

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

MECANO-SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Ti-Nb-Sn

Rodrigo Ricabone Muradás

Ponta Grossa

2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

**MECANO-SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE
TITÂNIO, NIÓBIO E ESTANHO**

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de mestre em Engenharia
e Ciência de Materiais.

Orientador: Professor Doutor Moisés Meza Pariona

Ponta Grossa

2007

TERMO DE APROVAÇÃO

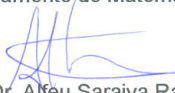
RODRIGO RICABONE MURADÁS

MECANO-SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Ti-Nb-Sn

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Moisés Meza Pañona
Departamento de Matemática e Estatística, UEPG/PR


Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IPD, UNIVAP/SP


Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 31 de outubro de 2006.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para que essa dissertação se tornasse uma realidade. Algumas pessoas, em especial, eu gostaria de homenagear.

A

Minha esposa, que soube me dar apoio e um puxão de orelha, no momento certo.

Minha família, que sempre me apoiou e, nessa etapa da minha vida, não foi diferente.

Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pelas preciosas orientações que nortearam este estudo.

Carlos José Fernandes Granado, pelas suas contribuições científicas.

José Caetano Zurita da Silva (*in memoriam*), que com suas atitudes frente às adversidades me serviram de inspiração.

Pablo Rossler, pela sua compreensão durante o período em que trabalhei e juntamente realizei o mestrado.

Douglas Wellington Migliorini, pela sua paciência e profissionalismo nas intermináveis análises.

Selauco, Guilherme e Selma, pelas diferentes contribuições.

Agradeço ao professor, doutor e orientador Moisés Meza Pariona pelo acompanhamento durante todos esses anos e suas pertinentes correções, e ao professor e doutor Alfeu Saraiva Ramos pela sua extrema generosidade ao disponibilizar os seus equipamentos, materiais, tempo e *know-how*. Sem o seu apoio esse estudo certamente não teria acontecido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 MECANO-SÍNTESE DE LIGAS.....	4
3.1.1 História do processo	5
3.1.2 O mecanismo da formação das ligas	5
3.1.3 Extensão da solubilidade sólida	12
3.1.4 Tipos de moinhos	13
3.1.4.1 Moinho de atrito	14
3.1.4.2 Moinho de bolas planetário.....	15
3.1.5 Relação entre as massas de esferas e os pós.....	16
3.1.6 Agentes de controle de processo.....	16
3.1.7 O material e o tamanho das esferas.....	17
3.1.8 Contaminação do material	18
3.1.9 Influência da temperatura durante a moagem.....	20
3.2 MATERIAIS NANOCRISTALINOS	21

3.3 OS ELEMENTOS DE LIGA.....	25
3.3.1 Titânio e suas ligas	26
3.3.2 Nióbio	28
3.3.3 Estanho	29
3.3.4 Comparação entre os metais empregados neste trabalho	29
3.3.5 Intermetálicos.....	31
3.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	32
3.5 MICRODUREZA	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	38
4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E MÉTODOS DE CÁLCULO	39
4.2.1 Sistema de moagem.....	39
4.2.2 <i>Dry Box</i>	41
4.2.3 Sistema de compactação.....	41
4.2.4 Sistema de tratamento térmico.....	42
4.2.5 Difractometria de Raios X.....	44
4.2.6 Fluorescência de Raios X	47
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.2.8 Ensaio de Microdureza	48
4.2.9 Medida Granulométrica das Partículas	49
4.3 METODOLOGIA	50
4.3.1 Materiais	50
4.3.1.1 Preparação de misturas de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.....	50
4.3.1.2 Preparação para micrografia das ligas sinterizadas de Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.	53
5 RESULTADOS	55

5.1	DIFRATOMETRIA E ESPECTOFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	55
5.1.1	Amostra de Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn	55
5.1.2	Amostra de Ti ₅₀ Nb ₁₀ Sn.....	59
5.1.3	Amostras Ti ₄₅ Nb ₁₀ Sn.....	61
5.1.4	Amostras Ti ₃₀ Nb ₂₀ Sn.....	63
5.1.5	Amostras de Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn	65
5.1.6	Amostra de Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn sintetizada no moinho de atrito	67
5.1.7	Amostras de Ti ₄₀ NbH ₁₀ Sn.....	69
5.1.8	Amostras de Ti ₄₅ Nb ₅ Sn	71
5.1.9	Amostras Ti ₄₅ NbH ₅ Sn	73
5.2	CÁLCULOS DO TAMANHO DOS CRISTALITOS DE PÓS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn AO LONGO DO PROCESSO DE MOAGEM	76
5.3	MICRODUREZA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	78
5.4	MEDIDA GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS.....	81
5.5	MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS DE LIGAS Ti-Nb-Sn... ..	83
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	98
6.1	INFLUÊNCIA DA RETIRADA DE AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE MOAGEM	98
6.2	DIFERENÇAS ENTRE AS MOAGENS NOS MOINHOS DE ATRITO E PLANETÁRIO.....	100
6.3	A INFLUÊNCIA DO USO DO HIDRETO DE NÍÓBIO	104
6.4	A REDUÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO	106
6.5	COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS	107
7	CONCLUSÕES	110

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
--	------------

APÊNDICE 1 – TABELAS COM OS VALORES ATÔMICOS DE ESPALHAMENTO E OS FATORES DE MULTIPLICIDADE	120
--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Colisões esfera – partículas – esfera durante a moagem [8].....	6
Figura 2 - Representação de uma esfera se chocando com a parede do vaso [10]	7
Figura 3 - Configuração esquemática do moinho de bolas planetário [11].....	10
Figura 4 - Representação esquemática dos três principais tipos de moinhos a) moinho de bolas planetário, b) moinho de atrito, c) e d) moinhos vibratórios. [9]	13
Figura 5 - Tamanho médio da partícula de TiB_2 em função do tempo de moagem e do tipo de moinho: a) planetário e b) atrito [3]	14
Figura 6 - Moinho de atrito do laboratório da Univap.....	15
Figura 7 - Moinho de bolas planetário Pulverisette 5 da Fritsch localizado na Univap.	15
Figura 8 - Pressão do vaso de moagem em função do tempo de moagem [19].....	19
Figura 9 - Foto com microscópio eletrônico do aglomerado de nióbio [45]	32
Figura 10 - Imagens do titânio beta, do titânio alfa e do titânio alfa-beta a) imagem eletrônica através do sistema de detector de elétron retroespalhado do titânio beta [46], b) imagem ótica do titânio alfa [47] e c) imagem ótica do titânio alfa-beta com aumento de 250 vezes [31].....	33
Figura 11 - Fotografia ótica da microestrutura Windmanstätten [46]	34
Figura 12 - Relação entre a microdureza e a resistência à tração [7]	36
Figura 13 - Dry box utilizada para a manipulação dos pós Ti, Nb, NbH e Sn, visando a preparação das ligas Ti-Nb-Sn, localizada na Univap.....	41
Figura 14 - Condições de temperatura e tempo a que foram submetidas as amostras de Ti-Nb-Sn	43
Figura 15 - Relação entre o $\beta \cos \theta$ e o $\sin \theta$ para o cálculo do tamanho do cristalito e da deformação angular da rede cristalina [3].....	47
Figura 16 - Exemplo da curva de uma distribuição normal [61]	49

Figura 17 - Difrátogramas de raios X de pós Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	56
Figura 18 - Difrátogramas de raios X dos pós Ti ₅₀ Nb ₁₀ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	60
Figura 19 -Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₅ Nb ₁₀ Sn moídos até 20 horas e depois da sinterização	62
Figura 20 - Difrátogramas de raios X de pós Ti ₃₀ Nb ₂₀ Sn moídos até as 20 horas e depois da sinterização	64
Figura 21 - Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	66
Figura 22 - Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn do moinho de atrito ao longo de 20 horas e depois da sinterização.....	68
Figura 23 -Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₀ NbH ₁₀ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	70
Figura 24 -Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₅ Nb ₅ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	72
Figura 25 - Difrátogramas de raios X de pós Ti ₄₅ NbH ₅ Sn ao longo de 20 horas e depois da sinterização	74
Figura 26 - Tamanhos médios dos cristalitos ao longo do processo de moagem	77
Figura 27 - Distribuição granulométrica das partículas Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn produzidas neste trabalho:	82
Figura 28 - Imagens de MEV e EDS a partir do mapeamento de raios X da liga Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn: a) MEV com aumento de 500x, b) EDS do titânio, c) EDS do nióbio, d) EDS do estanho, e) EDS do ferro e f) união das imagens a, b, c, d e e.	85
Figura 29 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.....	86

Figura 30 -Imagens de MEV da liga Ti40Nb10Sn: a) MEV com aumento de 500x, b) EDS do titânio, c) EDS do nióbio, d) EDS do estanho, e) EDS do ferro e f) união das imagens a, b, c, d e e.....	88
Figura 31 - Imagens de M. O. e MEV da Liga de Ti40Nb10Sn a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 500 vezes, c) vista de topo com aumento de 500 vezes, d) elétron retroespalhado com aumento de 500 vezes e e) região pontilhada da imagem d com um aumento de 1.800 VEZES.	90
Figura 32 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti30Nb20Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.	91
Figura 33 -Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti40Nb10Sn produzida no moinho de atrito: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 500 vezes, c) vista de topo com aumento de 500 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 500 vezes.	92
Figura 34 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti45Nb10Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.	93
Figura 35 -Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti45NbH5Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.	94
Figura 36 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti45Nb5Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes, d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes e e) detalhe da região pontilhada da figura b com aumento de 4.500 vezes.	95
Figura 37 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti50Nb10Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.	96

Figura 38 - Imagens de M. O. e de MEV da liga de Ti40NbH10Sn: a) ótico com aumento de 1.000 vezes, b) MEV com aumento de 1.800 vezes, c) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e d) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.....97

Figura 39 - Variação da relação de massas esferas/pós em função das retiradas de pós em diferentes tempos de moagem99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes geométricas para várias configurações de moinhos [10]	11
Tabela 2 - Limites da solubilidade sólida atingida através da mecano-síntese de ligas [3]	12
Tabela 3 - Comparação entre os três tipos de moinho [8]	13
Tabela 4 - Métodos para sintetizar materiais nanométricos [6]	22
Tabela 5 - Principais características dos três metais utilizados [40]	30
Tabela 6 - Resistência à tração e microdureza para várias ligas comerciais [7]	35
Tabela 7 - Parâmetros dos moinhos utilizados	40
Tabela 8 - Características calculadas dos moinhos utilizados	40
Tabela 9 - Valores convertidos de porcentagem atômica para a porcentagem mássica.	51
Tabela 10 - Massas necessárias para efetuar a moagem, em porcentagem	52
Tabela 11 - Porcentagem volumétrica das fases calculadas a partir do difratograma de raios X dos pós de Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn moídos por uma hora	58
Tabela 12 - Resultados DA ESPECTROFOTOMETRIA em massa (%) de pós Ti _{37,5} Nb ₂₅ Sn moídos por uma hora	59
Tabela 13 - Porcentagem volumétrica das fases do Ti ₅₀ Nb ₁₀ Sn.....	60
Tabela 14 - Resultados de espectrofotometria em massa de pós Ti ₅₀ Nb ₁₀ Sn	61
Tabela 15 - Porcentagem volumétrica das fases do Ti ₄₅ Nb ₁₀ Sn.....	62
Tabela 16 - Resultados de espectrofotometria em massa (%) de Ti ₄₅ Nb ₁₀ Sn.....	63
Tabela 17 - Porcentagem volumétrica das fases de pós Ti ₃₀ Nb ₂₀ Sn.....	64
Tabela 18 - Resultados de espectrometria em % mássica de pós Ti ₃₀ Nb ₂₀ Sn.....	65
Tabela 19 - Porcentagem volumétrica das fases de pós Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn.....	66
Tabela 20 - Resultados de espectrofotometria em % mássica de pós Ti ₄₀ Nb ₁₀ Sn ..	67

Tabela 21 - Porcentagem volumétrica das fases de pós Ti40Nb10Sn do moinho de atrito	68
Tabela 22 - Resultados de espectrofotometria em % mássica de pós Ti40Nb10Sn do moinho de atrito.....	69
Tabela 23 - Porcentagem volumétrica das fases do Ti40NbH10Sn.....	70
Tabela 24 - Resultados de espectrofotometria em % mássica de pós Ti40NbH10Sn	71
Tabela 25 - Porcentagem volumétrica das fases de pós Ti45Nb5Sn.....	72
Tabela 26 - Resultados de espectrofotometria em % mássica de pós Ti45Nb5Sn	73
Tabela 27 - Porcentagem volumétrica das fases de pós Ti45NbH5Sn.....	74
Tabela 28 - Resultados de espectrofotometria em % mássica de pós Ti45NbH5Sn..	75
Tabela 29 - Tabela de tamanhos médios de cristalitos ao longo do processo de moagem de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.....	76
Tabela 30 - Tabela das deformações angulares das redes cristalinas, ao longo do processo de moagem, de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn, em graus.....	77
Tabela 31 - Redução percentual do tamanho do cristalito, nos intervalos de zero à uma hora, uma à cinco horas, cinco à dez horas e dez à vinte horas do processo de moagem	78
Tabela 32 - Valores médios de microdureza	79
Tabela 33 - Valores calculados de tração para as nove ligas produzidas neste trabalho	79
Tabela 34 - Microdureza média das ligas de Ti-Nb-Sn e a % volumétrica dos seus carbetos	80
Tabela 35 - Valores médios das partículas de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn ao final do processo de moagem.....	81
Tabela 36 - Variação da relação de massas esferas/pós em função das retiradas de pós em diferentes tempos de moagem.....	99
Tabela 37 - Relação de massas esferas/pós e tamanhos de cristalitos das ligas que sofreram as maiores alterações na relação de massas	100

Tabela 38 -	Valores para a nova relação de massas	102
Tabela 39 -	Porcentagens volumétricas das fases alfa e beta na ligas alfa-beta.	107
Tabela 40 -	Principais informações das ligas produzidas no moinho de bolas planetário	108
Tabela 41 -	Principais fases formadas em ligas produzidas no moinho de bolas planetário	108
Tabela 42 -	Fatores atômicos de espalhamento	121
Tabela 43 -	Fatores de multiplicidade para o método do pó	121

RESUMO

Mecano-síntese é uma técnica de processamento em pó que envolve a soldagem a frio, mecanismos de fratura e a resoldagem das partículas de pós, em moinhos de bolas. O presente trabalho utilizou esta técnica com o propósito de processar ligas de titânio, nióbio e estanho, através de moinhos de bolas planetário e de atrito. As porcentagens atômicas destes elementos foram variadas de seis maneiras diferentes. O hidreto de nióbio foi utilizado na produção de algumas ligas em estudo, com o propósito de se observar os efeitos durante a moagem e na liga obtida após a sinterização. Diferenças entre o processamento em moinho de bolas planetário e o moinho de atrito, assim como as influências da soldagem a frio nos parâmetros cinéticos do processo de moagem, foram abordadas. O uso do hidreto de nióbio resultou na diminuição do tamanho médio de cristalito dos pós, e em um acréscimo na microdureza das ligas sinterizadas. Neste trabalho foram obtidas ligas de titânio beta e de titânio alfa-beta, em tamanhos nanométricos. O tamanho médio do cristalito, para os pós moídos, foi de 7,6 nm.

Palavras chave: titânio, nióbio, estanho, hidreto de nióbio, mecano-síntese, moinho de bolas planetário, moinho de atrito, nanomateriais, titânio beta e titânio alfa-beta.

ABSTRACT

Mechanical alloying is a powder processing technique involving cold welding, fracturing mechanisms and rewelding of powder particles in a ball mill. The present work applied this technique with the purpose of processing titanium, niobium and tin alloys, through planetary ball mill and attritor mill. The atomic percentages of these elements were varied in six different ways. The niobium hydrate was used on production of some alloys in study, with the purpose to observe the effects during the milling and on the alloys obtained after sintering. Differences between processing in planetary ball mill and attritor mill, as well the cold welding influences on the kinetic parameters of milling process were approached. The use of niobium hydrate result in a decrease of powders average crystallite size, and an increase of micro hardness of sintered alloys. This work obtained beta titanium alloys and alpha-beta titanium alloys in nanometric sizes. The average crystallite size, for milled powders, was 7,6 nm.

Key words: titanium, niobium, tin, niobium hydrate, mechanical alloying, planetary ball mill, attritor mill, nanomaterials, beta titanium and alpha-beta titanium.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia da mecano-síntese de ligas tem recebido a atenção de várias áreas científicas e o desenvolvimento de materiais para aplicações comerciais já está acontecendo, sendo que alguns materiais já estão em uso atualmente.

A primeira aplicação dessa técnica foi no desenvolvimento de ligas endurecidas por dispersão de óxidos. Essa técnica continua sendo usada para esse fim até os dias de hoje. A guerra do golfo também fez uso desta técnica ao criar o MRE (refeição alimentícia), que consiste em pó finos de magnésio e ferro que em o contato com a água produzem calor, o que possibilitou o preparo da refeição de maneira discreta [1, 2]. As maiores aplicações industriais desta técnica têm sido nas áreas de processamento térmico, processamento de vidros e produção de energia [3].

A mecano-síntese de ligas apresenta as vantagens de: aumentar a solubilidade sólida, ser um processo a seco, possibilitar a obtenção de partículas nanométricas ou amorfas, entre outras.

Muito se tem comentado sobre os nanomateriais e os novos campos de aplicações, como em materiais estruturais com características físicas e mecânicas superiores. Para se produzir matérias nanométricos o moinho deve propiciar alta velocidade de impacto, alta frequência de impacto e a recuperação de uma grande quantidade de material. A redução do tempo de moagem é um fator determinante para a aplicação em escala industrial [4, 5].

Outra aplicação recente dos materiais nanométricos tem sido no controle da densidade de corrente crítica do supercondutor comercial, Nb_3Sn , através do controle do tamanho do grão. Sendo o seu comportamento inversamente proporcional, quando o tamanho de grão diminui os valores de corrente crítica aumentam [6].

Ligas de titânio têm sido usadas também: em aplicações aeronáuticas, onde é necessária uma extrema resistência à corrosão, em aplicações biomédicas (como

implantes ortopédicos e dentários), como supercondutores, na indústria automotiva e em equipamentos esportivos [7].

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar as ligas de Ti-Nb-Sn obtidas pelo processo de moagem de alta energia. Em alguns casos foi utilizado o hidreto de nióbio ao invés do nióbio. Assim observou-se o efeito da substituição do nióbio pelo hidreto de nióbio nas transformações de fase e nas características da liga formada.

O processo de moagem de alta energia deverá ser realizado em moinho de atrito e moinho de bolas planetário.

Será realizada a sinterização dos pós prensados de Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn utilizando-se a primeira etapa do processamento *though-transus*. Após a sinterização as amostras serão caracterizadas estrutural e mecanicamente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será feito uma revisão teórica dos principais fundamentos e técnicas que serão utilizadas para o presente estudo.

3.1 MECANO-SÍNTESE DE LIGAS

A mecano-síntese de ligas tem despertado o interesse científico, pois tem possibilitado, através de técnicas de moagem de alta energia a seco (normalmente), a obtenção de materiais diferenciados aos processos convencionais. Assim torna-se possível preparar ligas com elementos com pontos de fusão distantes ou imiscíveis. Esse método possibilita a obtenção de ligas que não estão em equilíbrio, possibilitando o aumento da solubilidade sólida, formação de fases amorfas ou materiais com dimensões nanométricas.

O processo de moagem consiste basicamente em usar um vaso que acondiciona o meio de moagem e os materiais a serem moídos. A partir de uma mistura de pós com características bem conhecidas, como porcentagem e peso de cada elemento a ser moído. Além desses, outros parâmetros de processo tornam-se importantes, como: o tipo do moinho, o diâmetro do meio de moagem, as dimensões do vaso, a relação de massas esferas/pós, o tipo de material do meio de moagem e do vaso. Assim, os vasos são fechados hermeticamente, com atmosfera controlada, e colocados em movimento. Outros parâmetros como: o tempo de moagem, a rotação, o sentido da rotação, o uso da operação de reversão, e em alguns casos, o controle das temperaturas atingidas ao longo do tempo, podem ser controladas. O meio de moagem (esferas), através de movimentos de choque quase elásticos, produz a homogeneização

química e estrutural dos pós reagentes [3].

3.1.1 História do processo

Desde meados dos anos sessenta a mecano-síntese de ligas tem sido utilizada para produzir uma variedade de fases intermediárias cristalinas e quasicristalinas, soluções sólidas supersaturadas e ligas vítreas ou amorfas.

A técnica começou a ser empregada comercialmente em 1966 por John S. Benjamim e seus colaboradores que desenvolveram superligas a base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos (fase gama). A mecano-síntese de ligas surgiu em resposta a uma necessidade, pois os óxidos não podiam estar homogeneamente dispersos na fase líquida, surgindo assim esta técnica no estado sólido.

O primeiro produto comercial com essa superliga a base de níquel foram as hélices de turbinas a gás [1].

3.1.2 O mecanismo da formação das ligas

Nesse processo as partículas são repetidamente esmagadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas novamente. Durante as colisões de esferas e entre esfera e a parede do vaso, as partículas, que por ventura estão aprisionadas entre as duas superfícies, ficam esmagadas, como se as duas superfícies fossem como micro-forjas. Partículas achatadas com o formato de flocos podem ser então formadas. O uso de componentes dúcteis favorece a ocorrência destes flocos. Esse é o chamado primeiro estágio. A Figura 1 mostra uma representação do momento em que as partículas ficam aprisionadas entre as esferas [8].

A partícula resultante, o floco, possui uma maior superfície favorecendo a soldagem a frio das partículas e microestruturas lamelares são formadas. Sendo esse o chamado segundo estágio. Um acréscimo do tamanho das partículas normalmente ocorre neste estágio.

Com a continuação do processo de moagem, partículas criadas inicialmente passam a diminuir de tamanho, devido ao endurecimento por deformação que o trabalho a frio vem causando. Assim, os mecanismos de fratura passam a ser mais atuantes. Esse é o chamado terceiro estágio.

No quarto e o último estágio, os mecanismos de soldagem a frio e de fratura encontram o equilíbrio, onde a dureza e o tamanho da partícula tendem a se estabilizar. Com o prosseguimento da moagem a partir desse ponto é alcançado o refinamento da estrutura de partícula [3, 8 e 9].

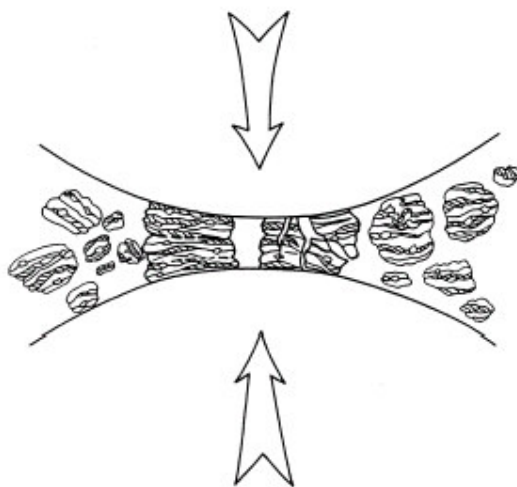


FIGURA 1 - COLISÕES ESFERA – PARTÍCULAS – ESFERA DURANTE A MOAGEM [8]

Sendo o processo de colisão tão importante para a mecano-síntese de ligas, é importante nos aprofundarmos nos estudos deste processo. O processo apresenta os seguintes parâmetros: a área de compressão, a duração do impacto e a pressão desenvolvida pelo impacto. A teoria de Hertz estabelece uma relação entre essas

variáveis, para o caso dos choques sem partículas. Os processos de colisões entre esferas e entre as esferas e a parede do vaso de moagem podem ser considerados perfeitamente elásticos, não havendo assim dissipação de energia durante o contato das superfícies [10].

Estas informações são de suma importância para a comparação entre a eficiência de moagem dos moinhos de bolas planetário e de atrito, entre outros. Entretanto nos concentraremos nos dois primeiros por serem os moinhos utilizados neste trabalho. Assim, os cálculos e suposições para se conseguir as informações apresentadas no parágrafo anterior se fazem necessárias.

A Figura 2 mostra uma representação de uma esfera se chocando com uma superfície plana de raio infinito e de massa muito maior do que a da esfera [10].

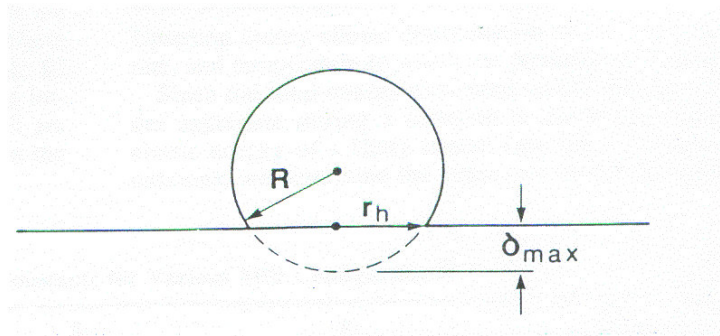


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE UMA ESFERA SE CHOCANDO COM A PAREDE DO VASO [10]

A esfera é comprimida até a distância δ_{max} (mm) e r_h (mm) é o raio de Hertz.

Segundo a teoria através da Equação (1) [10] é possível calcular o tempo total que a esfera levou para se comprimir e depois relaxar.

$$2 \times \tau = \frac{A \times \delta_{max}}{v_e} \quad (1)$$

Sendo 2τ (s) o tempo total da duração do impacto, ou apenas τ (s) como o tempo total que a partícula esteve sobre pressão, v_e (m/s) é a velocidade com que a

esfera se chocou. Esta velocidade pode ser aproximada empiricamente pela geometria do vaso e pelas características da operação, como a massa da esfera e o RPM (rotações por minuto) de moagem. A é a constante de proporcionalidade e o seu valor é de 2,9432 [10].

A distância δ_{max} (mm) pode ser expressa em termos das propriedades do material da esfera, das características do vaso e da velocidade antes da colisão.

A Equação (1) pode ser reescrita na forma da Equação (2) [10].

$$2 \times \tau = g_{\tau} \times v_e^{-0,2} \times \left(\frac{\rho}{E_{eff}} \right)^{0,4} \times R \quad (2)$$

Onde: R (mm) é o raio da esfera, ρ (Kg/m³) é a densidade da esfera e E_{eff} (N/m²) é o módulo efetivo de colisão médio (sendo as esferas do mesmo material, E_{eff} é o módulo de Young), g_{τ} é o parâmetro que depende da geometria da colisão. A Tabela 1 apresenta esses parâmetros para algumas configurações.

O raio de contato (r_h) entre as superfícies de colisão, durante a máxima compressão, também é uma informação relevante. A Equação (3) mostra o cálculo envolvendo a relação r_h/R para os eventos de colisão entre a esfera com uma determinada superfície, quando estas são do mesmo material [10].

$$\frac{r_h}{R} = g_r \times v_e^{0,4} \times \left(\frac{\rho}{E} \right)^{0,2} \quad (3)$$

Onde, ρ é a densidade da esfera, E é o módulo de Young e g_r é a constante proporcional geométrica, encontrada na Tabela 1.

Para o cálculo da velocidade angular da esfera (w_e), para esse tipo de moinho, torna-se necessário utilizar a relação empírica apresentada na Equação (4), para o cálculo do RPM efetivo, baseada nos dados da referência [10].

$$RPM_{aef} = 41,33771 + 0,6675 \times RPM_a \quad (4)$$

Onde, RPM_a é a rotação por minuto fornecida pelo moinho de atrito.

Assim a velocidade angular da esfera pode ser calculada com a Equação (5) [10].

$$w_e = 2 \times \pi \times \frac{RPM_{aef}}{60} \quad (5)$$

A velocidade (v_e) pode ser calculada com o auxílio de outra relação, como está descrito na Equação (6) [10], para o moinho de atrito.

$$v_e = 0,5 \times w_e \times R_a \quad (6)$$

Sendo, w_e a velocidade angular da esfera e R_a a distância do centro do vaso do moinho de atrito até a sua parede.

Para o cálculo da velocidade no moinho de bolas planetário, a relação muda. Como podemos acompanhar pela Figura 3 a esfera está sujeita a dois movimentos, o rotacional, proporcionado pelo vaso, e o de traslado, proporcionado pela plataforma. Estes movimentos podem ser tanto no sentido horário quanto no sentido anti-horário [11].

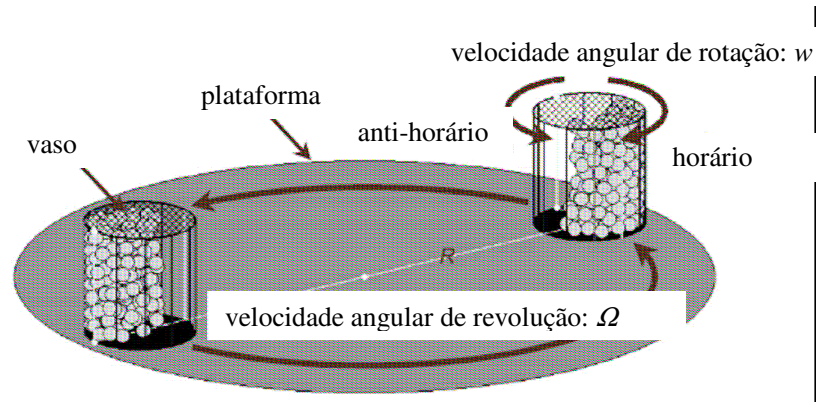


FIGURA 3 - CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO [11]

Considerado-se que os movimentos sejam contrários, a velocidade angular de rotação soma-se a velocidade angular de revolução, obtendo-se a Equação (7) [11].

$$v_{ep} = w \times R_b + \Omega \times R_c \quad (7)$$

Onde v_{ep} é a velocidade da esfera, no planetário, w é a velocidade angular de rotação do vaso, Ω é a velocidade angular de revolução, R_b é o raio do vaso e R_c é o raio efetivo da plataforma.

Sendo que para o cálculo da velocidade angular de rotação do vaso (w) utiliza-se a Equação (8) e para o cálculo da velocidade angular de revolução (Ω), a Equação (9) [11].

$$w = 2 \times \pi \times \frac{RPM_b}{60} \quad (8)$$

$$\Omega = 2 \times \pi \times \frac{RPM_c}{60} \quad (9)$$

E, finalmente, a pressão máxima desenvolvida durante o contato das superfícies, na máxima situação de compressão, pode também ser calculada pela teoria de Hertz, sendo representado pela Equação (10) [10].

$$p_{\max} = g_p \times v_e^{0,4} \times (\rho/E_{\text{eff}})^{0,2} \times E_{\text{eff}} \quad (10)$$

Onde g_p é uma constante geométrica. Seus valores são listados na Tabela 1.

TABELA 1 - CONSTANTES GEOMÉTRICAS PARA VÁRIAS CONFIGURAÇÕES DE MOINHOS [10]

Tipo de colisão	g_r	g_r	g_p
Esfera com esfera (mesmo raio e material)	5,5744	0,9731	0,4646
Esfera com superfície plana	6,4034	1,4750	0,3521
Esfera com superfície curva	$6,4034(\beta-1/\beta)^{0,2}$	$1,4750.(\beta/\beta-1)^{0,2}$	$0,3521.(\beta-1/\beta)^{0,6}$

Nota: Para superfícies curvas tendo um raio de curvatura negativo, $-R$; β é definido como $-R_2/R$, onde R é o raio da esfera e R_2 é o raio de curvatura do vaso.

Para o caso em que as partículas estão presas entre as superfícies, assume-se que as equações apresentadas anteriormente continuam a ser válidas, pois a presença das partículas vai apenas perturbar as colisões elásticas, não havendo diferenças significativas entre o valor calculado e o valor real. Sendo adequado o uso da teoria de Hertz.

As informações e equações apresentadas para o moinho de bolas planetário, são apenas uma aproximação. Simulações computacionais têm sido usadas para calcular a força exercida na moagem e a sua eficiência [11 - 13]. Estas simulações têm se baseado nas seguintes propriedades: reação relativa de compressão, velocidade angular da base dos vasos, ângulo de rotação da plataforma dos vasos, força relativa de fricção, aceleração da gravidade, velocidade angular do vaso e a massa da esfera. Entretanto, este trabalho não usou nenhuma simulação, pois os cálculos anteriores podem ser utilizados como referência para as conclusões posteriores.

Segundo as simulações efetuadas pela referência [13] foi possível concluir que a eficiência da moagem aumenta com um aumento do *RPM* do moinho e com uma diminuição no peso da amostra a ser moída. A maior eficiência de moagem é

alcançada quando o vaso está girando em sentido contrário ao movimento da sua plataforma [11, 14]. A relação entre a força de atrito e a de compressão, é cíclica, sendo que quando uma está no seu máximo a outra está no seu valor mínimo [12].

3.1.3 Extensão da solubilidade sólida

A extensão dos limites da solubilidade sólida pode ser atingida durante o processamento de pós por moagem de alta energia [15]. Alguns exemplos podem ser observados na Tabela 2.

TABELA 2 - LIMITES DA SOLUBILIDADE SÓLIDA ATINGIDA ATRAVÉS DA MECANO-SÍNTESE DE LIGAS [3]

Solvente	Soluto	Valor máximo de equilíbrio	Solubilidade máxima com a mecano-síntese de ligas
Nb	Al	21,2	60
	Ni	5,0	10
Ti	Al	47,5	60
	Mg	0	100
Fe	Sn	9,2	30
	Cu	15	40

O que, em grande parte, justifica este aumento de solubilidade são: as regras de Hume-Rothery, o aumento da área dos contornos dos grãos (devido à diminuição do tamanho dos grãos) e o acréscimo no número de defeitos cristalinos [3, 16].

Segundo as regras de Hume-Rothery quando a relação entre os tamanhos atômicos, as estruturas cristalinas e a eletronegatividade entre o soluto e o solvente são similares, haverá um acréscimo dos valores de solubilidade. Assim, um aumento importante da solubilidade entre dois componentes acontece quando a diferença entre os tamanhos dos átomos for menor do que 15%, os elementos possuam a mesma estrutura cristalina e valores de eletronegatividade próximos.

3.1.4 Tipos de moinhos

Existem três tipos principais de moinhos: o moinho de bolas planetário, o moinho de atrito e o moinho vibratório. A Figura 4 mostra a representação esquemática desses três tipos de moinhos.

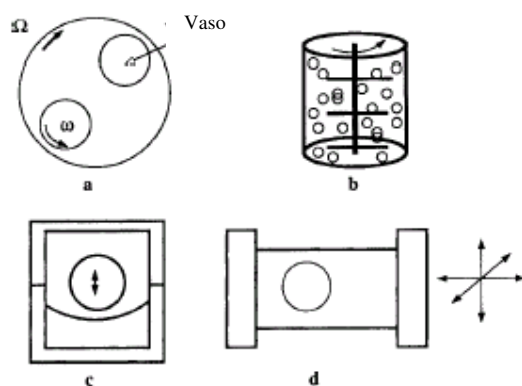


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TRÊS PRINCIPAIS TIPOS DE MOINHOS A) MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO, B) MOINHO DE ATRITO, C) E D) MOINHOS VIBRATÓRIOS. [9]

Cada um tem capacidade de moagem distinta, como está resumido na Tabela 3.

TABELA 3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS TIPOS DE MOINHO [8]

Moinho	Capacidade	Velocidade das esferas (m/s)	Usos
Planetário	< 1.000 g	<11 - <24	Laboratório
Atrito	0,5 – 100 kg	<0 - <8	Laboratório / Industrial
Vibratório (SPEX)	< 40 g	< 3 - <9	Laboratório

Como os moinhos utilizados no presente trabalho de pesquisa foram o planetário e o atrito, nos aprofundaremos nestes dois modelos.

A Figura 5 compara o desempenho dos dois moinhos com relação à redução do tamanho das partículas, no caso específico de moagem de pós de TiB_2 , segundo Suryanarayana [3]. Como pode ser observado, um moinho planetário leva cerca de dez

vezes o tempo que um moinho de atrito precisa para produzir pós com o mesmo tamanho de partícula [3].

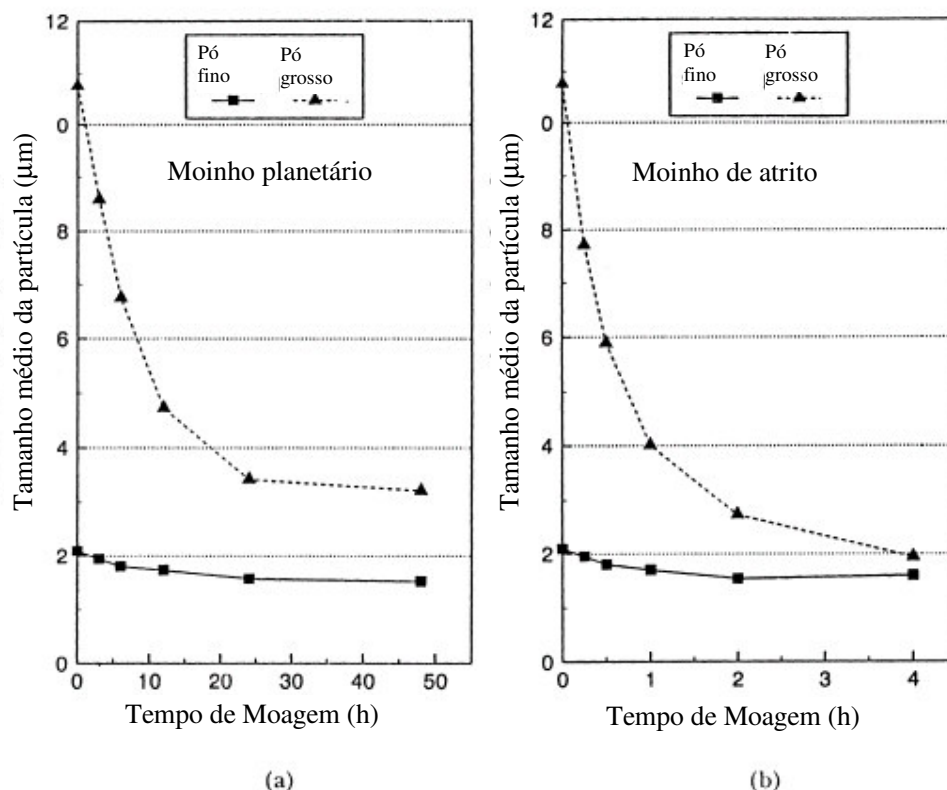


FIGURA 5 - TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA DE TiB_2 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM E DO TIPO DE MOINHO: a) PLANETÁRIO E b) ATRITO [3]

3.1.4.1 Moinho de atrito

O moinho de atrito consiste de uma câmara cilíndrica vertical no qual o pó e as esferas são colocados (Figura 6). O movimento das esferas e dos pós é gerado por hastes impulsoras horizontais fixadas ao eixo vertical. Este eixo rotaciona mediante uma determinada frequência, enquanto o vaso fica estático. Esses impulsadores estão localizados sob ângulos determinados, promovendo assim o atrito e o cisalhamento entre as esferas. No caso do vaso do moinho de atrito pode ser

refrigerado a água, reduzindo pequenas variações da temperatura ao longo do processo de moagem [3].



FIGURA 6 - MOINHO DE ATRITO DO LABORATÓRIO DA UNIVAP

3.1.4.2 Moinho de bolas planetário

O moinho de bolas planetário possui uma plataforma onde estão localizados os suportes dos vasos (Figura 7). Esta plataforma rotaciona na direção oposta em que giram os vasos, reduzindo a ação da força centrífuga sobre a força da gravidade, permitindo assim a utilização de altas velocidades de rotação [3]. Estes moinhos podem possuir dois ou quatro vasos.



FIGURA 7 - MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO PULVERISETTE 5 DA FRITSCH LOCALIZADO NA UNIVAP

O moinho de bolas planetário não é o mais indicado para o processamento de materiais dúcteis, principalmente nos casos onde fases frágeis não são formadas. A aglomeração excessiva pode acontecer mediante a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio, onde os pós ficam aderidos nas superfícies das esferas e do vaso. Com isso as características do impacto vão sendo alteradas à medida que as superfícies vão aumentando, tornando as esferas mais pesadas. Além disso, pode ocorrer a compactação dos pós na base do vaso.

A pior condição de moagem acontece quando as esferas estão na parte superior do vaso. Isto só acontece no momento em que a velocidade de rotação é muito elevada, onde as forças centrífugas excedem a força da gravidade.

3.1.5 Relação entre as massas de esferas e os pós

A relação entre as massas das esferas e dos pós tem efeito significativo no tempo para se atingir a estrutura desejada. Quanto maior esta relação, menor será o tempo necessário, dentro de certos limites. Isso acontece porque ocorre um aumento do número de colisões por unidade de tempo, o que aumenta a energia fornecida à mistura por unidade de tempo, acelerando assim a ocorrência de transformações de fase. Além disso, uma maior quantidade de pós fica aprisionada entre as esferas ou entre as esferas e as paredes do vaso [1, 17].

3.1.6 Agentes de controle de processo

Durante o processo de moagem de alta energia, ocorre um balanço entre os mecanismos de soldagem a frio e de fratura o que geralmente é interessante.

O uso de agentes de controle de processo visa diminuir a soldagem a frio. Normalmente são utilizados quando os materiais a serem moídos são muito dúcteis.

Estes agentes também são conhecidos como lubrificantes. Eles agem reduzindo a tensão superficial do material servindo como antiaglomerante.

Alguns agentes utilizados são: o polietileno glicol, benzeno, ácido bórico, estearato de sódio, alumina entre outros.

A quantidade em massa desses agentes na mistura varia de 0,5 a 5 % em massa. O uso de grandes quantidades destes agentes pode reduzir o tamanho das partículas, mantendo-se as demais condições inalteradas, para até um vigésimo do tamanho atingido sem o agente. O inconveniente do uso de agentes de controle é, sem dúvida, a possibilidade de contaminação da mistura pelos elementos contidos nestas substâncias [1].

3.1.7 O material e o tamanho das esferas

O material das esferas também apresenta uma grande influência sobre as características do(s) produto(s) de moagem. Para uma dada relação de massas esferas/pós, a cinética de formação de fases é maior com esferas de alumina, intermediária com esferas de zircônia e menor com esferas de aço. Como se pode observar no estudo realizado por Girot et al. [17] com dióxido de titânio, onde se concluiu que a densidade das esferas influencia na cinética de formação de fases ou no tamanho alcançado.

Como já foi mencionada, uma maior quantidade do material é pressionada com um maior diâmetro da esfera, o que contribui em acelerar o processo de moagem de alta energia. Por outro lado, o uso de esferas de menor diâmetro pode favorecer o

aparecimento de fases amorfas, devido à ocorrência de uma maior frequência de colisões [3].

Normalmente experimentos de moagem são realizados usando esferas de mesmo diâmetro. Entretanto tem sido relatado que o uso de esferas de diâmetro diferentes podem minimizar a soldagem a frio e o acúmulo de pós sobre as superfícies das esferas, principalmente no início do processo de moagem. Além disso, o uso de esferas de diâmetros diferentes favorece o movimento randômico dentro do vaso de moagem [3].

3.1.8 Contaminação do material

A contaminação durante a moagem de alta energia pode ser causada principalmente por três fatores: pelos agentes de controle do processo, pelo material das esferas e do vaso ou pela atmosfera utilizada durante a moagem.

O uso de esferas de aço inoxidável gera uma maior contaminação por ferro do que o uso de esferas de aço-cromo endurecido, por exemplo. A contaminação por ferro pode chegar a 18 % em peso, ao passo que o uso de esferas de aço-cromo poderá incorporar 5%, em peso. O uso de esferas de carbeto de tungstênio para as esferas pode reduzir a contaminação, devido a sua extrema dureza [8].

A contaminação pelo material das esferas pode ser minimizada com o uso de esferas do mesmo material que se está moendo. Mas, essa solução não tem se mostrado muito prática.

Impurezas intersticiais podem ser incorporadas a partir dos agentes de controle e outras fases podem ser formadas. Para minimizar a contaminação por estes agentes utilizasse, no máximo, 1% em peso do agente escolhido [8].

A contaminação pela atmosfera da moagem é importante e tem sido a maior causa de contaminação. Isso é válido principalmente para metais reativos como o titânio e a zircônia. Contaminações com oxigênio ou nitrogênio podem alterar as propriedades da mistura final atingida, assim como as fases presentes. Contaminações por oxigênio no titânio causam uma desaceleração no crescimento do grão devido à alta concentração de oxigênio intersticial, chamado o efeito de arrastamento do soluto [18].

A contaminação por nitrogênio às vezes é intencional, como quando se quer obter nitretos de titânio. A absorção do nitrogênio pelo titânio é acompanhada durante a moagem monitorando-se a pressão do vaso de moagem. Wexler et al. [19] realizaram um experimento moendo titânio com amônia (NH_3). Foi realizado o monitoramento da reação pela pressão do vaso. Quando a pressão do vaso diminuía era um indicativo de uma maior absorção do nitrogênio, como se pode observar pela Figura 8 [19].

Para minimizar a contaminação atmosférica, basta realizar-se experimentos de moagem sob atmosfera inerte, com argônio ou hélio [1, 18].

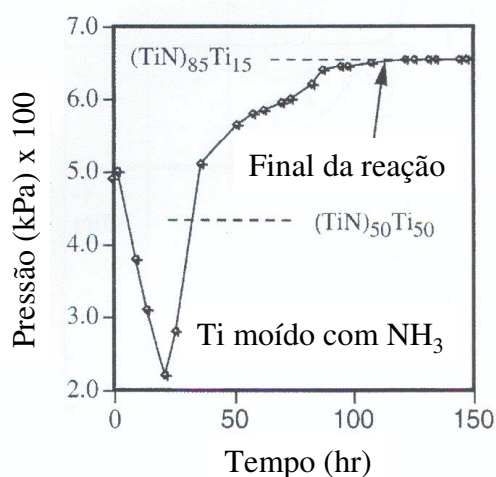


FIGURA 8 - PRESSÃO DO VASO DE MOAGEM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM [19]

3.1.9 Influência da temperatura durante a moagem

Teoricamente espera-se que toda a energia rotacional seja utilizada para contribuir em mudanças estruturais nos elementos que estão sendo moído. Entretanto isso normalmente não acontece. Considerando que não ocorram reações durante a moagem e que o sistema seja adiabático, parte da energia gerada pelo choque acaba se transformando em energia térmica e energia acústica, contribuindo para o acréscimo da temperatura total do sistema. Um acréscimo da energia influenciará nas condições de difusão do sistema e também na concentração dos defeitos.

Alguns experimentos de moagem têm sido acompanhados para mensurar a variação de temperatura e observou-se que o acréscimo varia conforme: as condições de moagem (RPM), o tipo de moinho utilizado, as esferas (material e tamanho) e a relação de massas esferas/pós utilizadas. As variações de temperatura encontradas, em várias condições de moagens variaram de 50 a 400 °C [8].

Considerando a importância da temperatura da moagem, alguns experimentos têm sido feitos com a temperatura controlada, seja mantendo a temperatura baixa, com nitrogênio líquido, ou a mantendo alta, através do aquecimento com resistências elétricas.

Experimentos de moagem em altas temperaturas favorecem o surgimento de grãos maiores e a diminuição da solubilidade. A diminuição da solubilidade tem sido explicada pelo acréscimo na difusividade e por atingir rapidamente o equilíbrio na solução. Outra linha de pensamento tem sugerido que esta diminuição da solubilidade esta relacionada com a redução dos defeitos cristalinos, graças ao acréscimo de energia.

A amorfização também é influenciada pela temperatura. A velocidade com que se atinge a amorfização não tem um comportamento uniforme. Se a mistura é amorfa devido ao aumento da energia dos contornos dos grãos, então um decréscimo

na temperatura vai favorecer o surgimento da estrutura amorfa. Entretanto, se a estrutura amorfa acontece principalmente devido às micro-difusões seguidas por reações de amorfização em estado sólido, um acréscimo de temperatura vai favorecer a amorfização [1].

No caso de moagem de materiais dúcteis, como o titânio, o nióbio e o estanho, camadas compactas são normalmente formadas nas esferas e no vaso. Em tal situação a temperatura interna tem uma decisiva influência na estrutura dos produtos.

Em estudos realizados com o moinho de bolas planetário AGO-2, onde se alcança uma energia de moagem semelhante a do planetário Pulverisette 5, a temperatura das esferas atingiram cerca de 430 °C com apenas 20 minutos de moagem, em esferas com diâmetro de 9 mm. A temperatura tende a ser maior com o uso de esferas de diâmetros maiores [20].

3.2 MATERIAIS NANOCRISTALINOS

Segundo os experimentos de Dabhade et al. usando um moinho de atrito, com atmosfera de argônio, esferas de aço de oito mm, refrigerado com água, relação de massas esferas/material de 10:1 e rotação de 400 RPM, após 30 horas de moagem foi atingido o tamanho médio do cristalito de 35 nm [21].

Segundo os estudos de Li et al. pós de carbeto de boro e titânio na relação molar de 1:3, foram processados em um moinho GH-1 da Shengyang. Após três horas de moagem, com relação de massa entre as esferas e o pó de 10:1, esferas de aço de cinco mm de diâmetro, em atmosfera de argônio e com 360 RPM, o titânio atingiu um tamanho do cristalito de 30 nm. Esse mesmo grupo de estudiosos realizou a moagem de carbeto de titânio e boreto de titânio ($\text{TiC} + 2\text{TiB}_2$) com nitreto de titânio e boreto de titânio ($2\text{TiN} + \text{TiB}_2$), com uma relação de massas de 1:1. Utilizando-se do mesmo

moinho e das mesmas condições de moagem, o titânio atingiu o tamanho do cristalito de 20 nm após 20 horas de moagem [22, 23].

Materiais nanocristalinos apresentam tamanhos de grãos menores ou iguais a 100 nm. Vários estudos, além dos citados anteriormente, comprovam que a técnica de moagem de alta energia possibilita atingir tamanhos de partículas da ordem de 3 a 25 nm [4].

Para pós-metálicos e intermetálicos acredita-se que os fenômenos de fratura e de soldagem a frio não são os principais mecanismos para a redução do tamanho do tamanho do grão. A redução do tamanho do grão deve-se: à localização de deformações plásticas na forma de bandas de cisalhamento contendo uma alta densidade de discordância, o surgimento de subgrãos ou células pela aniquilação das discordâncias e, finalmente, à conversão dos subgrãos/células em grãos. Esta conversão pode ser induzida por ações mecânicas através da rotação do grão e pelo deslizamento dos contornos dos subgrãos [4, 24, 25].

Materiais nanocristalinos podem ser obtidos por diversas técnicas, não somente por moagem de alta energia. A Tabela 4 mostra as técnicas, a fase inicial do material e em quais dimensões o material se encontra nanométrico [6].

TABELA 4 - MÉTODOS PARA SINTETIZAR MATERIAIS NANOMÉTRICOS [6]

Fase inicial	Técnica	Dimensionalidade do produto
Vapor	Condensação do gás inerte	3D
	Deposição física do vapor – Evaporação e crepitação	1D
	Processamento por plasma	3D
	Condensação química do vapor	3D , 2D
	Reação química	3D
Líquida	Solidificação rápida	3D
	Eletrodeposição	1D , 3D
	Reações químicas	3D
Sólida	Mecano-síntese de ligas	3D
	Devitrificação de fase amorfa	3D
	Erosão por fagulha	3D
	Deslizamento sobre o revestimento	3D

O tamanho do cristalito pode ser determinado pelo microscópio eletrônico de transmissão, sendo o método ideal para determinar diretamente o tamanho do grão, usando a técnica do campo escuro. Além de poder indicar a distribuição dos tamanhos dos cristalitos, possibilita a criação de um histograma do tamanho dos cristalitos. Através de cálculos com informações provenientes da difração de raios X, pode-se também calcular o tamanho do cristalito, mas **apenas** os valores médios e a distribuição destes tamanhos médios.

A estrutura cristalina do material nanocristalino é a mesma, se comparada com o mesmo material de tamanho de grão grosseiro.

O crescimento do grão acontece para diminuir a energia superficial e assim a energia total do sistema. Considerando que os materiais nanocristalinos possuam muitos contornos de grãos a energia superficial é elevada, uma instabilidade pode estar presente e o crescimento do grão pode acontecer.

O crescimento exponencial do grão para materiais nanocristalino tem variado de 2 a 10, sendo que este expoente para os materiais de tamanhos de grão grosseiro está em 2.

A princípio, o crescimento de grãos tende a ser mais acentuado a altas temperaturas. Entretanto, isso não se tem observado. A explicação para esse fato tem sido dada em função de fatores estruturais como: baixa distribuição dos tamanhos de grão, morfologia equiaxial do grão, baixa energia das estruturas dos contornos do grão, configuração relativamente plana dos contornos do grão e a presença de porosidade [26].

Devido à intensa concentração de interfaces ou contornos dos grãos, materiais nanocristalinos têm apresentado propriedades significativamente diferentes do mesmo material com tamanho de grãos grosseiros. As propriedades que se destacam são: alta resistência à tração/compressão, grande difusividade, reduzido módulo elástico, alta resistividade elétrica, calor específico elevado, coeficientes de expansão térmica altos, condutividade térmica baixa e superior calor específico. É

preciso levar em consideração que os acréscimos das propriedades mecânicas podem ser influenciadas pela porosidade. Em geral, a porosidade deteriora as propriedades esperadas do material nanocristalino [6, 24].

A resistência à tração de ligas com tamanhos de grão superiores a 1.000 nm segue a relação de Hall-Petch, como está mostrado na Equação (8):

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \times d^{-1/2} \quad (11)$$

Onde: σ_y é a resistência à tração, σ_0 é o esforço de fricção, k é constante e d é o tamanho do grão.

Essa relação não é válida para partículas menores a 1.000 nm, onde o comportamento não pode ser predito. Ou seja, um aumento no tamanho do grão não trará, necessariamente, uma diminuição da resistência à tração. Essa mudança no comportamento tem sido atribuída a uma diferença no mecanismo de deformação que vem a ser dominante para partículas inferiores a 1.000 nm [24].

Em experimentos de moagem de alta energia, os elementos moídos possuem uma grande fração de átomos nos contornos dos grãos [4]. As numerosas interfaces criadas, devido à intensa proximidade, garantem uma alta densidade de defeitos e caminhos de difusão, o que justificaria uma alta difusividade, quando se comparada à mesma liga com tamanhos de grãos grosseiros. Quando se leva em conta a presença de poros, a difusividade de materiais nanocristalinos tem sido muito parecida à difusividade dos contornos dos grãos, o que fortalece a influência da energia superficial associada com os contornos dos grãos em materiais nanocristalinos [6].

A maior consequência desse aumento da difusividade é que as sinterizações de pós nanocristalinos ocorrem em temperaturas inferiores àsquelas mesmas ligas com tamanhos de grãos grosseiros [6, 8].

A presença de defeitos cristalinos como vazios e discordâncias, favorecem a obtenção da homogeneidade química e estrutural do material.

Estes defeitos influenciam a solubilidade de maneira diferente da difusão a qual ocorre em função da redução da energia livre, sendo a solubilidade uma consequência do equilíbrio termodinâmico. Assim, a grande quantidade de defeitos facilita o deslocamento do soluto.

Os defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos são gerados a partir das deformações plásticas durante o processo de moagem de alta energia [27].

Algumas aplicações com potencial para uso de materiais nanométricos são: materiais com área superficial elevada, materiais com valores de dureza e resistências elevadas (como os nanocompósitos de carbetos de 10 nm dispersos em uma matriz amorfa), dispositivos óptico-eletrônicos, biosensores, nanomáquinas e materiais para aplicações magnéticas.

Apesar das vantagens já mencionadas é preciso ter certeza da reprodutibilidade do processo para aplicações industriais. Segundo os estudos de Rawers e Krabbe, realizados em moinho de atrito, torna-se possível produzir quilos de produto de forma reprodutível, no que se refere a: tamanho do grão, tamanho da partícula, densidade e dureza [28].

3.3 OS ELEMENTOS DE LIGA

A seguir discorreremos sobre as principais características de cada elemento utilizado neste trabalho para a preparação de ligas Ti-Nb-Sn.

3.3.1 Titânio e suas ligas

O titânio é quase sempre encontrado em rochas vulcânicas e em sedimentos derivados deles. Ele ocorre como óxido nos minerais rutílio, ilmenita, titanita, titanatos e em muitos minérios de ferro. Este elemento é o nono mais abundante na crosta terrestre [29]. Está presente em cinzas de carvão, plantas e no corpo humano. O titânio pode ser produzido comercialmente reduzindo o tetracloreto de titânio com magnésio. Ele tem baixa densidade, alta resistência à tração e à compressão e excelente resistência à corrosão. O titânio é considerado fisiologicamente inerte. Ligas de titânio são principalmente usadas na fabricação de aviões e mísseis, onde leveza e resistência são requeridas, assim como tolerância a temperaturas extremas torna-se necessária. Ele é resistente à tração como o aço, mas 45% menos denso. Ele é 60% mais denso que o alumínio, mas resistente à tração e a flexão em dobro [29 - 30].

O óxido de titânio é um importante pigmento para tintas. Tendo um extremo poder de recobrimento e durabilidade. Além disso, possui excelentes propriedades refratárias e como isolante elétrico [30].

O titânio puro sofre uma transformação alotrópica a 882°C, mudando da fase α , estrutura hexagonal compacta, para a fase β , cúbica de corpo centrado. Alguns elementos ligantes tendem a estabilizar a fase β , mesmo a temperatura ambiente [31].

Elementos que aumentam a temperatura de transição são os estabilizadores α . São eles: alumínio (Al), oxigênio (O), nitrogênio (N) e o carbono (C), sendo o alumínio o mais efetivo [31].

Estanho (Sn) e o zircônio (Zr) também estabilizam a fase α , apesar de terem pequeno efeito sobre a temperatura. Sendo considerados elementos neutros devido à alta solubilidade em ambas as fases α e β .

Os estabilizadores β são: o molibdênio (Mo), vanádio (V) e o nióbio (Nb). Sendo que o nióbio é completamente miscível na fase beta [31, 32].

As ligas Ti- α contêm estabilizadores α às vezes combinados com elementos neutros. Apresentam propriedades de tração, tenacidade, soldabilidade semelhantes as ligas de Ti- β , mas tem uma deformabilidade limitada. São usadas onde se necessita resistência à corrosão ou em aplicações criogênicas.

Diferente das ligas de Ti- β , as ligas de Ti- α não podem ser endurecidas através de tratamentos térmicos [31].

As ligas de Ti próximas de α são α estabilizadas grandemente e contêm apenas uma quantidade limitada dos β estabilizadores.

Seu comportamento é parecido ao das ligas α , podendo ser usadas em altas temperaturas (de 400 a 520°C).

As ligas de titânio do tipo α - β possuem elementos estabilizadores α e β . A liga Ti-6Al-4V pertence a essa classe de ligas. Podem ser aplicadas em temperaturas entre 350 e 400 °C. Estas contêm entre 10 a 50% da fase beta, à temperatura ambiente, apresentando boa deformabilidade. Suas propriedades podem ser controladas através de tratamentos térmicos, a partir da quantidade de fase beta presente [31].

As ligas Ti- β contêm grande quantidade de estabilizadores β . Possuem alta dureza, deformabilidade elevada, baixo módulo de elasticidade e tem alta densidade. Estas ligas apresentam níveis de resistência à tração/tensão próximos das ligas Ti- α - β .

Dependendo da quantidade de elementos estabilizadores presentes na liga, estruturas estáveis ou metaestáveis podem ser formadas após o processamento termomecânico e o tratamento térmico [33].

Para as ligas Ti- β metaestáveis, tratamentos térmicos são normalmente realizados para a precipitação de fases estáveis. O recozimento conduz à precipitação da fase α , fase omega e/ou intermetálicos aumentando os valores de resistência à

flexão, ductilidade e tenacidade à fratura [33 – 36]. Ligas de Ti- β metaestável β exibem boa deformabilidade e alta dureza.

A fase omega apresenta estrutura trigonal em ligas Ti- β altamente estáveis, e hexagonal nas ligas Ti- β fracamente estáveis [33].

A grande quantidade de Nb que será adicionada visa a obtenção de ligas de Ti- β , após a sinterização. Nesta estrutura cúbica de corpo centrado o material apresenta propriedades superiores em comparação as ligas de Ti- α [7, 33, 37, 38].

3.3.2 Nióbio

O elemento é encontrado na niobita (ou columbita), niobita-tantalita, paroclóro e euxenita. Grandes depósitos de nióbio têm sido encontrados associados com carbonatitas (rochas carbono-silicatos) como constituintes do paroclóro. Grandes reservas foram encontradas no Canadá, Brasil, Nigéria, Zaire e Rússia [29]. O metal começa a oxidar no ar a 200°C e, quando processado, mesmo a temperaturas moderadas, deve ser mantido em atmosfera inerte. O nióbio é dúctil e maleável quando puro [30]. O elemento tem propriedades supercondutoras. Magnetos supercondutores têm sido feitos com fios de NbZr e Nb₃Sn, que mantêm sua supercondutividade mesmo sob campos magnéticos fortes. A temperaturas altas este elemento tem a propriedade de absorver gases, o que o torna útil em tubos para a geração de alto vácuo. O carbetó de nióbio é frequentemente usado em ferramentas de corte, sendo um material cristalino de extrema dureza, com um ponto de fusão de aproximadamente 3.800 °C [30].

3.3.3 Estanho

O estanho é normalmente encontrado na Cassiterita (SnO_2). A maioria dos suprimentos mundiais vem da Malásia, leste da Índia, Bolívia, Indonésia, China, Bélgica, Congo, Zaire, Tailândia e Nigéria [7]. O estanho é obtido reduzindo-se o minério com carvão em um forno. Existem duas formas alotrópicas à temperatura ambiente, do estanho alfa (estrutura cúbica) mudando a $13,2\text{ }^\circ\text{C}$ para a estrutura beta (tetragonal). O estanho é leve e muito maleável [30]. Este elemento pode ser usado para prevenir corrosão ou outros ataques químicos. Latas de estanho são usadas para preservar alimento, sendo a sua maior aplicação [7]. As ligas de estanho são usadas para solda leve, peltre, bronze e metal para sinos. Sais de estanho são colocados na forma de spray sobre vidros para produzir um revestimento condutivo elétrico. Ligas cristalinas de estanho-nióbio têm apresentado características supercondutoras em baixas temperaturas. Magnetos feitos com apenas alguns gramas de fios de estanho-nióbio produzem campos magnéticos que, energizados com uma pequena bateria, são equivalentes a 100 toneladas de eletromagnetos operando continuamente com grande suprimento de energia [39].

3.3.4 Comparação entre os metais empregados neste trabalho

Diante do que foi discutido sobre solubilidade sólida e a viabilidade da formação de ligas de titânio, uma comparação entre os componentes utilizados neste trabalho se faz necessária. A Tabela 5 apresenta um resumo das principais propriedades físicas dos três metais utilizados.

TABELA 5 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS TRÊS METAIS UTILIZADOS [40]

Propriedade	Titânio	Nióbio	Estanho
Símbolo	Ti	Nb	Sn
Massa atômica	47,8800	92,9060	118,7100
Ponto de fusão (°C)	1660,0	2468,0	232,0
Densidade (g/cm ³)	4,5100	8,400	7,3000
Configuração elétrica	3D2 4S2	4D4 5S1	4D10 5S2 5P2
Nº atômico	22	41	50
Ponto de ebulição (°C)	3287,0	4742,0	2270,00
Eletronegatividade	1,5400	1,6000	1,9600
Raio atômico (m)	$2,00 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \cdot 10^{-10}$
Estrutura cristalina	Hexagonal	CCC	Tetragonal

Pelo exposto acima, nenhum dos elementos tem a mesma estrutura cristalina, o que limita a solubilidade sólida. No entanto a diferença entre os tamanhos atômicos não é significativa e uma quantidade de nióbio e estanho podem ser dissolvidas no titânio. Já para o estanho a dissolução do nióbio torna-se mais difícil, pela mesma razão. E, por último, segundo o critério de eletronegatividade, o nióbio deve dissolver uma maior quantidade no titânio.

Portanto, pelas regras de Hume-Rothery, o Nb deverá se solubilizar melhor no Ti do que o Sn.

Outra informação importante extraída da Tabela 5 é a diferença entre os pontos de fusão dos elementos empregados para a execução da liga. O estanho tem um ponto de fusão muito abaixo dos demais componentes, 232 °C. O titânio tem seu ponto de fusão a 1.660 °C e o nióbio a 2.468 °C. Caso houvesse sido optado por um processo convencional onde fosse preciso fundir os metais, o estanho poderia ter sido evaporado devido a sua mais alta pressão de vapor.

3.3.5 Intermetálicos

Compostos intermetálicos são fases que se formam na parte central do diagrama de fases entre dois ou mais metais, como resultado de uma forte ligação entre átomos diferentes entre si, quando comparada à força da ligação entre os átomos do mesmo material, com alto ordenamento atômico. Podem ser divididos em dois tipos: os estáveis em qualquer temperatura e os estáveis em apenas uma faixa de temperaturas, inferiores ao seu ponto de fusão [15].

O Nb_3Sn e o NbTi são intermetálicos usados como supercondutores. Ambos são supercondutores tipo dois, pois provem de uma união de materiais. O intermetálico Nb_3Sn tem temperatura crítica de 18 K e campo magnético crítico de 24,5 T [41, 42]. O NbTi tem temperatura crítica de 10 K e campo magnético crítico de 15 T. O Nb_3Sn e o NbTi apresentam estruturas hexagonal e cúbica de corpo centrado, respectivamente [43].

Para os supercondutores a resistividade cai abruptamente a temperaturas baixas, de um valor finito até virtualmente zero, permanecendo nesse ponto após um resfriamento adicional. Para valores limites de temperatura, campo magnético e densidade de corrente, que variam conforme o material, ele se comportará como supercondutor [44].

O fato de uma resistividade igual a zero é demonstrado pela manutenção de uma corrente por muitos anos sem uma queda na corrente mensurável [44].

Uma das propriedades dos supercondutores é a de excluir o campo magnético do seu interior, quando ele passa de material normal para um supercondutor. Esse fenômeno é conhecido como efeito Meissner.

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DAS LIGAS DE TITÂNIO

Técnicas microscópicas são usadas para a identificação da morfologia e fases em amostras. No presente trabalho, foram geradas imagens no microscópio ótico e no microscópio eletrônico de varredura. De posse destas imagens foi possível comparar com as imagens de fases já conhecidas. As imagens a serem comparadas deverão ter sido preparadas de maneira semelhante assim como o seu tratamento térmico.

A Figura 9 mostra a morfologia de uma região contendo um aglomerado de nióbio. Esta morfologia poderá ser observada em ligas produzidas neste trabalho em que os mecanismos de difusão não foram finalizados [45].

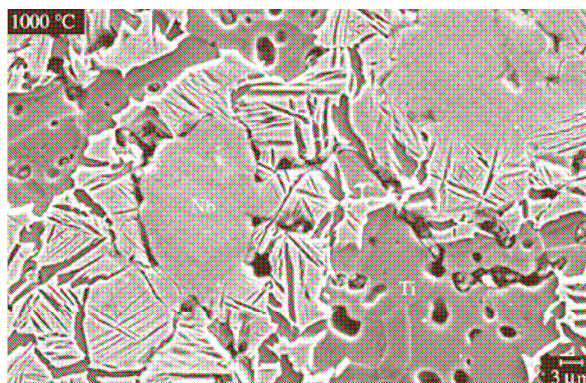


FIGURA 9 - FOTO COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DO AGLOMERADO DE NIÓBIO [45]

As fases do $\text{Ti-}\beta$ e $\text{Ti-}\alpha$ poderão estar presentes nas ligas sinterizadas. Assim, para que se possa comparar suas diferentes morfologias. A Figura 10a mostra o $\text{Ti-}\beta$ em cinza claro, enquanto a Figura 10b o $\text{Ti-}\alpha$ e a morfologia do titânio alfa-beta na Figura 10c. Sendo que o titânio alfa são os grãos equiaxiais em branco e o titânio beta a matriz em cinza [31, 46 e 47].

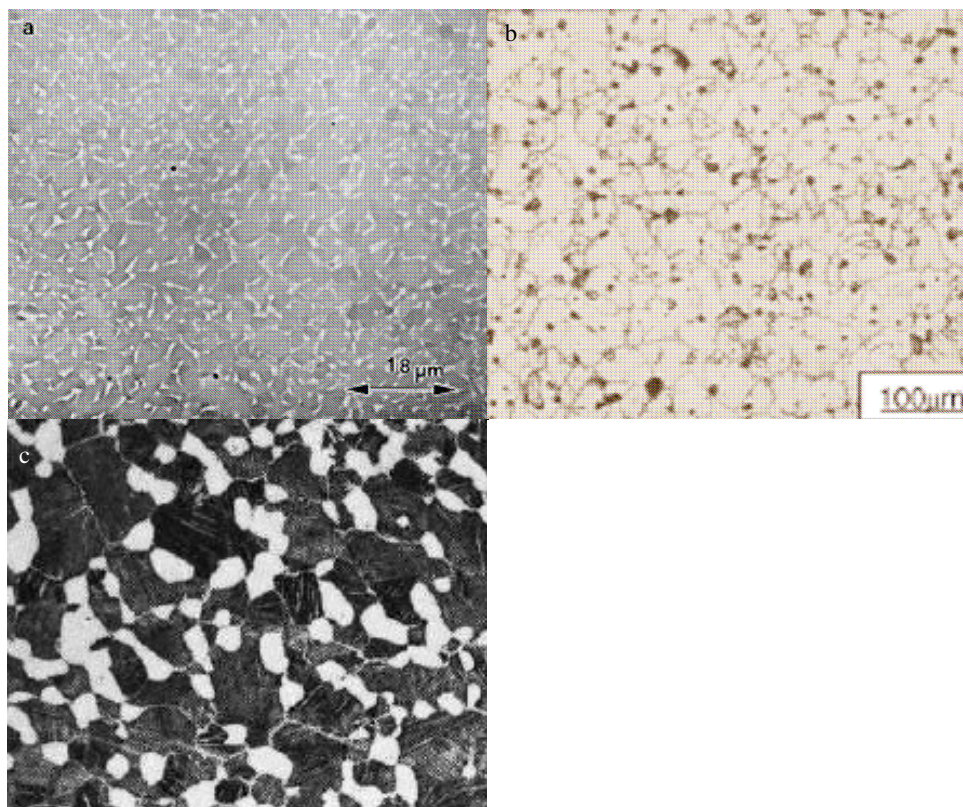


FIGURA 10 - IMAGENS DO TITÂNIO BETA, DO TITÂNIO ALFA E DO TITÂNIO ALFA-BETA A) IMAGEM ELETRÔNICA ATRAVÉS DO SISTEMA DE DETECTOR DE ELÉTRON RETROESPALHADO DO TITÂNIO BETA [46], B) IMAGEM ÓTICA DO TITÂNIO ALFA [47] E C) IMAGEM ÓTICA DO TITÂNIO ALFA-BETA COM AUMENTO DE 250 VEZES [31].

O titânio pode ainda apresentar a estrutura Widmanstätten que é formada por finas placas de $\text{Ti-}\alpha$ com o $\text{Ti-}\beta$ intergranular, como se pode observar na morfologia da Figura 11 [46]. O crescimento dessa estrutura pode ser atingido com um acréscimo da temperatura de sinterização, desde que ainda existam elementos beta estabilizadores para serem dissolvidos [45].

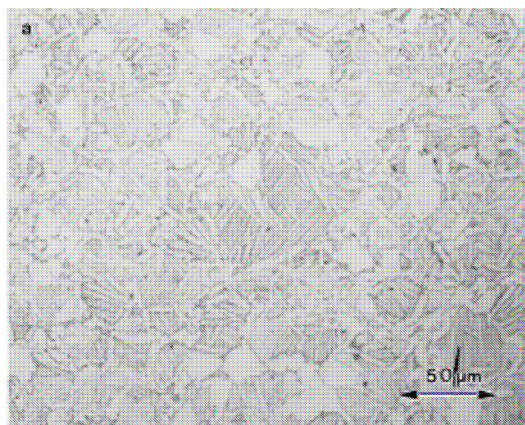


FIGURA 11 - FOTOGRAFIA ÓTICA DA MICROESTRUTURA WINDMANSTÄTTEN [46]

Como foi visto pelas imagens anteriores, técnicas de microscopia eletrônica de varredura podem ser usadas para a obtenção de imagens com aumentos de até 48.000 vezes. Outra técnica importante que este recurso possui é a possibilidade da realização de microanálises por EDS (*energy dispersive spectrometry*) ou detector de elétrons retroespalhados. Esta tecnologia surgiu em 1954 por Alam et al., mas passou a ser utilizada com maior frequência a partir de 1984 com as contribuições de Dingley [48]. Este dispositivo tem sido utilizado para medir a fração de fases recristalizadas, a orientação dos grãos, identificar a presença de diferentes elementos, os contornos dos grãos, o esforço residual, identificar fases e mapear as fases. Estes dois últimos itens necessitam do auxílio das informações elementares de energia dos elementos ou da espectrometria de raios X, comparando as informações da amostra analisada com um banco de dados (lista de picos de difração, ICDD ou a lista fornecida pela associação dos mineralogistas americanos) [48, 49].

3.5 MICRODUREZA

Considera-se microdureza como a resistência à deformação plástica localizada, sendo aquela em que a deformação é permanente ou não recuperável.

O limite de resistência à tração também está relacionado com a resistência à deformação plástica. Sendo assim, tanto o limite de resistência à tração como os valores de dureza são indicadores da resistência de um metal mediante deformações plásticas. Conseqüentemente eles são praticamente proporcionais [44].

Para ilustrar o afirmado anteriormente mostramos a Figura 12. Na Tabela 6 temos os valores de resistência à tração e de microdureza que compõem a Figura 12, baseado nas informações de algumas das principais ligas existentes de titânio [7].

TABELA 6 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E MICRODUREZA PARA VÁRIAS LIGAS COMERCIAIS [7]

Liga	Hardness Rockwell (HRC)	Tração (MPa)
Ti8AlMoV	36,0	1060
Ti6Al6V2Sn	34,0	1060
Ti6Al4V	32,2	1000
Ti13V11Cr3Al	30,6	965
Ti6Al2NbTaMo	29,6	895
Ti5Al5Sn - ELI	33,2	850
Ti3Al2,5V	23,6	705
Ti grade 4	23,4	660

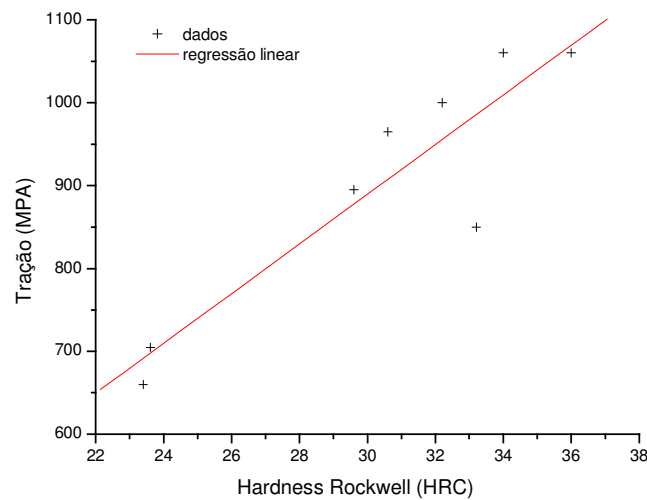


FIGURA 12 - RELAÇÃO ENTRE A MICRODUREZA E A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO [7]

Kwang-Soo e Ji-Ho [50] compararam os métodos existentes para predizer as propriedades da fadiga através da microdureza. A Equação (12) foi então proposta por estes, permitindo assim o cálculo da resistência à tração através dos valores de microdureza. Para se chegar à Equação (12) foram utilizadas 82 informações de mais de 42 diferentes ligas de titânio.

$$\sigma_B = 3,6 \times (HV) - 227 \quad (12)$$

Válida para $HV > 100$. Onde σ_B é o limite de resistência à tração, em MPa .

Às vezes a conversão de unidades se torna necessário. A conversão de Vickers para Rockwell C, proposta pela *Titanium Industries Inc.*, encontra-se na forma da Equação (13) [51].

$$HV = 218,05 - 0,557 \times (HRC) + 0,135 \times (HRC)^2 \quad (13)$$

Válidos para $20 < HRC < 60$

A conversão ideal é aquela feita com valores encontrados para ligas semelhantes às produzidas, pois estas conversões são realizadas com base em dados experimentais, que variam conforme o material e o método de ensaio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão apresentados os materiais, os equipamentos, os métodos de cálculo e as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização de ligas Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados foram fornecidos pela Universidade do Vale do Paraíba - Univap, são eles:

- Titânio 99,9% puro;
- Nióbio 200 e 400 Mesh 99,9% puro;
- Estanho 99,85 % puro;
- Hidreto de Nióbio 99,85%puro;

As purezas foram as informadas pelo fornecedor Alfa Aesar. A pureza o titânio foi avaliada na Universidade Estadual de Ponta Grossa no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) pela fluorescência de raios X, encontrando uma pureza de 97,62%, a pureza do estanho encontrada foi de 99,33%. Tendo em vista as pequenas diferenças e as variações de homogeneidade, foram utilizados para os cálculos os valores de pureza teórica, visto que as análises de fluorescência foram realizadas após todo o processo de moagem, apenas como uma conferência. O nióbio, o hidreto de nióbio e o argônio não tiveram as suas purezas analisadas, devido à falta de material, sendo consideradas as informadas pelos seus fabricantes.

4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E MÉTODOS DE CÁLCULO

A seguir os equipamentos utilizados e suas principais características estão descritas.

4.2.1 Sistema de moagem

Para os experimentos de moagem foram utilizados dois moinhos, o moinho de bolas planetário Pulverisette 5 (da Fritsch) e um moinho de atrito refrigerado com água, instalado na Univap (projeto cedido pela EEL-USP).

O moinho de bolas planetário consiste de quatro vasos de inox. Cada vaso tem um volume de 225 mL. Em cada vaso foram utilizadas oito esferas de aço inoxidável 316 de dezoito mm de diâmetro e vinte e cinco esferas de aço inoxidável 316 de doze mm de diâmetro.

O moinho de atrito possui um vaso de aço inoxidável com um volume de 600 mL. Como elementos de moagem foram utilizadas esferas de aço inoxidável 316 de três mm de diâmetro. O eixo que transfere a rotação tem 105 mm de comprimento e um diâmetro de 20 mm. Presos ao eixo estão fixas três hastes cilíndricas distribuídas de maneira uniforme com 46 mm de diâmetro, contendo uma área vazada oval com diâmetro maior de 27 mm e diâmetro menor de 13 mm.

A Tabela 7 apresenta os principais parâmetros dos moinhos de bolas planetário e de atrito utilizados neste trabalho para a preparação de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.

Tendo em vista que será feita uma comparação entre os dois moinhos, calcular as velocidades, as pressões e as áreas de compressão para os dois moinhos utilizados para a moagem, se faz pertinente.

TABELA 7 - PARÂMETROS DOS MOINHOS UTILIZADOS

Variáveis	Moinhos	
	Planetário	Atrito
Diâmetro do vaso (mm)	70	85
Profundidade do vaso (mm)	65	115
Diâmetro das esferas (mm)	18 e 12	3
Número de esferas	8 e 25	8.000
Densidade das esferas (Kg/m ³)	7.947,6	7.860,0
Módulo de Young das esferas e dos vasos (N/m ²)	1,875.10 ¹¹	1,87510 ¹¹
Rotação por minuto (RPM_a e RPM_b)	200	480
Revoluções por minuto (RPM_c)	200	
Diâmetro da base (mm)	420	
Raio de revolução (mm)	125	

Com o auxílio dos dados da tabela anterior assim como das equações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 encontramos os valores para velocidade, pressão máxima, raio de Hertz e área de compressão, apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS CALCULADAS DOS MOINHOS UTILIZADOS

Característica	Moinhos	
	Planetário	Atrito
Velocidade angular de rotação do vaso (w)	20,94	
Velocidade angular de revolução (Ω)	20,94	
Velocidade da esfera v_e (m/s)	3,35	0,81
Pressão máxima $P_{\max}$ (N/m ²) esfera / parede plana	3,591.10 ⁹	2,025.10 ⁹
Raio de Hertz r_h (mm)	0,72 e 0,48	0,07
Área total de compressão total das esferas (mm ²)	17,81	542,96

Pelos valores apresentados o moinho de bolas planetário deverá imprimir uma pressão superior à do moinho de atrito, entretanto com uma área total de compressão cerca de 30 vezes menor. Com bases nestes resultados é de se esperar uma moagem mais intensa no moinho de bolas planetário, mas atingindo um pequeno volume do material a ser moído, quando comparado com o moinho de atrito.

4.2.2 *Dry Box*

Para o preparo das misturas e posterior coleta das amostras ao longo da moagem, foi utilizado uma *Dry Box* (Figura 13) da MBraun sob atmosfera de argônio, para minimizar a contaminação com o oxigênio ou nitrogênio e uma ignição espontânea.



FIGURA 13 - DRY BOX UTILIZADA PARA A MANIPULAÇÃO DOS PÓS Ti, Nb, NbH E Sn, VISANDO A PREPARAÇÃO DAS LIGAS Ti-Nb-Sn, LOCALIZADA NA UNIVAP.

4.2.3 Sistema de compactação

Para viabilizar o processo de sinterização, os pós moídos foram compactados para a obtenção do corpo verde. Assim, foi utilizado um molde e uma prensa hidráulica. Dentro do molde foi colocado cerca de 0,5 grama da liga moída, adicionada de vaselina como elemento ligante. Posteriormente, com o auxílio da prensa, aplicava-se pressão de 750 kgf/cm². A peça conformada ficava com uma altura média de cinco mm e um diâmetro de oito mm.

4.2.4 Sistema de tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Foi utilizado um forno tubular elétrico com temperatura máxima de operação de 1.300 °C. Dentro deste existe um tubo de Al_2O_3 onde foi introduzido um tubo de quartzo com 8 mm de diâmetro interno. Conectado a uma extremidade foi instalado um cilindro de argônio. Na outra extremidade foi instalado um Becker com vaselina líquida. O argônio passava pelas amostras contidas dentro do tubo de quartzo com um fluxo constante e depois de passar pela vaselina líquida, chegava à atmosfera. Assim, uma pressão positiva foi criada e a contaminação atmosférica das amostras foi minimizada. Como já foi comentado, o titânio é extremamente reativo com o oxigênio ou o nitrogênio.

A curva de aquecimento e resfriamento adotada está representada na Figura 14. As condições escolhidas de sinterização provavelmente provocarão um aumento no tamanho do grão [52]. A temperatura final de sinterização deveria estar acima da temperatura de transição beta, para a homogeneização da estrutura beta e dissolução dos elementos beta estabilizadores [53 - 55]. A temperatura de transição beta é específica para cada liga, dependendo ainda da velocidade de aquecimento [56]. Como, neste caso, foram diferentes ligas sendo sinterizadas ao mesmo tempo, optou-se pela temperatura final de sinterização de 1.225°C, acima da maior temperatura de transição beta das ligas seguintes: titânio puro graduação 1-4, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,08Si, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-8Mn, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-7Al-4Mo e Ti-13V-11Cr-3Al. Deve ser ressaltado que a temperatura de transição máxima desta ligas é de 1.040 °C e a mínima de 720 °C [7].

O tempo para se atingir a temperatura de 1.225 °C foi de 400 minutos ou 6 horas e 40 minutos. As ligas permaneceram nesta temperatura por 240 minutos ou 4

horas. Logo após, iniciou-se a primeira rampa de resfriamento, até a temperatura de 865 °C. O tempo necessário para que o sistema atingisse esta nova temperatura foi de 35 minutos.

O segundo passo da sinterização à 865°C, foi adotada para a precipitação da fase alfa nos contornos dos grãos da fase beta. O sistema permaneceu nesta temperatura por 6 horas e vinte minutos. Neste trabalho, o tratamento adotado foi a primeira etapa do processamento *though-transus*, também chamada de deformação. Optou-se por não realizar as duas etapas subseqüentes de envelhecimento, pois a intenção era de observar os efeitos na liga com apenas a primeira etapa [55].

O tempo necessário para se atingir a temperatura ambiente, a partir do segundo patamar de temperatura, foi de 85 minutos.

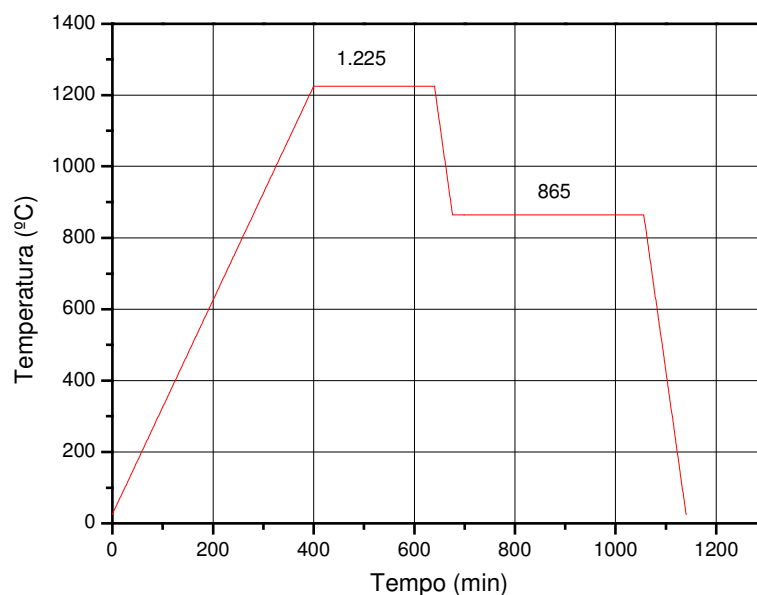


FIGURA 14 - CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E TEMPO A QUE FORAM SUBMETIDAS AS AMOSTRAS DE Ti-Nb-Sn

4.2.5 Difractometria de Raios X

Os experimentos de análises por difração de raios X foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. O aparelho é da marca Shimadzu, modelo XRD 6000. O elemento que forneceu a radiação foi o cobre, cujo comprimento de onda é 1,5406 angstroms. As amostras foram acomodadas em suportes de alumínio com uma superfície rebaixada de 15 mm de diâmetro e um mm de profundidade.

Com os resultados destas análises é possível: identificar as fases presentes, quantificar estas fases e determinar o tamanho médio do cristalito.

Para se quantificar as porcentagens das fases existentes o método de comparação direta pode ser utilizado. Este método determina a porcentagem relativa da fase na estrutura da liga formada [57]. A Equação (14) mostra a relação entre as intensidades dos picos das fases. O valor R depende do ângulo de difração, dos índices de Miller (hkl) e do tipo da substância. O valor c vem a ser a concentração de determinada fase no pó ou na liga.

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} = \frac{(R_{\gamma} \times c_{\gamma})}{(R_{\alpha} \times c_{\alpha})} \quad (14)$$

A Equação (15) mostra como se calcula o valor de R [57].

$$R = \left(\frac{1}{v^2} \right) \times \left[|F|^2 \times p \times \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \times \cos \Theta} \right) \right] \times (e^{-2M}) \quad (15)$$

Onde v é o volume unitário da célula em m^3 , e^{-2M} é o fator de temperatura, F é o fator de estrutura e p é o fator de multiplicidade. Substituindo a Equação (15) em (14) chega-se a Equação (16).

$$\frac{c_\gamma}{c_\alpha} = \frac{I_\gamma \times \left(\frac{1}{v_\alpha^2} \right) \times \left[|F_\alpha|^2 \times p_\alpha \times \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta_\alpha}{\sin^2 \Theta_\alpha \times \cos \Theta_\alpha} \right) \right]}{I_\alpha \times \left(\frac{1}{v_\gamma^2} \right) \times \left[|F_\gamma|^2 \times p_\gamma \times \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta_\gamma}{\sin^2 \Theta_\gamma \times \cos \Theta_\gamma} \right) \right]} \quad (16)$$

A Equação (16) pode ser escrita para todas as fases presentes, relacionando a concentração em relação à uma fase em especial. Com a Equação (17) pode-se calcular a fração volumétrica de cada fase.

$$\frac{c_\gamma}{\sum_\gamma^n c_n} + \frac{c_\alpha}{\sum_\gamma^n c_n} + \frac{c_\beta}{\sum_\gamma^n c_n} + \dots = 1 \quad (17)$$

Para o cálculo do F torna-se necessário saber a localização dos átomos dentro da estrutura cristalina e calcular a contribuição que cada átomo terá, através da Equação (18).

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \times e^{2\pi i \times (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (18)$$

Onde (hkl) são os índices de Miller dos planos e $[uvw]$ são as direções cristalográficas do átomo em questão.

Para o cálculo de F e p utiliza-se as tabelas presentes no apêndice 1. A referência [57] foi a fonte das Equações (14) à (18) assim como das Tabelas 42 e 43 do apêndice.

A informação do tamanho do cristalito é relevante para este trabalho, pois observar a diminuição do tamanho do cristalito ao longo da moagem, é um dos objetivos deste trabalho. Esta é uma maneira direta de estimar a eficiência do processo de moagem. A técnica ideal para se fazer isto é com o auxílio de TEM (microscopia eletrônica de transmissão). Jyung-Dong et al. [58] compararam os valores obtidos por TEM com três métodos para se estimar o tamanho dos cristalitos: o método de Fourier

para o pico simples, o método dos picos pares e o método da largura. O método da largura (equação de Scherrer) foi escolhido neste trabalho para calcular o tamanho do cristalito, que é apresentado na Equação (19), por representar uma boa aproximação.

$$t = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \Theta} \quad (19)$$

Onde: β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade, em radianos, t é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do elemento que gerou a emissão da radiação e θ é o ângulo onde ocorreu o pico de maior intensidade [57, 59 e 60].

Entretanto este valor pode ser afetado caso exista alguma deformação angular da rede cristalina [3]. Esta deformação costuma acontecer com maior frequência em elementos dúcteis, como é o caso dos reagentes utilizados para a produção das ligas deste trabalho. Sendo assim, a Equação (20) nos mostra como considerar esta influência devido à deformação angular da rede cristalina.

$$\beta = \frac{0,9 \times \lambda}{t \times \cos \Theta} + \eta \times \tan \Theta \quad (20)$$

Onde η é a deformação angular da rede cristalina. Rearranjando a Equação (20) na forma da Equação (21), teremos:

$$\beta \times \cos \Theta = \frac{0,9 \times \lambda}{t} + \eta \times \sin \Theta \quad (21)$$

Assim, quando os valores de $\beta \cos \theta$ são utilizados no eixo das ordenadas e os valores do $\sin \theta$ o eixo das abscissas, teremos que a inclinação da curva é o valor η e a interseção da reta no eixo das ordenadas, nos trará o valor $\frac{0,9 \times \lambda}{t}$. Como nos mostra a Figura 15.

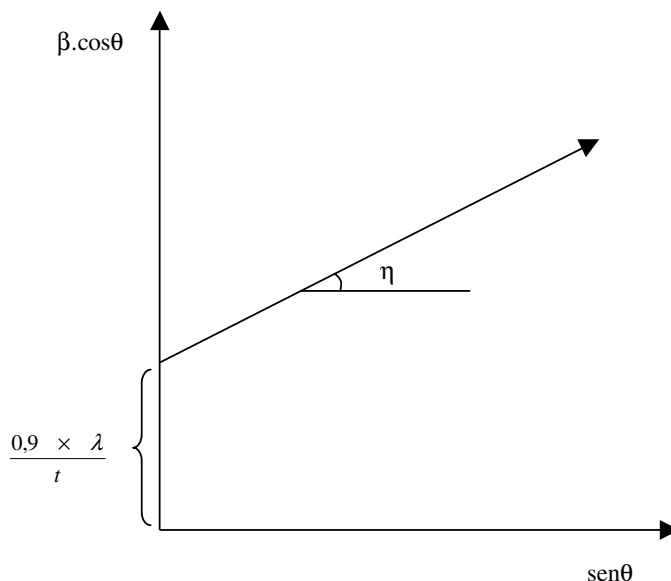


FIGURA 15 - RELAÇÃO ENTRE O $\beta \cos \theta$ E O $\text{sen} \theta$ PARA O CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO E DA DEFORMAÇÃO ANGULAR DA REDE CRISTALINA [3]

Este método de cálculo é mais preciso para os tamanhos de cristalitos entre 10 e 100 nm [3].

4.2.6 Fluorescência de Raios X

As análises químicas semiquantitativas por fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu modelo EDX 700. Para o resfriamento das amostras foi utilizado nitrogênio líquido.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. O equipamento é também da marca Shimadzu, modelo SS 550. Este equipamento possui ainda um acessório, o SEDX-500 que permite realizar a difração de raios X das amostras que estão sendo analisadas. Permitindo assim realizar micro análises através do mapeamento de elementos por energia de raios X dispersivo. Com estas informações são geradas imagens coloridas da amostra em questão, onde cada cor corresponde a um elemento químico. Quanto mais intensa a cor, maior é a concentração do elemento.

Este equipamento permite também realizar micro análises através da técnica *EDS-Xray* e a técnica *EBS*D que servem para encontrar as informações cristalográficas da amostra estudada.

As amostras analisadas foram previamente sinterizadas e a preparação superficial foi feita segundo procedimentos convencionais de metalografia: uso de lixas d'água, com as seguintes gramaturas: 100, 400, 600 e 1.200 mesh. Para a etapa de polimento foram utilizadas pasta de diamante com 1 e 0,3 μm .

4.2.8 Ensaios de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vicker das amostras sinterizadas e polidas foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. O equipamento utilizado foi da marca

Shimadzu, modelo HMV-2. Para a maioria das medidas foi utilizada uma força de 1,961 N, por um tempo de 30 segundos, no modo HV 0,2.

4.2.9 Medida Granulométrica das Partículas

Foram feitas medidas da distribuição granulométrica das partículas ao término do processo de moagem, em um equipamento modelo Cilas 920 instalado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Muitas vezes uma distribuição normal da granulometria das partículas é o que se almeja, para que se obtenha uma maior uniformidade das propriedades físico-mecânicas do produto, obtido pelo processo de moagem.

A Figura 16 mostra um exemplo da distribuição normal de partículas [61]. O eixo das abscissas apresenta os valores encontrados para uma amostra hipotética e o eixo das ordenadas a frequência com que elas surgem. Os valores em porcentagem da Figura 16 indicam a porcentagem da área sobre a curva, sendo que, uma distribuição normal é sempre simétrica.

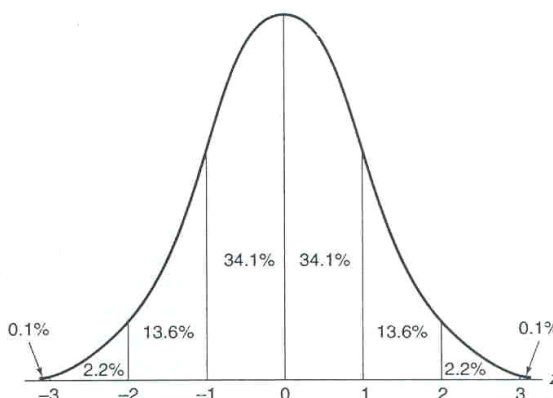


FIGURA 16 - EXEMPLO DA CURVA DE UMA DISTRIBUIÇÃO NORMAL [61]

4.3 METODOLOGIA

A metodologia adotada para a parte experimental é apresentada a seguir.

4.3.1 Materiais

4.3.1.1 Preparação de misturas de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn

As seguintes misturas de pós (% atômica) foram preparadas para o processamento em moinho de bolas planetário:

- Ti40Nb10Sn;
- Ti40NbH10Sn;
- Ti45Nb5Sn;
- Ti45NbH5Sn;
- Ti37,5Nb25Sn;
- Ti45Nb10Sn;
- Ti30Nb20Sn;
- Ti50Nb10Sn.

Para converter as porcentagens atômicas da Tabela 9 para as porcentagens mássicas, utilizou-se a massa atômica de cada elemento. A massa molecular do NbH é 93,914 g.mol. A fórmula utilizada está apresentada na Equação (22) [62].

$$\% \text{ massa do elemento} = \frac{(\% \text{ atômica do elemento} \times \text{massa atômica do elemento})}{\left[\sum (\% \text{ atômica de cada elemento} \times \text{massa atômica de cada elemento}) \right]} \quad (22)$$

Assumindo a primeira composição mostrada na Tabela 9, (Ti40Nb10Sn), como exemplo, a Equação (22) fica como se segue.

$$\% \text{ massa do Ti} = (0,5 \times 47,88) / (0,5 \times 47,88 + 0,4 \times 92,906 + 0,10 \times 118,71)$$

$$\therefore \% \text{ massa do Ti} = 32,8\%$$

TABELA 9 - VALORES CONVERTIDOS DE PORCENTAGEM ATÔMICA PARA A PORCENTAGEM MÁSSICA

Porcentagem atômica				Porcentagem mássica			
Elemento				Elemento			
Ti	Nb	NbH	Sn	Ti	Nb	NbH	Sn
50	40		10	32,8	50,9		16,3
50		40	10	33,6		51,2	16,2
50	45		5	33,4	58,3		8,3
50		45	5	33,2		58,6	8,2
37,5	37,5		25	21,8	42,2		36,0
45	45		10	28,6	55,6		15,8
50	30		20	31,7	36,9		31,4
40	50		10	24,7	60,0		15,3

Para os experimentos de moagens realizados no moinho de bolas planetário a relação de massas entre as esferas e os pós foi de 10:1. A primeira hora foi feita a 300 RPM e as demais prosseguiram com 200 RPM, com o intuito de homogeneizar a mistura nos estágios iniciais de moagem.

Como foram realizados experimentos de moagem com componentes dúcteis, optou-se pelo uso de esferas de tamanhos diferentes para minimizar acúmulo de material nas superfícies do vaso e esferas. Não foi utilizado agente de controle de processo, pois aumentaria a contaminação da mistura, a qual já teríamos pelo desgaste das esferas e do vaso.

Amostras foram retiradas após diferentes tempos de moagem: uma, três, cinco, sete, dez e vinte horas. As coletas realizadas antes do término da moagem foram de cerca de duas gramas e a última coleta foi do total restante. Para quatro ligas, pós moídos por três e sete horas não foram coletados. A retirada de amostras ao longo do processo de moagem foi realizada para se entender sobre as transformações de fase.

Durante o processo de moagem a operação reversa foi adotada a cada 10 minutos, para evitar o sobre aquecimento do motor. Para a coleta das amostras foi necessário esperar o esfriamento dos vasos. A retirada das amostras foi feita dentro da *Dry Box*.

Através das seguintes informações: relação de massas entre as esferas e a mistura, porcentagem em massa e com a pureza do material, foi possível calcular a quantia necessária de cada material, conforme a Equação (23) [3].

$$massa \text{ do componente} = \frac{(massa \text{ das esferas} \times 0,1 \times \% \text{ em massa do material})}{(pureza \text{ do material})} \quad (23)$$

Como, por exemplo, para o caso do Ti40Nb10Sn (% at) e utilizando-se a Equação (23) temos o seguinte resultado:

$$mTi = (376,778 \times 0,1 \times 0,328)/0,999 = 12,373 \text{ g}$$

Então, as massas utilizadas para os experimentos de moagem estão mostradas na Tabela 10.

TABELA 10 - MASSAS NECESSÁRIAS PARA EFETUAR A MOAGEM, EM PORCENTAGEM

% em massa	Esferas (g)	Ti (g)	Nb (g)	NbH (g)	Sn (g)
Ti50,9Nb16,3Sn	376,778	12,373	19,207		6,138
Ti53,3NbH16,8Sn	378,346	12,862		20,192	6,380
Ti58,3Nb8,3Sn	375,211	12,543	21,905		3,111
Ti60,0NbH8,4Sn	379,689	12,917		22,813	3,204
Ti42,2Nb36,0Sn	374,956	8,171	15,856		13,513
Ti55,6Nb15,8Sn	374,714	10,743	20,846		5,922
Ti36,9Nb31,4Sn	376,326	11,936	13,897		11,843
Ti60,0Nb15,3Sn	369,971	9,155	22,025		5,677

A mistura de pós Ti40Nb10Sn (% at) ou Ti-50,9Nb-16,3Sn (% massa) foi processada em um moinho de atrito utilizando uma relação de massas entre as esferas

e pós de 20:1. Para essa conversão também foi utilizada a Equação (22). Antes do início do experimento de moagem, um fluxo de argônio foi introduzido no interior do vaso contendo o material e as esferas.

A velocidade de rotação foi de 480 RPM e as amostras foram coletadas após a primeira, terceira, quinta, sétima e décima hora. Sendo também retirados dois gramas de pó para amostragem e o restante sendo coletado ao término da moagem. Neste caso os pós foram continuamente resfriados com água e a coleta das amostras não foi feita na *Dry Box*.

Com o auxílio da Equação (23), substituindo o numerador 0,1 para 0,05, para adequá-la para a relação de massas de 20:1 do moinho de atrito, as massas necessárias para a moagem foram:

Massa das esferas: 900,489 g;

Massa de titânio: 14,786 g;

Massa de nióbio: 22,952 g;

Massa de estanho: 7,335 g.

A utilização de uma mesma composição permitirá a comparação a partir dos resultados atingidos em cada um dos moinhos.

4.3.1.2 Preparação para micrografia das ligas sinterizadas de Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn

Todas as amostras foram submetidas a ataques químicos para revelar o nióbio e o estanho, conforme a norma E 407 apresentada na referência [63]. Para revelar o estanho foi utilizada uma solução com 3 ml de ácido nítrico com 100 ml de

metanol 95%. As amostras foram submersas por cinco minutos. Para revelar o nióbio foi utilizada uma solução com 5 ml de ácido fluorídrico, 10 ml de ácido nítrico e 50 ml de ácido acético. Nestes casos as amostras foram submersas por 20 segundos.

5 RESULTADOS

A seguir apresentamos todos os resultados encontrados a partir de experimentos de moagem e caracterização de misturas de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn.

5.1 DIFRATOMETRIA E ESPECTOFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A seguir estão apresentados os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X e espectrometria por fluorescência de raios X para as nove ligas estudadas neste trabalho.

5.1.1 Amostra de Ti_{37,5}Nb₂₅Sn

Em experimentos realizados no moinho de bolas planetário, foi observado com uma hora de moagem, que os pós apresentavam aspecto de soldagem a frio com poucas partículas não aderidas às superfícies das esferas e do vaso. Com cinco horas de moagem a soldagem que havia foi reduzida, ou seja, uma maior quantidade de pós foi encontrada no interior do vaso. Já com 10 horas de moagem o processo de soldagem a frio ocorreu novamente de forma pronunciada. No término do processo de moagem, com 20 horas, notou-se pouca aglomeração nas superfícies das paredes, da tampa e do fundo. A recuperação de pós foi de apenas 18,1% da massa inicial.

Os resultados da difração de raios X da amostra Ti_{37,5}Nb₂₅Sn estão mostrados na Figura 17. A identificação de fases foi feita com o auxílio do programa

de computador *Search Match Version* ver. 3.01 da Shimadzu, a partir de fichas JCPDS da biblioteca do programa de computador. Na Tabela 11 é possível verificar todas as fases formadas a cada momento da moagem e depois da sinterização.

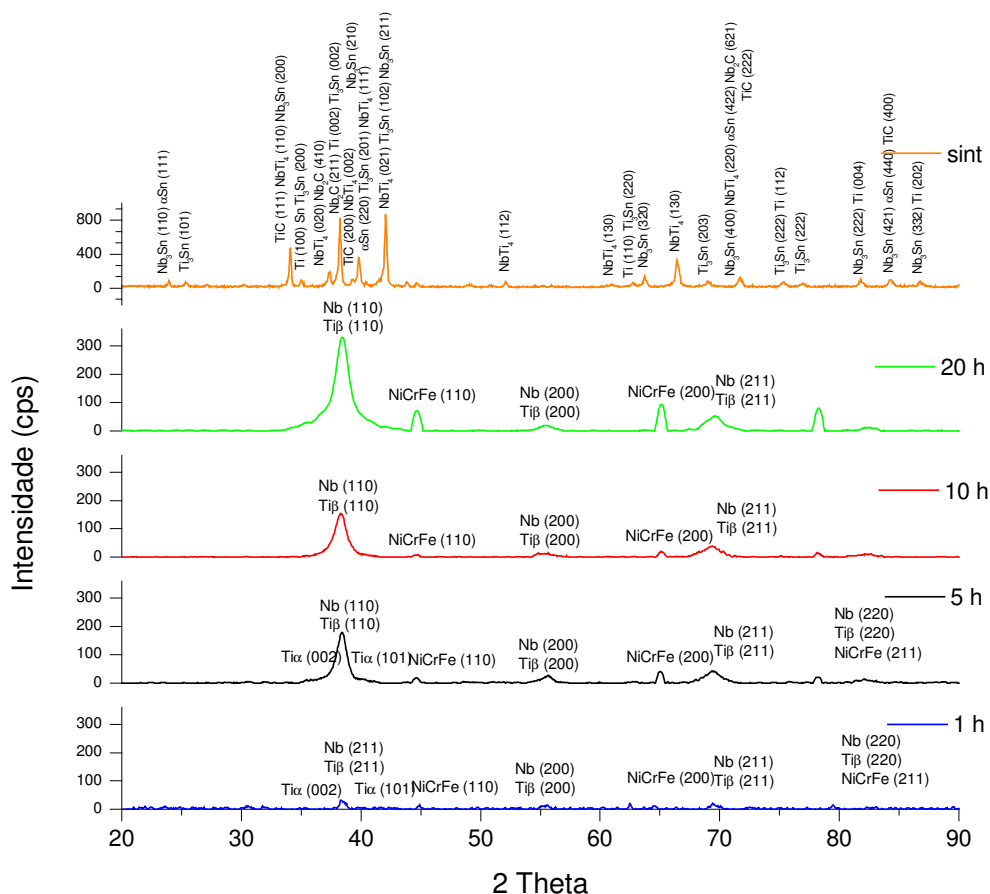


FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti_{37,5}Nb₂₅Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

A difratometria de raios X permitiu identificar e quantificar as fases presentes em pós Ti_{37,5}Nb₂₅Sn.

O método utilizado para se calcular as porcentagens relativas das fases nos pós ou nas ligas deste trabalho foi o apresentado no capítulo 4.2.5. Como um exemplo da utilização das equações 14 a 18 mostraremos a seguir os cálculos efetuados para gerar as informações das porcentagens volumétricas das fases produzidas com uma hora de moagem, presentes na Tabela 11.

O nióbio apresenta uma estrutura cúbica. Segundo o difratograma de raios X o pico característico de maior intensidade ocorreu em 38,53°. O valor da intensidade integrada foi de 383 cps. Através da ficha JCPDS, 34-0370, é possível saber que o volume unitário da célula do nióbio é de 36,05 (Å)³. Com estas informações torna-se possível interpolar o valor f (fator atômico de espalhamento) para o átomo de nióbio. A divisão $\frac{\sin \Theta}{\lambda} (A^{-1})$ tem o valor de 0,4044 Å⁻¹. Logo, interpolando este valor a partir dos dados da Tabela 42 do apêndice, encontramos um valor de f para o nióbio de 22,69.

Para o cálculo do F se faz necessário conhecer a localização dos átomos dentro da estrutura cristalina, para que assim seja possível calcular a contribuição que cada átomo terá, através da Equação (18). Como o átomo do nióbio se encontra na origem, os seus valores $[uvw]$ serão $[000]$. O pico característico, de maior intensidade, acontece no plano (110), segundo a informação contida na ficha JCPDS, 34-0370. Substituindo os valores encontrados na Equação (18), temos:

$$F_{110} = f_{nb} e^{2\pi i(1.0+1.0+0.0)} = f_{nb} e^0 = f_{nb}$$

Da onde se conclui que o F é igual a 22,69.

O valor do p é obtido através da Tabela 43 do apêndice, sendo o valor de 12 (para o sistema cúbico, (0kk)). De posse destes valores torna-se possível calcular o R através da Equação (15), sem o último termo, e^{-2M} , que, como já foi visto na Equação (16), foi cancelado. Logo,

$$R = \left(\frac{1}{(36,05 \cdot 10^{-30})^2} \right) \left[|22,69|^2 \times 12 \times \left(\frac{1 + \cos^2(2 \times 38,53)}{\sin^2(38,53) \times \cos(38,53)} \right) \right] = 1,644 \cdot 10^{61}$$

Da mesma maneira, foram calculados os R para as demais fases, sendo de 3,351.10⁶⁰, para o titânio beta, 1,753.10⁶⁰, para o titânio alfa e 8,400.10⁶¹, para o Ni-

Cr-Fe. Com estas informações e os valores das intensidades dos picos característicos foi possível calcular a relação $\frac{c_{\gamma}}{c_{\alpha}}$ a partir da Equação (16).

Para este cálculo utilizou-se o nióbio como valor de comparação, sendo assim, a sua concentração é igual a 1. Os valores da intensidades após a integração dos picos para as demais fases foram: 383 (Ti β), 37 (Ti α) e 99 (Ni-Cr-Fe).

Substituindo os valores para o cálculo da concentração do titânio beta, temos:

$$\frac{c_{Ti\beta}}{c_{Nb}} = \frac{I_{Ti\beta} \times R_{Nb}}{I_{Nb} \times R_{Ti}} \therefore \frac{c_{Ti\beta}}{1} = \frac{383.1,644 \times 10^{61}}{383.3,351 \times 10^{60}} \therefore c_{Ti\beta} = 4,906$$

Usando o mesmo procedimento para as demais fases, encontra-se a concentração em relação ao nióbio de: 0,906 (Ti α) e 0,051 (Ni-Cr-Fe). Dividindo cada valor de concentração encontrado, pela soma de todas as concentrações, encontram-se os valores das porcentagens volumétricas apresentadas na Tabela 11, a partir de pós de Ti37,5Nb25Sn moídos por uma hora. Observa-se que caso houvesse sido optado por qualquer uma das outras fases, como referência, os valores encontrados para as porcentagens volumétricas seriam os mesmos.

TABELA 11 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES CALCULADAS A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PÓS DE Ti37,5Nb25Sn MOÍDOS POR UMA HORA

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	Sn α	NbTi ₄	Nb ₃ Sn	TiC	Nb ₂ C	Ti ₃ Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	05-0390	17-0102	19-0875	74-1219	75-2169	06-0583
1h	14,6	71,5	13,2	0,7						
5 h	15,4	75,3	9,0	0,3						
10 h	16,9	83,0		0,1						
20 h	16,9	82,8		0,4						
Sint.			50,0		6,0	3,3	2,8	26,3	5,6	6,0

Análises semiquantitativas de fluorescência de raios X identificaram uma contaminação de 5,4 % de aço (Fe, Cr, Ni) proveniente do material do vaso e das esferas utilizadas, como pode ser confirmada pela Tabela 12.

TABELA 12 - RESULTADOS DA ESPECTROFOTOMETRIA EM MASSA (%) DE PÓS Ti_{37,5}Nb₂₅Sn MOÍDOS POR UMA HORA

Tempo	Ti	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	21,4	42,2	36,0	0,2	0,1	
1 h	19,5	46,7	32,7	1,1		
5 h	18,8	48,5	29,2	2,4	0,7	0,4
10 h	20,7	46,8	25,6	5,1	1,2	0,6
20 h	18,1	46,8	29,4	4,2	1,0	0,5

5.1.2 Amostra de Ti₅₀Nb₁₀Sn

Durante a retirada das amostras, com uma hora de moagem no moinho de bolas planetário, as partículas de pós ficaram soltas, o que permaneceu até o término do processo de moagem. Entretanto notou-se uma recuperação de apenas 29,5%.

As seguintes fases formadas em pós Ti₅₀Nb₁₀Sn foram identificadas ao longo da moagem: nióbio e titânio beta, as quais apresentaram 17,0% e 83,0% em volume, respectivamente, como apresentado na Tabela 13, com vinte horas do processo de moagem. As fases encontradas com o aumento do tempo de moagem estão mostradas na Figura 18.

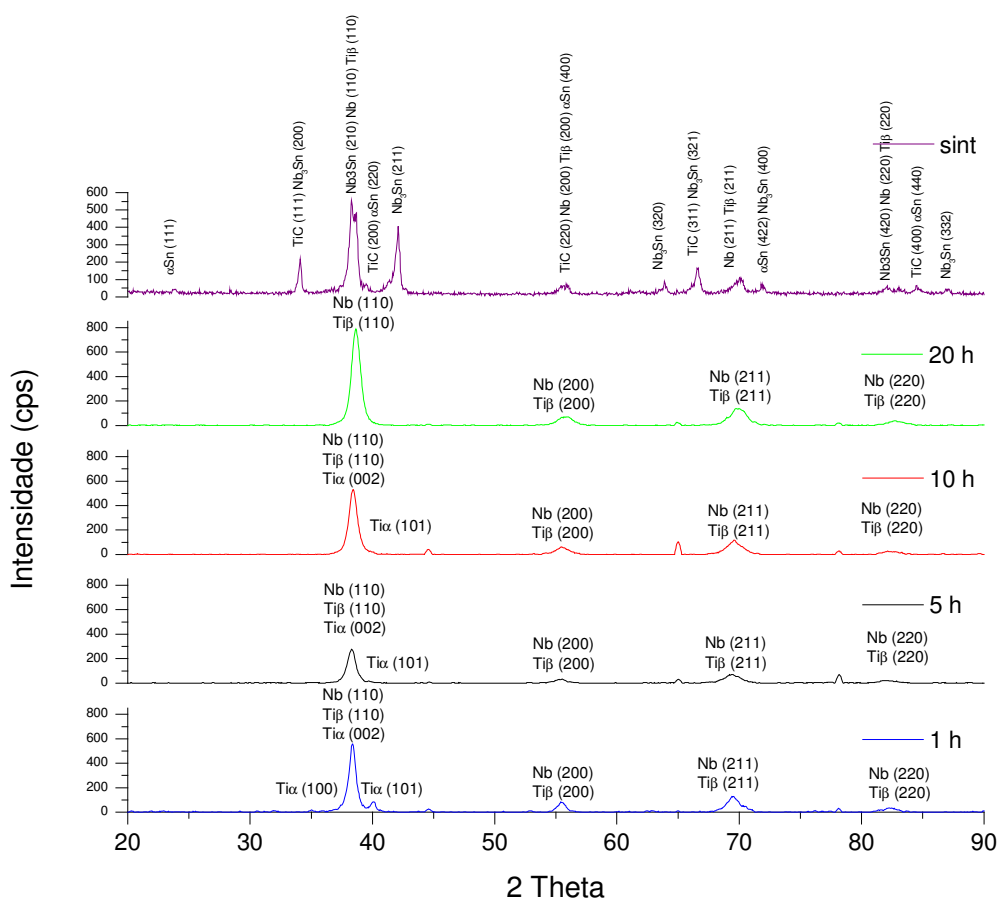


FIGURA 18 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PÓS Ti50Nb10Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 13 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DO Ti50Nb10Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	α Sn	TiC	Nb ₃ Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	5-0390	74-1219	19-0875
1h	13,6	66,2	20,1	0,1			
5 h	14,5	70,5	15,0				
10 h	16,1	78,7	5,1	0,1			
20 h	17,0	83,0					
Sint.	11,6	56,6			2,6	26,2	2,9

As análises semiquantitativas por espectrofotometria de raios X indicaram que as amostras foram representativas, pois, as proporções originais se mantiveram durante o processo de moagem. O elemento que mais variou foi o estanho, provavelmente porque este elemento sofreu mais soldagem a frio. Após a moagem obteve-se uma contaminação de 3,5% de Fe, Ni e Cr devido ao material das esferas e do vaso utilizado, como mostrado pela Tabela 14.

TABELA 14 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM MASSA DE PÓS Ti50Nb10Sn

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni	Mn
0 h	59,9	24,3	15,3	0,3	0,1		
1 h	60,7	25,4	12,0	1,3	0,4	0,2	
5 h	61,2	23,2	13,1	1,7		0,3	
10 h	61,2	23,3	12,6	1,8	0,5	0,3	0,2
20 h	60,7	23,0	12,4	2,8	0,7	0,4	

5.1.3 Amostras Ti45Nb10Sn

Durante a retirada das amostras de pós Ti45Nb10Sn do moinho de bolas planetário as partículas encontravam-se soltas, não ocorrendo assim a soldagem a frio. Quando comparando com os pós Ti37,5Nb25Sn e Ti50Nb10Sn uma maior quantidade de material foi recuperada, 33,5% em peso.

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X dos pós Ti45Nb10Sn para os tempos de moagem. Nas moagens até 20 hrs. as fases identificadas foram o nióbio e o titânio β . Ao longo da moagem surgiu a fase de titânio alfa, no entanto esta não permaneceu ao término da moagem. A Tabela 15 mostra as porcentagens relativas das fases ao longo da moagem.

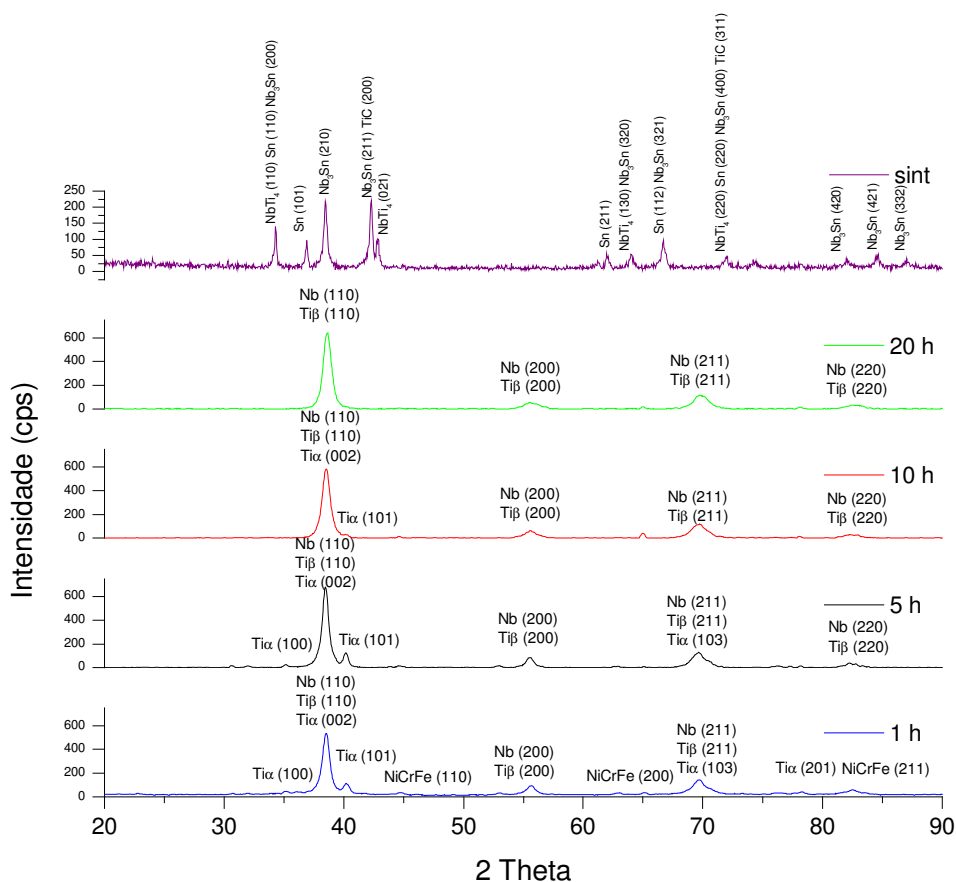


FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti45Nb10Sn MOÍDOS ATÉ 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 15 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DO Ti45Nb10Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	TiC	NbTi ₄	Sn	Nb ₃ Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	32-1383	18-0899	19-1365	19-0875
1h	13,6	66,2	20,1	0,1				
5 h	13,5	66,7	20,8					
10 h	15,1	73,4	11,5					
20 h	17,0	83,0						
Sint.					35,3	6,4	36,3	22,1

Os pós Ti45Nb10Sn moídos por 20 hrs., continham 2,6% de contaminação de Fe, Cr e Ni provenientes do material das esferas de moagem e do vaso. As amostras tiveram variações significativas na porcentagem relativa dos três principais componentes. Sendo que o nióbio teve um acréscimo na porcentagem e os demais elementos uma diminuição, como está mostrado na Tabela 16.

TABELA 16 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM MASSA (%) DE Ti45Nb10Sn

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	55,6	28,2	15,8	0,3	0,1	
1 h	57,5	27,4	13,2	1,3	0,4	0,2
5 h	59,5	23,2	14,8	1,6	0,5	0,3
10 h	58,3	26,0	13,1	1,7	0,6	0,3
20 h	58,4	25,8	12,9	2,1	0,6	0,3

5.1.4 Amostras Ti30Nb20Sn

Após uma hora de moagem foi notada uma pequena quantidade de partículas soltas no interior do vaso sendo que a maioria se encontrava aderidas nas superfícies das esferas e do vaso. Com cinco horas de moagem, a mistura se mantinha soldada. Entretanto, a quantidade de pós soltos aumentaram. Após dez e vinte horas de moagem, foi notada uma aderência excessiva de pós Ti30Nb20Sn, assim, foi recuperado apenas 20,4%, em peso, dos pós iniciais.

A liga Ti30Nb20Sn apresentou, ao término da moagem, a presença das fases do Nb, do Ti β e do Ti α , com uma pequena contaminação pelo aço inoxidável. A Figura 20 mostra as fases identificadas ao longo da moagem e a Tabela 17 as porcentagens relativas das fases formadas para as amostras em diferentes tempos de moagem.

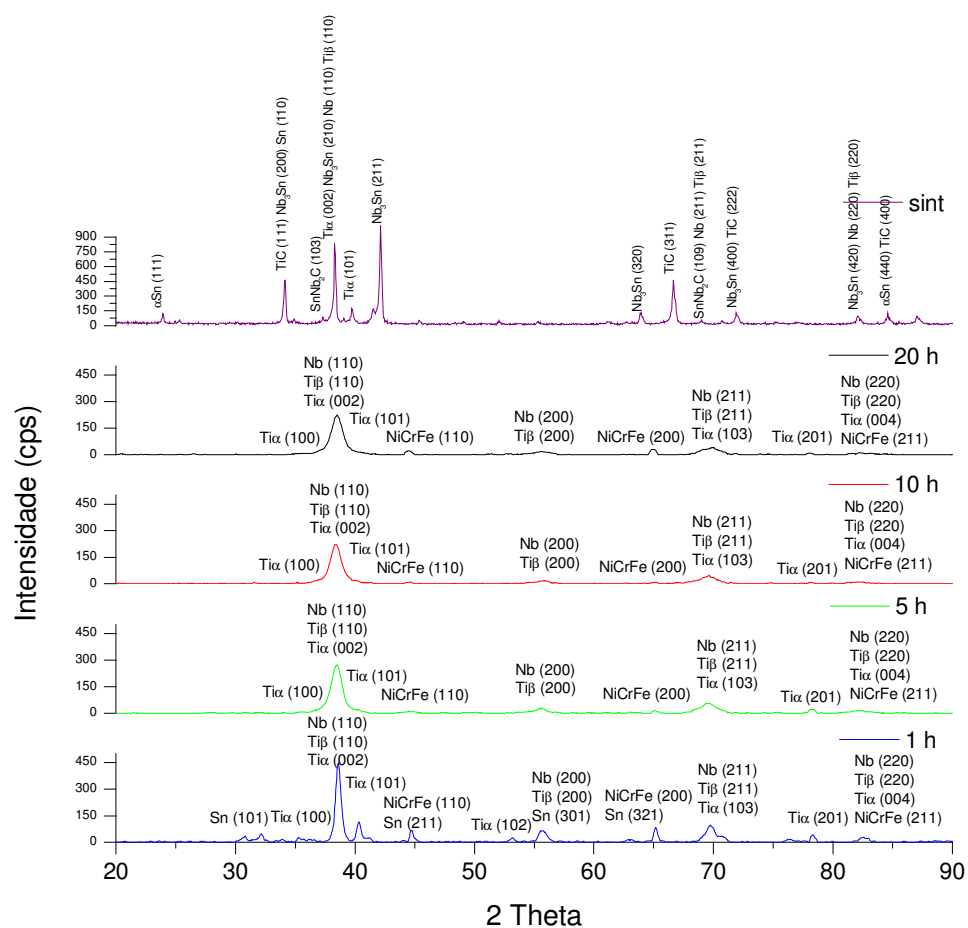


FIGURA 20 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₃₀Nb₂₀Sn MOÍDOS ATÉ AS 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 17 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti₃₀Nb₂₀Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	Nb ₃ Sn	Sn	TiC	SnNb ₂ C	Sn	Sn α
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	19-0875	04-0673	74-1219	28-1395	18-1380	05-0390
1h	10,1	49,2	23,3	0,3		17,1				
5 h	15,6	76,1	8,2	0,1						
10 h	15,2	74,2	10,5	0,1						
20 h	14,6	71,4	13,9	0,2						
Sint.	6,0	29,0	15,2		5,6		19,0	13,8	1,5	10,0

Com as análises semiquantitativas notamos que houve um acréscimo médio de 5,0% do nióbio na mistura, em detrimento dos demais componentes. A contaminação ao término da moagem foi de 5,8%. Na Tabela 18 temos as

porcentagens de cada componente encontrado nas amostras coletadas ao longo da moagem.

TABELA 18 - RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti30Nb20Sn

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni	Mn
0 h	36,9	31,2	31,4	0,3	0,1		
1 h	42,6	31,0	23,3	2,2	0,8	0,3	
5 h	43,0	25,7	26,2	4,0	1,0		0,2
10 h	41,0	26,1	26,4	4,5	1,2	0,6	0,1
20 h	41,9	26,3	25,7	4,5	1,1	0,6	

5.1.5 Amostras de Ti40Nb10Sn

Mecanismos de soldagem não foram observados e durante toda a moagem no moinho de bolas planetário as partículas se encontravam soltas. O tamanho das partículas foi variando com o aumento do tempo de moagem, sendo que estas foram aumentando de dimensão. A recuperação total de pós foi de 48,3%, em peso.

A análise dos difratogramas de raios X de pós do Ti40Nb10Sn indicou, ao término da moagem, somente a presença de picos de Nb e Ti β , sendo este com 83,0 % e aquele com 17,0%, em volume. A Figura 21 as fases formadas durante a moagem e a Tabela 19 as porcentagens relativas das fases.

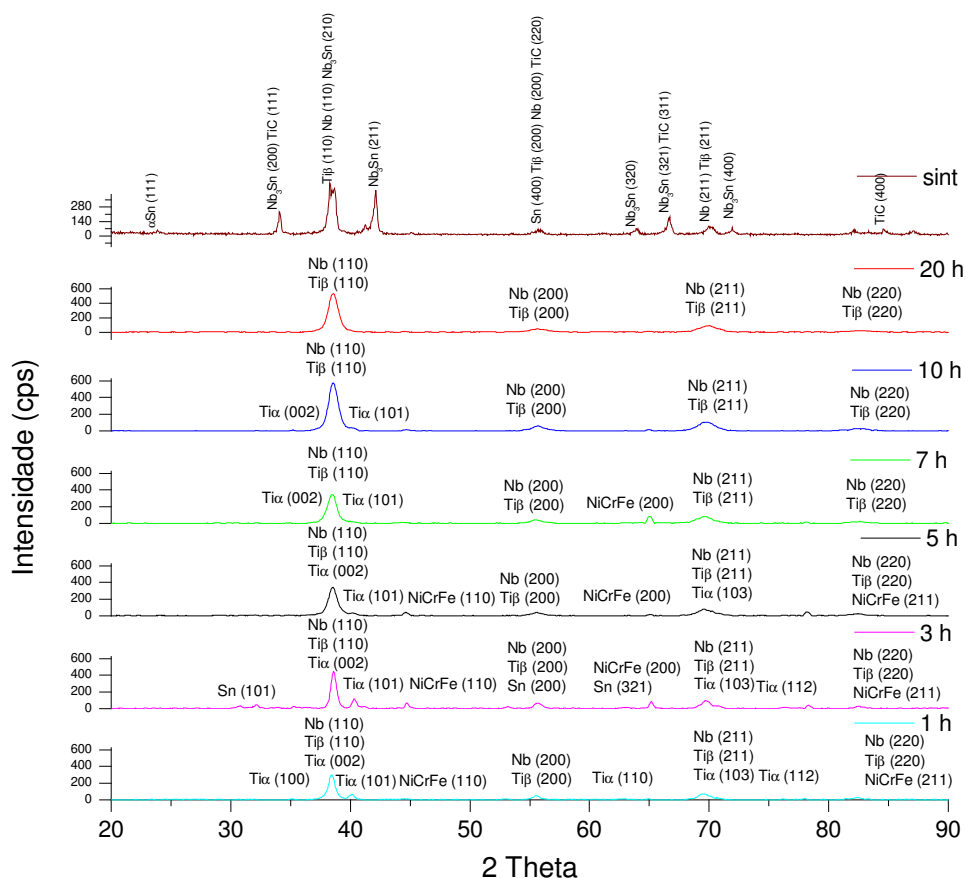


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₄₀Nb₁₀Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 19 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti₄₀Nb₁₀Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	Sn	Nb ₃ Sn	TiC	α Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	04-0673	19-0875	74-1219	05-0390
1h	12,7	62,0	25,3	0,1				
3 h	10,1	49,2	23,3	0,3	17,1			
5 h	14,2	69,3	16,2	0,2				
7 h	15,0	73,2	11,7	0,1				
10 h	15,7	77,1	7,2					
20 h	17,0	83,0						
Sint.	12,2	59,4				5,7	19,0	3,8

As amostras que foram retiradas e analisadas por espectrometria de raios X, demonstram que a relação entre os três componentes se manteve praticamente a mesma durante a moagem, no entanto diferente da relação original. A mistura final

continha contaminantes da ordem de 4,2 %. A Tabela 20 apresenta os valores para todas as amostras.

TABELA 20 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti40Nb10Sn

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	50,9	32,3	16,3	0,3	0,1	
1 h	53,6	31,1	11,1	2,9	0,9	0,4
3 h	52,6	28,9	14,4	2,9	0,9	0,4
5 h	53,7	27,6	15,0	2,6	0,7	0,4
7 h	51,6	30,3	13,5	3,2	0,8	0,4
10 h	53,2	28,8	13,7	3,2	0,8	0,4
20 h	54,1	27,9	13,5	3,2	0,9	0,5

5.1.6 Amostra de Ti40Nb10Sn sintetizada no moinho de atrito

Durante todo o processo de moagem, os pós permaneceram soltos. A recuperação de pós foi de 81,8%.

A Figura 22 mostra as fases formadas ao longo do processo de moagem e a Tabela 21 a porcentagem volumétrica das fases.

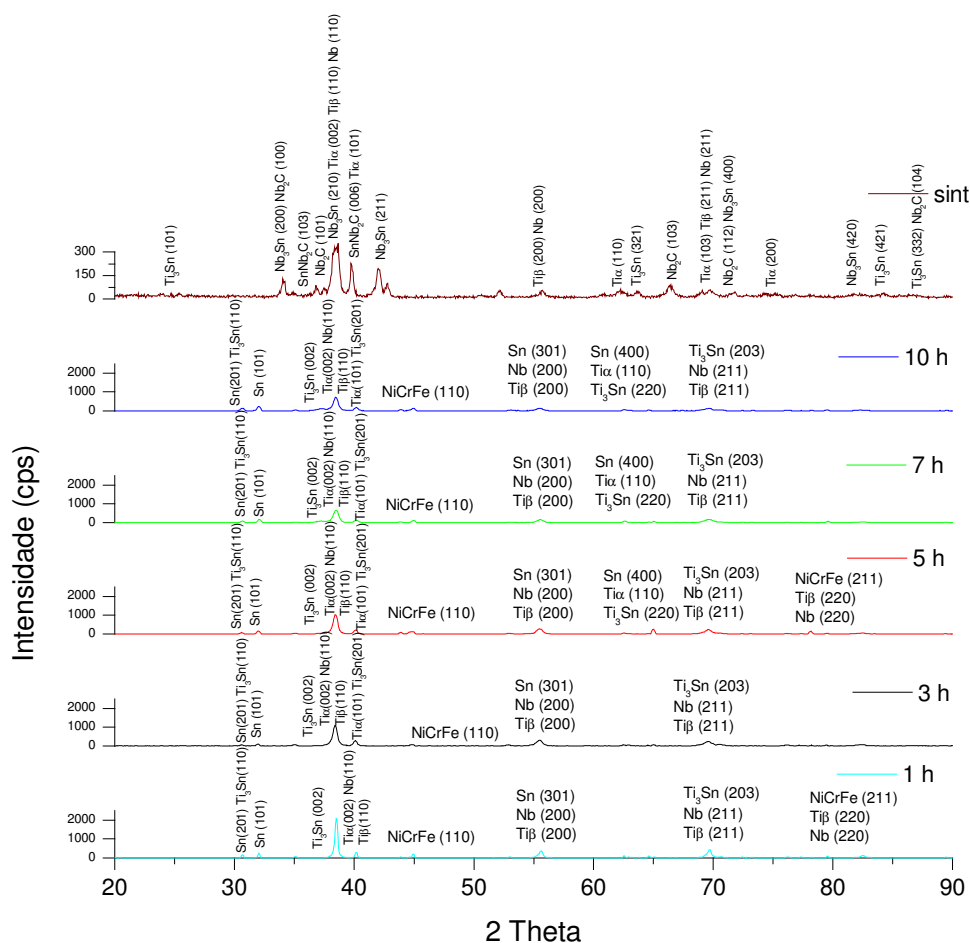


FIGURA 22 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₄₀Nb₁₀Sn DO MOINHO DE ATRITO AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 21 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti₄₀Nb₁₀Sn DO MOINHO DE ATRITO

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Sn	Ti ₃ Sn	Ni-Cr-Fe	Nb ₂ C	SnNb ₂ C	Nb ₃ Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	4-0673	6-0583	35-1375	15-0127	28-1395	19-0875
1h	12,0	58,6	14,7	10,5	3,9	0,2			
3 h	11,4	55,5	22,2	5,0	5,8	0,1			
5 h	11,6	56,5	17,9	9,0	4,7	0,3			
7 h	10,7	52,0	17,0	15,6	4,5	0,2			
10 h	9,0	43,9	19,7	22,0	5,2	0,3			
Sint.	8,3	40,4	23,2		6,1		6,0	14,4	1,7

A Tabela 22 apresenta os valores de porcentagem dos componentes encontrados em análises de espectrometria. A mistura apresentou uma grande variação da porcentagem mássica dos três principais elementos originais ao longo da moagem.

A contaminação pelo aço inoxidável foi de 0,2% em massa.

TABELA 22 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti40Nb10Sn DO MOINHO DE ATRITO

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Ni	Cr
0 h	50,9	32,3	16,3	0,3	0,1	0,1
1 h	50,2	38,8	10,4		0,2	0,4
3 h	37,8	50,2	11,6	0,3	0,2	
5 h	35,9	54,3	9,3	0,4		
7 h	56,3	29,1	13,9	0,5	0,2	
10 h	51,5	36,7	11,1	0,5	0,2	

5.1.7 Amostras de Ti40NbH10Sn

Durante o processamento de pós Ti40NbH10Sn no moinho de bolas planetário, as partículas ficaram soltas até a terceira hora. Com a continuação do processo, logo após e até o final, começou a ocorrer a soldagem a frio e uma recuperação de 44,0%, foi encontrada.

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X de pós Ti40NbH10Sn e as fases formadas ao longo do processo de moagem e a Tabela 23 as porcentagens relativas, em volume.

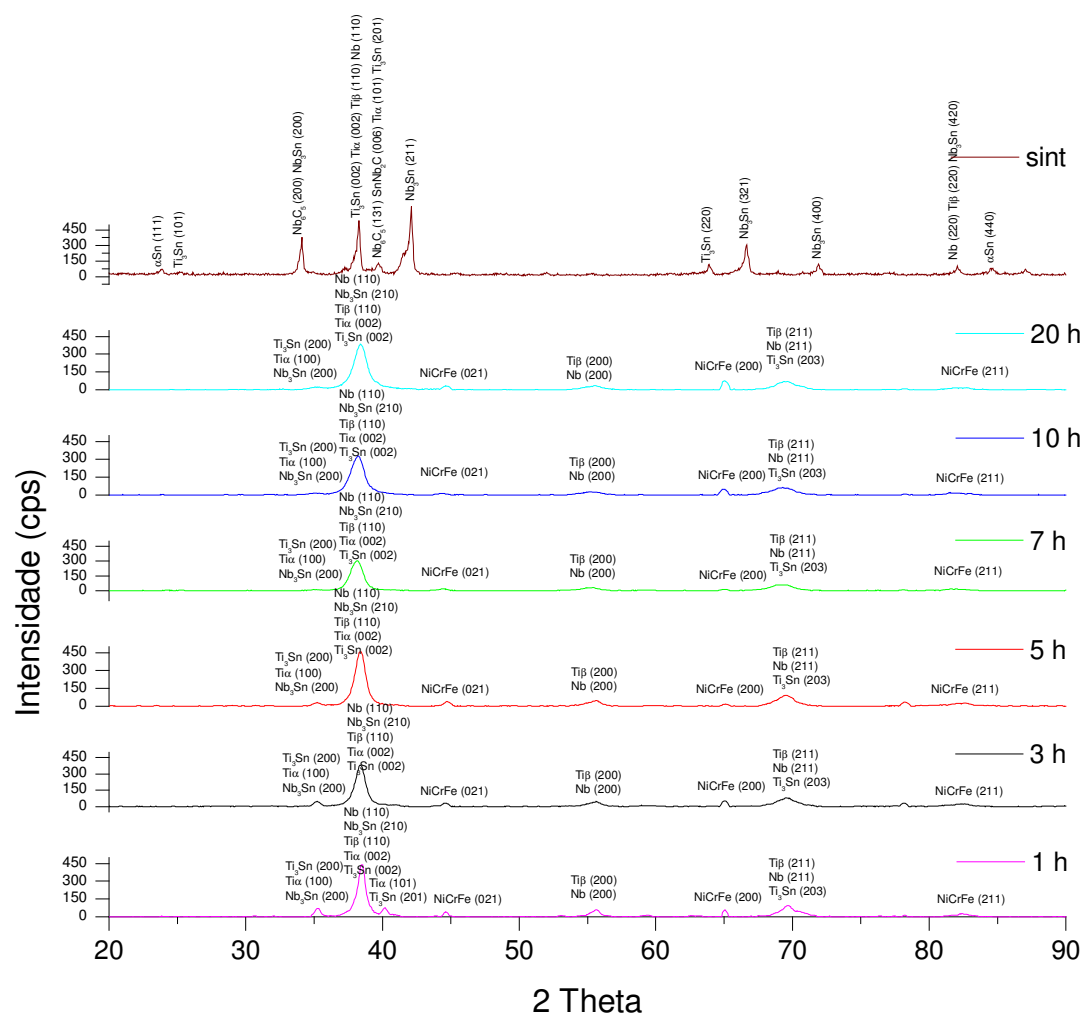


FIGURA 23 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₄₀NbH₁₀Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 23 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DO Ti₄₀NbH₁₀Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	Ti ₃ Sn	Nb ₆ C ₅	SnNb ₂ C	Sn alfa	Nb ₃ Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	6-0583	37-1201	28-1395	05-0390	19-0875
1h	13,5	65,7	16,4	0,2	4,3				
3 h	15,4	75,2	7,2	0,2	1,9				
5 h	14,6	71,0	11,3	0,2	3,0				
7 h	14,6	71,2	11,2	0,2	2,9				
10 h	15,6	75,8	6,8	0,1	1,8				
20 h	15,3	74,3	8,1	0,3	2,1				
Sint.	6,2	30,3	15,0		3,9	1,9	37,1	1,3	4,3

A Tabela 24 mostra os valores em porcentagem mássica de cada elemento da mistura, sendo que a contaminação final pelo Fe, Cr e Ni foi de 6,2 %. A mistura teve variações, em especial em relação ao estanho, que apresentou uma maior tendência a formar a soldagem a frio quando comparada com os demais elementos químicos.

TABELA 24 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti40NbH10Sn

Tempo	NbH	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni	Mn
0 h	51,2		32,1	16,2	0,3	0,1		
1 h		48,6	35,5	12,6	2,3	0,8	0,3	
3 h		50,6	32,0	13,5	3,1	0,9		
5 h		47,7	35,7	10,0	4,7	1,3	0,6	
7 h		49,7	31,4	11,3	5,3	1,4	0,7	0,1
10 h		50,5	29,2	12,0	5,9	1,5	0,7	0,2
20 h		50,8	30,5	12,1	4,7	1,2	0,7	

5.1.8 Amostras de Ti45Nb5Sn

Durante o processamento de pós Ti45Nb5Sn no moinho de bolas planetário, o fenômeno de soldagem a frio passou a acontecer após cinco horas de moagem. A recuperação de pós foi de 43,1%.

Os difratogramas de raios X (Figura 24) de pós Ti45Nb5Sn indicaram a presença das fases formadas ao longo da moagem. As principais fases identificadas em pós moídos por diferentes tempos de moagem, foram o Nb, Ti α e o Ti β . A Tabela 25 mostra as porcentagens volumétricas das fases formadas.

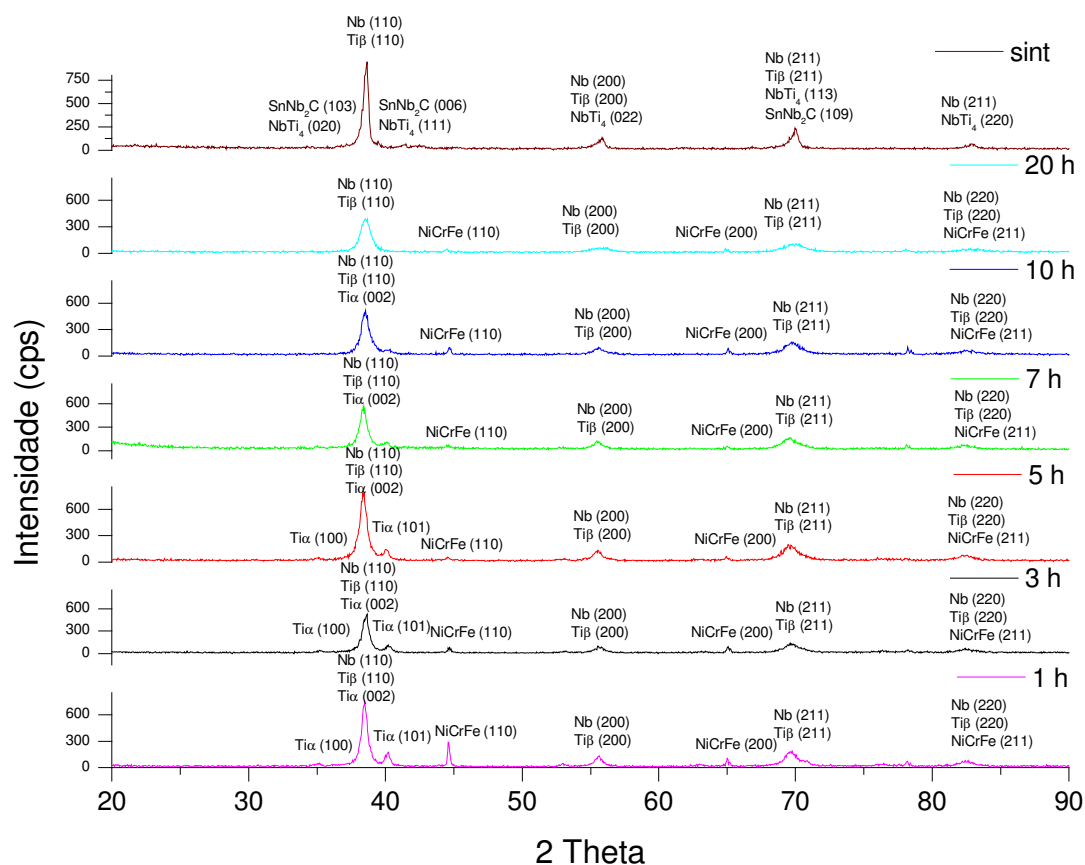


FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₄₅Nb₅Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 25 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti₄₅Nb₅Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	SnNb ₂ C	NbTi ₄
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	28-1395	17-0102
1h	12,5	60,8	26,2	0,5		
3 h	13,1	64,1	22,6	0,2		
5 h	13,5	65,9	20,5	0,1		
7 h	12,9	62,6	24,5	0,1		
10 h	14,5	71,2	14,1	0,2		
20 h	16,9	83,0		0,1		
Sint.	12,2	59,5			23,2	5,0

Experimentos de moagem em vaso e esferas de aço inoxidável contribuíram para uma contaminação de Fe, Cr e Ni em 3,3%. As porcentagens relativas dos três

principais elementos se mantiveram aproximadamente as mesmas. A Tabela 26 mostra os resultados encontrados em análises de fluorescência de raios X.

TABELA 26 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti45Nb5Sn

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	58,3	32,9	8,3	0,3	0,1	
1 h	51,4	39,9	5,9	2,0	0,5	0,3
3 h	57,7	33,1	6,3	2,0	0,6	0,3
5 h	59,2	32,6	5,4	2,0	0,5	0,3
7 h	58,5	32,4	6,3	1,9	0,5	0,3
10 h	61,8	29,4	5,9	2,1	0,5	0,3
20 h	61,9	27,8	6,6	2,6	0,7	0,4

5.1.9 Amostras Ti45NbH5Sn

Os pós Ti45NbH5Sn permaneceram soltos até a terceira hora. Logo após, o processo de soldagem a frio começou a ocorrer e permaneceu até o término da moagem, com vinte horas. A recuperação de pós foi de 43,8%, em peso.

A Figura 25 mostra as fases formadas e na Tabela 27 as suas porcentagens, em volume.

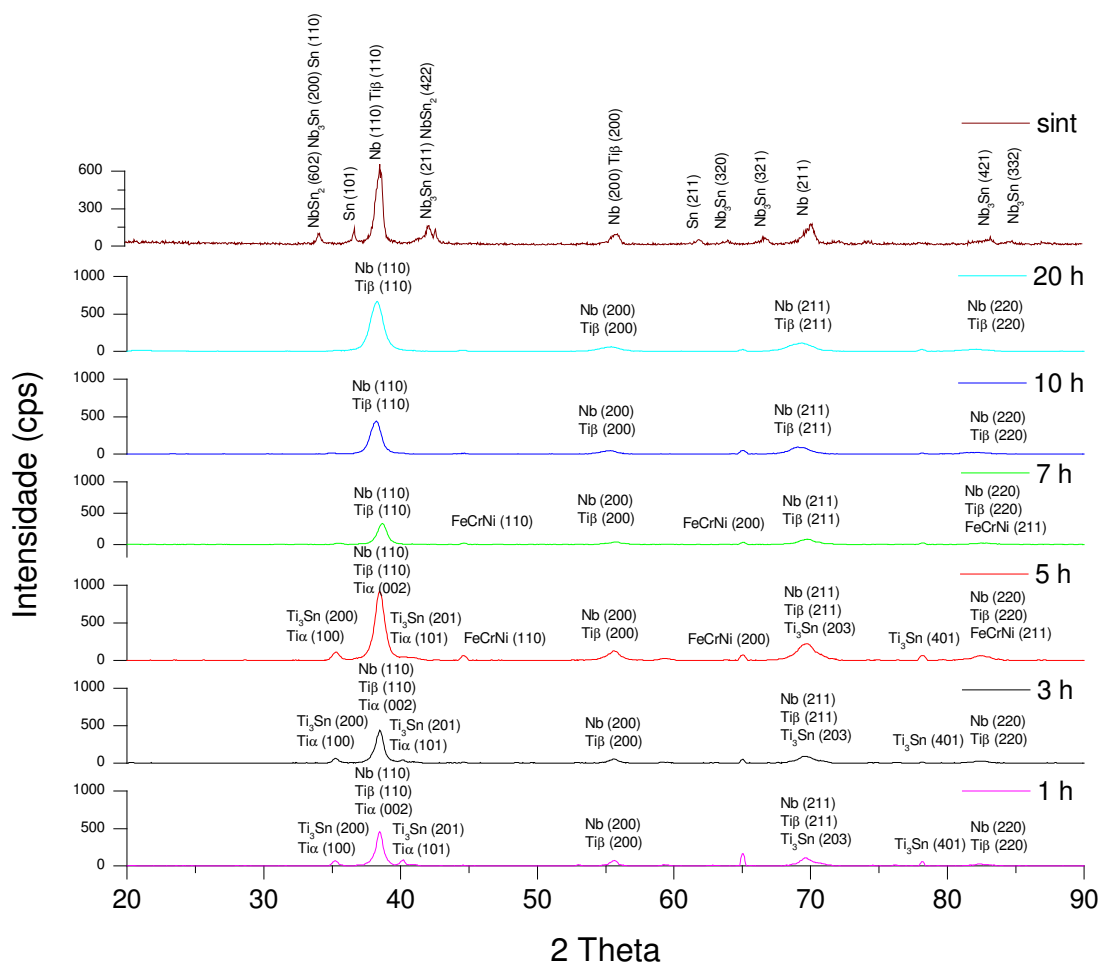


FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS Ti₄₅Nb₅H₅Sn AO LONGO DE 20 HORAS E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO

TABELA 27 - PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti₄₅Nb₅H₅Sn

Tempo	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ti ₃ Sn	Ni-Cr-Fe	NbSn ₂	Nb ₃ Sn	Sn
JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	6-0583	35-1375	15-0481	19-0875	19-1365
1h	13,0	63,9	18,3	4,8				
3 h	16,6	65,1	14,5	3,8				
5 h	15,3	75,1	7,4	2,0	0,2			
7 h	16,9	83,0			0,1			
10 h	17,0	83,0						
20 h	17,0	83,0						
Sint.	7,8	38,1				51,4	0,8	2,0

A contaminação da amostra pelo aço inoxidável, ao término da moagem, foi de 3,9%.

Pós de Ti45NbH5Sn moídos por uma hora apresentaram a maior diferença entre a porcentagem dos elementos iniciais e as medidas através da espectrometria por fluorescência. O estanho foi quem teve a maior redução na porcentagem. Os resultados estão apresentados na Tabela 28.

TABELA 28 - RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA EM % MÁSSICA DE PÓS Ti45NbH5Sn

Tempo	NbH	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	58,6		32,7	8,2	0,3	0,1	
1 h		56,9	36,4	5,7	0,9		0,2
3 h		57,7	33,8	6,7	1,2	0,3	0,2
5 h		58,3	33,6	6,2	1,3	0,4	0,3
7 h		58,3	33,3	6,4	1,4	0,4	0,2
10 h		58,8	31,7	6,7	1,9	0,6	0,3
20 h		59,7	29,8	6,3	3,0	0,8	0,5

5.2 CÁLCULOS DO TAMANHO DOS CRISTALITOS DE PÓS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn AO LONGO DO PROCESSO DE MOAGEM

Para a o cálculo do tamanho do cristalito e da deformação da rede cristalina utilizou-se a metodologia de cálculo apresentada no capítulo 4.2.5. A fase que obteve a maior intensidade, em cps, na difração de raios X, foi a fase escolhida para fornecer as informações da largura a meia altura e do ângulo de difração. Como era necessário formar uma reta, optou-se por usar as informações de três dos seus picos, com o auxílio da respectiva ficha JCPDS. Estas informações foram colocadas em gráfico. Como normalmente elas não formavam uma reta, como a mostrada na Figura 15, invariavelmente era necessário realizar uma regressão linear. A Tabela 29 mostra os valores encontrados para o tamanho médio do cristalito, para os diversos períodos de moagem, e a Tabela 30 as correspondentes deformações angulares da rede cristalina.

TABELA 29 - TABELA DE TAMANHOS MÉDIOS DE CRISTALITOS AO LONGO DO PROCESSO DE MOAGEM DE PÓS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn

Tempo (hr)	Ti40Nb10Sn at	Ti40NbH10Sn	Ti40Nb10Sn	Ti45Nb5Sn	Ti45NbH5Sn	Ti37,5Nb25Sn	Ti50Nb10Sn	Ti45Nb10Sn	Ti30Nb20Sn
0	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
1	23,0	10,4	11,6	8,5	11,2	7,4	10,6	8,4	11,2
3	16,6	7,9	11,2	11,2	11,7				
5	12,0	6,5	6,5	10,5	8,2	6,6	9,6	12,6	5,2
7	11,0	6,7	7,6	11,6	8,6				
10	14,1	3,5	7,8	9,3	7,9	4,6	8,8	9,5	5,0
20		5,6	7,9	7,8	6,9	3,7	8,4	8,5	5,3
sinterizado	6,0	19,3	6,3	11,2	8,7	38,9	6,5	14,4	35,0

TABELA 30 - TABELA DAS DEFORMAÇÕES ANGULARES DAS REDES CRISTALINAS, AO LONGO DO PROCESSO DE MOAGEM, DE PÓS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn, EM GRAUS

Tempo (hr)	Ti40Nb10Sn at	Ti40NbH10Sn	Ti40Nb10Sn	Ti45Nb5Sn	Ti45NbH5Sn	Ti37,5Nb25Sn	Ti50Nb10Sn	Ti45Nb10Sn	Ti30Nb20Sn
0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1	-0,19	-0,38	-0,31	-0,68	-0,40	-0,88	-0,36	-0,63	-0,43
3	-0,20	-0,48	-0,43	-0,35	-0,25				
5	-0,44	-0,86	-0,84	-0,41	-0,51	-0,74	-0,33	-0,22	-1,10
7	-0,45	-0,49	-0,53	-0,31	-0,47				
10	-0,27	-1,62	-0,47	-0,47	-0,41	-1,42	-0,39	-0,32	-1,15
20		-0,86	-0,29	-0,39	-0,39	-1,74	-0,35	-0,43	-0,94
sinterizado	-1,24	-0,31	-1,01	-0,59	-0,66	-0,13	-0,92	-0,52	-0,14

A Figura 26 mostra os valores de cristalitos, em nm, ao longo do processo de moagem e após a sinterização para as nove ligas produzidas neste trabalho.

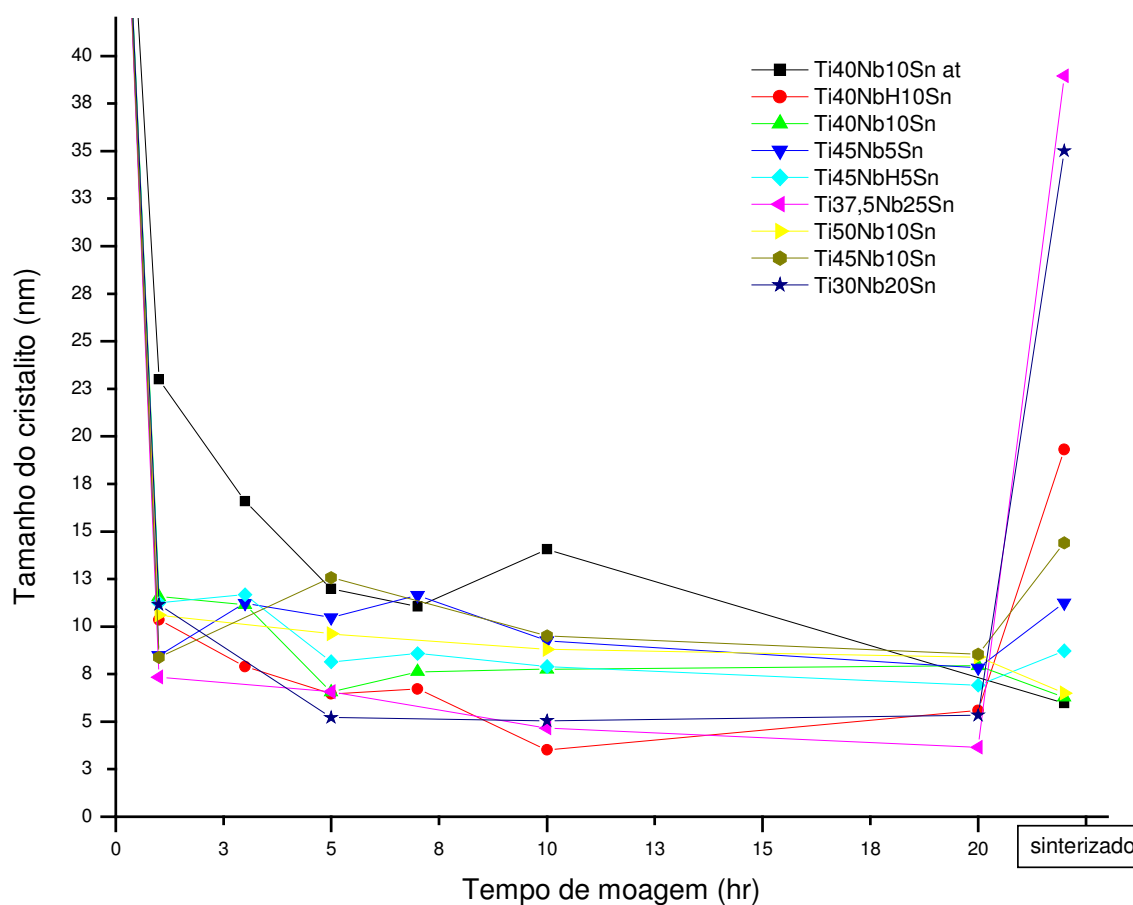


FIGURA 26 - TAMANHOS MÉDIOS DOS CRISTALITOS AO LONGO DO PROCESSO DE MOAGEM

Com os valores da Tabela 29 é possível calcular a redução percentual do

tamanho do cristalito, para determinados períodos de moagem. Como não houve a retirada de amostra para três e sete horas de moagem, para todas as ligas, a Tabela 31 mostra a redução que houve com uma, cinco, dez e vinte horas.

TABELA 31 - REDUÇÃO PERCENTUAL DO TAMANHO DO CRISTALITO, NOS INTERVALOS DE ZERO À UMA HORA, UMA À CINCO HORAS, CINCO À DEZ HORAS E DEZ À VINTE HORAS DO PROCESSO DE MOAGEM

Tempo (hr)	Ti40Nb10Sn at	Ti40NbH10Sn	Ti40Nb10Sn	Ti45Nb5Sn	Ti45NbH5Sn	Ti37,5Nb25Sn	Ti50Nb10Sn	Ti45Nb10Sn	Ti30Nb20Sn
0 -1	-63,2 %	-83,4%	-81,4 %	-86,4 %	-82,1 %	-88,2 %	-83,0 %	-86,6 %	-82,1 %
1 - 5	-47,8 %	-37,5 %	-44,0 %	23,5 %	-26,8 %	-10,8 %	-9,4 %	50,0 %	-53,6 %
5 -10	17,5 %	-46,2 %	20,0 %	-11,4 %	-3,7 %	-30,3 %	-8,3 %	-24,6 %	-3,8 %
10 - 20		60 %	1,3 %	-16,1 %	-12,7 %	-19,6 %	-4,5 %	-10,5 %	6,0 %

De acordo com os valores apresentados na Tabela 31 nota-se que houve uma maior redução percentual na primeira hora de moagem. Sendo mais intensa para o moinho de bolas planetário.

5.3 MICRODUREZA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Os valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas estão apresentados na Tabela 32. As condições dos testes foram as citadas no capítulo 4.2.8.

Como existia diferenças significativas entre as medidas realizadas para uma mesma amostra, devido à presença de fases diferentes, optou-se por realizar o mesmo número de medidas para as distintas fases, não havendo assim uma maior influência de uma determinada fase no valor médio.

Esta diferença pode ser observada pelo grande desvio padrão relacionado ao valor médio, visto que representa a microdureza de diferentes fases, geralmente duas. O desvio padrão passa a ser menor, geralmente, quando se avalia uma fase somente, como se pode observar nas duas últimas colunas. De maneira geral, a fase clara apresentou uma medida superior aos valores medidos nas fases mais cinzas, no microscópio ótico.

Os valores médios foram obtidos a partir de oito medidas, sendo a metade para a fase clara.

TABELA 32 - VALORES MÉDIOS DE MICRODUREZA

Liga	Média das fases	Desvio padrão	Média da fase clara	Desvio padrão
Ti45Nb5Sn	368	14	368	14
Ti40Nb10Sn	410	83	442	67
Ti37,5Nb25Sn	457	126	536	155
Ti30Nb20Sn	494	157	604	152
Ti40Nb10Sn at	499	136	483	111
Ti45NbH5Sn	503	88	461	80
Ti40NbH10Sn	528	121	599	122
Ti50Nb10sn	590	39	590	39
Ti45Nb10Sn	606	96	606	96

Com os valores da Tabela 32 foi possível calcular o limite à tração provável das ligas produzidas, através da Equação (12), como foi apresentado no capítulo 3.5. Os valores calculados de limite à tração estão na Tabela 33. Esta tabela trás os valores de microdureza nas unidades Rockwell C e Vickers. A equação utilizada para a conversão de unidades foi a Equação (13).

TABELA 33 - VALORES CALCULADOS DE TRAÇÃO PARA AS NOVE LIGAS PRODUZIDAS NESTE TRABALHO

Liga	Valor médio (HV)	Rockwell (HRC)	Limite da resistência à tração, calculada (MPa)
Ti45Nb5Sn	368	35	1.097,1
Ti40Nb10Sn	410	40	1.249,0
Ti37,5Nb25Sn	457	44	1.417,9
Ti30Nb20Sn	494	47	1.550,4
Ti40Nb10Sn at	499	48	1.570,2
Ti45NbH5Sn	503	48	1.584,8
Ti40NbH10Sn	528	50	1.673,4
Ti50Nb10Sn	590	55	1.895,6
Ti45Nb10Sn	606	56	1.952,8

Os valores limites de tração encontrados apresentaram alguns valores extremamente altos.

Quando comparados com os valores das ligas de titânio da referência [64], as ligas Ti40Nb10Sn at, Ti37,5Nb25Sn e Ti30Nb20Sn têm valores semelhantes de dureza e de limite de tração a liga de maior valor, a liga de titânio beta CEZ envelhecida a 550°C. Esta liga possui valores de microdureza de 460 HV e 1.560 Mpa de limite de resistência à tração.

As ligas Ti45NbH5Sn, Ti45Nb10Sn, Ti40NbH10Sn e Ti50Nb10Sn apresentaram valores superiores àqueles relatados na referência [64].

Como foi visto no capítulo 5.1, muitas das ligas apresentaram carbetos em sua composição, após a sinterização. Como estes intermetálicos são de extrema dureza, estes poderão ter influenciado na microdureza média das ligas. Na Tabela 34 temos uma relação entre a microdureza média das ligas e a soma da porcentagem volumétrica de todos os carbetos, identificados através das informações dos difratogramas de raios X.

TABELA 34 - MICRODUREZA MÉDIA DAS LIGAS DE Ti-Nb-Sn E A % VOLUMÉTRICA DOS SEUS CARBETOS

Liga	Microdureza média das fases	% volumétrica dos carbetos
Ti45Nb5Sn	368	23,2
Ti40Nb10Sn	410	19,0
Ti37,5Nb25Sn	457	31,9
Ti30Nb20Sn	494	32,8
Ti40Nb10Sn at	499	20,4
Ti45NbH5Sn	503	0,0
Ti40NbH10Sn	528	39,0
Ti50Nb10Sn	590	26,2
Ti45Nb10Sn	606	35,3

Segundo os valores da Tabela 34 houve a presença de carbetos em praticamente todas as ligas, com exceção da liga Ti 45NbH5Sn, entretanto não parece haver uma relação direta entre a porcentagem volumétrica dos carbetos e o valor médio da microdureza.

Como as ligas produzidas não foram submetidas a nenhum tratamento térmico posterior a sinterização, estes valores ainda poderiam ser superiores aos

alcançados. Pesquisas realizadas com as ligas VT22 e VT23 demonstraram que, com o tratamento adequado, é possível aumentar em 50 Mpa o limite de resistência a tração [65].

5.4 MEDIDA GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS

Foram realizadas as medidas para a determinação da distribuição granulométrica das partículas de pós Ti-Nb-Sn e Ti-NbH-Sn de cada liga, antes de serem sinterizadas. A mesma análise foi empregada no titânio em pó utilizado como reagente na preparação das nove ligas em estudo, resultando em um diâmetro médio de 66,97 μm .

Os valores médios das partículas para as ligas produzidas neste trabalho estão mostrados na Tabela 35 e as suas distribuições na Figura 27. As ligas que apresentaram uma distribuição próxima do normal, conforme visto no capítulo 4.2.9, foram: Ti40Nb10Sn at., Ti45Nb10Sn, Ti40NbH10Sn e a Ti50Nb10Sn. As demais apresentaram uma distribuição assimétrica, com os valores acima da média com uma área maior.

TABELA 35 - VALORES MÉDIOS DAS PARTÍCULAS DE PÓS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn AO FINAL DO PROCESSO DE MOAGEM

Liga	Diâmetro médio (μm)
Ti40Nb10Sn	51,17
Ti45Nb10Sn	60,93
Ti45NbH5Sn	67,82
Ti45Nb5Sn	183,66
Ti50Nb10Sn	42,39
Ti30Nb20Sn	81,25
Ti40Nb10Sn at	67,98
Ti37,5Nb25Sn	77,96
Ti40NbH10Sn	35,30

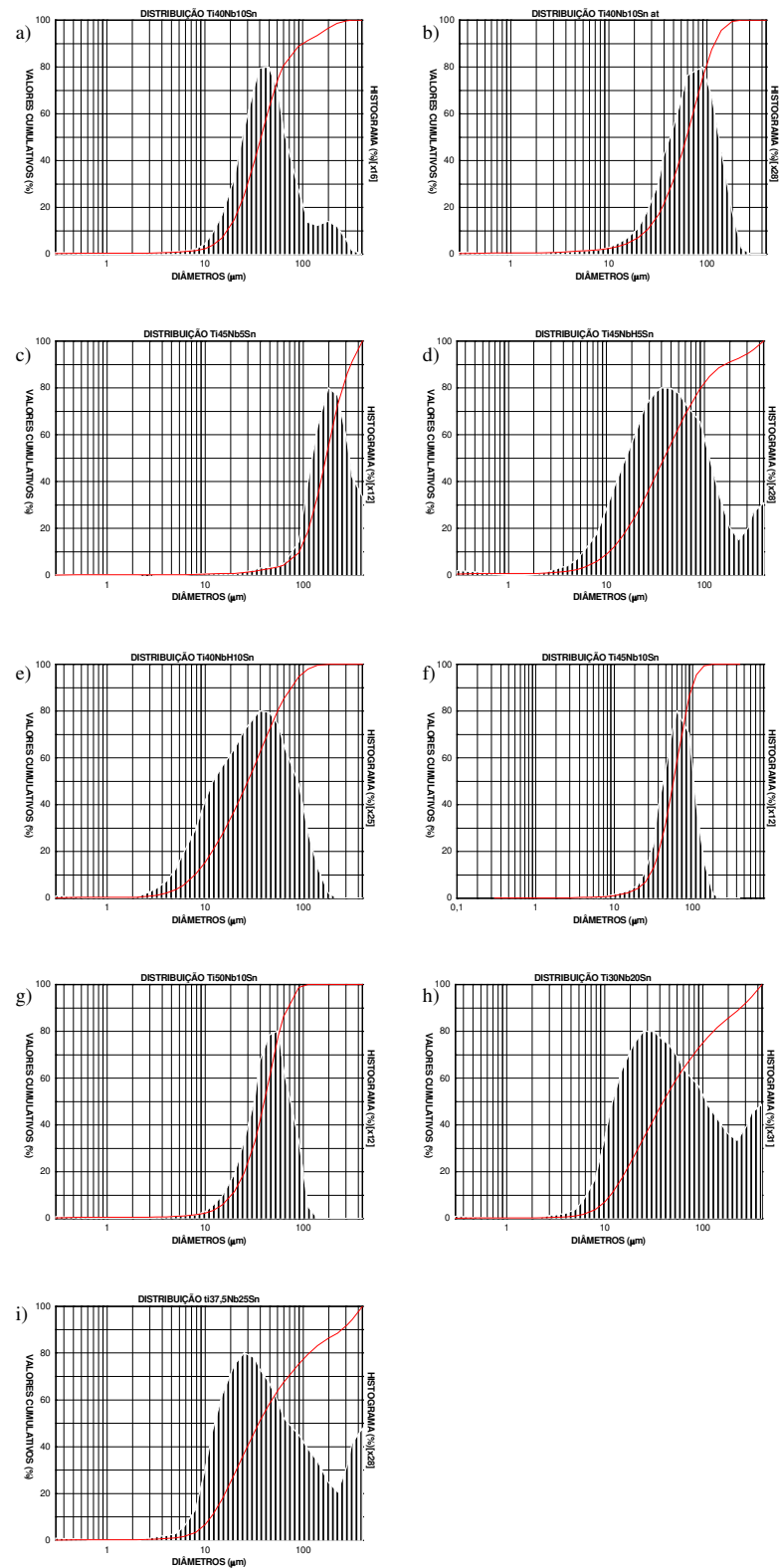


FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS Ti-Nb-Sn E Ti-NbH-Sn PRODUZIDAS NESTE TRABALHO: A) Ti40Nb10Sn, B) Ti40Nb10Sn AT, C) Ti45Nb5Sn, D) Ti45NbH5Sn, E) Ti40NbH10Sn, F) Ti45Nb10Sn, G) Ti50Nb10Sn, H) Ti30Nb20Sn E I) Ti37,5Nb25Sn

5.5 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS DE LIGAS Ti-Nb-Sn

Micrografias de ligas Ti-Nb-Sn das amostras sinterizadas foram obtidas pelas técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

As imagens foram realizadas em um microscópio ótico com um aumento de 1.000 vezes. Estas imagens foram identificadas com a letra *a* das Figuras 29 e 31 até a 38, as fases mais escuras são provavelmente depressões rasas na superfície, como verificadas nas imagens de topo da microscopia eletrônica de varredura. Estas depressões devem ter sido causadas durante o manuseio das amostras, entre as etapas de prensagem e de sinterização. Com a microscopia eletrônica de varredura foram geradas as imagens com ampliações de 500 e 1.800 vezes das Figuras 29 e 31 até a 38. A imagem *b* é a imagem normal, a *c* é a imagem de topo, onde se destaca a diferença de relevo, e a *d* é a imagem gerada pelo detector de elétrons retroespalhados (*EBSD*) que mostra as diferentes fases com tonalidades variando do claro para o escuro.

As microanálises por *EDS-Xray* foram realizadas somente nas ligas Ti40Nb10Sn e Ti37,5Nb25Sn. Com base nas informações obtidas com estas duas ligas foi possível identificar a distribuição dos elementos nas fases contidas nas demais ligas.

Com o auxílio do programa de computador Image-ProPlus foi possível calcular a porcentagem de cada fase nas imagens geradas usando o detector de elétrons retroespalhados.

Com as duas informações anteriores, somando-se ainda as porcentagens volumétricas das fases, já apresentadas no capítulo 5.1., e às imagens presentes no capítulo 3.4, tornou-se possível encontrar a fase correspondente.

A Figura 28 mostra a distribuição dos quatro principais elementos (titânio, nióbio, estanho e ferro) na liga Ti37,5Nb25Sn. Quanto mais intensa a cor, maior a concentração de cada elemento. Para facilitar a comparação, todas as imagens foram sobrepostas, produzindo a Figura 28f, que foi gerada através do programa de computador Image-ProPlus. Partindo desse princípio, pode-se afirmar que as fases observadas na Figura 28a (seta) são regiões de maior concentração de titânio. Em algumas regiões próximas às depressões ocorreram maiores concentrações de nióbio (seta na Figura 28f). As depressões não apresentaram nenhuma concentração específica de determinado elemento, pela visualização das fotos *b*, *c*, *d* e *e*.

Pela intensidade, o nióbio e o estanho estão mais concentrados, devido a sua porcentagem original na liga. O titânio está com uma concentração menor, mas de igual maneira bem distribuído. O ferro também estava presente, mas em menor concentração.

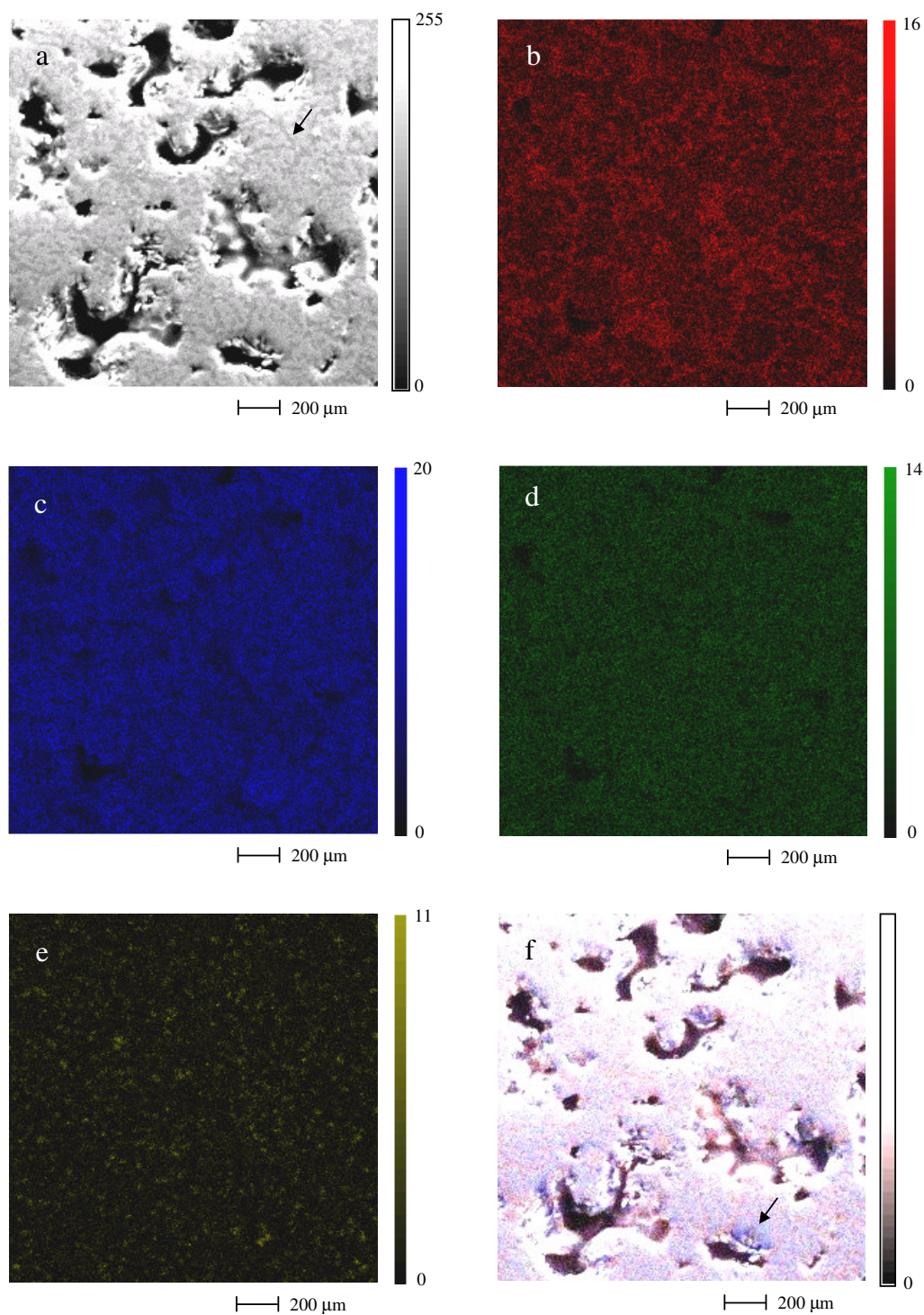


FIGURA 28 - IMAGENS DE MEV E EDS A PARTIR DO MAPEAMENTO DE RAIOS X DA LIGA Ti_{37,5}Nb₂₅Sn: a) MEV COM AUMENTO DE 500X, b) EDS DO TITÂNIO, c) EDS DO NIÓBIO, d) EDS DO ESTANHO, e) EDS DO FERRO E f) UNIÃO DAS IMAGENS a, b, c, d E e.

A Figura 29d mostra a presença de quatro fases distintas, uma branca, uma preta, uma cinza clara e a última cinza escura. Segundo a análise computacional da porcentagem das áreas ocupadas, a branca ocupa 48,9%, a preta 34,6%, a cinza escura 12,9% e a cinza clara 3,6%. Conforme os valores apresentados na Tabela 11 para a amostra sinterizada, com base nas informações da difratometria de raios X, o titânio alfa ocupa 50,0%, o carbeto de titânio 26,3%, os Ti_3Sn 6,0% e o carbeto de nióbio 5,6% . Pelas informações apresentadas a fase branca deve corresponder ao titânio alfa, a preta ao carbeto de titânio, a cinza escura ao Ti_3Sn e o carbeto de nióbio ocupa a região cinza clara.

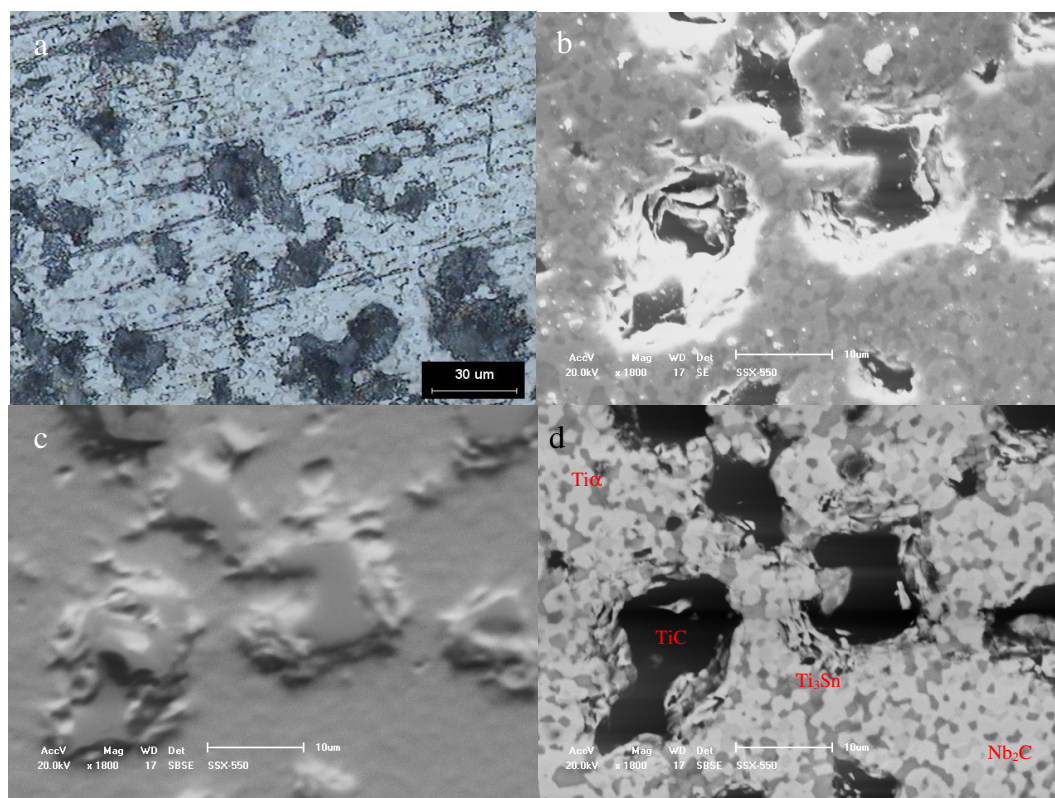


FIGURA 29 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE $Ti_{37,5}Nb_{25}Sn$: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

A Figura 30 mostra o mapeamento de raios X da microestrutura da liga $Ti_{40}Nb_{10}Sn$, a qual indica a distribuição dos quatro principais elementos (titânio,

nióbio, estanho e ferro). Quanto mais intensa a cor, maior a concentração de cada elemento. Todas as imagens foram sobrepostas, produzindo a Figura 30f, também gerada através do programa de computador Image-ProPlus.

A Figura 30b indica claramente que o titânio se concentrou em uma região parecida com a microestrutura Widmanstätten (seta), ver capítulo 3.4. Esta microestrutura é formada por titânio alfa e beta. Segundo a Figura 30e o ferro ficou mais concentrado ao redor dessa microestrutura. Pela análise das demais Figuras, nota-se que o nióbio ficou mais concentrado na região fora da região que lembra a microestrutura Widmanstätten, o estanho apresentou uma concentração um pouco inferior, o titânio com uma concentração menor ainda e o ferro foi o elemento menos concentrado, nessa região.

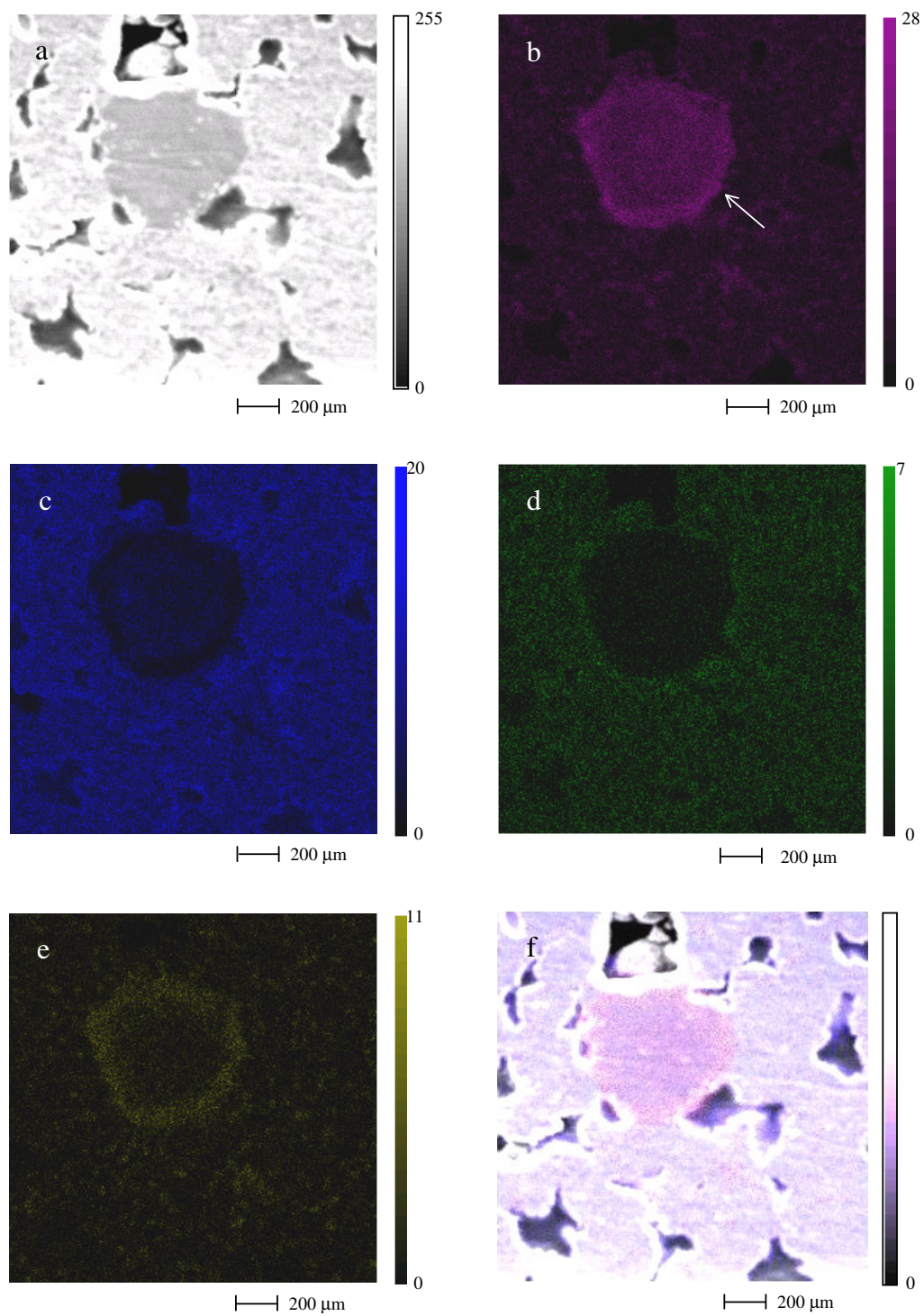


FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV DA LIGA $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{10}\text{Sn}$: a) MEV COM AUMENTO DE 500X, b) EDS DO TITÂNIO, c) EDS DO NIÓBIO, d) EDS DO ESTANHO, e) EDS DO FERRO E f) UNIÃO DAS IMAGENS a, b, c, d E e.

Na Figura 31*d* torna-se possível identificar quatro fases distintas: uma fase branca, uma preta, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus que reconhece a porcentagem das fases a região preta, responde por 63,9% da área, a região cinza clara, por 22,1% da área, a região branca, por 13,9% da área e, por último, a região cinza escuro, por apenas 0,1%. Conforme os cálculos da Tabela 19, o $Ti\beta$ está em 59,4% do volume da amostra, sendo seguido pelo carbeto de titânio com 19,0%, o nióbio com 12,2% e o Nb_3Sn com 5,7%. Comparando as duas informações, provavelmente o titânio beta é a fase preta, o carbeto de titânio é a cinza clara, o nióbio é a região branca e a fase cinza escuro seria o Nb_3Sn . A fase delimitada pelo quadrado pontilhado na Figura 31*d* apresenta uma região parecida com a microestrutura Widmanstätten, como se pode comparar com a morfologia da Figura 11 [46].

Na Figura 31*c* identificamos depressões superficiais.

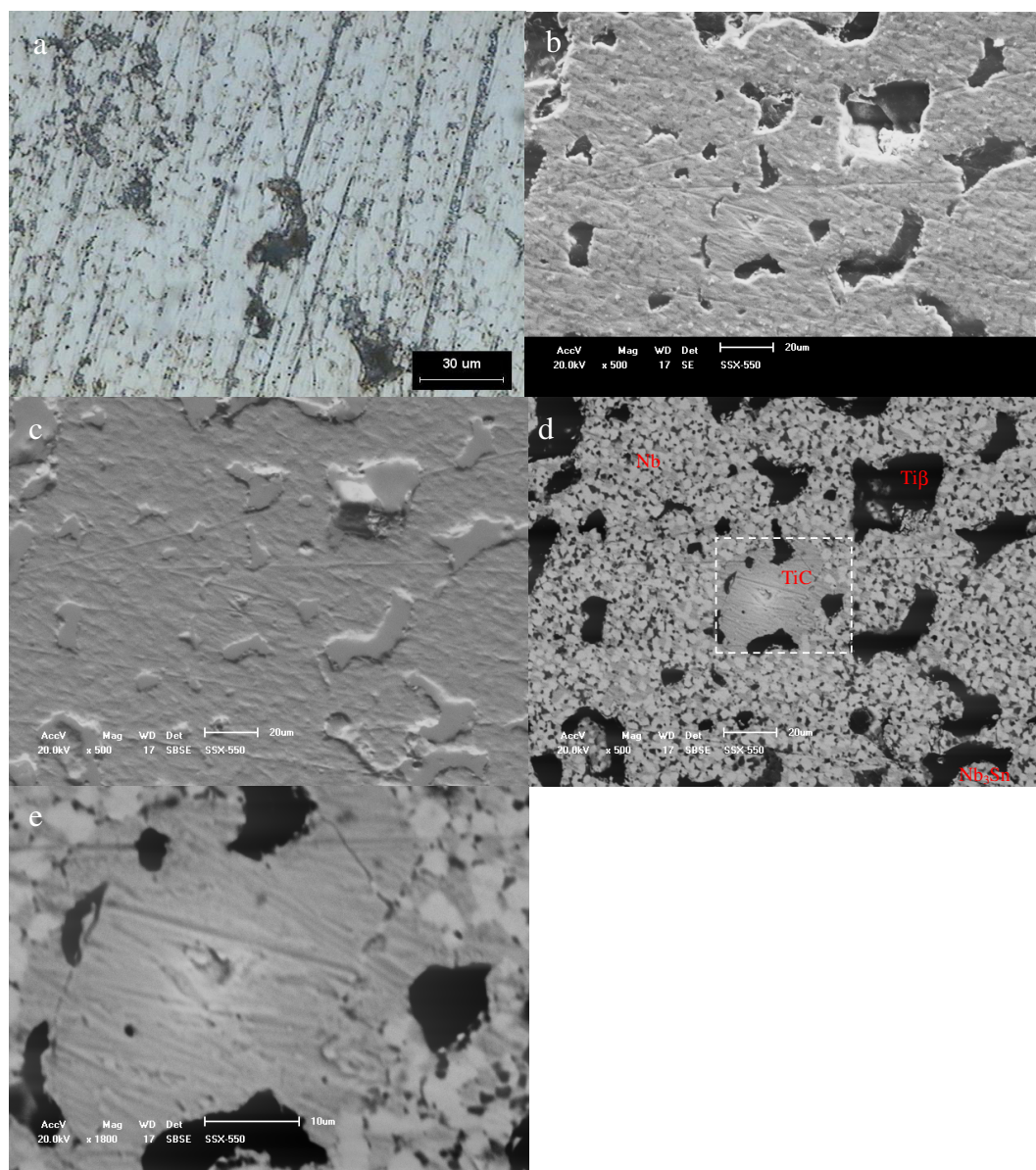


FIGURA 31 - IMAGENS DE M. O. E MEV DA LIGA DE Ti40Nb10Sn a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 500 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 500 VEZES, d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 500 VEZES E E) REGIÃO PONTILHADA DA IMAGEM D COM UM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

Segundo a Figura 32d a liga possui quatro fases predominantes. Uma fase branca, uma preta, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus, a região preta responde por 43,1% da área, a região branca, por 40,4% da área, a região cinza clara, por 9,4% da área e, por último, a região cinza escura representa 7,0%. O titânio beta responde por

29,0% do volume, o carbeto de titânio por 19,0%, o titânio alfa por 15,2% e o SnNb_2C por 13,8%, segundo a Tabela 17. Com base nessas informações, se atribui que a região preta seja a fase do titânio beta, a região branca o carbeto de titânio, a região cinza clara represente o titânio alfa e a região cinza escura o SnNb_2C . Na Figura 32c verificamos a distribuição das depressões.

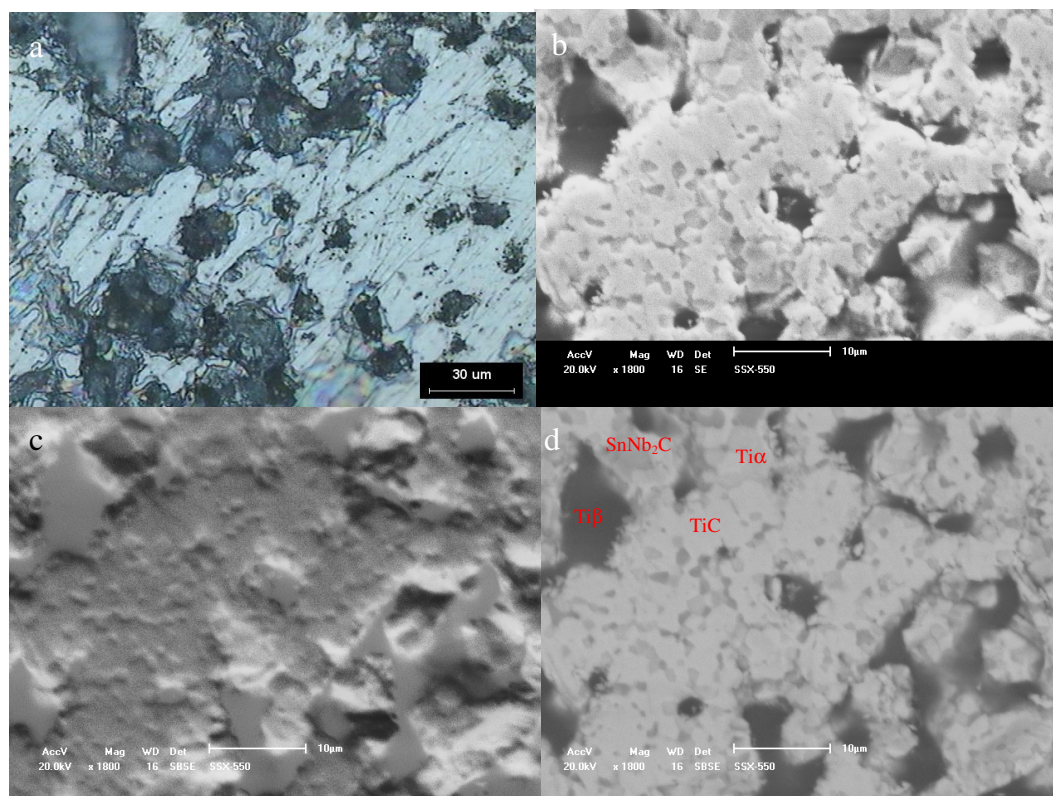


FIGURA 32 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE $\text{Ti}_{30}\text{Nb}_{20}\text{Sn}$: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

Na Figura 33d identifica-se quatro fases predominantes. Uma fase branca, uma preta, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus que interpreta imagens, a região cinza escura responde por 54,7% da área, a região branca, por 36,1% da área, a região cinza clara, por 7,4% da área e, por último, a região preta, por 1,9%. Como se pode observar pela Figura 33a as fases apresentam regiões distintas. De acordo com os cálculos e

informações da difração de raios X apresentados anteriormente na Tabela 21, as fases do Ti β , Ti α , SnNb₂C e o nióbio teriam as seguintes porcentagens volumétricas: 40,4, 23,2, 14,4 e 8,3%. Com base nos valores anteriores é provável que a fase preta seja o titânio beta, a fase branca seja o titânio alfa, a região cinza clara, SnNb₂C, e por último, a região cinza escura, o nióbio.

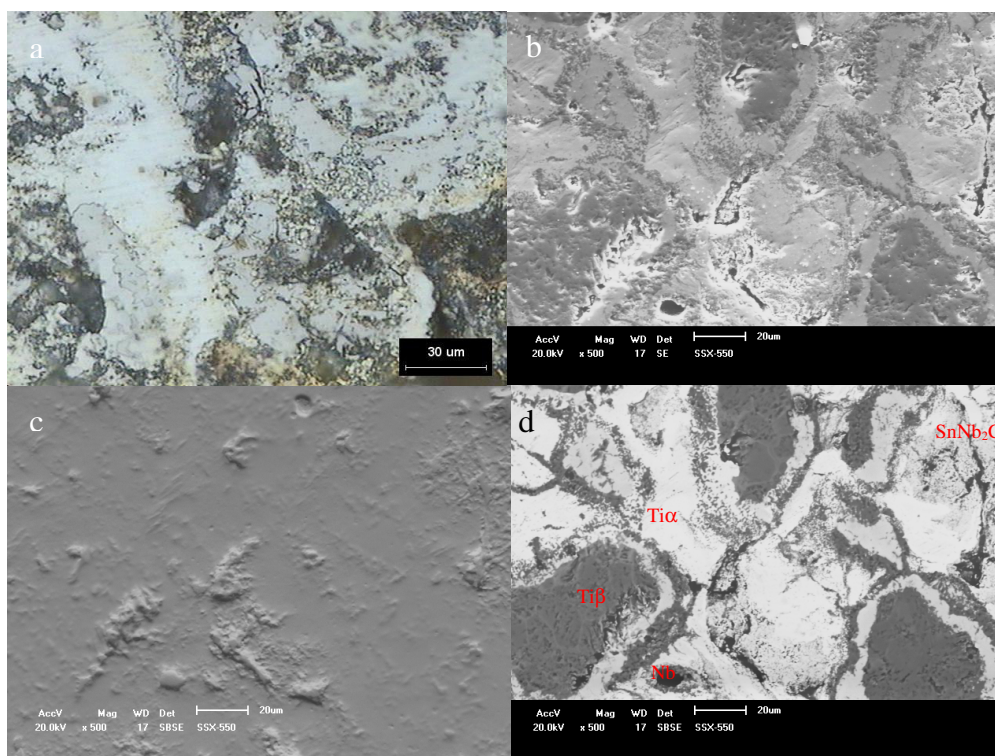


FIGURA 33 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti40Nb10Sn PRODUZIDA NO MOINHO DE ATRITO: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 500 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 500 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 500 VEZES.

A amostra do Ti45Nb10Sn possui diversas depressões superficiais, como se pode observar pela Figura 34c. Na Figura 34d distinguimos quatro fases, uma fase preta, uma fase branca, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus, a região branca responde por 50,0% da área, a região preta, por 30,3% da área, a região cinza escura, por 14,6% da área e, por último, a região cinza clara, por 5,1%. O estanho, respondendo por 36,3% do volume, o carbeto de titânio, por 35,3%, o Nb₃Sn, por 22,1% e o NbTi₄, por

6,4%. Conforme mostrado na Tabela 15. Visto isso, é provável que o estanho seja a região branca, o carbeto de titânio a região preta, o Nb_3Sn a região cinza escura e o NbTi_4 a região cinza clara.

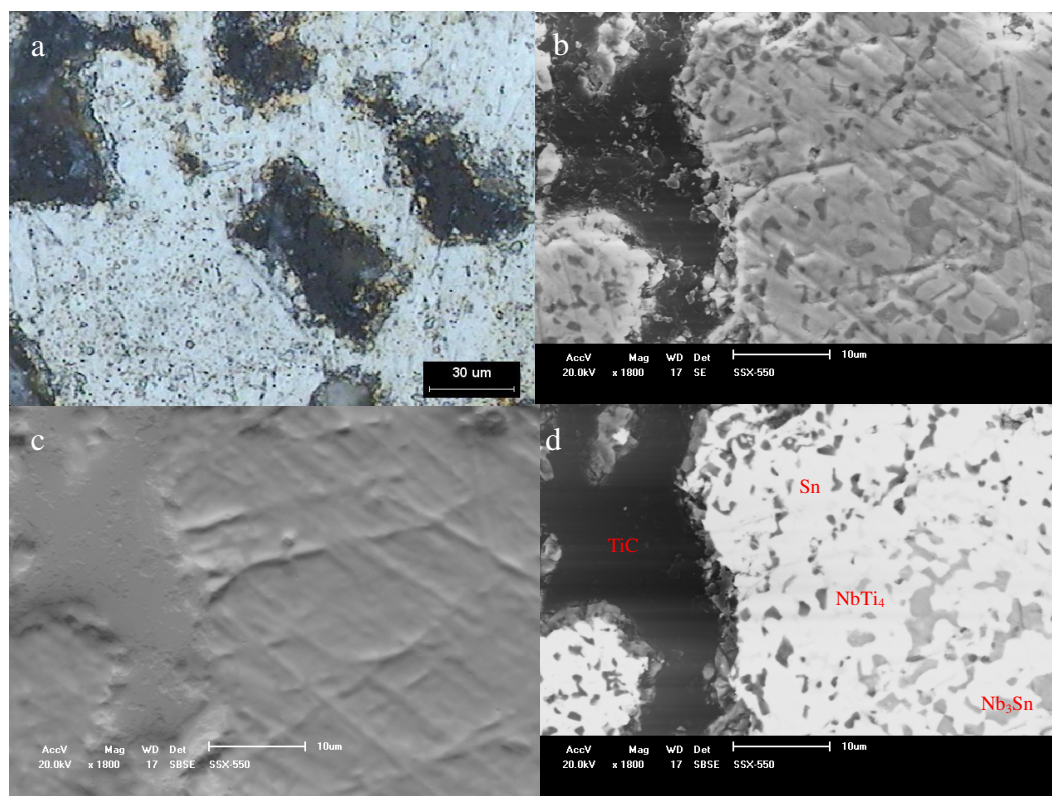


FIGURA 34 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti45Nb10Sn : a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

A Figura 35d mostra quatro fases, uma fase preta, uma fase branca, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus, a região branca responde por 48,4% da área, a região preta, por 29,5% da área, a região cinza escura, por 13,0% da área e, por último, a região cinza clara, por 9,1%. O NbSn_2 responde por 51,4%, o titânio beta por 38,1%, o nióbio por 7,8% e o estanho por 2,0% do volume, segundo a Tabela 27. Sendo assim, o NbSn_2 encontra-se na região branca, o titânio beta na região preta, na região cinza escura o nióbio e o estanho, provavelmente, na região cinza clara.

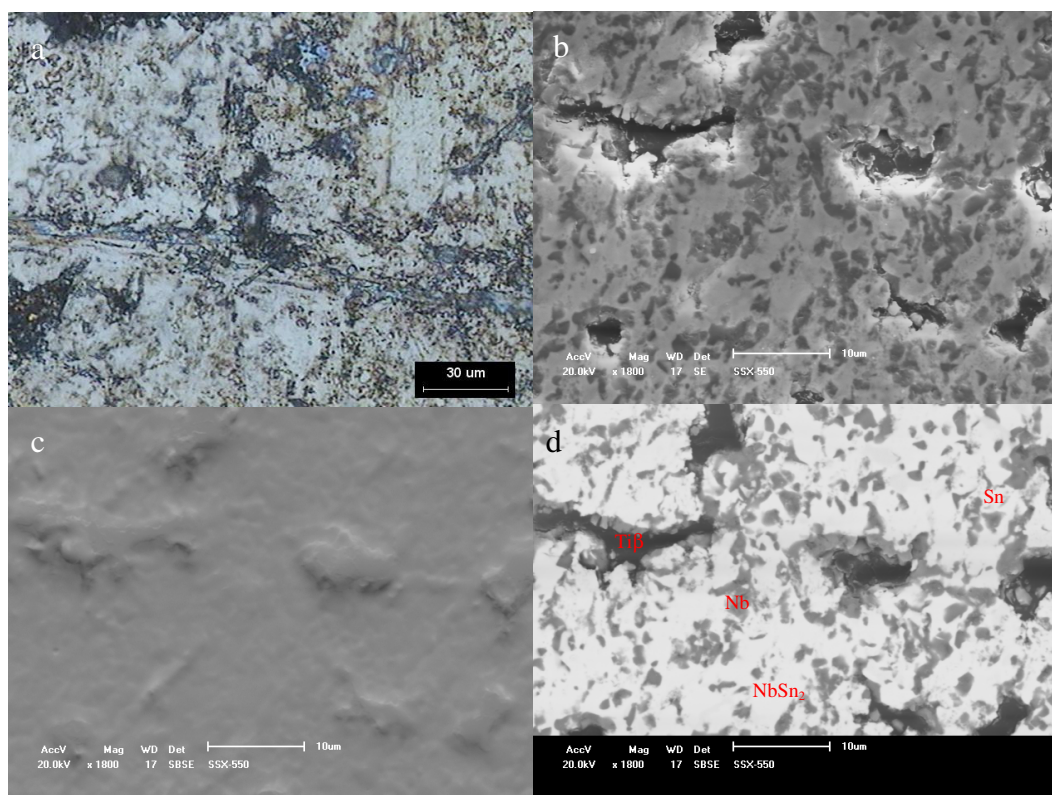


FIGURA 35 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti45NbH5Sn: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

A Figura 36e nos trás a região pontilhada da imagem 36b com um aumento de 4.500 vezes. Nesta é possível acompanhar a morfologia da depressão.

A Figura 36d tem três fases, a fase branca, a fase preta, e a fase cinza escura. A partir do programa de computador, a região branca tem 70,1% da área, a região preta, 22,9% e a região cinza escura, 7,0%.

A amostra contém 59,5% de titânio beta, 23,2% de SnNb_2C e 12,2% de nióbio, conforme já mostrado na Tabela 25. Conseqüentemente, a região branca é o $\text{Ti}\beta$, a região preta é o SnNb_2C e o nióbio é a fase cinza escura.

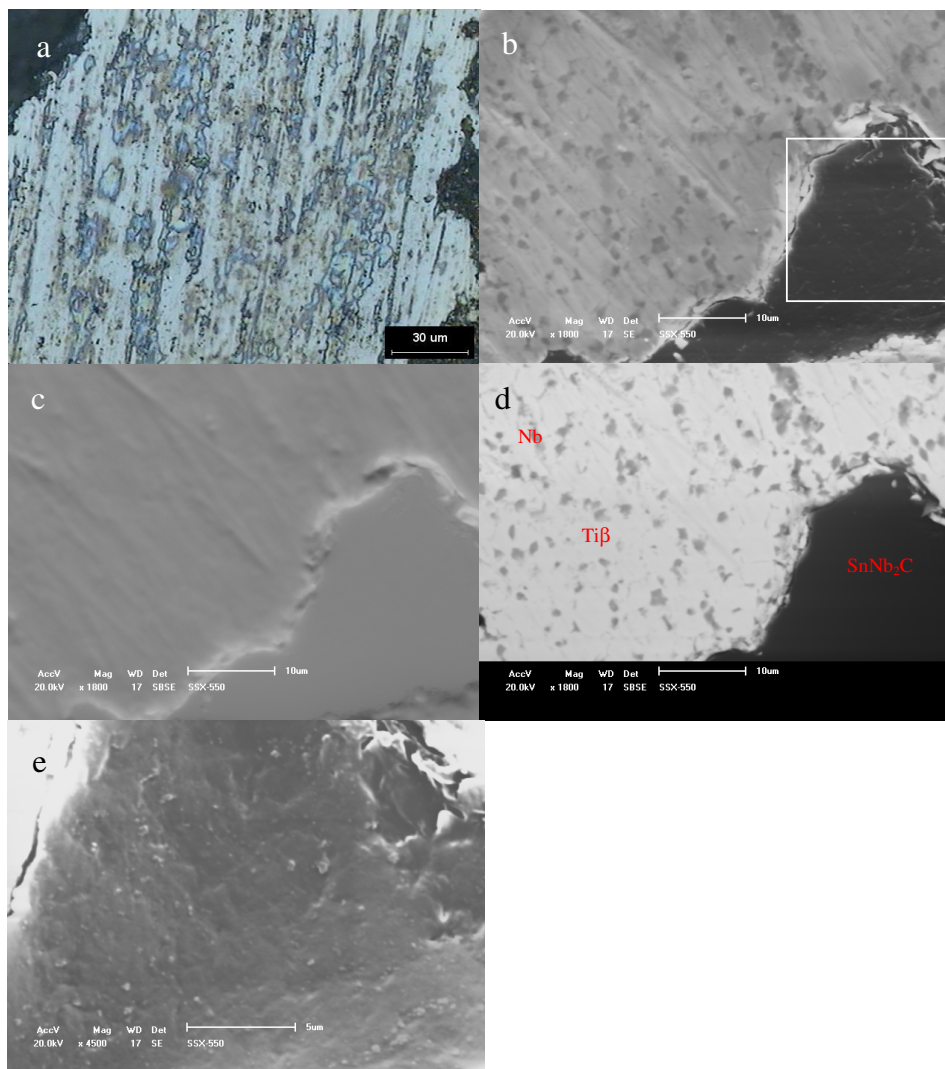


FIGURA 36 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti45Nb5Sn: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E e) DETALHE DA REGIÃO PONTILHADA DA FIGURA b COM AUMENTO DE 4.500 VEZES.

Nesta amostra de Ti50Nb10Sn foi grande a presença de depressões, conforme mostra a Figura 37c. A Figura 37d têm três fases, uma preta, uma branca e outra cinza clara. A área ocupada pela região preta é de 65,2%, a área da região branca é de 18,7% e a área da região cinza clara é de 16,1%. A fase do titânio beta, responde por 56,6% do volume, o carbeto de titânio 26,2% e o nióbio representa 11,6% do volume, conforme nos trouxe a Tabela 13. Logo o titânio beta é a região preta, o carbeto de titânio, a região branca e o nióbio, a região cinza clara.

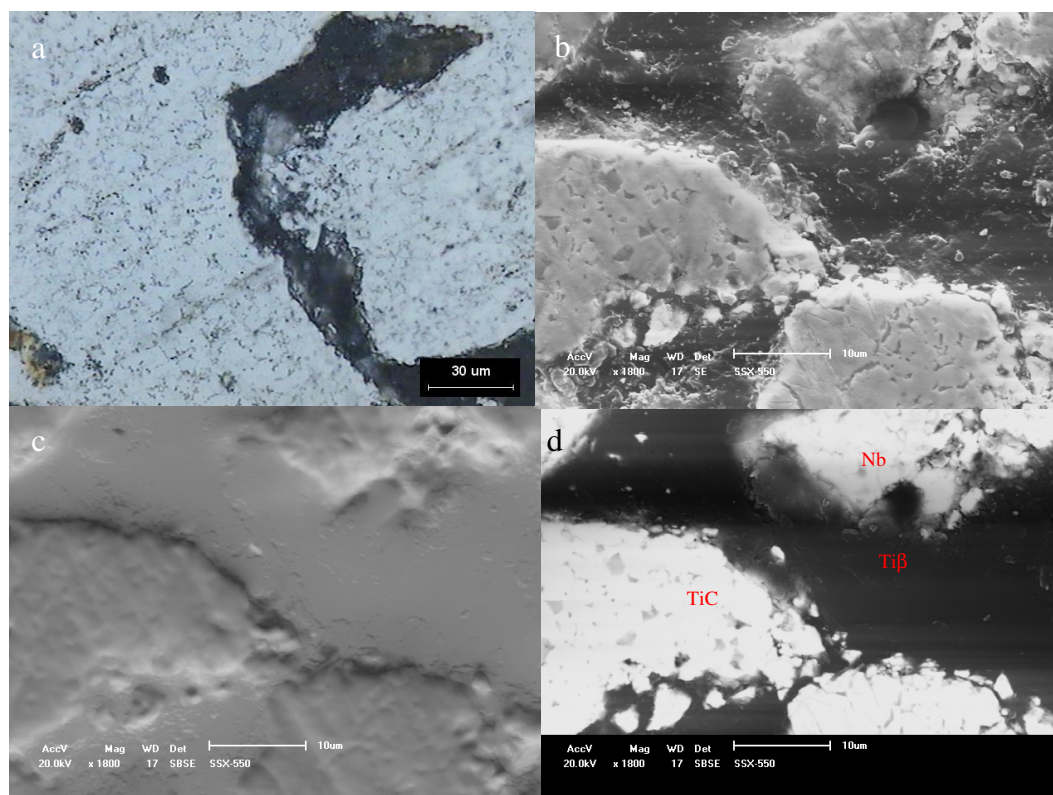


FIGURA 37 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti50Nb10Sn: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

Na Figura 38 temos as imagens da microestrutura da liga Ti40NbH10Sn. A Figura 38d mostra quatro fases distintas: a fase branca, a fase preta, a cinza clara e a cinza escura. Pelo cálculo de porcentagens de área a branca têm 47,3% da área, a preta 27,2%, a cinza escura 23,7% e a cinza clara 1,8%. A fase de SnNb_2C corresponde a 37,1% do volume, o titânio beta 30,3%, o titânio alfa tem 15,0% e o nióbio 6,2% do volume, como exibido na Tabela 23. Devido a esses valores a fase de SnNb_2C deve estar na região branca, o titânio beta na região preta, o titânio alfa na região cinza escura e o nióbio, na região cinza clara.

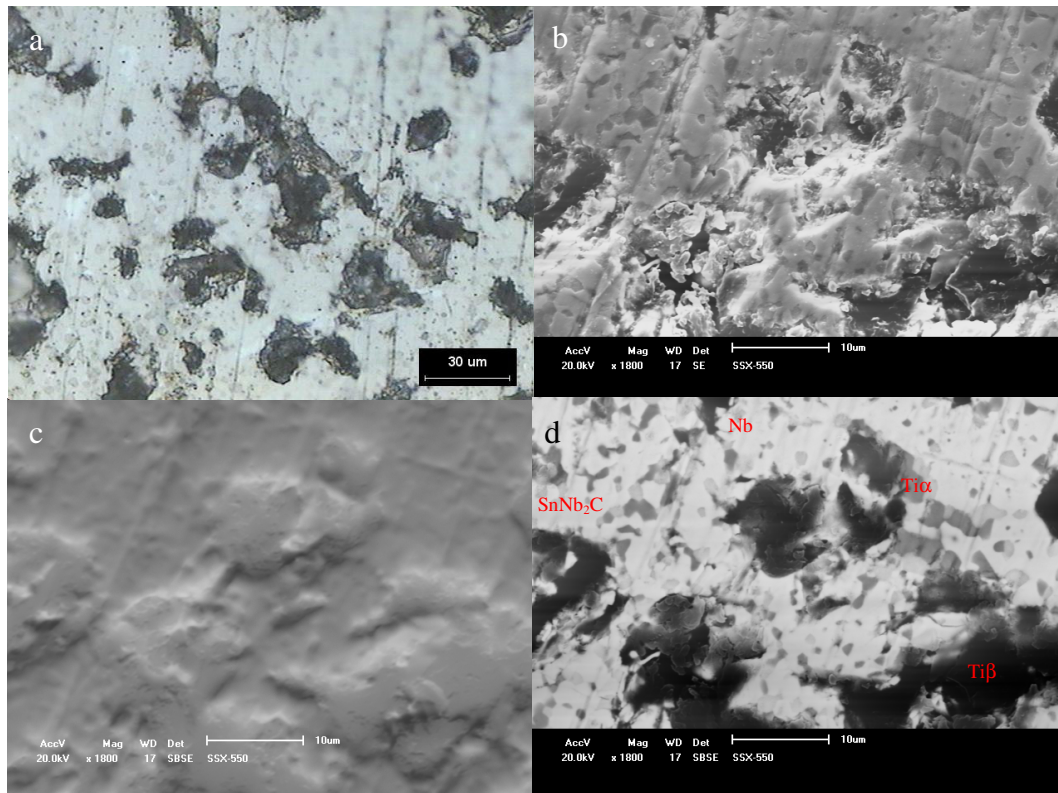


FIGURA 38 - IMAGENS DE M. O. E DE MEV DA LIGA DE Ti40NbH10Sn: a) ÓTICO COM AUMENTO DE 1.000 VEZES, b) MEV COM AUMENTO DE 1.800 VEZES, c) VISTA DE TOPO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES E d) ELÉTRON RETROESPALHADO COM AUMENTO DE 1.800 VEZES.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir teremos algumas observações sobre os resultados encontrados neste trabalho.

6.1 INFLUÊNCIA DA RETIRADA DE AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE MOAGEM

Neste capítulo, estão apresentados os comentários e a influência do uso da técnica de retirada de amostras, comentando as dificuldades, as vantagens e desvantagens durante a mecano-síntese de ligas.

A opção de retirar uma amostra a determinadas horas foi estabelecida devido à disponibilidade do aparelho e dos componentes para a execução das moagens, mas este procedimento acabou alterando aspectos cinéticos do processo de moagem, o que pode ter causado modificações nas características da liga, como no tamanho de cristalito.

A retirada de amostras por si só alterou as condições da moagem, alterando as relações de massas ao longo do processo. Para exemplificar mostraremos os cálculos realizados para a liga Ti_{37,5}Nb₂₅Sn. Da Tabela 10 temos que a massa inicial dos elementos da liga pesava 37,540 g. e as esferas 374,956 g., o que resultou em uma relação de massas inicial entre as esferas e a mistura de 9,99 : 1. Com uma hora de moagem foram retiradas 0,147 gramas para análises. Restando assim 37,393 g. da massa inicial. A nova relação de massas passou assim a ser 10,03 : 1. Com cinco horas de moagem novamente foram retiradas 0,190 gramas para posterior análise. A massa restante foi de 37,203 g. e novamente a relação de massas se alterou, agora para 10,08 : 1. E, por último, com 10 horas, foi retirada a última amostra antes do término da

moagem, agora com 0,312 gramas A nova relação ficou então de 10,16 : 1. Para todos esses cálculos considerou-se que a massa das esferas permaneceu a mesma.

Para as demais ligas, usou-se o mesmo princípio de cálculo. Os resultados estão demonstrados na Figura 39 e na Tabela 36.

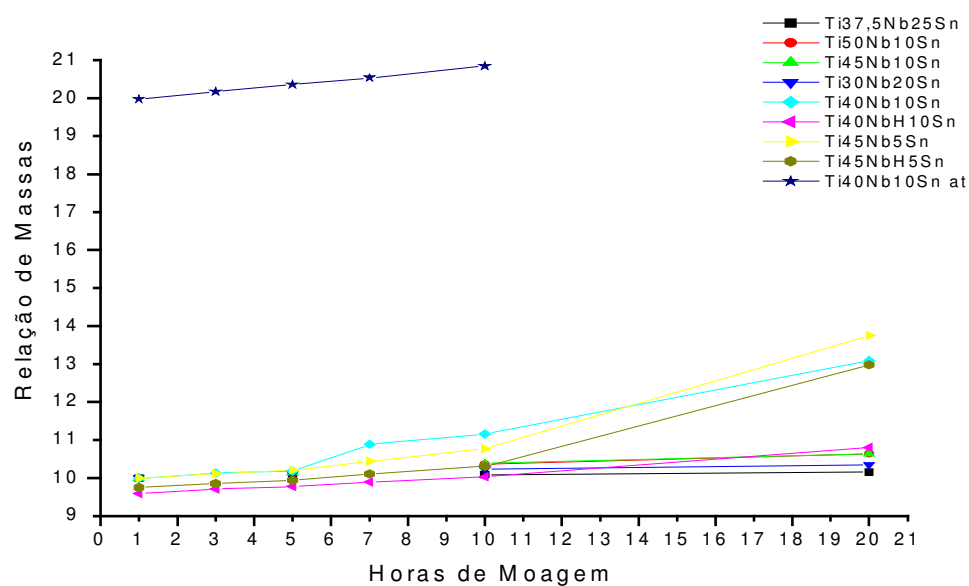


FIGURA 39 - VARIAÇÃO DA RELAÇÃO DE MASSAS ESFERAS/PÓS EM FUNÇÃO DAS RETIRADAS DE PÓS EM DIFERENTES TEMPOS DE MOAGEM

TABELA 36 - VARIAÇÃO DA RELAÇÃO DE MASSAS ESFERAS/PÓS EM FUNÇÃO DAS RETIRADAS DE PÓS EM DIFERENTES TEMPOS DE MOAGEM

Tempo (hr)	Ti37,5Nb25Sn	Ti50Nb10Sn	Ti45Nb10Sn	Ti30Nb20Sn	Ti40Nb10Sn	Ti40NbH10Sn	Ti45Nb5Sn	Ti45NbH5Sn	Ti40Nb10Sn de atrito
1	9,99	9,99	9,99	9,99	9,99	9,59	9,99	9,75	19,98
3	-	-	-	-	10,13	9,71	10,11	9,85	20,17
5	10,03	10,14	10,14	10,12	10,18	9,78	10,20	9,94	20,36
7	-	-	-	-	10,89	9,89	10,43	10,11	20,54
10	10,08	10,36	10,38	10,23	11,16	10,02	10,77	10,31	20,85
20	10,16	10,64	10,64	10,35	13,10	10,80	13,75	12,98	

Essa retirada das amostras acabou se traduzindo em um aumento gradual da relação de massas ao longo do tempo. Sendo mais acentuada para as ligas da Tabela 37. Nesta Tabela temos também os tamanhos médios dos cristalitos, para estas ligas.

O tamanho médio dos cristalitos para as nove ligas processadas, apresentados na Tabela 29, foi de 7,6 nm, ao término da moagem. Como se pode observar na Tabela 37, todas as ligas presentes nesta obtiveram tamanhos médios de cristalito inferiores ou próximos à média.

A liga processada no moinho de atrito será discutida o próximo capítulo.

TABELA 37 - RELAÇÃO DE MASSAS ESFERAS/PÓS E TAMANHOS DE CRISTALITOS DAS LIGAS QUE SOFRERAM AS MAIORES ALTERAÇÕES NA RELAÇÃO DE MASSAS

Liga	Relação de massas	Tamanho (nm)
Ti45NbH5Sn	12,98	6,9
Ti40Nb10Sn	13,10	7,9
Ti45Nb5Sn	13,75	7,8

Para a retirada das amostras do moinho de bolas planetário foi necessário deixar resfriar o vaso por pelo menos uma hora, devido ao risco de explosão. Isso poderia provocar um processo de precipitação, o que, provavelmente, causou alterações químicas nas ligas, sendo este fato difícil de avaliar, pois, não foram realizadas moagens diretas por vinte horas nas mesmas condições.

6.2 DIFERENÇAS ENTRE AS MOAGENS NOS MOINHOS DE ATRITO E PLANETÁRIO

De acordo com os cálculos apresentados no capítulo 4.2.1, existem grandes diferenças entre as áreas de prensagem e às pressões máximas calculadas, para ambos os moinhos, apresentados na Tabela 8. Caso a pressão máxima seja o fator mais importante no processo de moagem, a liga Ti40Nb10Sn processada no moinho de

bolas planetário deveria atingir um tamanho de cristalito menor do que a mesma liga processada no moinho de atrito. Entretanto, caso a área total de compressão seja o fator mais relevante, a liga processada no moinho de atrito seria a de menor tamanho médio de cristalito.

Os tamanhos médios dos cristalitos para essa liga foram comparados com o mesmo tempo de moagem, dez horas, com o auxílio das informações presentes na Tabela 29, onde o tamanho de cristalito no moinho de bolas planetário foi de 7,9 nm e do moinho de atrito foi de 14,1 nm. Assim aparentemente a pressão máxima de compressão parece ser o fator de maior relevância para o processo de redução do tamanho de cristalito. Entretanto existem outros fatores no processo de moagem que ainda não foram levados em consideração.

Um fator seria a real rotação do moinho de atrito, pois ela não foi medida no eixo, podendo ser menor do que a mencionada, de 480 RPM. Sendo isso verdade, os valores calculados de pressões máximas e de área de compressão, seriam menores.

Quando se observa que a relação de massas esferas/pós inicial, do moinho de atrito, era o dobro da relação inicial do moinho de bolas planetário, o fato do tamanho no moinho de bolas planetário ainda assim ser menor gera a suspeita de que exista mais alguma causa que não foi levada em consideração. Esta característica se alterou ligeiramente durante a moagem, conforme já foi visto anteriormente na Tabela 36. Após dez horas de moagem, a relação de massas do material processado no moinho de bolas planetário foi de 11,16:1 e a do moinho de atrito foi de 20,85:1, devido à retirada de amostras.

Observando-se os efeitos durante a moagem, é possível notar que houve uma soldagem a frio do material nas esferas e no vaso no planetário, enquanto que no moinho de atrito isso não ocorreu. Verificando o fato que a recuperação da liga no moinho de atrito foi de 81,8% e a do moinho de bolas planetário foi de somente 48,3%, é de se supor que o restante das duas moagens permaneceu soldada às esferas e ao vaso. Considerando ainda que essa soldagem tenha sido proporcional a área das

esferas e a do vaso, com base nas informações da Tabela 7, teríamos os seguintes valores da Tabela 38 para o cálculo da relação de massas corrigida.

TABELA 38 - VALORES PARA A NOVA RELAÇÃO DE MASSAS

Característica	Moinhos	
	Planetário	Atrito
Área total das esferas (m ²)	0,019	0,226
Área interna do vaso (m ²)	0,018	0,036
Massa inicial do Ti40Nb10Sn (g)	37,718	45,073
Massa recuperada do Ti40Nb10Sn (g)	18,220	36,850
Massa do Ti40Nb10Sn solta, para 10 hr. de moagem (g)	14,259	34,969
% aderida às esferas	51,74	86,14
% aderida ao vaso	48,26	13,86
Peso das esferas inicial (g)	376,778	900,489
Peso das esferas mais o material aderido (g)	386,87	907,57

Recalculando-se a relação de massas, agora com esta nova hipótese, a relação de massas passou a ser de 27,13:1 para o moinho de bolas planetário, enquanto que para o moinho de atrito a relação passou a ser de apenas 25,95:1. Como podemos observar houve uma variação brusca nas relações de massas, devido ao fenômeno de soldagem a frio.

Outro fator que deve ter influenciado na redução do tamanho médio do cristalito, no processo de moagem do moinho de bolas planetário, foram os ciclos repetitivos de aquecimentos e resfriamentos, a que as amostras foram submetidas [66].

A baixa recuperação do material no moinho de bolas planetário não foi um caso específico para a liga Ti40Nb10Sn, que apresentou um valor médio de recuperação para todas as ligas, de 35,1%, processadas nesse moinho (ver capítulo 5.1).

As fases formadas no moinho de bolas planetário foram distintas quando comparadas com as que se formaram no moinho de atrito (ver Tabelas 19 e 21). Ambos os pós processados nos moinhos apresentavam o titânio na fase alfa, com dez horas de moagem, entretanto o pó Ti40Nb10Sn moído no moinho de atrito continha uma maior porcentagem volumétrica desta fase. Acredita-se que a explicação para este

fato seria atribuída à temperatura. Apesar de não ter sido medido a temperatura dentro do vaso, o moinho de atrito, devido ao seu encamisamento, atingiu temperaturas inferiores às atingidas no moinho de bolas planetário, dificultando assim a transformação do titânio alfa em titânio beta.

Com relação ao estanho, quando comparamos os valores apresentados nas Tabelas 12, 14, 16, 18, 20, 24, 26 e 28 fornecidas por espectrofotometria de fluorescência, verificamos que a porcentagem mássica relativa para todas as ligas produzidas no moinho de bolas planetário, teve uma tendência de redução, quando comparada com as composições originais, de 20,0%. A redução da porcentagem do estanho no moinho de atrito foi de 31,9%, maior do que ocorreu com a média das ligas sintetizadas no moinho de bolas planetário.

A variação da quantidade de estanho ocorreu devido a uma maior tendência de soldagem a frio nas esferas e na parede do vaso deste elemento, quando comparada com os demais. O titânio teve uma redução média, no planetário, de 11,0% e o nióbio um acréscimo de 5,6%. Já no moinho de atrito os acréscimos de titânio e nióbio foram de 13,6% e 1,20%, respectivamente. Essas comparações foram entre as porcentagens dos elementos atômicos originais e as porcentagens da última moagem. Outro fator que contribui para essa variação foi a contaminação pelo aço. A contaminação média do moinho de bolas planetário foi de 4,4%, em peso, bem superior ao do moinho de atrito, de apenas 0,2%, em peso.

Com relação ainda as informações da espectrofotometria de fluorescência, as porcentagens variaram mais acentuadamente durante a moagem no moinho de atrito do que no moinho de bolas planetário, demonstrando que a mistura de pós no moinho de atrito foi mais heterogênea do que no moinho de bolas planetário.

As fases apresentadas na micrografia das amostras sinterizadas (ver Figuras 31 e 33) também se mostraram diferentes, tanto morfologicamente quanto nas fases identificadas e em suas porcentagens (ver Tabelas 19 e 21).

A microdureza da liga realizada no moinho de atrito foi superior à realizada no moinho de bolas planetário, em 21,7%, conforme os valores apresentados na Tabela 32.

6.3 A INFLUÊNCIA DO USO DO HIDRETO DE NIÓBIO

Na liga Ti40NbH10Sn foi optado pelo uso do hidreto de nióbio para compararmos com relação ao uso do nióbio. O nióbio apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado e o hidreto de nióbio uma estrutura ortorrômbica de face centrada. Comparando a liga Ti40NbH10Sn com a liga Ti40Nb10Sn ambas tiveram semelhante contaminação e a mesma recuperação ao término da moagem. É importante ressaltar que ao término do processo de moagem, provavelmente todo o hidrogênio que estava presente no hidreto deve ter ido para a atmosfera. Além disso, o hidreto de nióbio apresenta a propriedade de ser mais frágil do que o nióbio, o que deveria ter contribuído para uma maior recuperação ao término da moagem. Ao término das moagens ambas apresentaram o nióbio e o $Ti\beta$ em sua composição, entretanto a liga com hidreto continha, além destas fases, o $Ti\alpha$ e o Ti_3Sn (ver Tabelas 19 e 23). A liga com hidreto obteve um tamanho médio de cristalito menor do que a liga com somente nióbio (ver Tabela 29). A distribuição dos tamanhos médios das partículas do hidreto foi menor do que a do nióbio (ver Tabela 35).

As propriedades mecânicas, assim como as fases formadas, foram diferentes depois da sinterização. A microdureza da mistura com hidreto foi superior 28,8%. Diferença essa causada, provavelmente, devido a sua maior porcentagem de carbeto, como se acompanhou na Tabela 34. O tamanho médio de cristalito da liga com hidreto sofreu um acréscimo de tamanho após a sinterização, superior ao que ocorreu com a liga com somente nióbio (ver Tabela 29). As análises microscópicas confirmaram que

não foi produzida a mesma liga (ver Figuras 31 e 38). Os resultados de raios X, micrografias e os cálculos realizados baseados nestes resultados mostraram que as fases que a liga com o hidreto formou, diferentes da liga com somente nióbio, foram: $Ti\alpha$, Ti_3Sn , Nb_6C_5 , $SnNb_2C$ com porcentagens volumétricas de 15,0, 3,9, 1,9 e 37,1, respectivamente (ver Tabela 23). A liga com somente nióbio formou a fase do TiC , com porcentagens volumétricas de 19,0 (ver Tabela 19).

Comparando agora as ligas $Ti_{45}Nb_{55}Sn$ e $Ti_{45}Nb_{55}H$, estas tiveram a recuperações e contaminações semelhantes (ver Tabelas 26 e 28). Ambas obtiveram o titânio na fase beta, antes da sinterização (ver Tabelas 25 e 27). O tamanho médio do cristalito ao término da moagem também foi praticamente o mesmo, sendo que a mistura com somente nióbio tinha um tamanho médio de cristalito ligeiramente maior (ver Tabela 29). A distribuição dos tamanhos médios das partículas da liga com o hidreto foi 36,93% da liga com somente o nióbio (ver Tabela 35).

Após a sinterização a liga com somente nióbio atingiu um tamanho médio de cristalito superior à com o hidreto, como havia acontecido antes da sinterização (ver Tabela 29). A liga com o hidreto ficou mais dura do que a com nióbio 36,83%, mesmo sem a presença de carbeto (ver Tabela 34). A microscopia nos mostrou ligas diferentes morfologicamente, assim como os cálculos da porcentagem volumétrica das fases (ver Figuras 35 e 36). Ambas obtiveram o titânio beta e o nióbio, sendo que a liga com somente nióbio apresentou as fases de $SnNb_2C$ e $NbTi_4$ com 23,2 e 5,0%, respectivamente. A liga com hidreto apresentou o $NbSn_2$, Nb_3Sn e o Sn , com 51,4, 0,8 e 2,0% do volume (ver Tabelas 25 e 27).

Pós $Ti_{45}Nb_{55}Sn$ e $Ti_{45}Nb_{55}H$ apresentaram o mesmo comportamento frente à tendência a soldagem a frio sobre as superfícies das paredes e esferas, sendo que o nióbio apresentou uma soldagem a frio menor do que a do titânio e a do estanho (ver Tabelas 26 e 28).

6.4 A REDUÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO

Os processamentos realizados obtiveram tamanhos de cristalitos muito próximos ao mínimo já atingido com a moagem de alta energia, que seria de três nm [4]. A liga Ti_{37,5}Nb₂₅Sn atingiu o tamanho médio de cristalito do titânio beta de 3,7 nm. Como já foi visto na discussão sobre as diferenças entre o processamento em moinho de atrito e o moinho de bolas planetário (ver capítulo 6.2), a soldagem a frio causa grandes alterações nas relações de massas. Comparando a recuperação desta liga com a das demais, esta foi a que teve a menor recuperação. Recalculando-se a relação final de massas para esta liga com o auxílio da Tabela 38, esta teve o valor de 63,51 : 1 ao término da moagem, mais do que seis vezes a relação original, o que explica o porquê desta liga ter atingido o menor tamanho de cristalito.

A sinterização deveria favorecer o aumento do tamanho dos cristalitos, porém algumas ligas sofreram redução do tamanho com a sinterização, sendo estas as ligas de Ti₄₀Nb₁₀Sn e Ti₅₀Nb₁₀Sn, feitas no moinho de bolas planetário e a liga de Ti₄₀Nb₁₀Sn, feita no moinho de atrito. A liga de Ti₄₅Nb₅H₅Sn sofreu pequeno acréscimo. As demais sofreram um acréscimo significativo, como mostra a Figura 26. Apesar desse aumento, nenhuma liga alcançou um tamanho de cristalito superior a 100 nm, permanecendo assim nas dimensões nanométricas. A média dos tamanhos dos cristalitos antes da sinterização, foi de 7,6 nm e após 16,3 nm.

Como foi visto no capítulo 3.2, apesar de ser esperado um aumento excessivo com o acréscimo de energia à liga, isto não ocorreu, provavelmente devido aos fatores estruturais específicos para as dimensões nanométricas. O crescimento médio foi de 114,5% em relação ao tamanho atingido na última moagem ou, em outras palavras, o crescimento exponencial médio foi de 1,38, menor do que o mínimo teórico, 2 ($7,6^{1,38} = 16,3$).

6.5 COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS

Conforme as fases do titânio atingidas depois da sinterização, as ligas podem ser classificadas em titânio beta, titânio alfa-beta e titânio alfa. O primeiro tipo foi atingido nas seguintes ligas: Ti50Nb10Sn, Ti40Nb10Sn, Ti45Nb5Sn e Ti45NbH5Sn. As do segundo tipo foram as ligas: Ti40NbH10Sn, Ti30Nb20Sn, Ti40Nb10Sn atrito e Ti40NbH10Sn. A do terceiro tipo foi a liga Ti37,5Nb25Sn. A liga de Ti45Nb10Sn não se encaixa em nenhuma das três classificações, pois não continha nem titânio na fase beta e nem na fase alfa.

A porcentagem do volume das fases de titânio alfa em relação ao titânio beta, assim como as suas morfologias, influenciam nas suas propriedades mecânicas. Nas ligas de titânio alfa-beta, a fase beta se endurece pela precipitação de finas partículas de titânio alfa. A resistência à tração nas ligas alfa-beta cresce com o aumento da fase beta, em volume [67].

As porcentagens das fases nas ligas de titânio alfa-beta encontram-se na Tabela 39.

TABELA 39 - PORCENTAGENS VOLUMÉTRICAS DAS FASES ALFA E BETA NA LIGAS ALFA-BETA.

Ligas	Fase alfa	Fase beta	Fase beta/Fase alfa
Ti30Nb20Sn	15,2	29,0	1,9
Ti40Nb10Sn at	23,2	43,9	1,9
Ti40NbH10Sn	15,0	30,3	2,0

Seguindo somente o critério da relação fase beta dividida pela fase alfa, a liga Ti40NbH10Sn seria a de maior tração seguida pelas ligas de Ti30Nb20Sn e Ti40Nb10Sn at, com valores muito próximos. Comparando com os valores dos cálculos do limite de tração da Tabela 33, verificamos que o resultado esperado com o auxílio da relação de fases se confirmou. Entretanto estes valores calculados de limite de tração devem ter sido influenciados pela presença de carbeto (ver Tabela 34).

A porcentagem da fase alfa nas ligas alfa-beta pode ser controlada através de tratamentos térmicos. Esta porcentagem tem aumentando com a diminuição da velocidade de resfriamento, no caso de ligas de TiNbZr [68]. Este efeito também foi observado em ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-2Mo-2Cr [69].

As ligas produzidas com o hidreto de nióbio no moinho de atrito já foram abordadas anteriormente, sendo que para as seguintes discussões vamos nos ater nas demais ligas realizadas no moinho de bolas planetário.

Nas Tabelas 40 e 41 reunimos algumas das informações apresentadas anteriormente.

TABELA 40 - PRINCIPAIS INFORMAÇÕES DAS LIGAS PRODUZIDAS NO MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO

Liga	Microdureza (HV)	Recuperação (%)	Soldagem a frio	Tamanho em pó (nm)	Tamanho sinterizado (nm)	Tamanho médio das partículas (µm)
Ti45Nb10Sn	606	33,5	não	8,5	14,4	60,93
Ti40Nb10Sn	410	48,3	não	7,9	6,3	51,17
Ti50Nb10Sn	590	29,5	não	8,4	6,5	42,39
Ti45Nb5Sn	368	43,1	sim	7,8	11,2	183,66
Ti37,5Nb25Sn	457	18,1	sim	3,7	38,9	77,96
Ti30Nb20Sn	494	20,4	sim	5,3	35,0	81,25

TABELA 41 - PRINCIPAIS FASES FORMADAS EM LIGAS PRODUZIDAS NO MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO

Antes da sinterização					Após a sinterização									
Liga	Ti β	Nb	Ti α	Ni-Cr-Fe	Tiβ	Ti α	Nb	Sn α	Nb ₃ Sn	TiC	Ti ₃ Sn	Sn	NbTi ₄	SnNb ₂ C
Ti45Nb10Sn	83,0	17,0							22,1	35,3		36,3	6,4	
Ti40Nb10Sn	83,0	17,0			59,4		12,2		5,7	19,0				
Ti50Nb10Sn	83,0	17,0			56,6		11,6			26,2				
Ti45Nb5Sn	83,0	16,9		0,1	29,5		12,2							23,2
Ti37,5Nb25Sn	82,8	16,9		0,4		50,0		6,0		26,3	6,0			
Ti30Nb20Sn	71,4	14,6	13,9	0,2	29,0	15,2	6,0	10,0	5,6	19,0				13,8

Apesar da contaminação média pelo aço ter sido de 4,4%, esta não interferiu de maneira significativa nas fases formadas antes ou depois da sinterização. O elemento que causou a maior contaminação foi o carbono, depois da sinterização.

A recuperação no moinho de bolas planetário foi bem reduzida, devido à ductilidade de todos elementos.

As análises microscópicas mostraram grandes semelhanças entre a morfologia das ligas. Entretanto, a liga Ti40Nb10Sn se mostrou diferente das demais (ver capítulo 5.5). Mostrando inclusive uma microestrutura semelhante à microestrutura Widmanstätten.

Houve uma tendência das ligas com porcentagem atômica de nióbio menor do que 40% acabarem produzindo o titânio alfa depois de sinterizadas, como era esperado, já que o nióbio é beta estabilizador [7, 32].

Observando as fases formadas e o tamanho do cristalito das moagens processadas no moinho de bolas planetário (ver capítulo 5,1 e a Tabela 29), nota-se que com sete horas de moagem já se atingiu as mesmas fases com a mesma porcentagem do alcançado ao término da moagem. O mesmo aconteceu quando se comparou o tamanho de cristalito.

7 CONCLUSÕES

Através do presente trabalho foi possível chegar a algumas conclusões.

A opção de retirar amostras ao longo da moagem alterou as relações de massa e o tamanho do cristalito. Para evitar essas influências recomenda-se realizar moagens diretas até o tempo desejado.

O tamanho médio dos cristalitos no moinho de bolas planetário foi menor do que o alcançado no moinho de atrito. As causas para que isso ocorresse, foram: uma variação brusca na relação de massas do planetário (graças à soldagem a frio), uma rotação efetiva no eixo do moinho de atrito provavelmente menor do que 480 RPM, uma maior força máxima de compressão no moinho de bolas planetário, em relação à força máxima do moinho de atrito, e os ciclos repetitivos de aquecimentos e resfriamentos da moagem realizada no planetário.

A contaminação pelo aço no moinho de atrito foi de apenas 0,2%, enquanto que no moinho de bolas planetário foi de 4,4%, em média. Entretanto essa contaminação não influenciou de maneira determinante as fases formadas antes ou depois da sinterização.

Os pós com hidreto de nióbio atingiram valores médios de tamanho de cristalito menores do que os pós que continham somente nióbio. Estes pós, depois de sinterizados, tiveram valores maiores de dureza do que as ligas com nióbio apenas.

Devido às diferentes fases formadas, valores de microdureza e morfologia, não foi possível atingir a mesma liga, quando se utilizou o hidreto de nióbio em comparação com a mesma liga e com a mesma porcentagem atômica, mas com somente nióbio.

A liga que atingiu o menor tamanho do cristalito, quando ainda em pó, foi a Ti37,5Nb25Sn, com 3,7 nm. A causa principal para esse valor foi a alteração da sua relação de massas, devido principalmente ao fenômeno que ocorreu durante o processo

de moagem, o de soldagem a frio. A sua relação final de massas foi de 63,51 : 1, mais de seis vezes maior do que a relação original.

Durante a moagem observou-se que a maior redução do tamanho médio do cristalito ocorreu na primeira hora, sendo uma redução média de 81,8%. Este valor sofreu a influência do uso, no moinho de bolas planetário de uma rotação mais elevada na primeira hora.

As ligas Ti30Nb20Sn, Ti40Nb10Sn (processada no moinho de atrito), Ti45NbH5Sn, Ti40NbH10Sn, Ti50Nb10Sn e Ti45Nb10Sn apresentaram durezas extremas devido, em grande parte, à contaminação pelo carbono que ocorreu durante a sinterização. A origem do carbono contaminante foi a vaselina utilizada como elemento ligante, na etapa da compactação, para a obtenção dos corpos verdes. Para se evitar esta contaminação recomenda-se a não utilização de qualquer elemento ligante.

As ligas de titânio beta produzidas neste trabalho foram: Ti50Nb10Sn, Ti40Nb10Sn, Ti45Nb5Sn e Ti45NbH5Sn. Durante a evolução da moagem observou-se uma tendência à transformação alotrópica do titânio alfa em titânio beta, levando a uma redução da porcentagem volumétrica daquele e a um acréscimo da porcentagem volumétrica desse.

As amostras com maiores porcentagens atômicas de estanho apresentaram a menor recuperação. A recuperação média dos pós processados no moinho de bolas planetário foi de 35,1%. Quando se avalia o processo sob o ponto de vista industrial, outras técnicas de moagem devem ser adotadas para aumentar recuperação de material.

As ligas com uma maior quantidade molar de nióbio apresentaram uma tendência a não atingir a soldagem a frio.

Pelas análises micrográficas não houve acúmulo de nenhum material. Considerando-se a porcentagem mássica, todas as ligas tiveram o nióbio como o solvente. O titânio teve uma solubilidade de até 33,4% e o estanho 36,0%

Para a obtenção das ligas com as mesmas características de tamanho e porcentagem das fases formadas no moinho de bolas planetário, sugere-se a redução do tempo de moagem para sete horas, no intuito de otimizar o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. **Materials and process design through mechanochemical routes.** Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 8, p. 235 – 244. 2000.
2. TAKAKS, L. **Solid state reactions induced by ball milling.** Hyperfine Interactions, n. 111, p. 245 – 250. 1998.
3. SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling.** Progress in Material Science, n. 46, p. 1- 184. 2001.
4. ZHANG, D. L. **Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling.** Progress in Materials Science, 49, p. 537 – 560. 2004.
5. MATEAZZI, P.; CAËR, G. L.; MOCELLIN, A. **Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying.** Ceramics International, 23, p. 39 – 44. 1997.
6. SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. **Nanocrystalline materials – current research and future directions.** Hyperfine Interactions, n. 130, p. 5 – 44. 2000.
7. ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMITEE. **ASM Handbook, Metals Handbook: Properties and Selections Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials.** 10. ed., v. 2. United State of America: ASM International, 1990.
8. MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. **Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling.** International Materials Reviews, v. 43, p. 101 – 141. 1998.
9. CAER, G. L.; DELCROIX, P.; BÉGIN-COLIN S.; SÉLLER, T. **High energy ball milling of alloys and compounds.** Hyperfine Interactions, p. 63 – 72. 2002.
10. MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. **The physics of mechanical alloying: a first report.** Metallurgical Transactions A, v. 21A, p. 289 – 303. 1990.

11. MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F.; KANEKO, K. **Optimum revolution and rotational directions directions and their speeds in planetary ball milling.** International Journal of Mineral Processing, 74S, p. S85 – S92. 2004.
12. VAITEKHOVICH, P. E.; SEMENENKO, D. V. **Effect of geometric drive parameters on dynamics of planetary mills with internal rolling.** Chemical and Petroleum Engineering, v. 40, p. 384 – 388. 2004.
13. MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F. **Scale-up method of planetary ball mill.** Chemical Engineering Science, 59, p. 5909 – 5916. 2004.
14. MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F.; KANEKO, K. **Effects of rotation and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling.** Materials Science and Engineering, A32, p. 75 - 80. 2002.
15. FROES, F. H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSELL, K.; LI, G. **Synthesis of intermettals by mechanical alloying.** Materials Science and Engineering, A 192 / 193, p. 612 – 623. 1995.
16. SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. V. **The science and technology of mechanical alloying.** Materials Science and Engineering, A, p. 151 – 158. 2001.
17. GIROT, T.; BÉGIN-COLIN, S.; DEVAUX, X., CAER; G. L., MOCELLIN, A. **Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO₂.** Journal of Material Synthesis and Processing, v. 8, p. 139 – 144. 2000.
18. GILL, F. J.; APARICIO, C.; PLANELL, J. A. **Effect of oxygen content on grain growth kinetics of titanium.** Journal of Materials and Synthesis and Processing, v. 10, n. 5, p. 263 – 266. 2002.
19. WEXLER, D., CALKA, A., MOSBAH, A. Y. **Ti-TiN hard metals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball milling of Ti in ammonia.** Journal of Alloy and Compounds, n. 309, p. 201 – 207. 2000.

20. KWON, Y.; GERASIMOV, K. B.; YOON, S. **Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills.** Journal of Alloys and Compounds, 346, p. 276 – 281. 2002.
21. DABHADE, V. V.; MOHAN, T. R. R.; RAMAKRISHNAN, P. **Synthesis of nanosized titanium powder by high-energy milling.** Applied Surface Science, n. 182, p. 390 – 393. 2001.
22. LI, J.; L., FEI; HU, K.; ZHOU, Y. **TiB₂/TiC nanocomposite powder fabricated via high energy ball milling.** Journal of European Ceramic Society, n. 21, p. 2829 – 2833. 2001.
23. LI, J.; L., FEI; HU, K.; ZHOU, Y. **Formation of TiB₂/TiN/Ti (C_xN_{1-x}) nanocomposite powder via high-energy ball milling and subsequent heat treatment.** Journal of alloys and compounds, n. 334, p. 235 – 260. 2002.
24. MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. **Mechanical properties of nanocrystalline materials.** Progress in Materials Science, 51, p. 427 – 556. 2006.
25. TYONG, S. C.; CHEN, H. **Nanocrystalline materials and coatings.** Materials Science and Engineering, R 45, p. 1 – 88. 2004.
26. FROES, F. H.; SENKOV, O. N.; BABURAJ, E. G. **Synthesis of nanocrystalline materials – an overview.** Materials Science and Engineering, A301, p. 44 – 53. 2001.
27. SHTREMEL, M. A. **Participation of diffusion in the process of mechanical alloying.** Metal Science and Heat Treatment, v. 44, p. 324 – 327. 2002.
28. RAWERS, J.; KRAUBBE, R. **Reproducibility of synthesis and processing of nanostructured materials properties.** Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 6, n. 2, p. 133 – 146. 1998.
29. MERCK & CO. **The merck index.** 11. ed. Rahway: Merck & Co., Inc., 1989. p. 1037 – 1492.

30. BRADY, G. S. **Materials handbook**: an encyclopedia for purchasing agents engineers, executives and foremen. 7. ed. New York: McGraw-Hill book company, 1951. p. 198 – 730.
31. ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMITEE. **ASM Handbook, Metals Handbook**. 9. ed., v. 9 Metallography and Microstructures. United State of America: ASM International, 1978.
32. HENRIQUES, V. A. R.; CAMPOS, P. P.; CAIRO, C. A. A.; BRESSIANI, J. C. **Production of titanium alloys for advanced aerospace system by powder metallurgy**. Materials Research, v. 8 n. 4, p. 443 – 446. 2005.
33. ANKEM, S.; GREENE, C. A. **Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys**. Materials Science and Engineering, A263, p. 127 – 131. 1999.
34. YAMADA, M., **An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace applications in Japan**. Materials Science and Engineering, A213, p. 8 – 15. 1996.
35. WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. **Thermomechanical processing of alpha titanium alloys – an overview**. Materials Science and Engineering, A263, p. 243 – 256. 1999.
36. SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. **Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys**. Materials Science and Engineering, A260, p. 269 – 274. 1999.
37. SEAGLE, S. R., YU, K. O.; GIANGIORDANO, S. **Considerations in processing titanium**. Materials Science and Engineering, A263, p. 237 – 242. 1999.
38. EZUGWU, E. O.; WANG, Z. M. **Titanium alloys and their machinability – a review**. Journal of Material Processing Technology, n. 68, p. 262 – 274. 1997.
39. STANDNES, A. **Software Chemix school ver. 3.00**. Software com informações termodinâmicas sobre os elementos químicos.

40. BUTTERWORTH-HEINEMANN **Smithells metals reference book**. 7. ed. London: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 3-1 – 36-3.
41. PALMIERI, V., **New materials for superconducting radiofrequency cavities**. Instituto Nazionale di Fisica Nucleare, p. 1 – 8, 2001.
42. TACHIKAWA, K., NATSUUME, M., KURODA, Y., TOMORI, H., **Nb₃Sn superconductors prepared from intermediate compound phase**. Cryogenics, v. 6, p. 113 – 117, 1996.
43. VERNSTRÖM, M., GRECHNEV, A., ERIKSSON, O., ANDERSON, Y. **Phase relations in the Ti₃Sn-D system**. Journal of Alloys and Compounds, 364, p. 127 – 131. 2004.
44. CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC Editora, p. 96 – 97. 1999.
45. SANTOS, D. R.; HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; PEREIRA, M. S. **Production of a low Young modulus titanium alloy by powder metallurgy**. Materials Research, v. 8 n. 4, p. 439 – 442. 2005.
46. GODFREY, T.M.T.; GOODWIN, P. S.; BAGNALL, K.; WARD-CLOSE, C. M. **Microstructure and tensile properties of mechanical alloyed Ti-6Al-4V with boron additions**. Materials Science and Engineering, A282, p. 240 – 250. 2000.
47. CHANDRASEKARAN, M.; XIA, Z. S. **Effect of alloying time and composition on the mechanical properties of Ti alloy**. Materials Science and Engineering A, 394, p. 220 – 228. 2005.
48. DINGLEY, D. **Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy**. Journal of Microscopy, v. 213, p. 214 – 224. 2003.
49. SMALL, J. A.; MICHAEL, J. R. **Phase identification of individual crystalline particles by electron backscatter diffraction**. Journal of Microscopy, v. 201, p. 59 – 69. 2000.

50. LEE, K.; SONG, J. **Estimation methods for strain-life fatigue properties from hardness.** International Journal of Fatigue, 28, p. 386 – 400. 2006.
51. Hardness Conversion Table. **Titanium Technical Manual, Titanium Industries Inc.** Disponível em: <<http://www.titanium.com>> Acesso em: 24 jul. 2006.
52. LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. **Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy.** Materials Science and Engineering, A396, p. 223 – 230, 475 – 478. 2005.
53. TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A. **Production of new titanium alloy for orthopedic implants.** Materials Science and Engineering, C24, p. 683 – 687. 2004.
54. LÜJTJERING, G. **Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys.** Materials Science and Engineering, A 243, p. 32 – 45. 1998.
55. SAUER, C.; LUETJERING, G. **Thermo-mechanical processing of high strength β -titanium alloys, and effects on microstructure and properties.** Journal of Materials Processing Technology, 117, p. 311 – 317. 2001.
56. KASCHNITZ, E.; REITER, P. **Enthalpy and temperature of the titanium alpha-beta phase transformation.** International Journal of Thermophysics, v. 23, n. 5, p. 1339 – 1345. 2002.
57. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** 2. ed. New York: Addison – Wesley Publishing Company, inc., 1978.
58. LIN, J.; DUH, J. **The use of X-Ray line profile analysis to investigate crystallite size and microstrain for zirconia powders.** Journal of Materials Science, 32, p. 5779 – 5790. 1997.
59. GUINIER, A. **X-ray diffraction.** San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1963. p. 124 – 125.
60. TAYLO, A. **X-ray metallography.** New York: John Willy and Sons inc., 1961. p. 678 – 679.

61. ANDERSON, T. W.; FINN, J. D. **The new statistical analysis of data.** New York: Springer-Verlag New York inc., 1996. p. 286.
62. RUSSEL, J. B. **Química geral.** 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. p. 61 – 71.
63. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **1996 Annual Book of ASTM Standards:** Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures. v. 03.01. Easton: ASTM publishing, 1996. p. 438 – 453.
64. MatWeb. **Material Property Data. The Online Materials Information Resource.** Disponível em: <<http://www.matweb.com>> Acesso em: 24 jul. 2006.
65. KOLLEROV, M. Y.; IL'IN A. A.; FILATOV, A. A.; MAMAEV, V. S. **Hardening heat treatment of large semi products and parts from high-strength titanium alloys.** Metal Science and Heat Treatment, v. 44, p. 190 – 193. 2002.
66. WANG, J. N.; YANG, J.; WANG Y. **Grain refinement of Ti-47Al-8Nb-2Cr alloy through heat treatments.** Scripta Materialia, 52, p. 329 – 334. 2005.
67. GREENE, C. A.; ANKEM, S.; MARGOLIN, H.; NEUBERGER, B. W.; OBERSON, P. G. **Mechanical properties of alloy of two ductile phases.** Progress in Materials Science, 51, p. 632 – 709. 2006.
68. GEETHA, M.; SINGH, A. K., GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. **Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in TiNbZr alloys.** Journal of Alloys and Compounds, 384, p. 131 – 144. 2004.
69. FILIP, R.; KUBIAK, K.; ZIAJA, W.; SIENIAWSKI, J. **The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys.** Journal of Materials Processing Technology, 133, p. 84 – 89. 2003.

**APÊNDICE 1 – TABELAS COM OS VALORES ATÔMICOS DE
ESPALHAMENTO E OS FATORES DE MULTIPLICIDADE**

TABELA 42 - FATORES ATÔMICOS DE ESPALHAMENTO

$\frac{\sin \Theta}{\lambda} (A^{-1})$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C	6,0	4,6	3,0	2,2	1,9	1,7	1,6
Ti	22,0	19,3	15,7	12,8	10,9	9,5	8,2
Cr	24,0	21,1	17,4	14,2	12,1	10,6	9,2
Mn	25,0	22,1	18,2	14,9	12,7	11,1	9,7
Fe	26,0	23,1	18,9	15,6	13,3	11,6	10,2
Ni	28,0	25,0	20,7	17,2	14,6	12,7	11,2
Nb	41,0	37,3	31,7	26,8	22,8	20,2	18,1
Sn	50,0	45,7	39,5	33,8	25,6	22,9	20,6

TABELA 43 - FATORES DE MULTIPLICIDADE PARA O MÉTODO DO PÓ

Cúbico	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{OkI}{24^*}$	$\frac{Okk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Hexagonal e Romboédrico	$\frac{hk.l}{24^*}$	$\frac{hh.l}{12^*}$	$\frac{Ok.l}{12^*}$	$\frac{hk.0}{12^*}$	$\frac{hh.0}{6}$	$\frac{Ok.0}{6}$	$\frac{00.l}{2}$
Tetragonal	$\frac{hkl}{16^*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{OkI}{8}$	$\frac{hk0}{8^*}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{Ok0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Ortorrômico	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{48^*}$
Monoclínico	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{Ok0}{2}$				
Triclínico	$\frac{hkl}{2}$						

* Estes são os usuais fatores de multiplicidade. Em alguns cristais, os planos que possuem estes índices compreendem duas formas no mesmo espaço, mas com diferentes fatores estruturais, e o fator de multiplicidade para cada forma é a metade dos valores indicados acima.