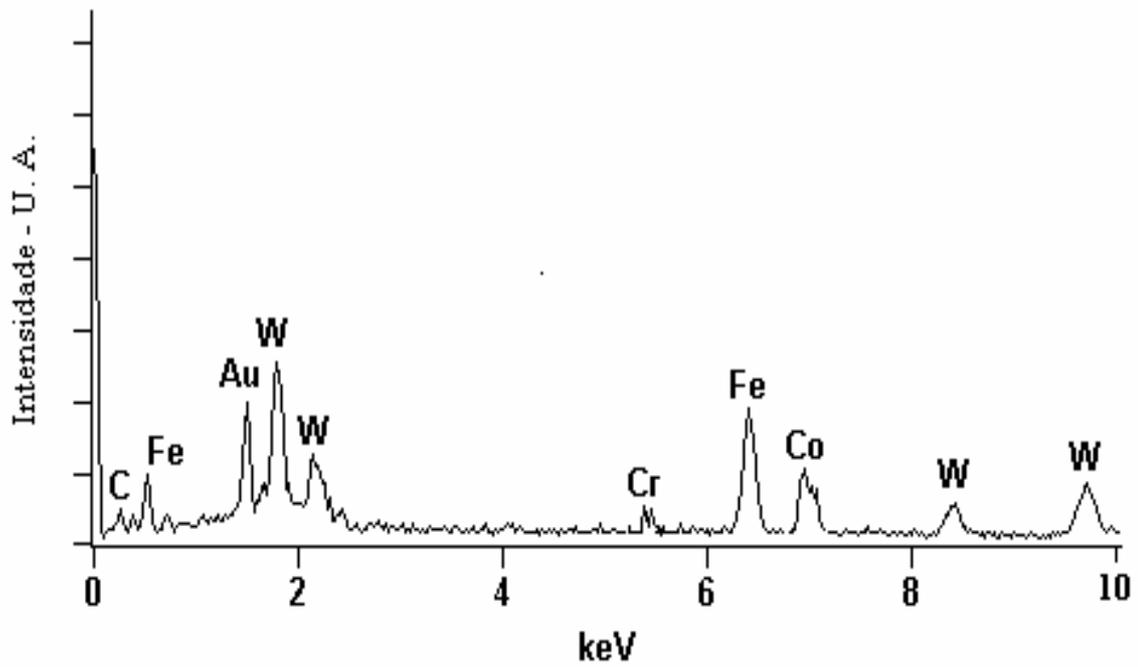


Figura 4.22 – EDS dos pós com PM = 3:1 e 100h de MAE.

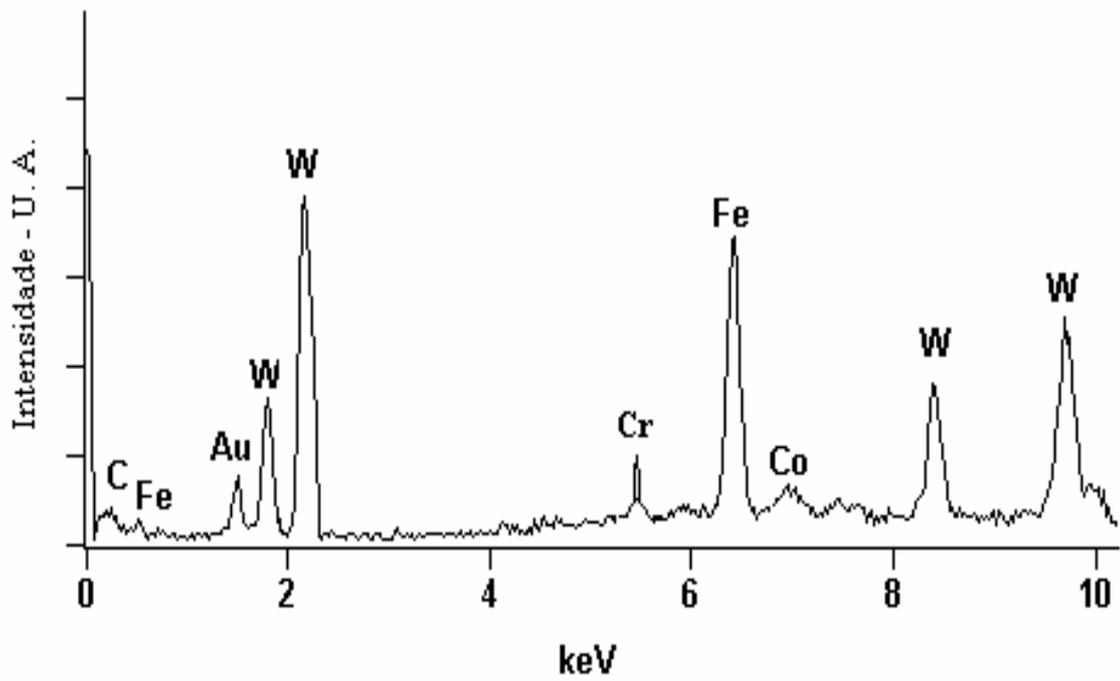


Figura 4.23 – EDS dos pós com PM = 3:1 e 150h de MAE.

Pode ser visto pelas figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, que no início da MAE não se verifica a presença de contaminação com ferro. A contaminação com ferro foi detectada no pó de WC-10%Co moído por 50 horas e a contaminação com cromo foi detectada no pó de WC-10%Co moído por 100 horas. Isto se deve ao fato destes elementos estarem na composição do material do recipiente e dos corpos de moagem, ambos de aço, que sofrem desgaste durante o processo, devido às sucessivas colisões durante a MAE. A contaminação é um dos principais problemas da MAE e já foi comentado anteriormente. Os picos de ouro surgem devido à camada de ouro que recobre a amostra de MEV para dar maior condutividade.

4.2.1.4 – ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA PM = 3:1

A área superficial específica foi medida ao longo da MAE para o PM de 3:1 (ver item 3.4.3) e os resultados são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Variação da área BET dos compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE (PM = 3:1).

Tempo de Moagem	Área BET (m ² /g)
Mistura de Partida	1,43 ± 0,15
5 h	2,35 ± 0,15
50 h	2,56 ± 0,15
100 h	2,66 ± 0,15
150 h	2,97 ± 0,15

Analisando os valores obtidos verifica-se que a área superficial específica praticamente dobrou após 150 horas de MAE, era esperado um aumento maior devido à redução do tamanho de partícula, este fato pode ser explicado devido à microsoldagem das partículas que ocorre durante a MAE.

4.2.2 – PODER DE MICROFORJAMENTO DE 10:1

4.2.2.1 – ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS COMPÓSITOS WC-10%Co PREPARADOS POR MAE

As figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, mostram os difratogramas de raios-x obtidos para os pós de metal duro, nos tempos de 5, 50, 100 e 150 horas, com PM de 10:1, possibilitando o acompanhamento da MAE.

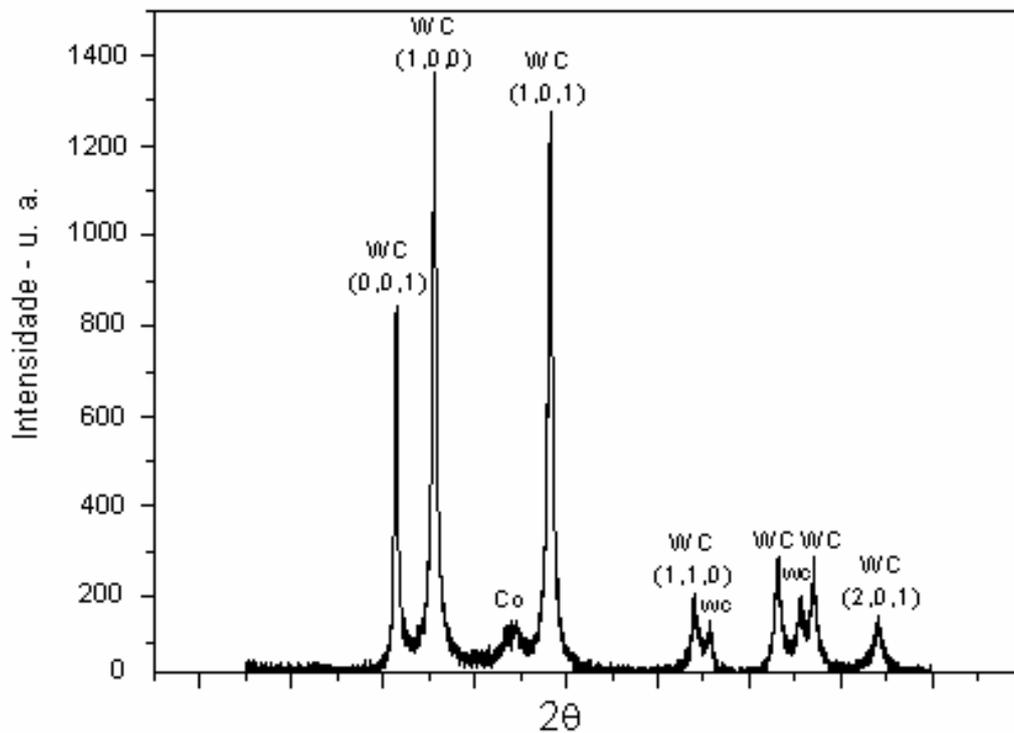


Figura 4.24 – Difratograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 5 h.

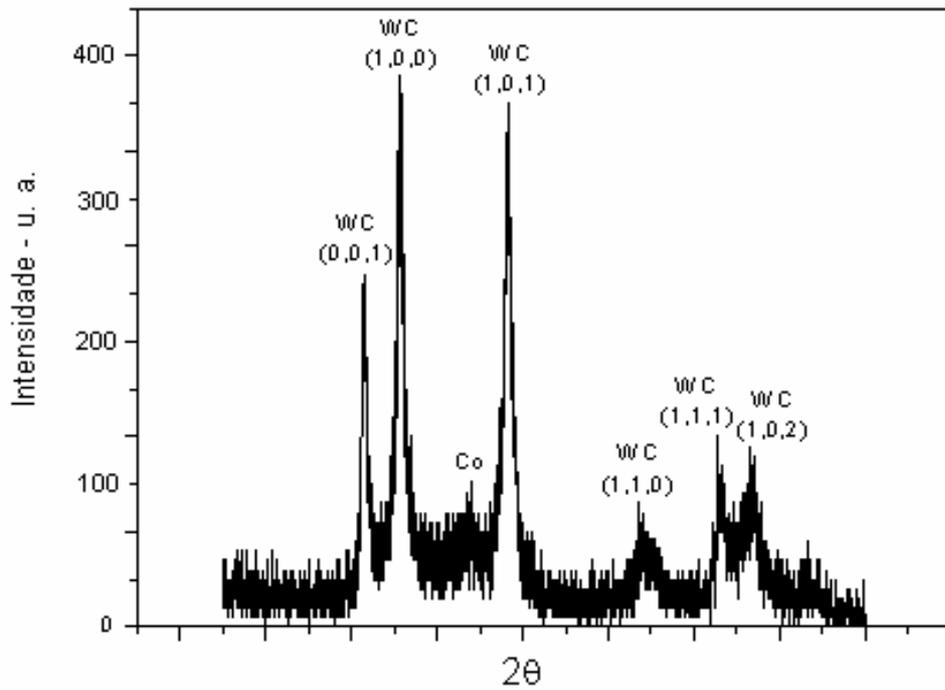


Figura 4.25 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 50 h.

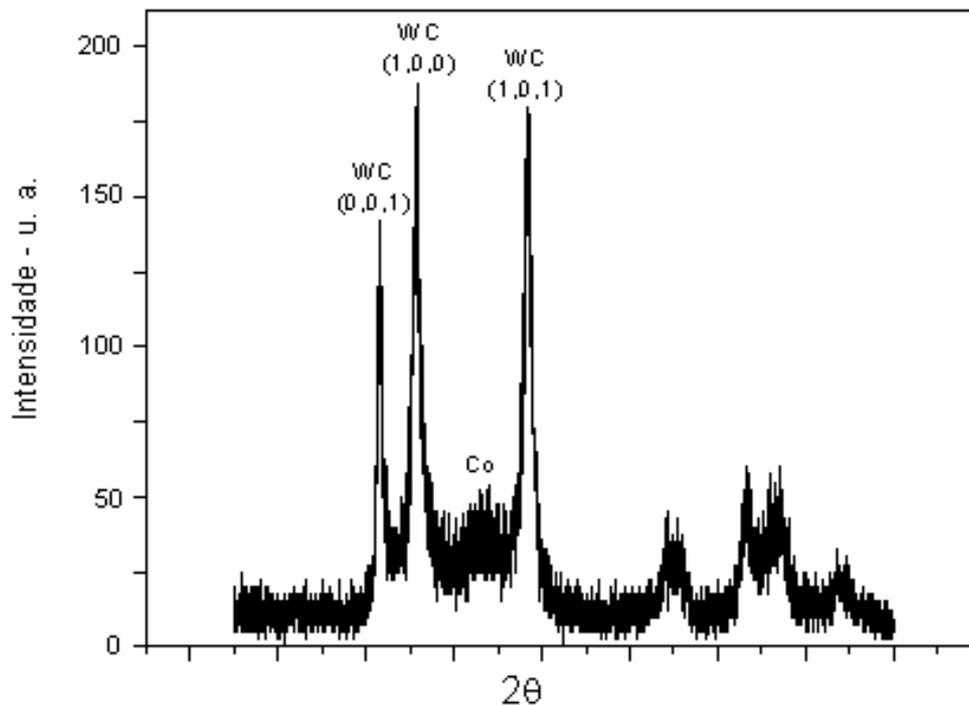


Figura 4.26 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 100 h.

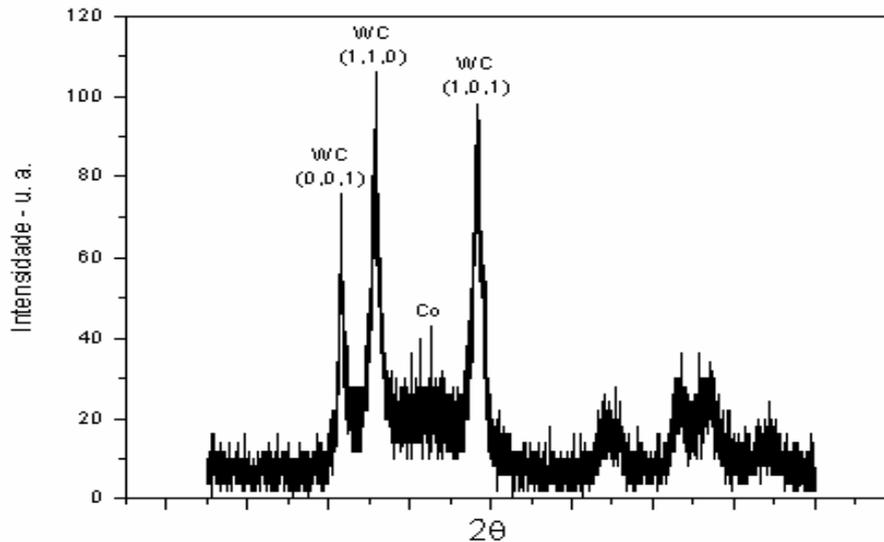


Figura 4.27 – Difratoograma de raios-X do pó composto WC-10%Co preparado por MAE a úmido durante 150 h.

Pode-se observar nas figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, que com o aumento no tempo de moagem ocorre à redução na intensidade dos picos e o alargamento dos picos de difração de forma mais significativa com o poder de microforjamento de 10:1, os resultados apontam para a formação de estrutura nanocristalina.

A intensidade dos picos diminuiu mais ainda para o PM=10:1 em relação ao observado para o PM=3:1, do tempo de 5 horas para o tempo de 50 horas em diante.

Ocorreu o surgimento do mesmo pico na faixa de 44° , mas esse pico já pode ser notado com o tempo de 5h, evidenciando que as transformações nos pós ocorrem mais rápido com o aumento do PM. São os dois picos mais intensos de cobalto (figura 4.2) se sobrepondo, isto significa que o Co não amorfiza, mesmo após 150 horas de moagem e com o poder de microforjamento maior.

Convém ressaltar que, da mesma forma que no poder de microforjamento de 3:1, a distinção entre amorfo e nanocristalino é dificultada nos casos em que a redução e o alargamento dos picos de difração se dão de forma contínua até o seu eventual desaparecimento, como se observa nos difratogramas das figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, necessitando de MET para confirmação.

É esperado que a contaminação seja maior com o PM=10:1, para os mesmos tempos de moagem que o PM=3:1, embora não possa ser detectada por DRX. Essa contaminação é diretamente proporcional ao poder de microforjamento.

A diminuição da intensidade e o aumento na largura dos picos de raio-x também são maiores com o aumento do poder de microforjamento. Isso é um indicativo de que a redução do tamanho de cristal e o aumento do nível de tensão na rede cristalina do material devido a MAE são maiores quanto maior for o poder de microforjamento.

Da mesma forma que no PM=3:1, no PM=10:1 também existem alguns picos nas figuras que provavelmente são ruídos do DRX ou sobreposições de outros picos.

Todas estas alterações observadas com o aumento do PM se devem a maior energia introduzida na MAE com o aumento do valor desta variável do processo. O efeito da MAE na estrutura cristalina ocorre mais rápido quando se aumenta o PM.

O tamanho de cristalito ao longo da MAE para o PM de 10:1 foi estimado utilizando-se a equação de Scherrer para o cálculo (ver item 3.4.1), usando o pico mais forte do WC (plano 100) surgido na figura 4.1 ($2\theta=35,6^\circ$) e os resultados são mostrados na figura 4.28.

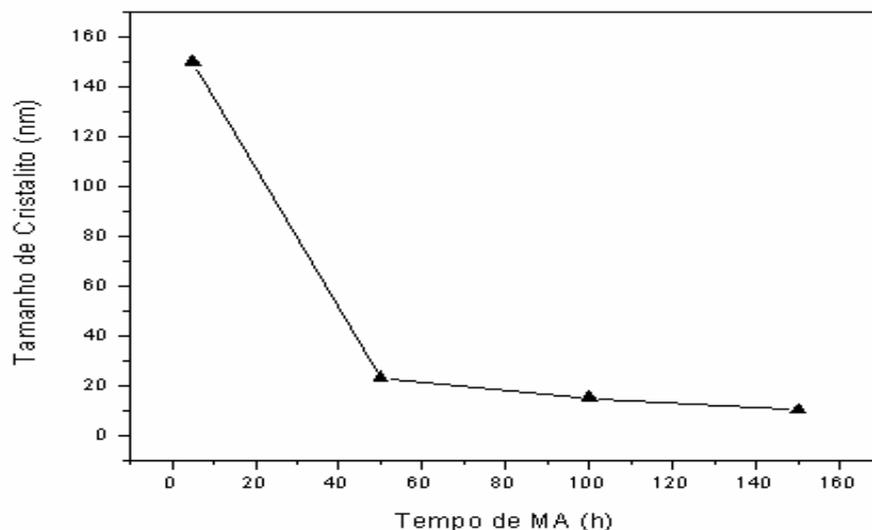


Figura 4.28 – Variação do tamanho de cristalito com o tempo de MAE (PM = 10:1).

Pode-se observar pelos dados da figura 4.28 que a diminuição do tamanho de cristalito é maior com o PM=10:1, levando a um tamanho final menor que com o poder de microforjamento de 3:1.

Da mesma forma que no PM=3:1, com PM=10:1 o tamanho de cristalito diminui mais rapidamente no início da MAE, do tempo de 5 para 50 horas. Do tempo de 50 horas para 100 e 150 horas a redução foi bem mais lenta. Entre os tempos analisados, o ideal seria de 50 horas de MAE chegando a valores próximos de $19,8 \pm 0,9$ nm em um tempo não muito longo de MAE. O tamanho alcançado com tempo de 150 horas de MAE foi de aproximadamente $10,4 \pm 0,9$ nm.

A perda de intensidade e o alargamento dos picos de WC correspondentes ao pico de difração mencionado anteriormente, ao longo da MAE com PM 10:1, pode ser observado na figura 4.29.

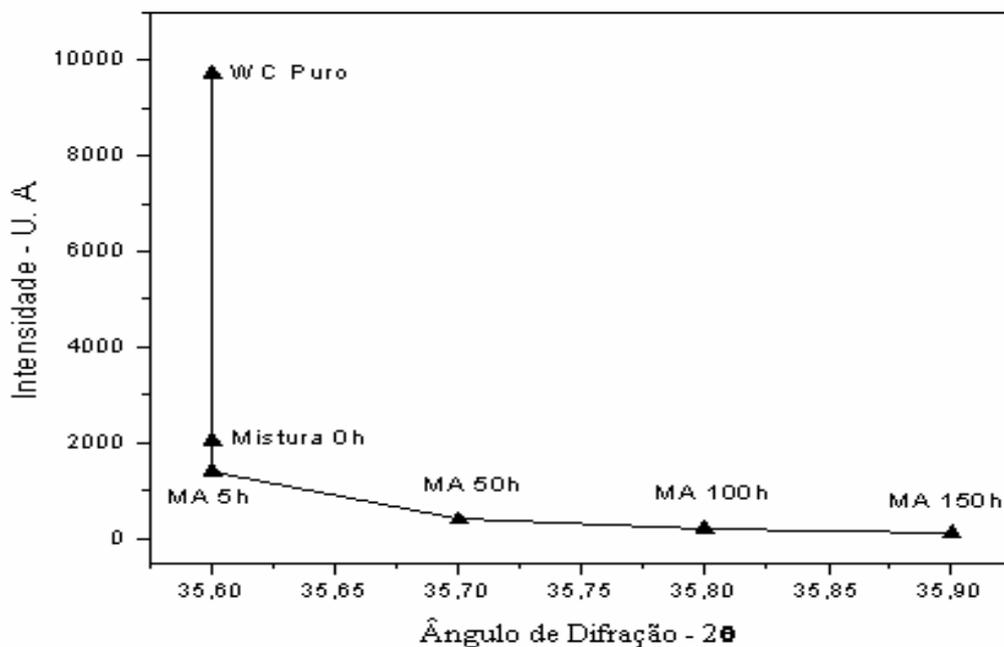


Figura 4.29 – Evolução e deslocamento do principal pico de difração do WC (plano 100) com o tempo de MAE (PM = 10:1).

4.2.2.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PARA PM=10:1

As figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33, mostram as micrografias de MEV obtidas na síntese do metal duro, para os tempos de moagem de alta energia mencionados, com PM de 10:1, possibilitando o acompanhamento da MAE.

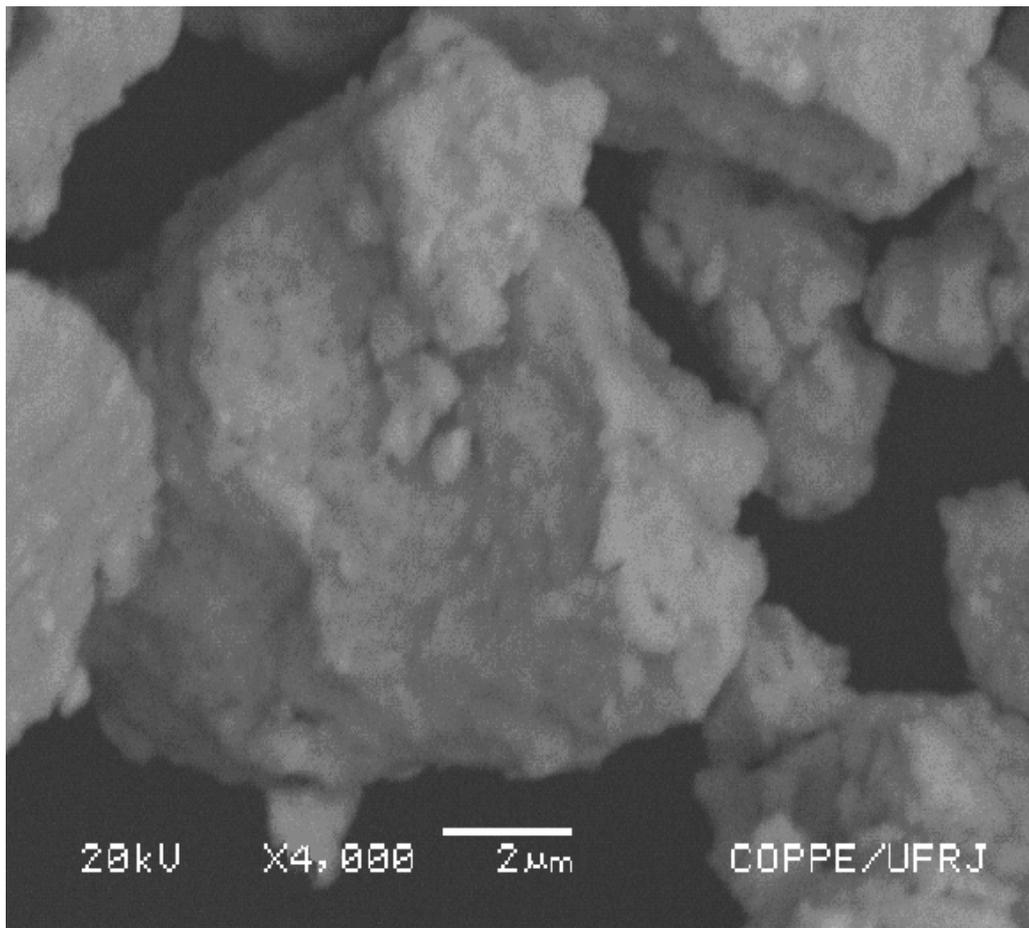


Figura 4.30 – Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 5h de MAE (4000x).

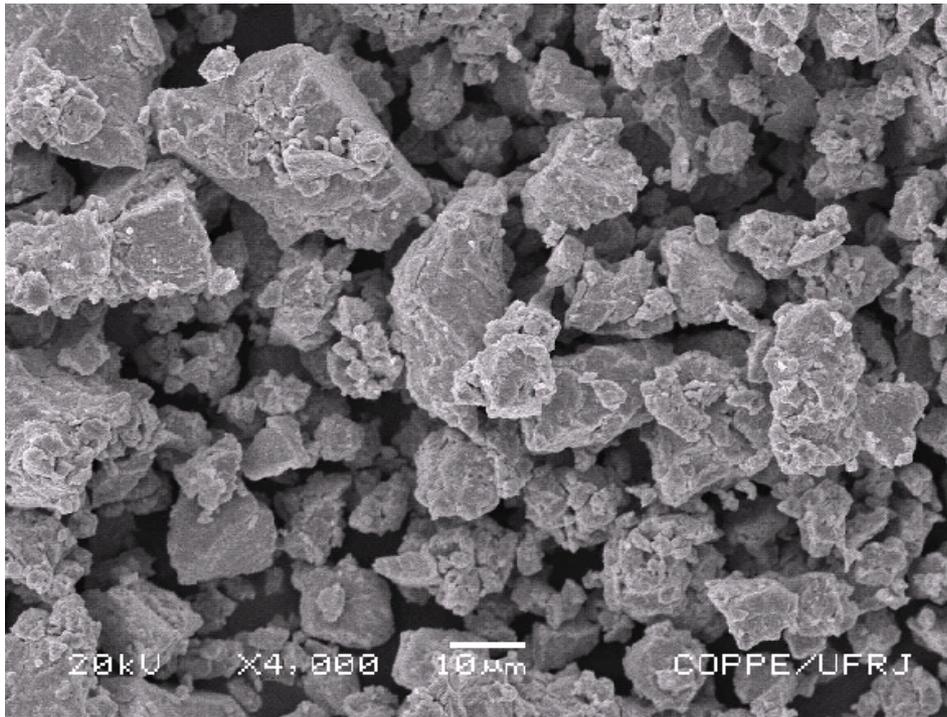


Figura 4.31 – Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 50h de MAE (4000x).

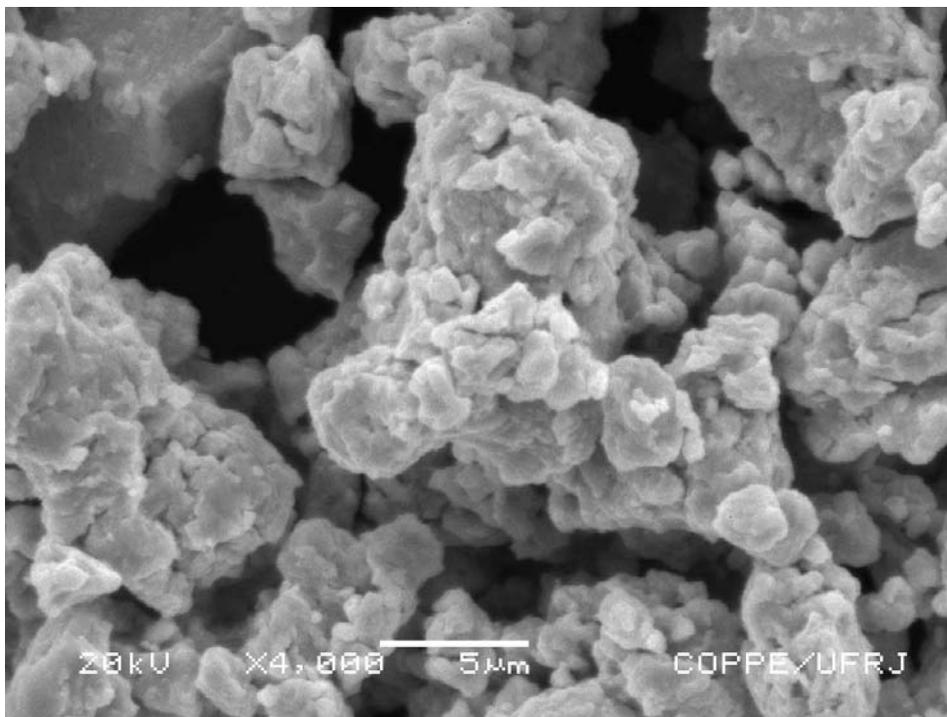


Figura 4.32 – Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 100h de MAE (4000x).

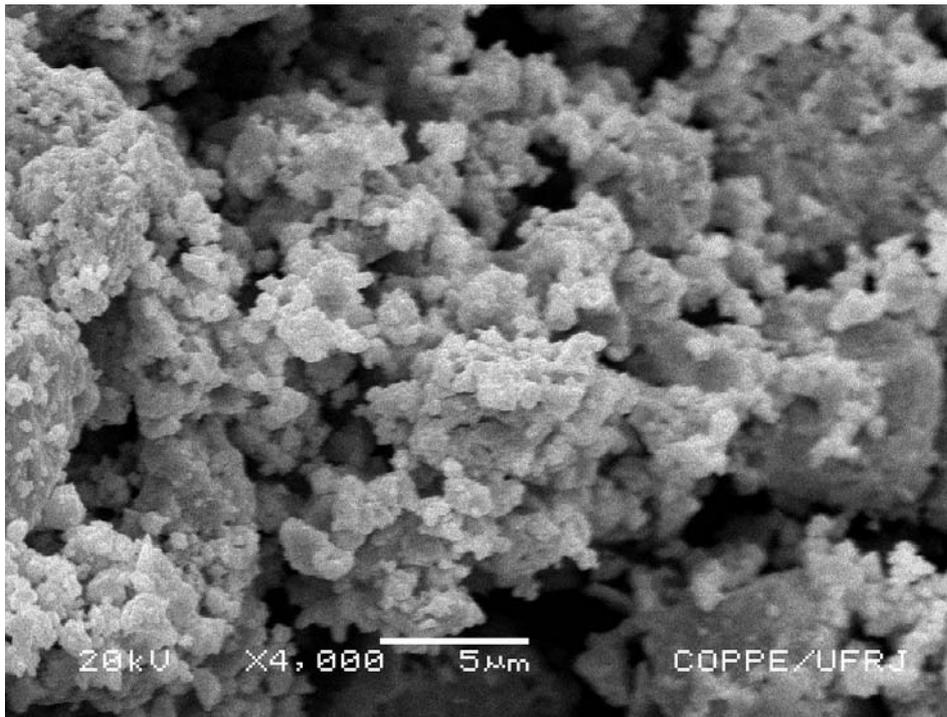


Figura 4.33 – Micrografia dos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 150h de MAE (4000x).

Nas figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33 verifica-se a alteração dos pós. Nessas micrografias já não é mais possível identificar cada elemento individualmente como na micrografia da mistura de partida (figura 4.6). Além disso, nota-se que no começo da MAE existem agregados com tamanhos diferentes constituídos a partir da “soldagem” de partículas ainda menores e que ao longo da MAE estes aglomerados tendem para um tamanho médio. As alterações nas partículas ocorrem mais rapidamente para o PM de 10:1, o tamanho médio dos aglomerados é menor para este poder de microforjamento e como foi observado para o PM de 3:1 também diminui ao longo da moagem. Comparando a micrografia de 5h de MAE com PM=10:1 (figura 4.30), com a micrografia de 5h de MAE com PM=3:1 (figura 4.13), nota-se que os agregados de partículas parecem mais densos, isto ocorre porque com o PM maior as partículas sofrem maior número de colisões, levando a alterações mais rápidas nos pós.

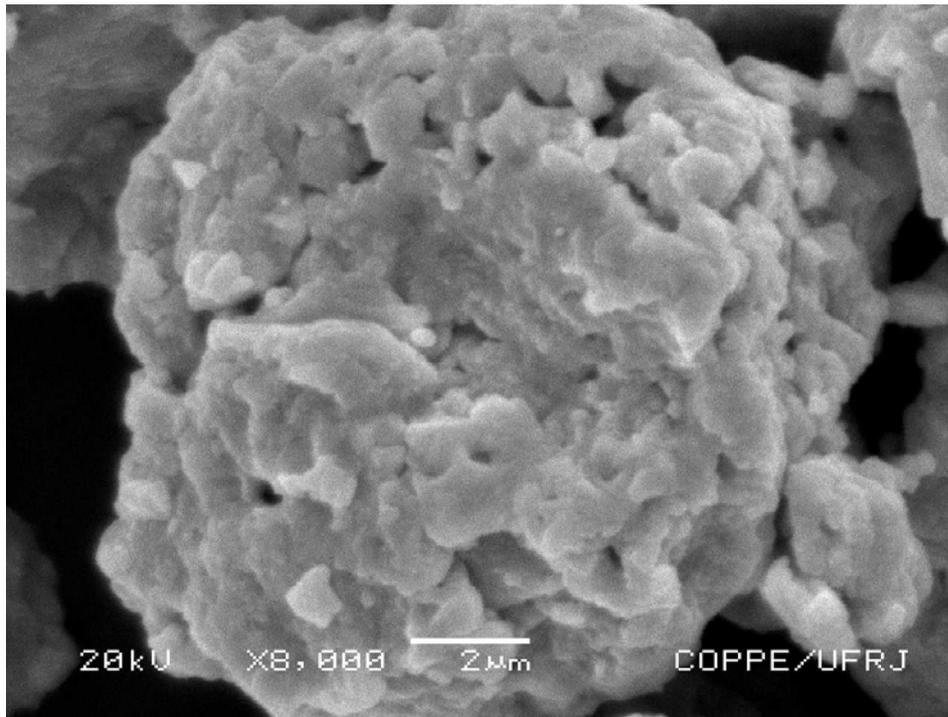


Figura 4.34 – Micrografia de um agregado de partículas nos pós de WC-10Co com PM=10:1 e 150h de MAE (8000x).

A figura 4.33 mostra um agregado de partículas, resultado da MAE dos pós de WC-10Co por 150 horas com PM=10:1, similar ao obtido nos pós com PM=3:1.

4.2.2.3 – ANÁLISE DOS MAPEAMENTOS PARA PM=10:1

Analisando as figuras 4.34 (a, b, c) e 4.35 (a, b, c), obtidas através do EDS acoplado ao MEV (ver item 3.4.2), podemos comparar a distribuição do cobalto e do tungstênio nas partículas de pó resultantes da síntese nos tempos de 5 e 150 horas de moagem, para o poder de microforjamento de 10:1.

Usando o poder de microforjamento 10:1 a distribuição dos elementos é mais uniforme para os mesmos tempos de MAE e a formação das partículas compósitas tende a ocorrer num tempo menor.

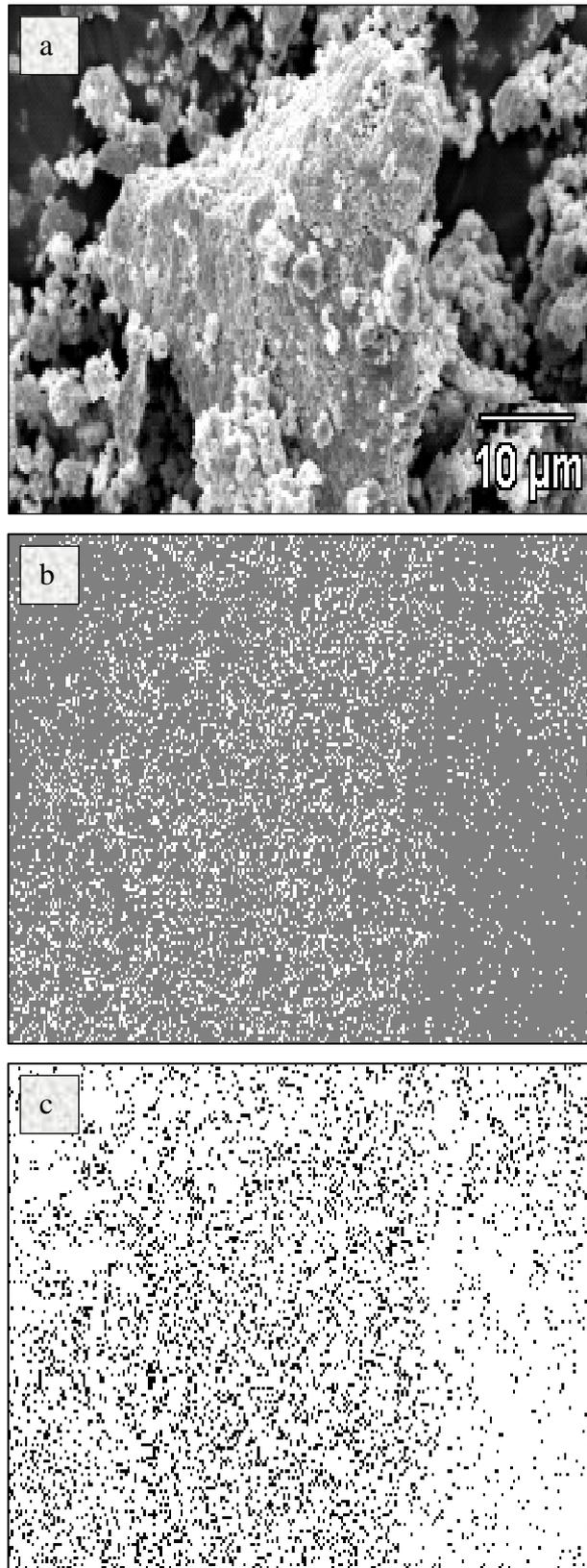


Figura 4.35 – EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 5 horas de MAE, para PM = 10:1: a) WCCo; b) W; c) Co.

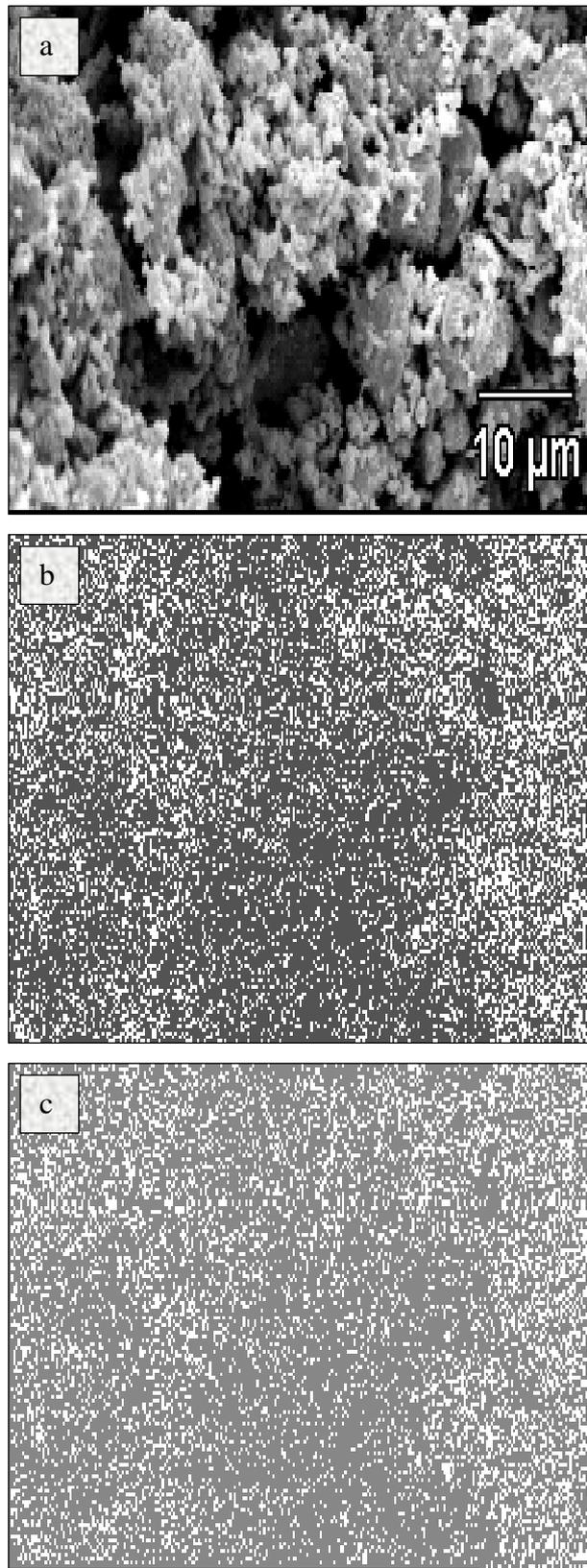


Figura 4.36 – EDS nas partículas de WC-10Co (4000X), com 150 horas de MAE, para PM = 10:1: a) WCCo; b) W; c) Co.

4.2.2.4 – MICROANÁLISE PARA PM = 10:1

Os gráficos a seguir foram obtidos através do EDS acoplado ao MEV (ver item 3.4.2) para analisar os elementos presentes nas partículas de pó resultantes da síntese nos tempos de moagem utilizados, para o poder de microforjamento de 10:1.

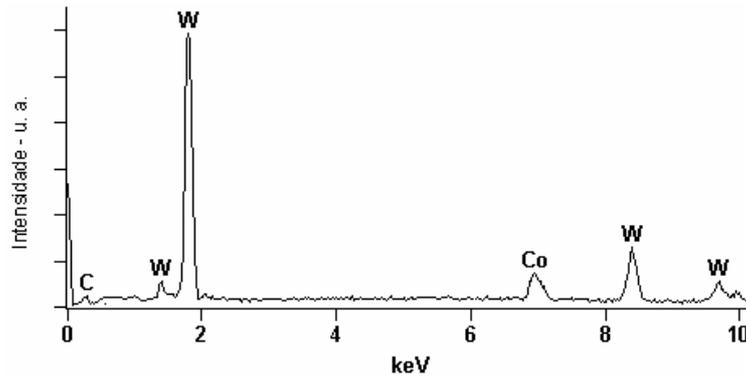


Figura 4.37 – EDS dos pós com PM=3:1 e 5h de MAE.

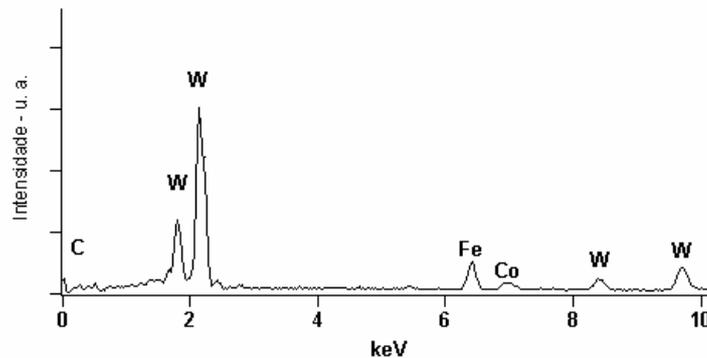


Figura 4.38 – EDS dos pós com PM=3:1 e 50h de MAE.

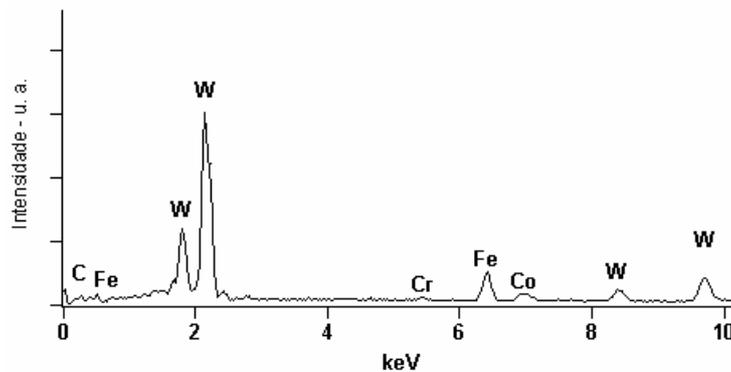


Figura 4.39 – EDS dos pós com PM = 3:1 e 100h de MAE.

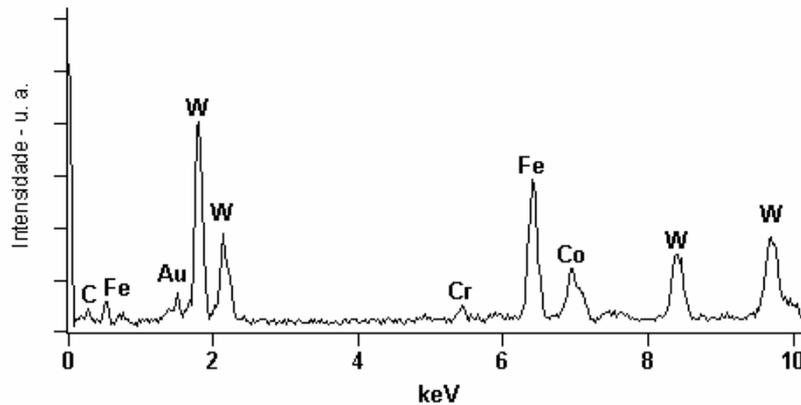


Figura 4.40 – EDS dos pós com PM = 3:1 e 150h de MAE.

Pode ser visto pelas figuras 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39, que no início da MAE não se verifica a presença de contaminação, mas nas amostras de 50, 100 e 150 horas de moagem, com poder de microforjamento maior, a contaminação dos pós é maior, devido ao maior desgaste do recipiente e dos corpos de moagem, ocasionado pela maior energia envolvida no processo.

4.2.2.5 – ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA PM = 10:1

A área superficial específica foi medida ao longo da MA para o PM de 10:1 (ver item 3.4.3) e os resultados são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Variação da área BET dos compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE (PM = 3:1).

Tempo de Moagem	Área BET (m ² /g)
Mistura de Partida	1,43 ± 0,15
5 h	2,27 ± 0,15
50 h	2,47 ± 0,15
100 h	2,54 ± 0,15
150 h	2,89 ± 0,15

Analisando os valores obtidos verifica-se que a área superficial específica praticamente dobrou após 150 horas de MAE, como ocorreu com o PM=3:1. Era esperado um aumento maior devido à maior redução do tamanho de partícula com o PM=10:1, mas com este PM o aumento foi um pouco menor. Este fato pode ser explicado pelo aumento do número de colisões durante a MAE com PM maior, levando a um efeito maior da microsoldagem nas partículas de pó.

4.3 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS TAMANHOS DE CRISTALITOS OBTIDOS PARA PM=3:1 E PM=10:1

A tabela 4.3 mostra o tamanho de cristalito obtido nas diferentes condições de processamento deste trabalho.

Tabela 4.3 – Comparação do tamanho de cristalito dos pós compósitos de WC-10%Co com o tempo de MAE para PM = 3:1 e PM=10:1.

Tempo de MAE	Tamanho de Cristalito	
	PM=3:1	PM=10:1
5 h	399,4 ± 0,9 nm	151,2 ± 0,9 nm
50 h	39,7 ± 0,9 nm	19,8 ± 0,9 nm
100 h	30,6 ± 0,9 nm	15,6 ± 0,9 nm
150 h	19,8 ± 0,9 nm	10,4 ± 0,9 nm

Comparando os valores percebe-se que com maior poder de microforjamento a redução do tamanho de cristalito é mais significativa em todos os tempos de MAE estudados. Este fato é explicado pela maior frequência e energia das colisões com o poder de microforjamento maior.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho investigou a síntese dos pós compósitos do carbeto cementado WC-10Co através da técnica de Moagem de Alta Energia, com o objetivo de viabilizar a utilização da sinterização por fase sólida para se obter peças de metal duro com propriedades que possibilitem a sua aplicação na indústria.

As seguintes conclusões foram possíveis:

1 - A síntese dos pós compósitos de metal duro WC-10Co através da técnica de Moagem de Alta Energia foi alcançada para um tempo a partir de 5 horas de MAE, onde já havia partículas compósitas;

2 – Com o aumento do tempo de moagem ocorreu a diminuição do tamanho de partícula. Além disso, os resultados mostraram que o controle do tamanho de grão do pó compósito pode ser feito razoavelmente pelo tempo de moagem;

3 - Para um mesmo tempo de moagem, os compostos obtidos com a utilização de maior poder de microforjamento apresentam tamanho de partícula um pouco menor, o que é confirmado pelo cálculo do tamanho de cristalito;

4 – Foi alcançado o tamanho de cristalito nanométrico a partir de 50 horas de MAE, para PM=3:1 o valor alcançado foi de $19,8 \pm 0,9$ nm e para PM=10:1 o valor alcançado foi de $10,4 \pm 0,9$ nm.

Sugestões para trabalhos futuros:

1 – Sinterizar os pós compósitos por sinterização por fase sólida, estudar a evolução desta sinterização e testar as propriedades das peças obtidas;

2 – Investigar a síntese dos pós de metal duro através da MAE partindo dos pós elementares de W, C e Co e/ou utilizando outros tipos de moinho no processamento dos pós;

3 – Utilizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para identificar o processo de amorfização ou formação de fase nanocristalina dos compostos obtidos por Moagem de Alta Energia;

4 – Identificar as partículas nanométricas individuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, R. A. M., (1998). “Síntese, caracterização e avaliação catalítica de carbetos bimetálicos Fe-Mo-C”. Tese de Mestrado, UENF.
- Benjamin, J. S., (1970) "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying". Metall. Trans. Vol.1, pp. 2943-2951.
- Benjamin, J. S., (1976). “Mechanical Alloying”. Sci. Am., Vol. 234, n. 5, pp. 40-48.
- Benjamin J. S., (1989). “New materials by mechanical alloying techniques”. In: Arzt E, Schultz L, editors. Germany. Pp. 3 -18.
- Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., editors (1994). “The Encyclopedia of advanced materials”. Pergamon Press, Oxford.
- Bock, A., (1995). Pós-Doutorado: “Grain growth of ultrafine WC during powder carburization and hard metal sintering”. Technische Universitaet Wien. Austria.
- Borner, I., Eckert, J., (1997). “Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders”. Mat. Sci. and Eng. A. Vol.A226-228, pp. 541-545.
- Brookes, K.J.A., (1998). “Hard metals and other hard materials”. Int. Carbide Data. Hertfordshire, UK.
- Calka, A., Kaczmarek, W. A., (1992). “The effect of milling condition on the formation of nanostructures: Synthesis of Vanadium Carbides”. Scripta Metal., Vol. 26, pp. 249-253.
- Callister, W. D. Jr., (2002). “Ciências e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução”. Quinta edição. LTC, 589p.
- Costa, F.A., Silva, A.G.P., Gomes, U.U., (2000). Anais do Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, publicado nos anais em CD-ROM. Natal-RN, Brasil.
- El-Eskandarany, M. S., (2000 A). “Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk-alloy consolidated from mechanically reacted powders”. J. Alloys Comp., Vol. 305, pp. 225-238.
- El-Eskandarany, M. S., (2000 B). “Fabrication of nanocrystalline WC and nanocomposite WC-MgO refractory materials at room temperature”. J. Alloys Comp., Vol. 296, pp. 175-182.
- El-Eskandarany, M. S., (2000 C). “Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations”. J. Alloys Comp., Vol. 312, pp. 315-325.

- El-Eskandarany, M. S., (2005). "Fabrication and characterizations of new nanocomposite WC/Al₂O₃ materials by room temperature ball milling and subsequent consolidation". *J. Alloys and Compounds*, Vol. 391, pp. 228–235.
- El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Suzuki, K., (1992). *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, p.2924.
- El-Eskandarany, M. S., Auki, K., Sumiyama, K., Suzuki, K., (1997). *Acta Metall.*, Vol. 36, p. 1175.
- Fecht, H. J., (1995). "Nanostructure formation by mechanical alloying". *Nanostructured Materials*. Vol. 6, pp. 33-42.
- Gaffet, E., Bernard, F., (2002). "Mechanically activated powder metallurgy processing: a versatile way towards nanomaterials synthesis". *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 27 (6), pp. 47-59.
- Gomes, U.U., Costa, F.A., Silva, A.G.P., (2001). *Proc. 15th. PLANSEE Seminar. Reutte, Áustria*. Vol.1, pg. 177.
- Green, M. L., Coleman, E., Bader, F. E., Sproles, E. S., (1984). *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 662, p. 231.
- Hellstern, E., Fecht, H. J., Garland, C., Johnson, W. L., (1989). "Multicomponent Ultrafine Microstructures". *Pittsburgh: PA, Materials Research Society*. Vol. 132, pp. 137-142.
- Huang, J. Y., Yu, Y. D., Wu, Y. K., Li, D. X., Ye, H. Q., (1997). *Acta Metall.*, Vol. 45, p. 113.
- Janot, R., Guérard, D., (2005). "Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries". *Progress in Materials Science*. Vol. 50, pp. 1-92.
- Jeng, I-K., Lee, P-Y., Chen, J-S., Jeng, R-R., (2002). "Mechanical alloyed Ti-Cu-Ni-Si-B amorphous alloys with significant supercooled liquid region". *Intermetallics*. Vol. 10, pp. 1271-1276.
- Joardar, J., Pabi, S. K., Murty, B. S., (2004). "Estimation of entrapped powder temperature during mechanical alloying". *Scripta Materialia*. Vol.50, p.1199-1202.
- Kaupp, G., Naimi-Jamal, M. R., Ren, H., Zoz, H., (2002). "Environmentally Protecting Reactive Milling". *Preprint Chemie Technik*. Vol. 31, pp. 206-208.
- Koch, C. C., (1989). "Materials Synthesis by Mechanical Alloying". *Annual Rev. Mater. Science*. Vol. 19, pp. 121-143.

- Koch, C. C., (1991). "Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology – a comprehensive treatment". Germany. Pp. 193-245.
- Koch, C. C., (1996). "Mechanical milling/alloying of intermetallics". Intermetallics. Vol. 4, pp. 339-355.
- Koch, C. C., (1997). "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities". Nanostructured Materials. Vol. 9, pp. 13-22.
- Koch, C. C., (1998). "Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying, a review". Materials Science and Engineering A, Vol. 244 (1998) 39–48.
- Koch, C. C., Pathak, D., Yamada, K., (1993). "Mechanical Alloying for structural applications". Materials Park – OH: ASM International. Pp. 205-212.
- Kwon, Y-S., Gerasimov, K. B., Yoon, S-K., (2002). "Ball temperatures during mechanical alloying in planetary ball mills". Journal of alloys and compounds. Vol. 346, pp. 276-281.
- Lai, M. O., Lu, L., (1998). "Mechanical Alloying". Kluwer Acad. Publishers, USA.
- Matteazzi, P., Lê Caër, G., (1991). "Room-Temperature Mechanosynthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders", Journal of American Ceramic Society. Vol. 74, pp. 1382-1390.
- Matteazzi, P., Lê Caër, G., Mocellin, A., (1997). "Synthesis of Nanostructured Materials by MA", Ceramics International. Vol. 23, pp. 39-44.
- Morris, M. A., Morris, D. G., (1990). "Solid State Powder Processing". Editors: Clauer, A. H., Barbadillo, J. J. Warrendale (PA): TMS-AIME. P. 299.
- Oveçoglu, M. L., Ozkal, B., (2004). "Mechanochemical Synthesis of WC powders by Mechanical Alloying". Key Engineering Materials. Vol. 264-268, pp. 89-92.
- Patel, A. N., Diamond, S., (1988). Mat. Sci. and Eng., Vol. 98, p. 329.
- Santos, R. A. A., (2002). "Adição de óxido de cério na síntese mecano-química do MoC nanocristalino". Tese de Mestrado, UENF.
- Schubert, W. D., Bock, A., Lux, B., (1995). "General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production" International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Vol. 13, pp. 281-296.
- Seshan, S. e Kaneko, J., (1992). "Advanced materials through mechanical alloying -a retrospective review", Adv. Composite Materials. Vol. 2, pp. 153 -170.
- Silva, J. R. G. e Brotzen, F. R., (1991). "Elaboração mecânica de ligas". Metalurgia-ABM. Vol. 47, n. 396, pp. 236-240.

- Silva, A.G.P., (1996). "Tese de Doutorado: Study on sintering and grain growth of WC-based hard metals". Inst. Tecnológico de Química. Univ. de Viena. Áustria.
- Silva, A. G. P., Silva, N. F., Gomes, U. U., (2001). "Effect of milling technique on the dispersion, sintering and hardness of WC-Co hard metals". The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 37, n. 6. pp. 57-66.
- Sun, F., Froes, F. H., (2002). "Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti-xMg alloys". Journal of alloys and compounds. Vol. 340, pp. 220-225.
- Sun, J., Zhang, F., Shen, J., (2003). "Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets". Materials Letters. Vol. 57, pp.3140-3148.
- Sundaresan, R., Froes, F. H., (1989). "New Materials by Mechanical Alloying Techniques". Oberursel: DGM Informationsgesellschaft. P. 253.
- Suryanarayana, C., (1998). "Powder Metal Technologies and applications". ASM Handbook, Materials Park, OH. ASM International. Vol. 7, pp. 80-90.
- Suryanarayana, C., editor, (1999). Non-equilibrium processing of materials, Pergamon Press, Oxford. P. 125.
- Suryanarayana, C., (2001). "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science. Pergamon Press. Vol. 46, pp. 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V. V., (2001). "The science and technology of mechanical alloying". Materials Science and Engineering. Vol. A304-A306, pp. 151-158.
- Turnbull, D., (1981). Metallurgical Transactions. Vol. 12A, pp. 695-708.
- Xueming, M.A., Gang J.I., (1996). "Nanostructured WC-Co alloy prepared by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. 245, pp. 30-32(3).
- Xueming, M. A., Gang, J. I., Ling, Z., Yuanda, D., (1998). "Structure and properties of bulk nano-structured WC-Co alloy by mechanical alloying". Journal of alloys and compounds. Vol.264, pp. 267-270.
- Zhang, F. L, Wang, C. Y., Zhu, M., (2003). "Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling" Scripta Materialia. Vol. 49, pp. 1123 -1128.
- Zhengui, Y., Stiglich, J. J., Sudarshan, T. S., (1998). "Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)". Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1.