

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

MAURICIO DE CASTRO

**ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA POR MOINHOS DE ALTA
ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DURANTE
REAÇÃO DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO POR ALUMÍNIO**

**PONTA GROSSA
2015**

MAURICIO DE CASTRO

**ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA POR MOINHOS DE ALTA
ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DURANTE A
REAÇÃO DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO POR ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Ponta Grossa para a
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki
Cintho

**PONTA GROSSA
2015**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

C355 Castro, Mauricio de
Estudo comparativo da ativação mecânica por moinhos de alta energia e caracterização dos produtos obtidos durante a reação de redução do óxido de cromo por alumínio/ Mauricio de Castro. Ponta Grossa, 2015.
120f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

1.Moagem de alta energia. 2.Ativação mecânica. 3.Óxido de cromo. 4.Redução. I.Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 620.16

MAURICIO DE CASTRO

**ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA POR MOINHOS DE
ALTA ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS
DURANTE A REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO POR ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa para
Obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

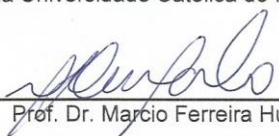
Ponta Grossa, 30 de Janeiro de 2015.



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho – Orientador
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho muitas foram as pessoas que me ajudaram, gostaria então de agradecer:

Em primeiro lugar, e em especial aos meus pais Ilze e Amarildo e a minha irmã Larissa que sempre tiveram paciência comigo, pessoas exemplares que me apoiaram e me incentivaram, pois sem eles, nunca teria chegado nem perto de aonde cheguei.

Ao meu orientador prof. Osvaldo pela paciência e apoio dispensados comigo no decorrer deste trabalho, sempre me ajudando e incentivando a pesquisa. Enfim, agradeço pelo direcionamento em todas as etapas do meu mestrado.

Aos meus colegas de mestrado, em especial ao Luis e a Tamires, pelos momentos de descontração e bom humor, e pelas discussões nos cafés depois das 18 horas.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia de Materiais, pelo estímulo e incentivo ao trabalho.

Ao CLABMU - Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade de trabalhar com o equipamento de análise térmica, que foi indispensável para a realização desse trabalho.

Ao CNPQ/CAPES - CAPES/PROCAD 123/07 e a Fundação Araucária pelo financiamento de toda a pesquisa, além da bolsa de mestrado.

E a Deus, pelas oportunidades que tive em minha vida, pelas pessoas que colocou em meu caminho, pessoas que me ajudaram a crescer.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo comparar a capacidade de fornecimento de energia de cada um dos três principais tipos de moinhos de alta energia: Os moinhos “SPEX”, Planetário e “Attritor”. O sistema usado foi o óxido de cromo com alumínio metálico, ambos na forma de pós. A reação de redução do óxido de cromo pelo alumínio não ocorre instantaneamente na moagem, mas é estimulada com a ativação mecânica dos reagentes. A ativação mecânica na moagem, aliada ao tratamento térmico posterior é que faz a reação ocorrer. A comparação energética entre os moinhos foi feita em duas etapas: Na primeira etapa variou-se o poder de moagem para os três moinhos a fim de identificar o poder de moagem que proporcionou o maior pico de energia na reação, enquanto que na segunda etapa variou-se o tempo para encontrar-se o tempo de moagem que exibiu maior energia liberada na reação. Esta comparação entre os picos de energia de reação confirmou o SPEX como o moinho com maior capacidade de fornecimento de energia, ou seja: O moinho com o maior pico energia liberada, seguido pelo moinho Planetário e por fim pelo moinho Attritor. Além da comparação energética, estudou-se a influência da presença de um agente controlador de processo nos picos de energia de reação em diferentes poderes de moagem. As amostras moídas tiveram seus picos de energia da reação determinados por análises térmicas dos pós. Essa energia liberada no processo variou, tendendo a exibir um maior pico de energia para cada um dos parâmetros avaliados (poder e tempo de moagem). Fez-se o uso da difração de raios x para evidenciar a redução do material moído e tratado. Algumas amostras dos pós apenas moídos foram prensadas e tratadas termicamente em forno. A fim de se observar as estruturas formadas em microscópio eletrônico de varredura, bem como correlacionar as estruturas formadas ao processo reativo estudado. Obteve-se estruturas constituídas por esferas de cromo dispersas em meio a um substrato de óxido de alumínio, ambos produtos da reação de redução.

Palavras-chave: Moagem de alta energia, Ativação mecânica, Óxido de cromo, Redução.

ABSTRACT

This study aims to compare the supply capacity of power each of the three main types of high-energy mills: The "SPEX", Planetary and "Attritor" mills. The system used was chromium oxide with metallic aluminum, both are powders. The reduction reaction of chromium oxide with aluminum in the milling does not occur instantaneously, but is stimulated with mechanical activation of the reagents. The mechanical activation in milling, together with the subsequent heat treatment is that makes a reaction. The energy comparison was made between the mill in two steps: In the first step the milling power was varied for the three mills to be able to identify the milling resulted in the highest exothermic energy peak in the reaction, whereas in the second stage ranged -if the time for milling time find themselves exhibited higher energy released in the reaction. This comparison between the reaction energy peaks confirmed the SPEX as the mill with greater power supply capacity, ie: The mill with the largest peak energy released, followed by the Planetary mill and finally by Attritor mill. In the energy comparison, we studied the influence of the presence of a process control agent in the reaction energy peaks at different milling powers. The milled samples had their power surges reaction determined by thermal analysis of the post. This energy released in the process varied, tending to exhibit a higher peak energy for each of the evaluated parameters (milling power and milling time). There was the use of x-ray diffraction to show the reduction of ground and treated material. Some samples of the powders were pressed only ground and heat treated in an oven. In order to observe the structures formed in the scanning electron microscope, and correlate the structures formed by reactive process studied. Obtained structures consisting of chromium beads dispersed among a substrate of aluminum oxide, both products of the reduction reaction.

Keywords: High energy ball milling, mechanical activation, chromium oxide, reduction.

ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em sete capítulos, no primeiro temos a introdução geral sobre o tema proposto. No segundo capítulo são apresentados os objetivos do trabalho. No terceiro capítulo está a revisão bibliográfica com os conceitos essenciais para a compreensão do trabalho. No quarto capítulo, temos a apresentação dos materiais utilizados e da metodologia empregada. No quinto capítulo temos a apresentação dos resultados obtidos. No sexto capítulo as considerações e conclusões sobre os resultados, No sétimo e último capítulo as referências utilizadas no trabalho.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Medidas da temperatura do jarro durante a moagem de alta energia do sistema Nb_2O_5 + Al.	29
FIGURA 3.2 - Evolução da temperatura do recipiente de moagem para uma reação não auto-propagante e não auto-sustentada (SiO_2 + Al).	30
FIGURA 3.3 – Diagrama de Equilíbrio do sistema Al-Cr.....	32
FIGURA 3.4 - Análise Térmica Diferencial da mistura de óxido de cromo e alumínio metálico nas condições de material sem moagem e moídos por tempos de 1 a 8 horas	33
FIGURA 3.5 - Energia liberada pela redução do óxido de cromo de misturas processadas com diferentes poderes de moagem.....	34
FIGURA 3.6 - Desenho esquemático de um moinho Attritor	36
FIGURA 3.7 - Ilustração esquemática de um moinho Planetário	37
FIGURA 3.8 - Esquematização da movimentação de um moinho vibratório SPEX.....	38
FIGURA 3.9 - Representação esquemática de um moinho vibratório desenvolvido para maiores escalas de processamento.....	39
FIGURA 3.10 - Moinho tipo tambor “Tumbler”	40
FIGURA 4.1 – Imagens de MEV dos reagentes utilizados, sendo (a) e (b) o alumínio metálico e (c) e (d) o óxido de cromo.	46
FIGURA 4.2 – DSC por fluxo de calor	51
FIGURA 4.3 – Curva de DSC obtida diretamente do programa.....	55
FIGURA 4.4 – Fluxograma de todos os procedimentos do trabalho	57
FIGURA 5.1 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX por 2 horas com diferentes poderes de moagem	59
FIGURA 5.2 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho SPEX por 2 horas com diferentes poderes de moagem.....	61
FIGURA 5.3 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Planetário por 2 horas com diferentes poderes de moagem.....	62
FIGURA 5.4 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Planetário por 2 horas com diferentes poderes de moagem.....	64
FIGURA 5.5 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Attritor por 2 horas com diferentes poderes de moagem	65

FIGURA 5.6 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Attritor por 2 horas com diferentes poderes de moagem.....	66
FIGURA 5.7 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1 fixo para diferentes tempos de moagem	68
FIGURA 5.8 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho SPEX com poder de moagem fixo de 2:1 e com diferentes tempos de moagem	69
FIGURA 5.9 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 fixo para diferentes tempos de moagem.....	71
FIGURA 5.10 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 e com diferentes tempos de moagem	72
FIGURA 5.11 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 com diferentes tempos de moagem.....	73
FIGURA 5.12 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 e com diferentes tempos de moagem.....	74
FIGURA 5.13 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX com diferentes poderes de moagem por 2 horas com adição de ácido esteárico (PCA).	76
FIGURA 5.14 – Difrátogramas de raios x de amostra moída em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de 2 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente	78
FIGURA 5.15 – Difrátogramas de raios x de amostra moída em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 e tempo de moagem de 4 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente.....	78
FIGURA 5.16 – Difrátogramas de raios x de amostra moída em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 e tempo de moagem de 2 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente	79
FIGURA 5.17 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1	81
FIGURA 5.18 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1	81
FIGURA 5.19 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície	82
FIGURA 5.20 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas	83
FIGURA 5.21 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas	83

FIGURA 5.22 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1.....	84
FIGURA 5.23 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1.....	85
FIGURA 5.24 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície.....	86
FIGURA 5.25 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.....	86
FIGURA 5.26 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.....	87
FIGURA 5.27 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.....	87
FIGURA 5.28 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1.....	88
FIGURA 5.29 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1.....	89
FIGURA 5.30 – MEV de pastilhas preparadas em moinho SPEX com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas com diferentes poderes de moagem. Sendo: (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1. Todas as pastilhas tratadas termicamente por 2 horas. Detalhe das superfícies	90
FIGURA 5.31 – Pastilhas preparadas para tratamento térmico sendo: a) Pastilha antes de ser tratada; b) Pastilha depois de tratada.....	93
FIGURA 5.32 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.....	94
FIGURA 5.33 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.....	94
FIGURA 5.34 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.....	95
FIGURA 5.35 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.....	95
FIGURA 5.36 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.....	96
FIGURA 5.37 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada ...	97

FIGURA 5.38 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada ... 97

FIGURA 5.39 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada ... 98

FIGURA 5.40 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada ... 99

FIGURA 5.41 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada ... 99

FIGURA 5.42 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora 100

FIGURA 5.43 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora 101

FIGURA 5.44 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora 102

FIGURA 5.45 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora 102

FIGURA 5.46 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora 103

FIGURA 5.47 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar 104

FIGURA 5.48 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar 104

FIGURA 5.49 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar 105

FIGURA 5.50 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar 105

FIGURA 5.51 – MEV de pastilha preparadas com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar 106

FIGURA 5.52 – MEV com mapeamento por EDS (electrical differential scanning) de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas 107

FIGURA 5.53 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas 108

FIGURA 5.54 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas 109

FIGURA 5.55 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas 110

FIGURA 5.56 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas 111

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Poderes de moagem estudados na primeira etapa, todos com moagens de 2 horas de duração.....	48
TABELA 4.2 – Poderes de moagem estudados na primeira etapa, todos com moagens de 2 horas de duração já considerando os que apresentaram maior ativação mecânica na etapa inicial.....	49
TABELA 5.1 – Valores obtidos de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho SPEX	60
TABELA 5.2 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho Planetário	63
TABELA 5.3 – Valores obtidos de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho Attritor	66
TABELA 5.4 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho SPEX	69
TABELA 5.5 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho Planetário	71
TABELA 5.6 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho Attritor	74

LISTA DE SIGLAS

PCA	Process Control Agent (Agente Controlador de Processo)
DSC	Differential Calorimetry Scanning (Calorimetria Exploratória Diferencial)
MSR	Mechanically Induced Self-Propagating Reactions (Reações Auto-Propagantes Mecanicamente Induzidas)
M2A	Mechanically Activated Annealing (Formação de Ligas por Ativação Mecânica)
T_{ad}	Temperatura Adiabática
C_p	Capacidade Calorífica
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura de Efeito de Campo
EDS	Energy Dispersive Spectrometry (Espectrometria de Energia Dispersiva)
SAE	Society of Automotive Engineers (Refere-se a classificação SAE do aço)
CLABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1	Moagem de Alta Energia.....	22
3.1.1	Relação entre Materiais Frágeis e Dúcteis na Moagem	23
3.2	Reações por Moagem de Alta Energia.....	24
3.2.1	Parâmetros Termodinâmicos.....	26
3.2.2	Reações Auto-Propagantes com Ignição	28
3.2.3	Reações Graduais com o Tempo de Moagem	29
3.2.4	Reações por Ativação Mecânica e Tratamento Térmico	30
3.3	Produção de Nanomateriais por Moagem de Alta Energia	31
3.4	Redução do Óxido de Cromo por Moagem de Alta Energia	31
3.5	Moinhos de Alta Energia	35
3.5.1	Moinho por Atrito (Attritor)	35
3.5.2	Moinho Planetário.....	36
3.5.3	Moinho Vibratório (SPEX).....	37
3.5.4	Outros Tipos de Moinhos.....	38
3.6	Agentes Controladores de Processo.....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Materias Primas	43
4.2	Equipamentos	43
4.2.1	Moinhos	43
4.2.2	Fornos para Tratamentos Térmicos.....	44
4.3	Caracterização dos Reagentes e Produtos do Processo	45
4.4	Metodologia.....	47
4.4.1	Moagens Variando o Poder de Moagem	47
4.4.2	Moagens Variando o Tempo de Moagem.....	50
4.4.3	Moagens com Agente Controlador de Processo	50
4.4.4	Análises Térmicas dos Produtos de Moagem	51
4.4.4.1	Calibração do Sistema de Análise Térmica.....	52

4.4.4.2	Obtenção dos Dados a Partir do Equipamento de Análise Térmica (DSC).....	54
4.4.5	Prensagem e Tratamento Térmico	55
4.4.6	Resumo Gráfico da Metodologia Experimental	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	Variação do Poder de Moagem.....	58
5.1.1	Variação do Poder de Moagem no Moinho SPEX	58
5.1.2	Variação do Poder de Moagem no Moinho Planetário	62
5.1.3	Variação do Poder de Moagem no Moinho Attritor	64
5.2	Variação do Tempo de Moagem	67
5.2.1	Variação do Tempo de Moagem no Moinho SPEX	67
5.2.2	Variação do Tempo de Moagem no Moinho Planetário	70
5.2.3	Variação do Tempo de Moagem no Moinho Attritor	72
5.3	Resultados da Adição de Agente Controlador de Processo em Algumas Amostras.....	75
5.4	Difração de Raios X das Amostras com Maior Ativação Mecânica.....	77
5.5	Caracterização de Amostras - Microscopia Eletrônica de Varredura	80
5.5.1	Amostras dos Três Moinhos Estudados Observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	80
5.5.2	Amostras do Moinho SPEX no Microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG).....	92
5.5.3	Amostras do Moinho SPEX no Microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo com uso da Espectrometria de Energia Dispersiva (FEG-EDS).....	106
6	CONCLUSÕES	112
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

1 INTRODUÇÃO

A moagem de alta energia é reconhecida como uma das mais interessantes e relevantes técnicas de processamento (e desenvolvimento) de materiais. Estudada com maior ênfase a partir da década de 1960, esta técnica se destaca em meio as outras graças à facilidade na produção de materiais com propriedades modificadas: Materiais avançados, materiais que podem ser desenvolvidos com suas propriedades voltadas a uma melhor performance/desempenho da peça/estrutura final desejada⁷³.

A moagem de alta energia (*mechanical alloying*) é um processo em que pós elementares, pós compostos ou pré-ligados, tem suas partículas continuamente fraturadas e soldadas a frio pela ação contínua de forças de impacto. Forças que agem sob o material no impacto dos corpos de moagem com o material, e no impacto entre as partículas do próprio material^{36,74}.

O processo de moagem de alta energia teve seus conceitos básicos (tempo de moagem, soldagem e fratura de partículas, preenchimento do jarro) estudados pioneiramente por John S. Benjamim, que trabalhou na produção de superligas de níquel endurecidas por dispersão. A moagem de alta energia atualmente apresenta-se como uma rota econômica do ponto de vista energético para a produção de materiais avançados. Materiais que apresentam fases em equilíbrio ou não e materiais de difícil produção por processos convencionais^{9,56}.

Um exemplo destes materiais que podem ser produzidos por moagem e que apresentam propriedades modificadas intencionalmente para a aplicação são os materiais nanométricos. Com a moagem de alta energia, pode obter-se tamanho de grão nanométrico nos pós processados, e estes pós apresentam várias alterações desejáveis nas suas propriedades se comparados as suas contrapartes não moídas. Essas alterações se devem a redução drástica de suas dimensões e ao aumento de energia interna do material, resultante do aumento no número de imperfeições e defeitos em sua estrutura. Ambos estes efeitos são causados pela sequência de impactos a que o material é submetido durante o processo²⁴.

As microestruturas e fases presentes nos materiais moídos são altamente dependentes de parâmetros do processo de moagem⁷³. Alguns destes parâmetros de moagem que norteiam as características do produto processado final são:

Tipo de moinho utilizado;

- Tempo de moagem;
- Poder de moagem;
- Temperatura atingida na moagem;
- Atmosfera de moagem;
- Distribuição do tamanho de partícula dos reagentes;
- Presença de agentes controladores de processo em meio ao material (*Process Control Agent* - PCA).

Estes fatores têm alta influência sobre a microestrutura formada final, pois eles determinam a quantidade de energia que será fornecida ao material durante a moagem, afetando a eficiência da moagem e também a cinética do processo⁴².

Os moinhos que são frequentemente mais utilizados em escala laboratorial são os do tipo vibratório também conhecido pelo nome comercial de “SPEX”, o moinho do tipo planetário e o moinho por atrito também conhecido pelo nome comercial de “Attritor”. Existem diferentes tipos de moinhos de alta energia que podem ser utilizados em escala laboratorial. A diferença básica reside nos diferentes mecanismos de cominuição que cada moinho é capaz de proporcionar ao material processado. Devido a estes diferentes mecanismos, torna-se evidente a diferença na capacidade no fornecimento de energia ao material moído por cada moinho^{24,73}.

O material processado estudado foi o óxido de cromo e o alumínio metálico, ambos na forma de pós. Este óxido tem a capacidade de sofrer reação de redução através da moagem: podendo ocorrer durante o processo de moagem, ou por meio de um tratamento térmico posterior da mistura ativada mecanicamente na moagem^{20,21,59,81}. Considerando-se o material moído e posteriormente tratado termicamente (o que é o caso deste trabalho), os produtos de reação são o óxido de alumínio (alumina) e o cromo metálico reduzido. Esta reação não apresenta pico de temperatura durante a moagem, caracterizando o processo como não auto-propagante/auto-sustentado^{23,77}.

O objetivo primordial deste trabalho é a comparação energética da capacidade de fornecimento de energia ao material processado dos diferentes tipos

de moinhos de alta energia, além da caracterização das microestruturas obtidas, junto a compreensão da formação destas, relacionando sua morfologia com o histórico do processo a que a amostra foi submetida.

2 OBJETIVOS

Como objetivos deste trabalho podemos destacar:

- Identificar para cada um dos três moinhos (SPEX, Planetário e Attritor) dentro da gama de poderes de moagem investigados o poder responsável pelo maior pico de energia liberada na reação de redução do óxido de cromo;
- Identificar para cada um dos três moinhos o tempo de moagem dentro da faixa de tempos investigados o tempo responsável pelo maior pico de energia liberada na reação de redução do óxido de cromo;
- Comparar energeticamente os maiores picos de energia liberada obtidos em cada um dos moinhos estudados, a fim de determinar o moinho capaz de proporcionar o maior fornecimento energético ao sistema, e o quanto esse moinho é mais energético do que os outros;
- Comprovar e ratificar a efetividade do processo na obtenção do cromo metálico reduzido a partir da reação de redução induzida no processo todo de moagem e tratamento térmico;
- Identificar e interpretar a diferença entre os picos de reação proporcionados por materiais moídos com e sem a presença de um agente controlador de processo;
- Caracterizar as microestruturas obtidas nas amostras e correlacionar estas estruturas obtidas nas amostras com histórico de processamento das mesmas (seja prensada ou não, tratada termicamente ou não, com maior ou menor energia fornecida no processo).

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão abordados os principais aspectos da moagem de alta energia, desde os tipos de equipamentos que podem ser utilizados no processo, passando pelos principais produtos do processamento (materiais nanométricos) bem como detalhes mais específicos sobre a reação estudada (redução do óxido de cromo pelo alumínio metálico).

3.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O uso da moagem de alta energia (*Mechanical Alloying*) no processamento de materiais vem se tornando uma possibilidade cada vez mais vantajosa quando comparada a processos concorrentes na produção de materiais nanonestruturados. Dentre estes processos concorrentes podemos citar a condensação em gás inerte, solidificação rápida, “*sputtering*” e a cristalização de fases amorfas. A moagem de alta energia é a mais largamente utilizada por ser uma técnica versátil e de relativo baixo custo (quanto aos equipamentos usados) para a produção e processamento de uma grande variedade de materiais⁴². Outra vantagem vem da simplicidade do processo, facilitando a variação da escala de processamento o que consiste em uma vantagem de caráter tecnológico em relação aos demais processos^{42,88}. Dentre os produtos que podem ser obtidos pela moagem de alta energia podemos destacar os materiais nanométricos^{19,26,48,74,88}, soluções sólidas supersaturadas⁴⁰, fases amorfas^{72,88}, compostos intermetálicos^{34,48}, compósitos⁷¹, refratários, síntese de carbetos, entre outros^{3,7,18,32}.

Além da aplicação em processos reativos ativados por energia mecânica, a moagem de alta energia ganhou grande destaque a partir da década de 60. Devido ao uso contínuo de seus métodos na elaboração de superligas metálicas que em condições normais seriam de difícil obtenção, caso dos trabalhos desenvolvidos por John S. Benjamim. Porém o termo “*Mechanical Alloying*” só foi usado pela primeira

vez por Ewan C. McQueen, vez que Benjamim e seus pesquisadores/colaboradores apenas citavam o processo usando os termos “*milling/mixing*”^{9,73}.

A alta eficácia do processo de moagem se deve aos mecanismos de cominuição e encontra sua explicação nos sequenciais choques entre os corpos envolvidos no processo. Tanto os choques exclusivamente entre as partículas, quanto os choques entre as partículas e os corpos moedores. Tudo isso resulta em um ambiente reativo favorável ao avanço da frente reativa em direção as partículas do material processado que porventura ainda não tenham reagido. Em outras palavras, o processo de moagem de alta energia consiste em sequências de deformação, fratura e soldagem a frio das partículas. São estas sequencias ocasionadas pelas colisões entre corpos moedores e o material processado que caracterizam e definem a estrutura final do material processado⁷³.

A moagem de bolas convencional ocorre com as partículas sendo mecanicamente misturadas, com alteração do tamanho e forma dos cristalitos, porém, com composição química constante. Na moagem de alta energia, além das fraturas, podem ocorrer alterações estruturais (mudanças de fase, amorfização) e ocorrência de reações como redução de óxidos, síntese de compostos, elaboração de ligas metálicas, etc. Isso é o que distingue a moagem de alta energia dos processos de cominuição convencionais, a capacidade de gerar transformações microestruturais no material processado. As sequências de fratura criam superfícies atômicas novas, e devido a estas novas superfícies com ligações insaturadas, a ocorrência de reações é favorecida neste tipo de processo^{53,67}.

3.1.1 Relação entre Materiais Frágeis e Dúcteis na Moagem

No processamento de materiais metálicos via moagem de alta energia, no decorrer das colisões, as partículas de pó aprisionadas entre os corpos moedores são submetidas à deformação plástica severa, encruando e adquirindo forma achatada. Com as fraturas, formam-se novas áreas superficiais que sobrepostas, em contato sofrem soldagem a frio. A soldagem e a fratura nas partículas sob moagem são processos concorrentes e que devem ocorrer em taxas adequadas durante a moagem⁵³.

Quando a carga de material processado é composta exclusivamente por materiais dúcteis, desenvolve-se uma estrutura lamelar, que progressivamente torna-se cada vez mais fina com a continuação da moagem, até tornarem-se partículas equiaxiais pelas suas fragmentações³⁶.

Para misturas compostas de materiais dúcteis e frágeis, as partículas do material frágil fraturam-se e distribuem-se entre as soldas do material dúctil resultando em uma dispersão fina e homogênea¹.

Para sistemas compostos de materiais frágeis a moagem possibilita a formação de soluções sólidas, compostos intermetálicos e fases amorfas^{27,28}. Os mecanismos responsáveis para a transferência de material devem incluir deformação plástica induzida por aumento local de temperatura, micro-deformações, deformação superficial, tensões hidrostáticas ou mecanismos relacionados com o atrito entre as partículas²⁷.

3.2 REAÇÕES POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Síntese mecano-química⁴⁹, mecano-síntese^{35,48,51,63,89}, moagem reativa ou síntese por moagem de alta energia^{8,57} são algumas das expressões que são usadas para caracterizar reações químicas ou transformações de fases que podem ocorrer na moagem de alta energia.

A possibilidade de ocorrência destes tipos de reações químicas foi observada pela primeira vez em 1894, onde a conversão de energia mecânica em energia química foi utilizada para provocar reações químicas, estes casos são citados na literatura como mecano-síntese ou síntese mecano-reativa. Foi em 1989 que foi relatada pela primeira vez a possibilidade de se usar a moagem alta energia para induzir a ocorrência de uma ampla variedade de reações entre sólidos e líquidos e até reações químicas conduzidas via estado sólido. Foi em um caso onde o óxido de cobre reagiu e foi reduzido ao metal puro cobre pela moagem do óxido com um metal mais reativo, mais especificamente o cálcio. A moagem dos óxidos de zinco, óxido de cobre e cálcio acabou por resultar na formação direta de latão beta⁷³.

Nas reações químicas os elementos reagentes combinam-se para formarem novos compostos (produtos). Alguns fatores contribuem para velocidade das reações, como:

- Natureza dos reagentes: certas reações são naturalmente mais lentas do que outras;
- Concentração dos reagentes: O aumento da concentração dos reagentes aumenta o número de colisões efetivas e consequentemente altera a velocidade da reação;
- Temperatura: Ao aumentar a temperatura ocorre um aumento de energia cinética (agitação das moléculas) com isso, o número de colisões efetivas aumenta;
- Superfície de Contato: Ao aumentar a superfície de contato (triturar o objeto), aumenta o número de colisões efetivas e logo um aumento na velocidade de reação;
- Catalisador: é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser efetivamente consumida no processo, pois abaixa a energia de ativação.

As reações realizadas sob moagem ocorrem graças a um conjunto de situações geradas no processo. Temos o aumento de temperatura (aquecimento proporcionado pelos impactos dos corpos moedores), o aumento da superfície de contato (aumento do número de superfícies livres com ligações insaturadas) e o aumento da quantidade de defeitos internos no material (defeitos gerados nos choques entre as partículas sob moagem)^{81,86}.

As reações que ocorrem na moagem de alta energia podem ser de dois tipos:

- Reações que ocorrem durante a moagem com a ativação mecânica do material;
- Reações que ocorrem mediante um tratamento térmico posterior do material ativado mecanicamente na moagem⁸⁷.

Quando a reação acontece no decorrer da moagem (primeiro caso anterior), esta reação pode ser:

- Auto-propagante, ocorrendo em poucos segundos após a sua ignição, ou;

- Pode ocorrer vagarosa e progressivamente em função do tempo de moagem⁵⁴.

Estas reações auto-propagantes são denominadas em inglês por “*Mechanically Induced Self-Propagating Reactions*” - MSR⁷⁸. Nas situações em que a reação é efetivada somente após tratamento térmico das misturas mecanicamente ativadas nas moagens, designam-se pelo termo em inglês “*Mechanically Activated Annealing*” – M2A³⁵. A ocorrência de reações com ignição depende das áreas de contato entre os reagentes, assim, com a evolução da moagem o contato entre as partículas de reagentes aumenta pelos processos de soldagem, da redução do tamanho de partícula e do aumento da densidade de defeitos internos.

A síntese de materiais por reações via moagem de alta energia é um campo de pesquisa amplamente promissor. Sua aplicação tem sido pesquisada em vários sistemas na redução de óxidos metálicos aos seus respectivos metais. Alguns metais que podem ser obtidos a partir da síntese de seus óxidos são ferro^{50,82}, zinco⁸⁸, cromo^{20,21,23,59,77}, nióbio⁶², titânio⁵⁹ e cobre^{33,65,67}.

3.2.1 Parâmetros Termodinâmicos

A “energia de reação” ou “calor de reação” é a energia térmica liberada ou absorvida pelos reagentes envolvidos na reação. Estando todas as substâncias desde as iniciais até as finais, com a mesma temperatura e pressão, o calor de reação mede a diferença de energia entre os reagentes e os produtos. O calor de reação é considerado como uma propriedade extensiva, pois sempre é proporcional à quantidade de material participante (reagentes) da reação⁴⁴.

A alta entalpia de reação é uma das condições básicas e necessárias para a ocorrência de reações auto-propagantes, conforme se pode verificar pelo monitoramento da temperatura do jarro durante a moagem^{61,68}. A energia acumulada no sólido durante o tratamento mecânico é tamanha que favorece a ocorrência de reações químicas em estado sólido. Uma característica das reações via estado sólido é que elas envolvem a formação do produto na interface dos reagentes. A continuação do crescimento desse produto envolve a difusão dos átomos reagentes

através do produto, o que constitui uma barreira à reação. Deste modo essas reações requerem elevadas temperaturas para avançar a taxas razoáveis⁶². Em suma, a moagem altera a reatividade dos pós através de ativação mecânica com consequente aumento da taxa da reação (ou diminuição da temperatura da reação) devido ao aumento da quantidade de defeitos na estrutura cristalina e da área interfacial^{10,44,68,78}.

Em geral, estas reações são caracterizadas por grandes energias livres negativas, e são termodinamicamente possíveis e favoráveis em sua ocorrência na temperatura ambiente. Porém, a ocorrência destas reações acaba sendo limitada pela cinética do processo em condições normais.

Existem alguns parâmetros termodinâmicos imprescindíveis para a compreensão da ocorrência de reações via moagem de alta energia. Os parâmetros termodinâmicos que descrevem a natureza exotérmica de uma reação são o calor de reação (ΔH), a temperatura adiabática, T_{ad} , ou $\Delta H/C_p$ que é uma temperatura adiabática simplificada, sem significado físico direto; e C_p que é a capacidade calorífica à temperatura ambiente dos produtos^{40,42}. Para as reações auto-propagantes e auto-sustentadas verificou-se que T_{ad} representando a quantidade de calor gerada, deve ser de pelo menos aproximadamente 1300K. Esta temperatura atingida é um pré-requisito relevante, vez que a combustão também é dependente da cinética da reação durante a moagem^{44,54}.

A temperatura adiabática da reação, um termo sem significância física inicial, representa o aquecimento auto-fomentado do sistema fechado^{44,54}. A temperatura adiabática tem uma influência significativa na taxa de reação por representar a quantidade de calor local gerado pela reação, e pelo efeito de auto-aquecimento do sistema ativado mecanicamente, logo, a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura adiabática.

Dependendo das condições de moagem, dois diferentes comportamentos cinéticos de reação são possíveis¹¹:

- Se a entalpia da reação for suficientemente elevada, uma reação de combustão auto-propagante pode ser iniciada, ou;
- A reação pode se estender por volume muito pequeno em cada colisão, resultando em uma transformação gradual do material.

3.2.2 Reações Auto-Propagantes com Ignição

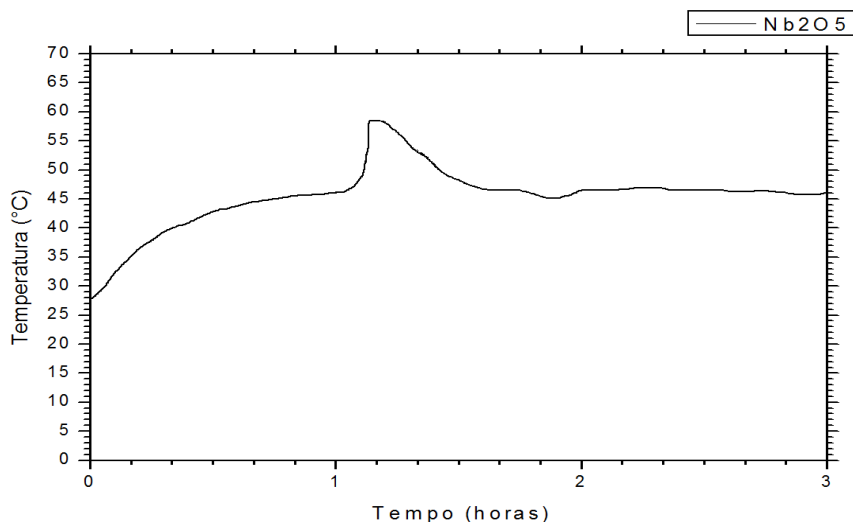
Reações exotérmicas podem iniciar de forma auto-propagante durante a moagem de alta energia. Após certo tempo de moagem, o pó alcança um nível crítico de ativação, e o impacto das bolas leva à ignição do material. As características destas reações são apresentar elevação abrupta da temperatura após certo tempo de ativação⁸⁰. Neste período anterior à ignição ocorre a redução de tamanho, a mistura e o aumento da densidade de defeitos nas partículas⁷⁸.

Este tipo de reação requer um tempo de moagem crítico característico para que a combustão seja iniciada. Se a temperatura do jarro de moagem for acompanhada com o uso de um termopar acoplado ao fundo do jarro, durante o processo de moagem, pode-se perceber que a temperatura aumenta lentamente com o tempo de moagem. Depois de algum tempo, a temperatura do jarro de moagem tem um brusco incremento, sugerindo a ignição da reação, este aumento é seguido por uma diminuição relativamente lenta da temperatura. Este momento de súbito aumento de temperatura é conhecido como o tempo de ignição da reação ou pela sigla “tig”⁸⁰. Em reações auto-propagantes e auto-sustentadas ocorre esta variação abrupta da temperatura durante a moagem geralmente em um tempo característico de acordo com as características do moinho e dos materiais submetidos a moagem.

A ignição da reação se dará devido ao grande aumento da densidade de defeitos nas partículas de reagentes; pela drástica redução do tamanho das partículas, o que resulta em um menor caminho médio para a ocorrência da difusão e pela temperatura gerada nos impactos dos corpos moedores^{54,66,78}.

A Figura 3.1 mostra um caso desta elevação abrupta da temperatura para a reação de redução de óxido de nióbio por alumínio metálico, indicando a ocorrência do processo de combustão via ativação mecânica.

FIGURA 3.1 - Medidas da temperatura do jarro durante a moagem de alta energia do sistema Nb_2O_5 + Al.

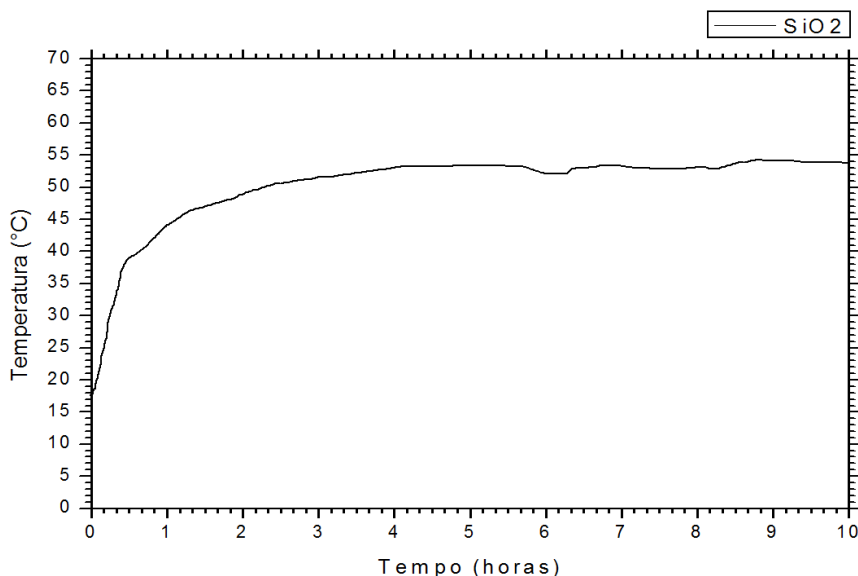


Fonte: O autor.

3.2.3 Reações Graduais com o Tempo de Moagem

Em algumas reações não se observa elevação abrupta da temperatura durante a moagem, ocorrendo então a elevação da temperatura de forma contínua no decorrer da moagem, assumindo a forma de uma curva assintótica, este caso é caracterizado como reações sem ignição e não auto-propagantes⁴⁴. Este comportamento também é verificado para sistemas com óxido de silício moídos com adição de agente controlador de processo⁶⁶. A reação de redução ocorre gradualmente, sem ignição da combustão. A Figura 3.2 ilustra a redução do óxido de silício por alumínio metálico, reação que ocorre sem ignição e não auto-propagante, de maneira contínua, como evidenciado pelo perfil da curva, sem picos de temperatura²³.

FIGURA 3.2 - Evolução da temperatura do recipiente de moagem para uma reação não auto-propagante e não auto-sustentada ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$).



Fonte: O autor.

3.2.4 Reações por Ativação Mecânica e Tratamento Térmico

Algumas reações podem não ocorrer durante a moagem, ou levarem tempos muito longos para se completarem. Nestas situações uma possibilidade é a realização de tratamentos térmicos nos produtos previamente ativados mecanicamente pela moagem. Este método, denominado síntese ativada mecanicamente, combina curtos tempos de moagem com baixas temperaturas de tratamento³⁵. Na etapa de moagem, os pós são ativados mecanicamente com a introdução de defeitos na rede cristalina e diminuição de tamanho de partícula. Nestes casos, a consolidação da reação só é possível com o tratamento térmico posterior.

A reação de redução do óxido de cromo pelo alumínio metálico que é usada para o estudo deste trabalho é ativada mecanicamente, com redução possível a longos tempos de moagem, mas neste trabalho ela é mecanicamente ativada e depois efetivada com um tratamento térmico posterior.

3.3 PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Materiais nanométricos podem ser definidos como materiais que possuem cristais de tamanho médio inferior a 100 nm de diâmetro^{2,84}. Graças a este tamanho de grão mínimo, possuem uma grande área superficial o que concede propriedades com potenciais aplicações a esta classe de materiais, tais como alta resistência, alta difusividade, alta ductilidade e/ou tenacidade, alta resistividade elétrica, alto calor específico⁷⁴.

A relação íntima que une esta classe de materiais e a moagem de alta energia é que por meio da moagem, os materiais nanométricos podem ser obtidos/processados de uma maneira versátil e de baixo custo. Outros métodos de obtenção de materiais nanométricos, como condensação em fase vapor, precipitação química, sol-gel, envolvem a nucleação de nanopartículas em vácuo, gás ou líquido, e podem não permitir a obtenção de partículas dispersas, sem aglomeração^{2,84}.

O desenvolvimento de uma estrutura nanocristalina por moagem de alta energia ocorre devido à deformação plástica, esta deformação plástica acaba por induzir o aumento da energia interna do metal e a formação de defeitos^{43,74}. Vários sistemas têm sido pesquisados, incluindo partículas de metais, óxidos, sulfetos, carbonatos e principalmente compósitos a partir de reações no estado sólido mecanicamente ativadas^{12,37,45,47,55}.

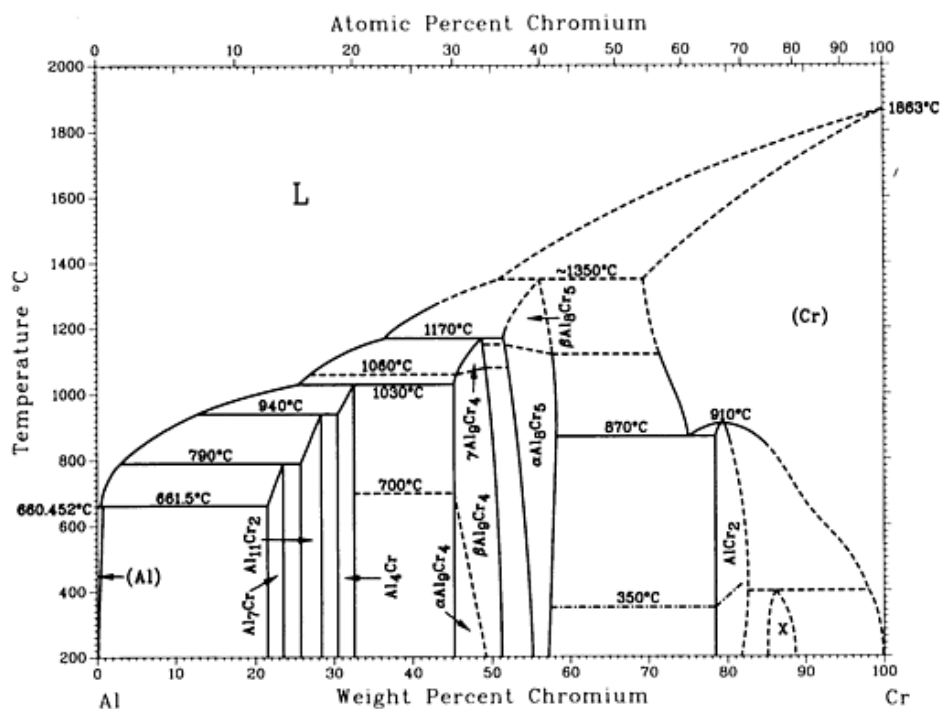
3.4 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O óxido de cromo pode ser reduzido pelo alumínio metálico de acordo com a reação de deslocamento exibida na equação 3.1^{20,21,23,59,77}:



Como o óxido de alumínio (Al_2O_3) é altamente estável, o alumínio pode ser usado para reduzir vários óxidos (inclusive o óxido de cromo Cr_2O_3) em um processo altamente exotérmico conhecido por aluminotermia. Na condição sem moagem, esta reação ocorre apenas com o alumínio no estado fundido. Na moagem, se faz necessária a adição de 10% em peso de alumínio na relação estequiométrica para um melhor rendimento, compensando a oxidação superficial das partículas de alumínio em pó (este excesso pode no entanto levar a formação de compostos de alumínio e cromo, como pode ser averiguado pelo diagrama de fases da figura 3.3)^{20,21,59}. A variação da energia de Gibbs de formação para esta reação a 298K é de 12,7 kJ/mol, com entalpia de reação de -535 kJ/mol e temperatura adiabática de 2584K⁴⁴. A Figura 3.3 exibe o diagrama de equilíbrio do sistema alumínio-cromo.

FIGURA 3.3 – Diagrama de Equilíbrio do sistema Al-Cr.

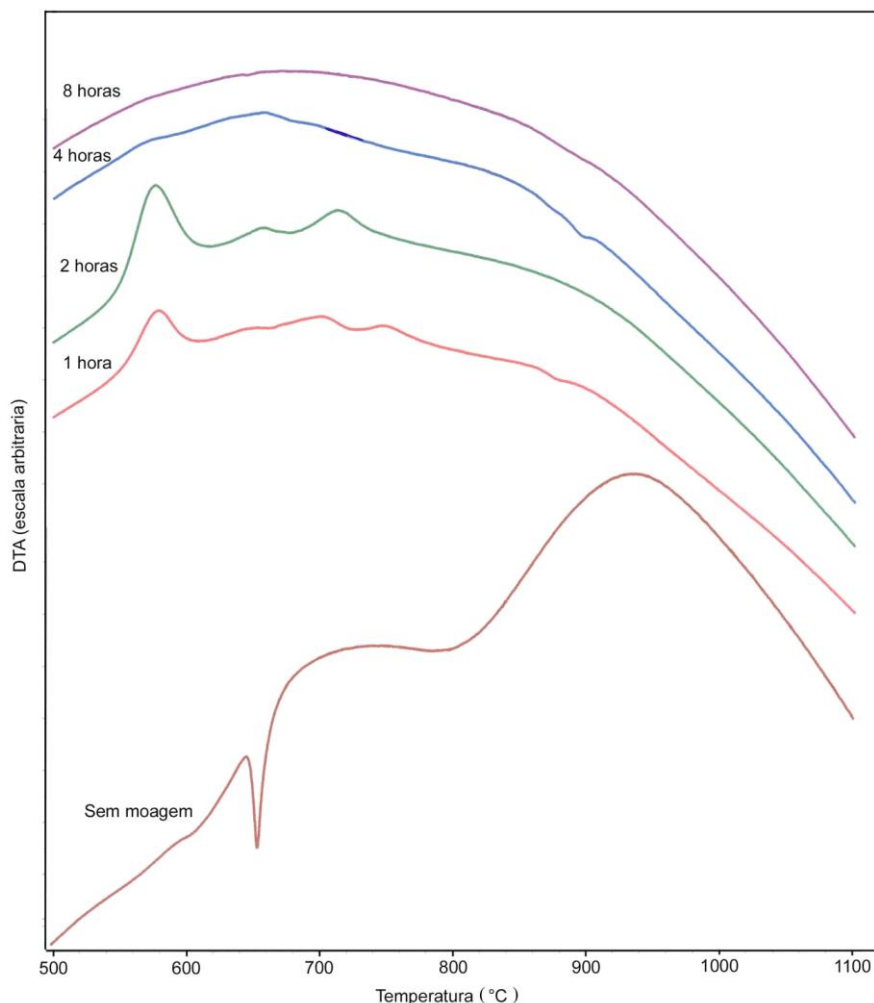


Fonte: ASM – American Society for Metals Handbook. **Alloys Phase Diagrams**, v. 3, p. 290, 2000.

A análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) da mistura sem moagem que é ilustrada na Figura 3.4 mostra um pico endotérmico em aproximadamente 650°C, correspondente à fusão do alumínio, seguido pela

presença de um pico exotérmico em torno de 800°C devido à ocorrência da redução do óxido de cromo^{20,59,60}.

FIGURA 3.4 - Análise Térmica Diferencial da mistura de óxido de cromo e alumínio metálico nas condições de material sem moagem e moídos por tempos de 1 a 8 horas.



Fonte: CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Redução do Óxido de Cromo Utilizando Moagem de Alta Energia. In: XV CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal. **Anais...** Natal, 2002. p. 4345-4350.

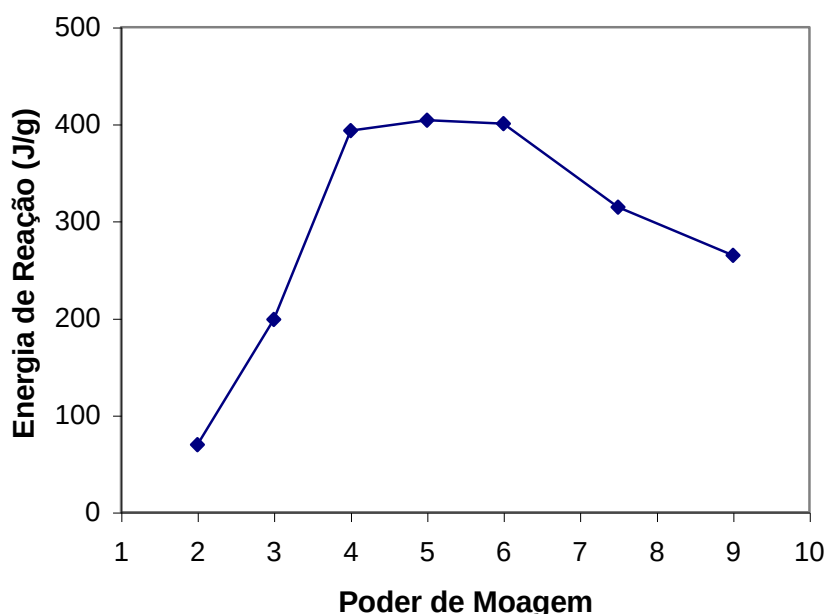
De acordo com as curvas da Figura 3.4 o sistema $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ pode ser ativado mecanicamente através de moagem de alta energia. Nestas curvas apresentam-se os resultados de análises térmicas de amostras moídas em um moinho vibratório SPEX com poder de moagem fixo de 5:1, utilizando-se esferas de aço cromo. Verificando-se as curvas de DTA das amostras moídas por 1 e 2 horas, observam-se picos exotérmicos em torno de 550°C, que são correspondentes à reação de

redução do óxido de cromo pelo alumínio no estado sólido, reação que como explicado anteriormente ocorre no estado sem moagem a 800°C. Os picos menores entre 650-750°C são devido à formação de compostos intermetálicos de cromo e alumínio ($\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$)⁶⁰.

A moagem ativou mecanicamente o sistema e a reação de redução foi efetivada após tratamento térmico, alterando a reação de redução que de estado líquido, passa a ocorrer no estado sólido e em temperaturas mais baixas^{21,74}. A reação de redução das misturas mecanicamente ativadas libera energia de forma intensa e bem definida⁴⁴, energia liberada que é correspondente à área do pico da curva de análise térmica.

Para moagens realizadas com tempos superiores a 4 horas não se observam picos exotérmicos, devido à redução do óxido de cromo ocorrer gradualmente durante a moagem²⁰. Percebe-se no gráfico que há uma variação da energia liberada, em função do poder de moagem da mistura para tempos de processamento fixados em 1 hora, como é apresentado pela Figura 3.5^{21,22}.

FIGURA 3.5 - Energia liberada pela redução do óxido de cromo de misturas processadas com diferentes poderes de moagem.



Fonte: CINTHO, O.M.; FAVILA, E.A.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo da Redução de Óxido de Cromo por Alumínio Utilizando Ativação Mecânica. In: XVI CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2004. p. 1-10.

A existência de uma faixa de poderes de moagem em que a energia liberada é máxima é evidenciada pelos picos energéticos proporcionados pelos poderes de moagem 4,5,6 na Figura 3.5. Isso indica que nessas condições ocorre maior eficiência da ativação mecânica do sistema na moagem (tempos e poderes de moagem mais efetivos na redução).

Para baixos poderes de moagem (2 e 3 por exemplo), a alta quantidade de material em relação à massa dos corpos moedores diminui a eficiência da ativação mecânica do pó, portanto, com menor liberação de energia. Entretanto, no caso de altos poderes de moagem (7,5 e 9 por exemplo), a reação de redução do óxido de cromo é favorecida a ocorrer já durante a moagem, com consequente redução da energia liberada graças a pouca quantidade de material ainda não reduzido^{13,25,73}.

3.5 MOINHOS DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia é um processo realizado em equipamentos capazes de impor forças de impacto, atrito ou cisalhamento. Forças de alta energia impostas ao sistema no contato dos meios de moagem com o pó. A energia do meio de moagem depende dos mecanismos internos do tipo de moinho¹³, e do sistema processado⁴³.

Geralmente são utilizados três tipos de moinhos básicos: o moinho do tipo vibratório “SPEX”, o moinho do tipo por atrito “Attritor” e o moinho do tipo planetário.

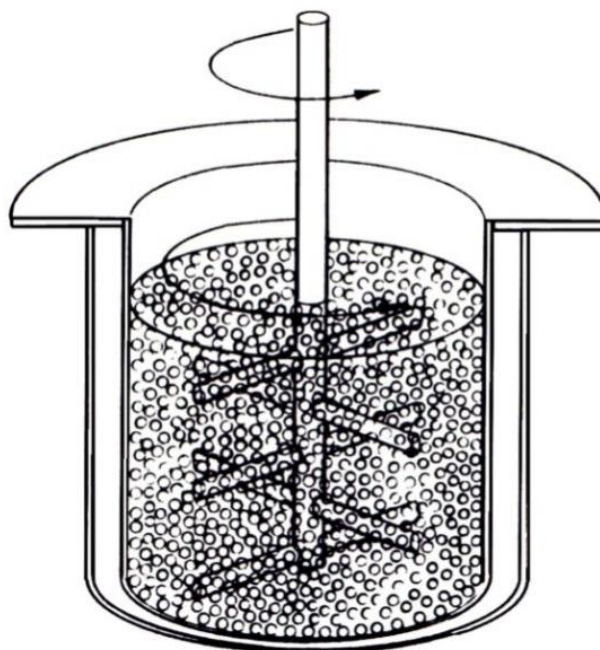
3.5.1 Moinho por Atrito (Attritor)

O moinho do tipo por atrito foi o primeiro modelo de moinho de alta energia utilizado por Benjamin em suas pesquisas⁸. A Figura 3.6 mostra esquematicamente um moinho Attritor.

O “Attritor”, como é conhecido, foi desenvolvido em 1922 por Szegvari para efetuar dispersão de enxofre na borracha. É constituído por um jarro cilíndrico vertical no qual os corpos moedores e o material são carregados. O movimento da

carga é feito por uma haste giratória com braços transversais em movimento de rotação, com o material sendo moído sob ação de forças de impacto e cisalhamento. A capacidade de carga pode variar entre 0,05-100 kg⁵⁶, sendo possível o controle da atmosfera e o controle da velocidade de rotação⁷⁶.

FIGURA 3.6 - Desenho esquemático de um moinho Attritor.

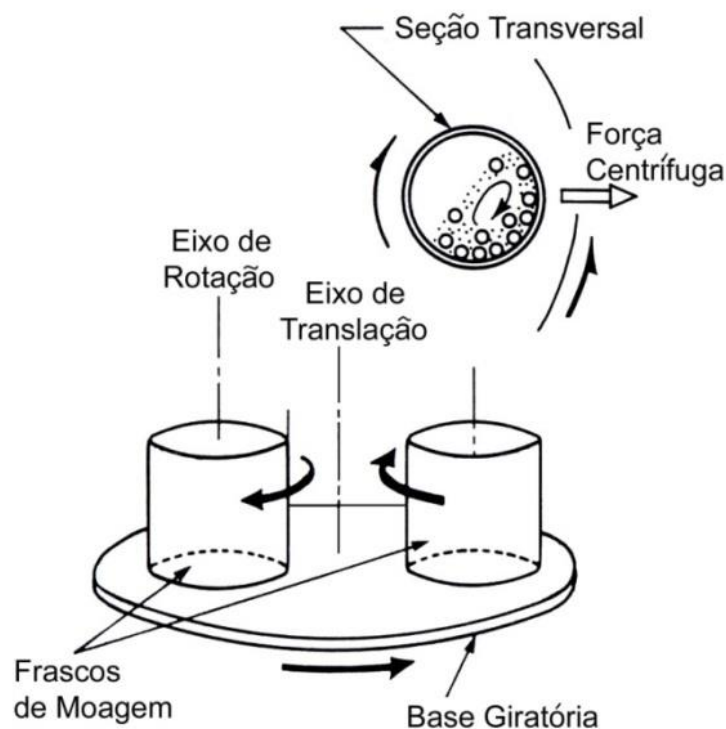


Fonte: SZEGVARI, A.; YANG, M. Attritor Grinding and Dispersing Equipment. In: DISPERSION OF PIGMENTS AND RESINS IN FLUID MEDIA SEMINAR, 1999, Kent-Ohio, 1999. p. 1-7.

3.5.2 Moinho Planetário

Em um moinho do tipo planetário, os jarros de moagem são dispostos sob um disco horizontal e movimentam-se rotacionalmente e translacionalmente em função do centro do disco³⁹. O disco em que os jarros são montados gira em direção oposta ao movimento dos frascos, fornecendo energia cinética aos corpos moedores levando a moagem. Em alguns modelos de moinho planetário, as velocidades podem ser variadas independentemente. A capacidade de processamento é de pouco mais de 1 kg, sendo possível também realizar controle da atmosfera de moagem⁵⁶. A Figura 3.7 mostra como funciona um moinho Planetário.

FIGURA 3.7 - Ilustração esquemática de um moinho Planetário.

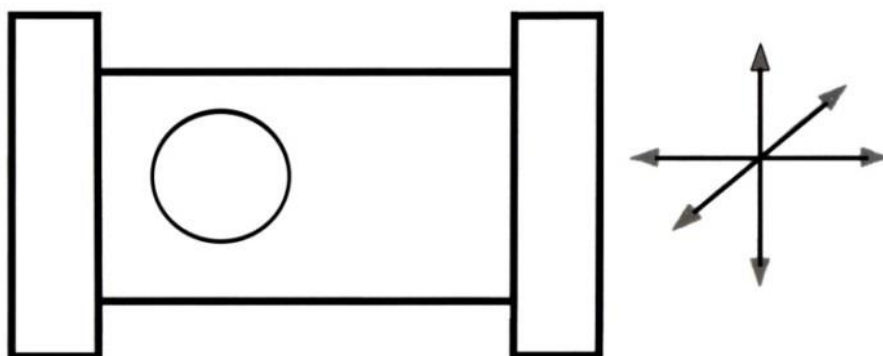


Fonte: HONMA, T.; KURIYAMA, M.; KANDA, Y.; HASEGAWA, M. Grinding Rate of a Ball Mill Operated Under Centrifugal Force. **Kona**, n. 4, p. 54-60, 1986.

3.5.3 Moinho Vibratório (SPEX)

Por fim, no caso do moinho vibratório SPEX, o jarro contendo os corpos moedores e o material movimenta-se em três direções perpendiculares com amplitude em torno de 50 mm e frequência de 20 Hz⁵⁶. A frequência de impacto é a maior em comparação com os outros tipos de moinhos, logo, a energia aplicada ao sistema é maior²⁵. Assim como nos outros tipos de moinhos, o SPEX permite o controle da atmosfera, com o jarro sendo vedado em uma câmara de manipulação tipo “*glove box*”³⁵. O moinho SPEX tem sua capacidade de processamento restringida a pequenas quantidades de pó (em torno de 10-20 g⁴²) se comparado aos outros tipos de moinhos⁵³. A Figura 3.8 nos mostra um desenho esquemático da movimentação do jarro do moinho tipo SPEX.

FIGURA 3.8 - Esquemática da movimentação de um moinho vibratório SPEX.

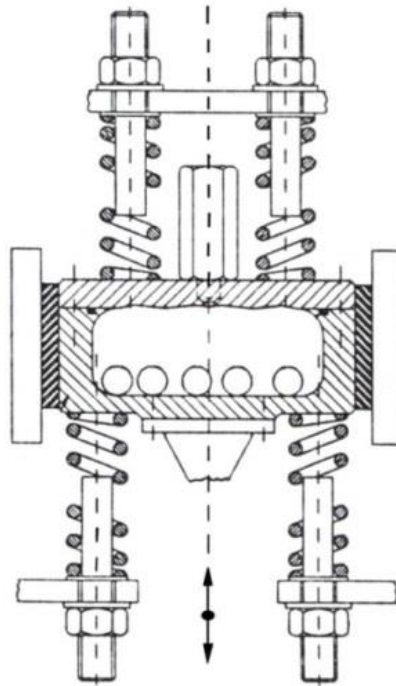


Fonte: GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C.; CHARLOT, F.; GRAS, C.; LE CAËR, G.; GUICHARD, J.L.; DELCROIX, P.; MOCELLIN, A.; TILLEMENT, O. Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p. 305-314, 1999.

3.5.4 Outros Tipos de Moinhos

Existe um outro tipo de moinho vibratório desenvolvido para produção de pós nanométricos em maiores escalas. No seu projeto, mantiveram-se os critérios necessários para a moagem continuar sendo tão efetiva, como alta velocidade de impacto (de no mínimo 3 m/s), alta frequência de impacto (para aumentar a taxa de reação e produtividade), e facilidade de aumento da escala laboratorial. Este moinho foi desenvolvido por Basset, Matteazzi e Miani e é constituído por um jarro que oscila verticalmente com frequência de 17 Hz e amplitude de 30 mm. A velocidade dos corpos moedores é de cerca de 3,5 m/s e sua capacidade de processamento pode ser aumentada⁸. Este moinho é ilustrado esquematicamente na Figura 3.9.

FIGURA 3.9 - Representação esquemática de um moinho vibratório desenvolvido para maiores escalas de processamento.



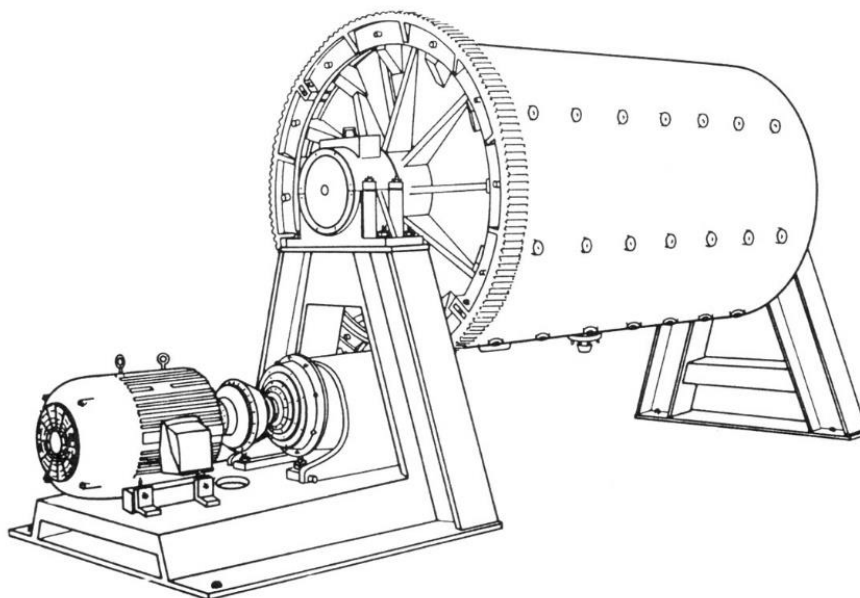
Fonte: BASSET, D.; MATTEAZZI, P.; MIANI, F. Designing a High Energy Ball-Mill for Synthesis of Nanophase Materials in Large Quantities. **Material Science and Engineering**, v.A168, p.149-152, 1993.

Outro tipo de moinho, diferente dos anteriores, é utilizado na Austrália, é um moinho tipo horizontal denominado em inglês por “*Uniball*”. Este moinho consiste em uma célula horizontal de aço inoxidável (como se fosse um grande jarro) com corpos de moagem compostos de aço endurecido. O movimento destas bolas de aço ocorre no plano vertical da célula e é controlado pela aplicação de um campo magnético externo cuja intensidade e direção podem ser ajustadas. Este moinho possui diferentes modos de alta ou baixa energia, dependendo da posição do magneto. A velocidade de impacto dos corpos moedores e a frequência de impacto também podem ser ajustadas para cada processo⁷³.

Também existem outros tipos de moinhos para produção em grande escala, no caso, para uso comercial. No entanto, estes moinhos são limitados quanto ao fornecimento de energia e conseqüentemente não possibilitam, por exemplo, a produção de materiais nanométricos, ou a ocorrência de reações⁸. Um exemplo deste tipo de moinho é o moinho do tipo tambor (conhecido como “*Tumbler*”). Nele, a moagem ocorre devido ao efeito cascata dos corpos moedores, como em um

moinho de bolas convencional. Na produção em grande escala, como por exemplo, na produção de superligas, moinhos como o Attritor são preteridos em comparação com estes. O tempo de moagem é maior, em compensação sua produtividade compensa a opção⁶. A Figura 3.10 apresenta uma ilustração esquemática de um moinho do tipo tambor.

FIGURA 3.10 - Moinho tipo tambor “Tumbler”.



Fonte: ASM – American Society for Metals Handbook. **Powder Metallurgy**, v. 7, p. 65-70, 2000.

A maioria das investigações no campo da ciência da moagem de alta energia restringe suas pesquisas à utilização dos moinhos SPEX, ao moinho Attritor e ao moinho Planetário.

Embora a literatura nos apresente alguns estudos com a utilização de mais de um modelo de moinho, muitos fatores afetam a eficiência de um moinho, como por exemplo, a velocidade, frequência, o material e tamanho dos corpos moedores, atmosfera, temperatura e tempo de moagem^{15,34,48,52}, tornando-se difícil estabelecer correlações entre os diferentes tipos de moinhos. Entretanto, é de conhecimento empírico que os moinhos do tipo vibratório são os com maior fornecimento energético, seguidos pelos moinhos do tipo planetário e por atrito, respectivamente^{24,79}.

Estudos sistemáticos da capacidade de fornecimento energética dos moinhos de alta energia utilizando um determinado sistema são de difícil análise, também pela mudança de rotas que as reações podem sofrer quando se variam as

condições de moagem, isto considerando apenas um material como padrão de comparação. No entanto, podemos realizar experimentos utilizando reações com características conhecidas e cujos comportamentos já são estudados, como no caso da ignição, para as reações auto-propagantes e auto-sustentáveis⁷⁹.

A capacidade de fornecimento de energia dos diferentes tipos de moinhos conhecidos, através da liberação de energia para as reações, como a redução mecanicamente ativada do óxido de cromo por alumínio metálico, apresenta-se como uma via interessante para realizar tal comparação energética. Considerando-se publicações prévias que nos descrevem a natureza desta reação, bem como para um estudo da influência da adição de agente controlador de processo na reação de redução. Logo, a comparação energética entre a capacidade de ativação mecânica dos moinhos variando alguns parâmetros de moagem torna-se não só possível, como também de fácil compreensão.

3.6 AGENTES CONTROLADORES DE PROCESSO

O equilíbrio entre as taxas de fratura e soldagem a frio das partículas na moagem é importante, pois nessas condições é possível o maximizar o contato entre as partículas, fatores que agregados a alta densidade de defeitos e as pequenas distancias entre os reagentes possibilitam em conjunto a difusão. Este fato é auxiliado pela exposição continua de novas superfícies de fratura. Não ocorrendo soldagem, as partículas não estariam ligadas para que ocorra a inter-difusão. Por outro lado, se a soldagem for excessiva, o tamanho médio das partículas aumentaria consideravelmente, não havendo difusão⁴⁶.

Quando a carga de moagem é composta por metais dúcteis, além de se balancear as taxas de fratura e soldagem, deve-se evitar a soldagem entre o pó e os equipamentos de moagem (bolas agitadores e frascos). Nestes casos, comumente é ministrada a adição de agentes controladores de processo junto à carga da moagem⁴⁹.

Agentes controladores de processo (PCAs) são compostos orgânicos que ao adsorverem nas superfícies metálicas alteram o contato entre as superfícies envolvidas^{41,90}. A quantidade de agente utilizada em determinada moagem é

dependente das propriedades das partículas, energia de impacto e do tipo de agente usado. O mais utilizado (e um dos mais efetivos) é o ácido esteárico. Em geral, utiliza-se entre 1 a 3% em peso, sendo que esta quantidade pode ser aumentada em função de uma maior ductilidade do material processado⁹⁰.

Os agentes controladores de processo se decompõem na moagem, em geral isso ocorre com as severas colisões das bolas no decorrer o processo, podendo levar a ocorrência de reações com os produtos de moagem, como no caso da formação de carbetos e óxidos. A adição de agentes controladores de processo pode ser também usada intencionalmente para a produção de ligas endurecidas por dispersão ou precipitação, mas sua decomposição também é encarada como fonte de contaminação para o processo, isso explica então o porquê de a quantidade de agente adicionada a carga de moagem deve ser mínima⁴¹.

A adição de um agente controlador de processo também pode ter influência sobre os mecanismos de reações. Reações auto-sustentadas e auto-propagantes que ocorrem de forma instantânea, podem passar a ocorrer de forma gradual, com a adição de ácido esteárico, devido a diminuição da área de contato entre os reagentes presentes no material processado¹⁴.

O efeito lubrificante da adição de agentes controladores de processo na moagem reduz a deformação plástica imposta às partículas, pois quando as partículas de pó deslizam lateralmente durante as colisões, a energia cinética das bolas é consumida para que as partículas superem as forças de atrito entre elas. Desta forma, a adição de agentes controladores de processo leva a menores teores de solução sólida, refino estrutural e reduções de tamanho de cristalito⁷⁰.

A supracitada diferença entre os moinhos de alta energia e seus mecanismos de moagem é o que acarreta as diferenças no fornecimento de energia mecânica ao material. Sendo assim, torna-se interessante, e por consequência o objetivo principal deste trabalho, por meio de moagens realizar uma comparação energética entre a capacidade de fornecimento de energia dos moinhos. Para que melhor se possa compreender os processos envolvidos e enfim quantificar estas diferenças energéticas, nunca quantificadas de maneira clara e acessível.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentadas as matérias primas, os equipamentos utilizados e as técnicas de caracterização empregadas, bem como a metodologia de desenvolvimento do trabalho.

4.1 MATERIAS PRIMAS

Os reagentes empregados foram o óxido de cromo (reagente da marca Vetec com teor de pureza de 99%), o alumínio metálico (reagente da marca Vetec com 98,5% de pureza), e o agente controlador de processo que foi o ácido esteárico, todos na forma de pós.

Os reagentes foram caracterizados por técnicas como a microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) em conjunto com a espectrometria de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometry* - EDS) e por análises térmicas como a calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC).

4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1 Moinhos

Foram utilizados três tipos de moinhos, um moinho vibratório da marca “SPEX” Certprep modelo 8000 Mixer/Mill, um moinho planetário da marca Fritsch modelo PULVERISETTE 7 e um moinho por atrito “Attritor” da marca UNION Process modelo 01HD. Todos instalados no laboratório do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Em todas as moagens realizadas, os corpos moedores usados foram esferas de aço cromo SAE 52100 com 6,35 mm de diâmetro (1/4 in.). O tamanho dos corpos de moagem foi padronizado (tamanhos das esferas igual) a fim de diminuir as diferenças entre parâmetros que não são foco do estudo (diferença nos corpos moedores) nas moagens realizadas nos diferentes moinhos, facilitando a comparação entre os resultados obtidos nos diferentes moinhos. O número de esferas variou conforme a capacidade de processamento de cada moinho utilizado. Sendo:

- 18 esferas (totalizando 21 g de esferas) no moinho SPEX;
- 90 esferas (103 g de esferas) no moinho Planetário e
- 1870 esferas (contabilizando 2000 g de esferas) no moinho Attritor.

Em todas as moagens não houve controle da atmosfera de moagem, condição que incentiva a oxidação do alumínio. Convém ressaltar novamente que esta condição (assim como no caso do mesmo tamanho de esferas) foi repetida em todas as moagens de modo a reduzir o número de variáveis entre as moagens realizadas. Isolando assim, tempo e poder de moagem como os parâmetros variados a serem avaliados no trabalho.

4.2.2 Fornos para Tratamentos Térmicos

Algumas amostras selecionadas dentre todas estas moagens (para maiores explicações ver fluxograma no tópico 4.4.7) foram prensadas na forma de pastilhas para se observar as microestruturas formadas no material processado. Para o tratamento térmico destas pastilhas foi usado um forno elétrico tubular capaz de trabalhar em temperaturas de até 1600°C, para reproduzir um perfil de aquecimento e resfriamento semelhante ao das curvas de análise térmica. O forno consiste em uma câmara tubular aquecida por resistências isoladas por uma camada de manta refratária. Os tratamentos foram realizados em atmosfera de argônio colocando-se as amostras em um tubo de quartzo com o forno possuindo válvulas para bomba de vácuo e argônio na outra extremidade. O tubo de quartzo contendo as amostras é

colocado dentro do forno enquanto que na válvula posicionada fora do forno pode-se controlar a vazão de gases.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO

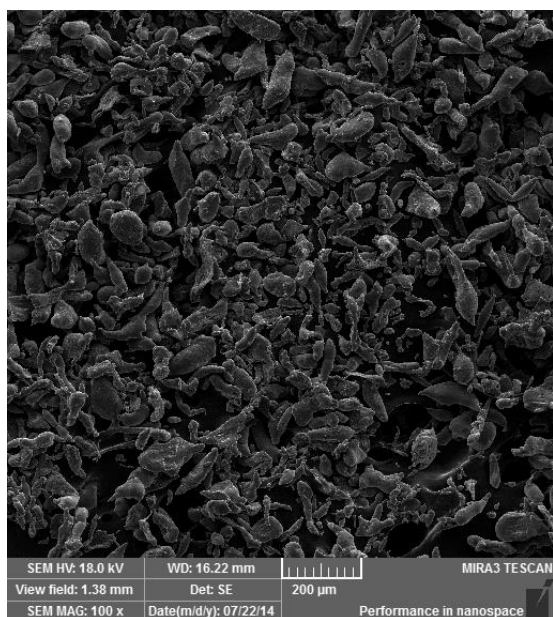
Fez-se o uso das seguintes técnicas de caracterização nos produtos e reagentes estudados:

- Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) em conjunto com a espectrometria de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometry* - EDS);
- Análises térmicas como a calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC);
- Difração de raios x.

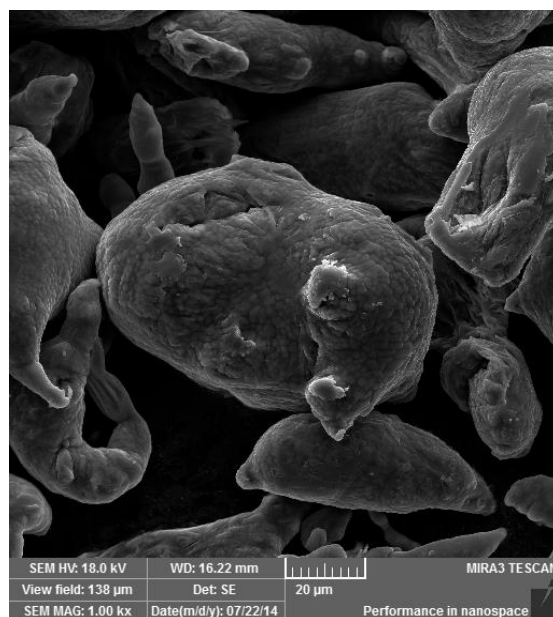
As imagens em microscopia das amostras dos reagentes e dos produtos de moagem foram realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo com um conjunto de espectrometria de energia dispersiva (MEV/FEG - EDS) da marca Tescan modelo Mira3. Este pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU-UEPG). As imagens foram feitas com a finalidade de se observar e caracterizar as microestruturas dos pós reagentes, moídos e processados via tratamento térmico.

A seguir na Figura 4.1, exibimos as imagens feitas dos reagentes pré processamento, ou seja, sem moagem.

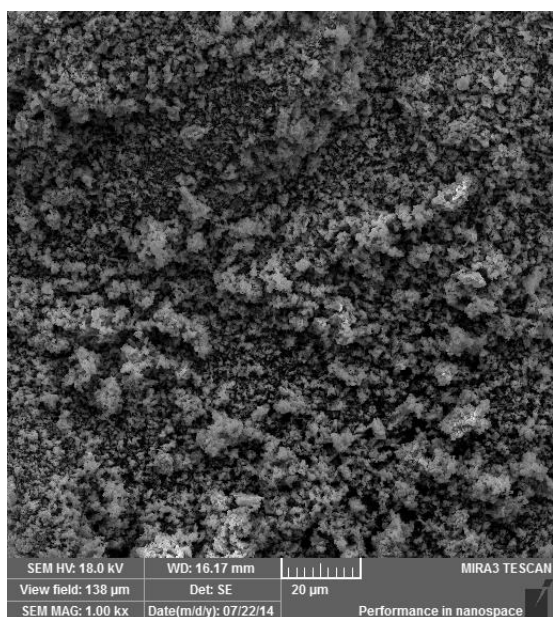
FIGURA 4.1 – Imagens de MEV dos reagentes utilizados, sendo (a) e (b) o alumínio metálico e (c) e (d) o óxido de cromo.



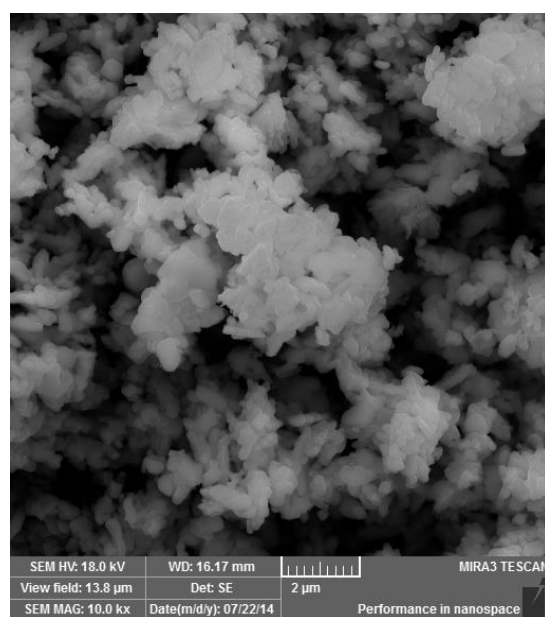
a)



b)



c)



d)

Fonte: O autor.

As análises térmicas foram processadas em um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da marca Setaram, modelo Labsys evo, operando na faixa de 0 a 1000°C, também pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU-UEPG). As

análises térmicas serviram para se observar os picos exotérmicos da reação de redução e possibilitaram o cálculo da energia despreendida nesses picos. Possibilitando a comparação entre as capacidades de ativação mecânica dos moinhos estudados.

As análises de difração de raios x foram realizadas em um equipamento marca SHIMADZU, modelo XRD-6000 do Laboratório Interdisciplinar de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os difratogramas de raios x foram essenciais para confirmar que houve a reação de redução do material processado, reação exotérmica exibida análises térmicas.

4.4 METODOLOGIA

Em todos os casos estudados foram feitas moagens com o óxido de cromo e o alumínio metálico, ambos na forma de pós, objetivando a redução do óxido de cromo, nos três moinhos estudados (SPEX, Planetário e Attritor). Assim, cada carga de moagem foi preparada composta pelos reagentes (alumínio metálico e óxido de cromo e em alguns casos específicos com adição de ácido esteárico) e corpos moedores (esferas no caso dos moinhos SPEX e Planetário, e também a haste giratória no caso do moinho Attritor).

4.4.1 Moagens Variando o Poder de Moagem

Para realizar a comparação energética entre os três tipos de moinhos estudados, nesta primeira etapa variou-se primeiro os poderes de moagem e posteriormente os tempos de moagem. O poder de moagem é a relação direta entre a massa dos corpos moedores (bolas) e a massa de material processado. O tempo de moagem é o tempo a que o material é submetido ao processo.

As misturas dos pós foram feitas com base em cálculos estequiométricos considerando a reação de redução do óxido de cromo por alumínio metálico, sempre

com um acréscimo de 10% em massa de alumínio metálico, acréscimo esse que serve para compensar a oxidação superficial das partículas (em pó) de alumínio.

Para o moinho SPEX a massa dos corpos moedores usada foi de aproximadamente 21 g, para o moinho Planetário a massa de bolas usada é de aproximadamente 103 g e no moinho Attritor a massa de bolas é de aproximadamente 2000 g. Os poderes de moagem investigados em cada moinho oscilaram em torno de poderes de moagem geralmente utilizados por pesquisadores da técnica^{17,35,46,56,62,6576,79,80}.

Desta forma, na primeira etapa do trabalho, as massas do material reagente foram calculadas baseadas nas massas de corpos moedores, e variaram em moagens com tempo de duração fixo de 2 horas. A primeira etapa consiste em encontrar o poder de moagem que apresenta o maior pico de energia da reação em cada moinho, determinando a energia de ativação referente a cada poder de moagem via análise térmica. Os poderes de moagem iniciais que foram investigados são mostrados na tabela 4.1. As massas iniciais de alumínio que foram empregadas e que são exibidas nas tabelas 4.1 e 4.2 já consideram o acréscimo de 10% em massa de alumínio.

TABELA 4.1 – Poderes de moagem estudados na primeira etapa, todos com moagens de 2 horas de duração:

Moinho	Poder de Moagem	Tempo de Moagem (horas)	Massa de Bolas (g)	Massa de Al (g)	Massa de Al ₂ O ₃ (g)
Vibratório SPEX	1:1	2	21	6,055	14,945
	2:1	2	21	3,027	7,472
	3:1	2	21	2,018	4,982
	4:1	2	21	1,514	3,736
	5:1	2	21	1,211	2,989
	6:1	2	21	1,009	2,491
	7:1	2	21	0,865	2,315
Planetário	10:1	2	103	2,972	7,334
	20:1	2	103	1,486	3,667
	30:1	2	103	0,99	2,445
	40:1	2	103	0,743	1,835
	50:1	2	103	0,594	1,467
	60:1	2	103	0,45	1,268
	70:1	2	103	0,424	1,047
Attritor	10:1	2	2000	57,669	142,331
	20:1	2	2000	28,835	71,165
	30:1	2	2000	19,22	47,45
	40:1	2	2000	14,417	35,583
	50:1	2	2000	11,534	28,466
	60:1	2	2000	9,61	23,72
	70:1	2	2000	8,238	20,332

Fonte: O autor.

A comparação energética é feita pela comparação entre os picos exotérmicos de energia obtidos em cada uma das amostras, com cada moagem sendo realizadas duas vezes, para maior confiabilidade dos resultados.

Identificado o poder de moagem com maior energia dentre os previamente investigados, um refino de resultado foi feito com poderes de moagem intermediários variando no entorno do poder de moagem mais energético. Exemplificando: No caso do moinho vibratório SPEX, o poder de moagem com maior energia de ativação mecânica percebido foi de 2:1, logo, foram também estudados os casos com poderes de moagem de 1,5:1 e 2,5:1 respectivamente (todos com tempo de moagem constante de 2 horas).

Já considerando os resultados, os poderes de moagem adicionais investigados também são exibidos na tabela 4.2, onde estes poderes de moagem adicionados posteriormente estão destacados em cinza:

TABELA 4.2 – Poderes de moagem estudados na primeira etapa, todos com moagens de 2 horas de duração já considerando os que apresentaram maior ativação mecânica na etapa inicial:

Moinho	Poder de Moagem	Tempo de Moagem (horas)	Massa de Bolas (g)	Massa de Al (g)	Massa de Al ₂ O ₃ (g)
Vibratório SPEX	1:1	2	21	6,055	14,945
	1,5:1	2	21	4,037	9,963
	2:1	2	21	3,027	7,472
	2,5:1	2	21	2,422	5,978
	3:1	2	21	2,018	4,982
	4:1	2	21	1,514	3,736
	5:1	2	21	1,211	2,989
	6:1	2	21	1,009	2,491
Planetário	7:1	2	21	0,865	2,315
	10:1	2	103	2,972	7,334
	15:1	2	103	1,98	4,887
	20:1	2	103	1,486	3,667
	25:1	2	103	1,188	2,932
	30:1	2	103	0,99	2,445
	40:1	2	103	0,743	1,835
	50:1	2	103	0,594	1,467
Attritor	60:1	2	103	0,45	1,268
	70:1	2	103	0,424	1,047
	10:1	2	2000	57,669	142,331
	20:1	2	2000	28,835	71,165
	30:1	2	2000	19,22	47,45
	40:1	2	2000	14,417	35,583
	50:1	2	2000	11,534	28,466
	55:1	2	2000	10,485	25,879
	60:1	2	2000	9,61	23,72
	65:1	2	2000	8,872	21,897
	70:1	2	2000	8,238	20,332

Fonte: O autor.

4.4.2 Moagens Variando o Tempo de Moagem

Identificados os picos de reação com maior energia liberada na primeira etapa (variando poderes de moagem), a segunda etapa do trabalho consiste em encontrar o tempo de moagem que proporcione o maior pico de reação pós ativação mecânica ao já identificado poder de moagem com maior pico de energia liberada de cada moinho.

Nessa etapa do trabalho, foram investigados os tempos de moagem de 1, 2, 4, 8 e 16 horas para cada poder de moagem que exibiu maior pico de energia liberada na primeira etapa. Assim sendo, quando certo poder de moagem foi identificado em cada moinho como sendo o de maior ativação mecânica na primeira etapa, este mesmo teve moagens realizadas com diferentes tempos. Exemplificando: No caso do moinho SPEX, o poder de moagem de 2:1 foi o que exibiu o maior pico exotérmico na reação de redução. Então, na segunda etapa, este poder de moagem (2:1) teve moagens realizadas não só com 2 horas de duração, mas com tempos de 1, 2, 4, 8 e 16 horas. Concluída esta segunda etapa, foi possível identificar para cada moinho, considerando-se os poderes e tempos de moagem, a condição de maior ativação mecânica (maior energia liberada) para a reação de redução do óxido de cromo. E assim, comparar as condições de maior ativação mecânica de cada moinho.

4.4.3 Moagens com Agente Controlador de Processo

Além dessas aferições, foi investigada também a influência no processo da presença do agente controlador de processo. Para isto, foram destacados três poderes de moagem diferentes nos resultados do moinho vibratório SPEX com tempo de moagem fixo em 2 horas e então foi adicionado 3% em peso de ácido esteárico.

Os poderes de moagem estudados sob a influência da presença do PCA foram exclusivamente do moinho SPEX. Isso se deve ao fato do moinho SPEX desprender maiores valores de energia na reação de redução, além de tornar mais

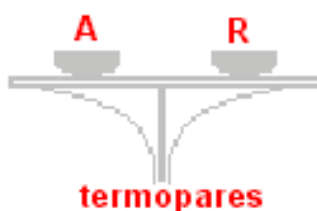
fácil a visualização de diferentes comportamentos da curva (diferentes respostas do material ao processo como é o caso do atraso do pico exotérmico da reação em virtude da ação do PCA como agente surfactante).

4.4.4 Análises Térmicas dos Produtos de Moagem

As análises térmicas foram realizadas através de um equipamento de análise térmica (DSC) de fluxo de calor da marca Setaram, modelo Labsys evo. Este instrumento possui uma similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado.

No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de metal altamente condutor, geralmente platina como vê-se na Figura 4.2. Os cadinhos de amostra e referência são então aquecidos pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico (μV) correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computada, como nos resultados mostrados mais adiante neste trabalho.

FIGURA 4.2 – DSC por fluxo de calor.



Fonte: SETARAM Instrumentation Regulation - Calibration Kits Manual – KEP Technologies.

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Os DSCs de fluxo de calor podem operar até 1600°C.

O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa. Os equipamentos utilizados tanto em DTAs quanto em DSCs são basicamente compostos de forno, termopares, cadinhos e de um sistema de fluxo de gás.

4.4.4.1 Calibração do Sistema de Análise Térmica

Antes das amoagens e análises térmicas, realizou-se a calibração do equipamento de análise térmica a ser utilizado no trabalho. A calibração do equipamento de análise térmica foi útil para uma melhor compreensão do funcionamento geral do equipamento, bem como para preparar o equipamento para realizar todas as análises requeridas por este trabalho e por outros que venham a utilizar do mesmo equipamento.

A calibração de um equipamento de análise térmica consiste na realização de um conjunto de correções que visam tornar os dados coletados os mais confiáveis o possível. Em geral essas correções são função de alguns parâmetros do equipamento e do processo, como a temperatura ambiente, a taxa de aquecimento e resfriamento usada, o material do cadinho utilizado e o tipo e a taxa de fornecimento do gás inerte usado (geralmente argônio)⁶⁴.

A primeira correção feita é a de temperatura, que visa eliminar a diferença entre a temperatura medida pelo equipamento e a temperatura real. Para isso são feitas corridas (ciclos de aquecimento e resfriamento) do equipamento com um jogo de padrões composto de metais puros, metais com ponto de fusão bem definidos. A correção se baseia na diferença entre o ponto de fusão teórico e o ponto de fusão percebido pelo equipamento³⁸. O recomendado é que se faça ao menos 4 ciclos com cada metal/padrão pois a inércia térmica inicial do forno e da amostra sempre causa um erro um pouco maior na medição. Logo, fazem-se quatro ciclos com a finalidade de descartar a primeira aferição. Deve-se ressaltar o fato de que como se investiga a diferença de valores baseado na diferença de valores de fusão das amostras padrões, deve-se no mínimo ultrapassar com folga a temperatura de fusão

da amostra padrão usada. Feitas as corridas de todas as amostras padrão, foi elaborada a temperatura média experimental de cada padrão, sendo esta composta pela média das três temperaturas percebidas em cada ciclo^{16,17,38}.

A segunda correção é a correção de energia, que como o nome deixa óbvio, se trata da correção de valores de picos de energia. Novamente são feitas corridas (ciclos) com padrões compostos de metais puros, portanto com valores de energia de fusão bem definidos. A correção é feita com base na energia de fusão do metal teórica e a prática percebida. Assim como na correção de temperatura, é recomendada a execução de ao menos 4 ciclos para deter a inercia térmica presente no primeiro ciclo. E assim como na correção de temperatura, deve-se ultrapassar com folga a temperatura de fusão do metal, para que não haja erro na hora de calcular o pico de fusão do metal padrão usado¹⁷. A correção é enfim obtida com a diferença do valor percebido no equipamento (valor captado em microvolts) sendo convertido em energia (miliwatts)⁷². Essa conversão de um sinal elétrico para um valor de energia se dá através do coeficiente de calibração K. Feitas as corridas de todas as amostras padrão, foi calculado o valor médio de energia experimental de cada padrão, sendo este composto pela média das 3 energias de fusão percebidas em cada ciclo^{38,64}.

Para estas correções todas, são usados nove padrões puros diferentes:

- Índio (fusão em 156,6°C e energia de fusão equivalente a 28,5 J/g);
- Estanho (fusão em 231,9°C e energia de fusão equivalente a 60,2 J/g);
- Chumbo (fusão em 327,5°C e energia de fusão equivalente a 23 J/g);
- Zinco (fusão em 419,6°C e energia de fusão equivalente a 107,4 J/g);
- Alumínio (fusão em 660,3°C e energia de fusão equivalente a 401 J/g);
- Prata (fusão em 961,8°C e energia de fusão equivalente a 104,8 J/g);
- Ouro (fusão em 1064,2°C e energia de fusão equivalente a 64,5 J/g);
- Níquel (fusão em 1455°C e energia de fusão equivalente a 300 J/g);
- Paládio (fusão em 1554°C e energia de fusão equivalente a 162 J/g).

Feitas as correções, o equipamento está pronto para operar, sendo importante lembrar que a cada vez que algum fator relevante ao processo de análise térmica seja modificado no trabalho do equipamento (material do cadinho, taxa de aquecimento/resfriamento, atmosfera de gás inerte ou até mesmo o fluxo de gás

inerte utilizado) o ideal é que se realize novamente as correções para não se ter erros nos resultados obtidos da análise^{17,38,69}.

Todas as análises térmicas das amostras foram feitas sob atmosfera inerte de argônio, com fluxo fixo de 20 mL/minuto e em uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. O perfil da curva de aquecimento das amostras foi o mesmo para todas as amostras, este perfil pode ser descrito como:

- Patamar de 20°C por 5 minutos;
- Aquecimento de 20°C a 800°C em uma taxa de 10°C/minuto;
- Patamar de 800°C por 5 minutos;
- Resfriamento de 800°C para 20°C em uma taxa de 20°C/minuto;
- Patamar de 20°C por 5 minutos.

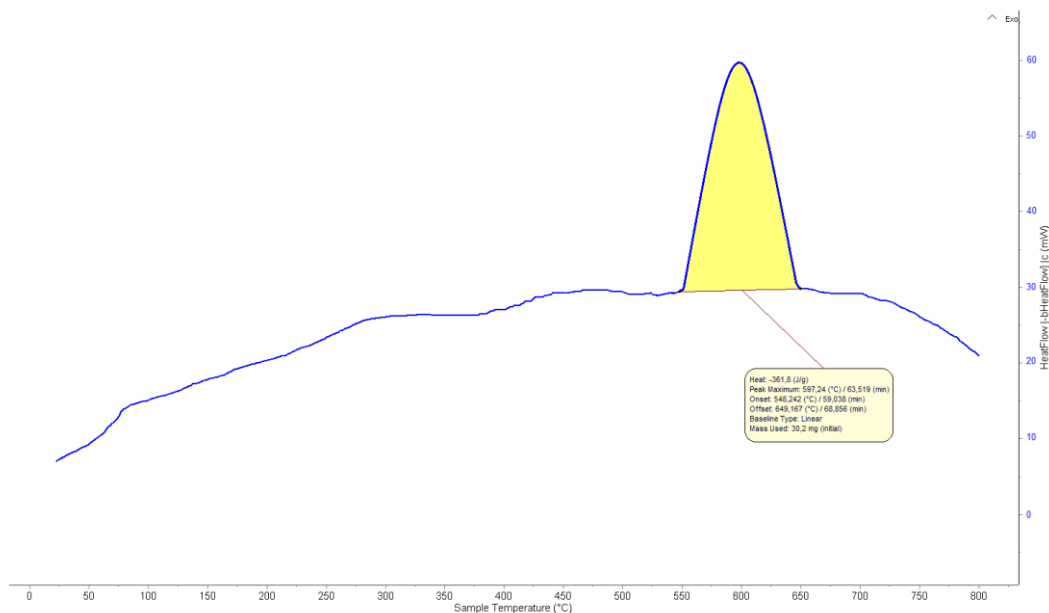
4.4.4.2 Obtenção dos Dados a Partir do Equipamento de Análise Térmica (DSC)

As comparações energéticas entre os diferentes picos de energia liberada na reação causados pelas diferentes condições de moagem (tempos e poderes de moagem diferentes) são feitas pela medição do pico exotérmico da curva de análise térmica fornecida pelo DSC. As curvas são plotadas no DSC e após formadas é possível por meio do programa do próprio equipamento calcular a área do pico formado.

Quando a curva da análise está pronta, plota-se a curva da segunda derivada da curva inicial, esta curva da segunda derivada indica a presença e a localização dos picos presentes na análise térmica. Usando a linha base obtida a partir do início e do final do pico exotérmico, calcula-se a área deste pico. A área calculada corresponde a energia liberada no processo (exotérmico) em questão.

A seguir na Figura 4.3 é exibido um exemplo de curva de análise térmica bruta retirada direto do equipamento. O material processado nesta análise foi uma carga moída em moinho SPEX por 2 horas com poder de moagem de 2:1.

FIGURA 4.3 – Curva de DSC obtida diretamente do programa.



Fonte: *Calisto Acquisition Software* e *Calisto Processing Software* – SETARAM THERMAL ANALYSIS SYSTEM.

4.4.5 Prensagem e Tratamento Térmico

Algumas amostras foram prensadas e tratadas termicamente em um forno em condições semelhantes às que os materiais moídos sem prensagem foram submetidos durante análise térmica. Estas amostras foram observadas por meio de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG), em conjunto com a espectrometria de energia dispersiva (EDS), o que possibilitou a identificação dos elementos constituintes da amostra, configurando assim uma caracterização química de diferentes áreas da amostra observada.

Estas amostras selecionadas foram prensadas na forma de pastilhas de 8 mm de diâmetro e 3 mm de altura através de prensagem com carga de 2000 kgf e depois inseridas em um forno programado com a seguinte curva de aquecimento e resfriamento programada:

- Patamar de 20°C por 5 minutos;
- Aquecimento de 20°C a 800°C em uma taxa de 10°C/minuto;
- Patamar de 800°C por 60 ou 120 minutos;

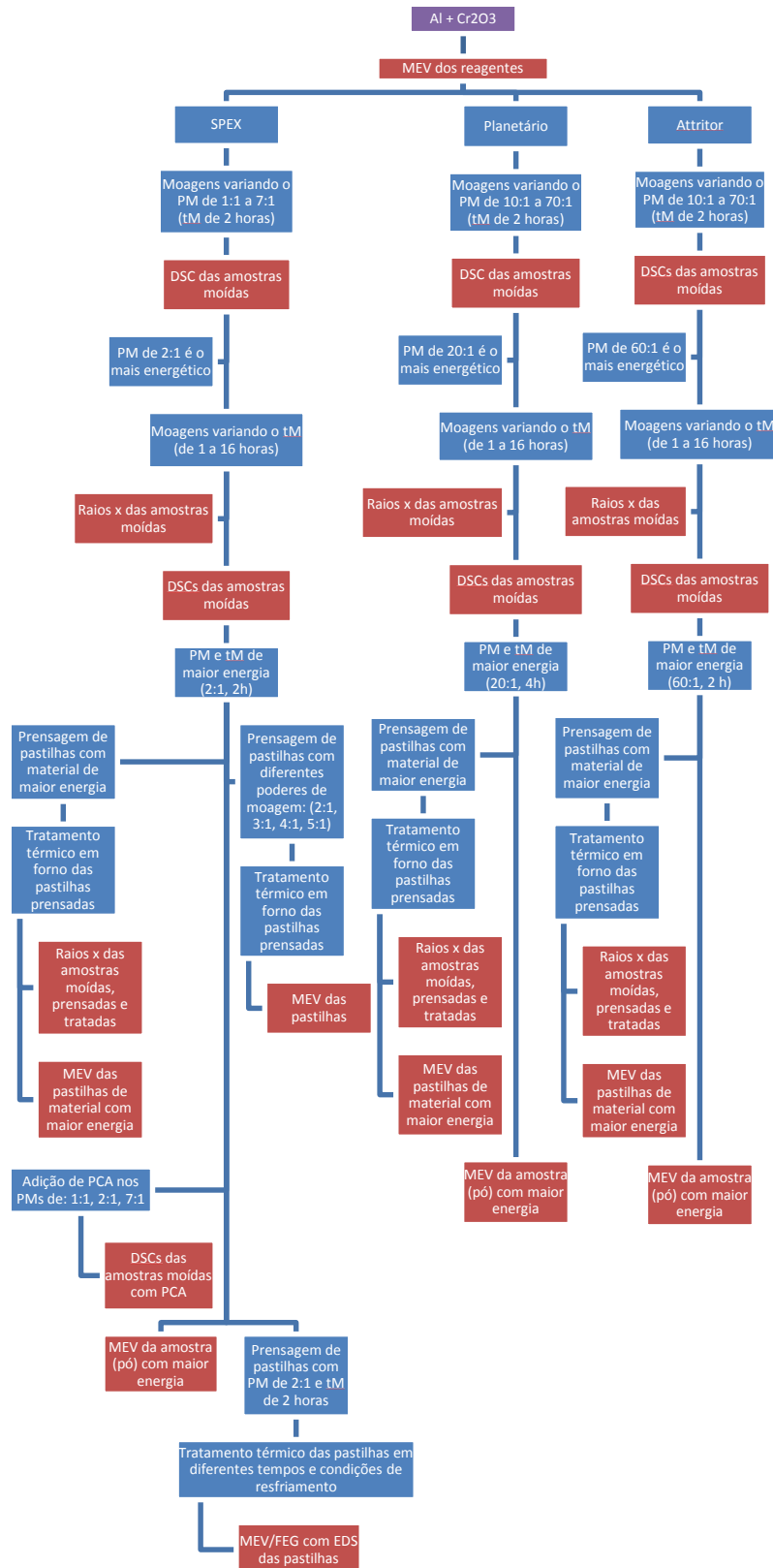
- Resfriamento de 800°C para 20°C em uma taxa de 20°C/minuto ou com resfriamento ao ar;
- Patamar de 20°C por 5 minutos.

O tempo de patamar em alta temperatura (800°C entre 1 e 2 horas) é diferente das curvas de análise térmica (800°C por 5 minutos), para que fique mais fácil a visualização dos núcleos esferoidais de cromo reduzido, favorecendo a nucleação destas estruturas compostas pelo cromo reduzido que antes está todo disperso na matriz.

4.4.6 Resumo Gráfico da Metodologia Experimental

A Figura 4.4 ilustra os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Toda a parte experimental deste trabalho está no fluxograma conforme o planejamento do trabalho previa no seu início. Neste fluxograma as técnicas de caracterização (MEV, FEG-EDS, raios x e DSC) estão em vermelho, enquanto que os procedimentos e técnicas de processamento (moagens, prensagens e tratamentos térmicos) estão em azul.

FIGURA 4.4 – Fluxograma de todos os procedimentos do trabalho.



Fonte: O autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Os resultados foram organizados de acordo com o moinho estudado e com a condição alterada investigada (seja poder ou tempo de moagem).

5.1 VARIAÇÃO DO PODER DE MOAGEM

5.1.1 Variação do Poder de Moagem no Moinho SPEX

Os poderes de moagem investigados no moinho SPEX variaram de 1:1 até 7:1. Na Figura 5.1 são exibidas as curvas de análise térmica obtidas a partir da análise térmica desses poderes de moagem processados em moinho SPEX com tempo de moagem constante de 2 horas.

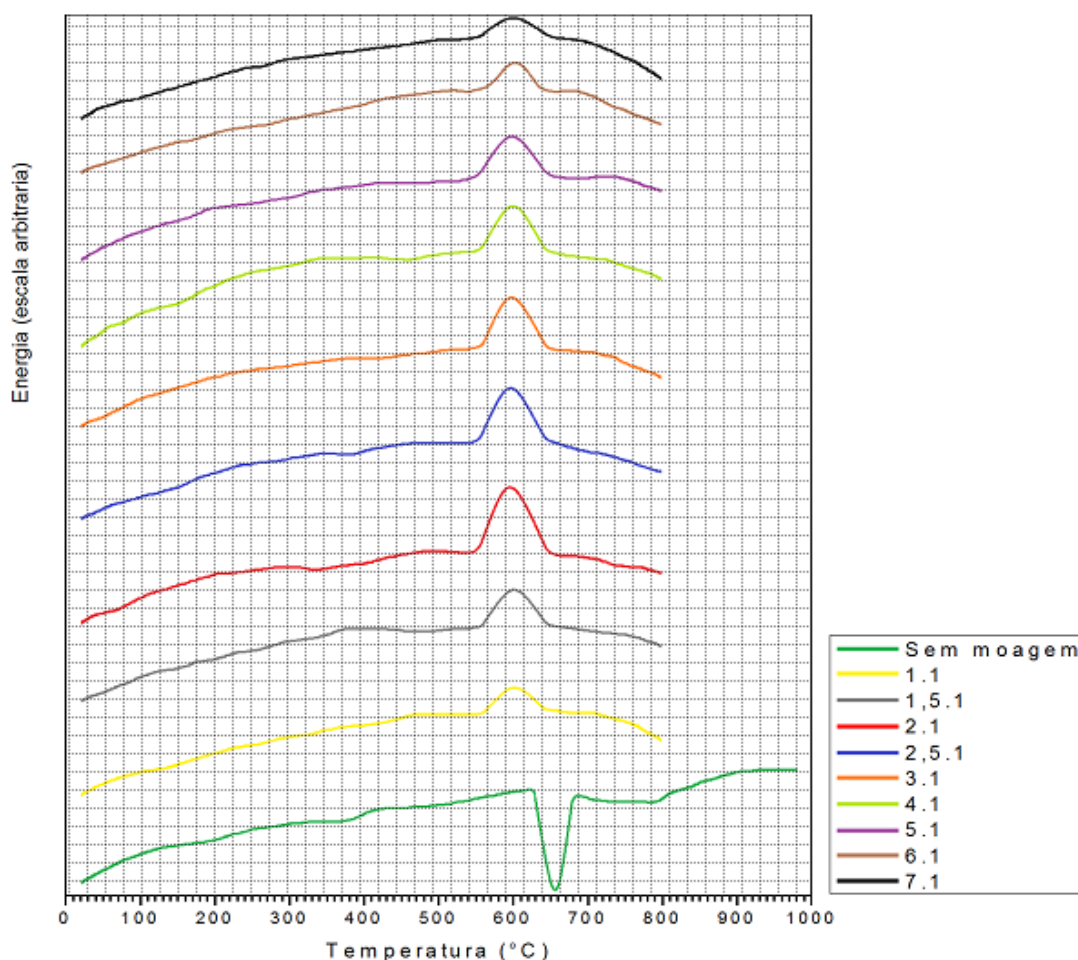
Nestas curvas de análise térmica existem picos exotérmicos em temperaturas próximas de 600°C. Estes picos exotérmicos, como exemplificados nos DTAs exibidos na revisão, são proporcionados pela reação de redução do óxido de cromo pelo alumínio metálico, que ocorre em uma temperatura menor graças a energia fornecida ao material pela ativação mecânica.

Abaixo das curvas de material moído foi colocada também uma curva de análise térmica de uma carga preparada sem moagem. Esta curva tem um pico endotérmico em torno de 650°C causado pela fusão de alumínio metálico. Nesta curva há também um grande pico exotérmico a partir de aproximadamente 800°C, esse pico é relacionado à redução do óxido de cromo pelo alumínio via estado líquido.

A reação de redução do óxido de cromo para os sistemas ativados por moagem ocorre em temperaturas menores do que para o sistema sem moagem graças à ativação mecânica proporcionada pela moagem seguida de tratamento térmico posterior que é processado no equipamento de análise térmica^{21,77}. Essa

ativação mecânica prévia é que leva a ocorrência da reação em uma temperatura abaixo da temperatura em que ela deveria ocorrer em uma condição sem moagem (com a reação ocorrendo com presença de alumínio na fase líquida)^{24,60}.

FIGURA 5.1 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX por 2 horas com diferentes poderes de moagem.



Os valores de temperatura do pico de reação e de energia do pico em obtidos em função dos poderes de moagem são exibidos na tabela 5.1. Nesta tabela temos o poder de moagem, o tempo de moagem, a temperatura do pico de reação e a energia desse pico. Em destaque em vermelho temos o poder de moagem de 2:1 (o mais energético destes).

Para esta faixa de poderes de moagem investigados, observa-se a presença de picos exotérmicos com temperaturas de pico variando entre 597°C e 603°C. Estes valores assim como as curvas são na verdade médias obtidas a partir de mais de uma curva em cada condição. Os picos exotérmicos têm o seu maior valor no

poder de moagem de 2:1 com 361,8 J/g, e o menor valor de energia foi encontrado na análise térmica do material moído com poder de moagem de 7:1, sendo este de 68,3 J/g. A diferença é de 293,5 J/g, essa diferença é equivalente a 81,12%. Para o refino dos resultados foram investigados também os poderes de 1,5:1 e 2,5:1 (poderes de moagem em torno do poder de moagem mais energético).

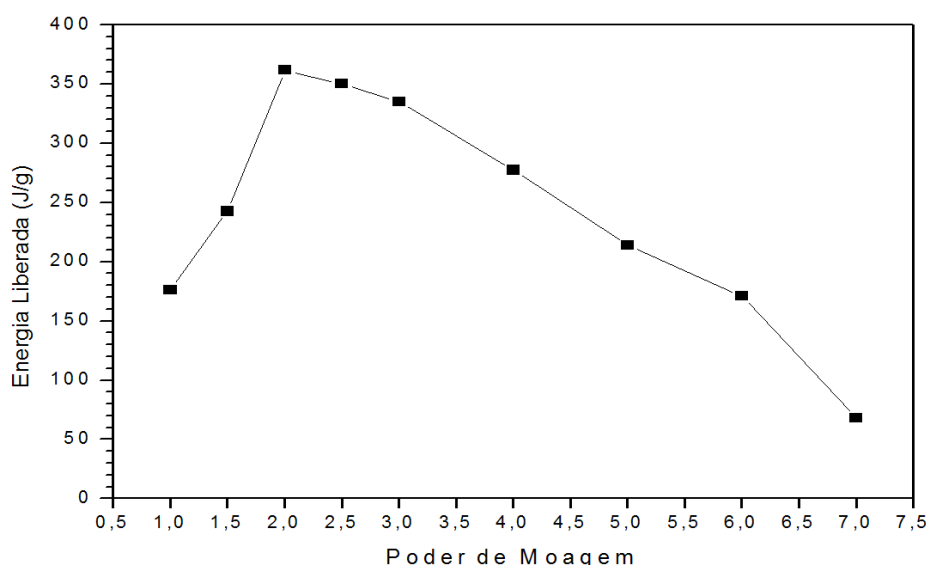
TABELA 5.1 – Valores obtidos de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho SPEX.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
1:1	2	601	176
1,5:1	2	600	242,6
2:1	2	597	361,8
2,5:1	2	598	350,3
3:1	2	598	335,1
4:1	2	599	277,4
5:1	2	599	214,1
6:1	2	601	171
7:1	2	603	68,3

Na Figura 5.2 por sua vez, é exibido um gráfico que representa a evolução destes picos de ativação mecânica em função da faixa de poderes de moagem estudados.

Percebe-se a tendência dos valores de picos de energia liberada crescerem até a energia máxima com o poder de moagem de 2:1 e depois a atenuação desses picos de reação até o pico 7:1 que foi o menor percebido. Além de apresentar um pico maior, a moagem com poder de moagem de 2:1 também exibiu a ocorrência de reação em uma temperatura um pouco menor (597°C) que as temperaturas de reação dos outros poderes de moagem investigados como é possível ver na tabela 5.1. Ou seja, o poder de moagem de 2:1 além de apresentar um maior pico de ativação mecânica, também levou a reação a ocorrer em uma temperatura poucos graus menor do que nos outros poderes de moagem estudados no mesmo moinho com mesmo tempo de moagem.

FIGURA 5.2 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho SPEX por 2 horas com diferentes poderes de moagem.



Observa-se a existência de uma faixa de poderes de moagem (em torno de 2:1) em que a energia liberada é máxima, indicando melhor eficiência da moagem na ativação mecânica do sistema.

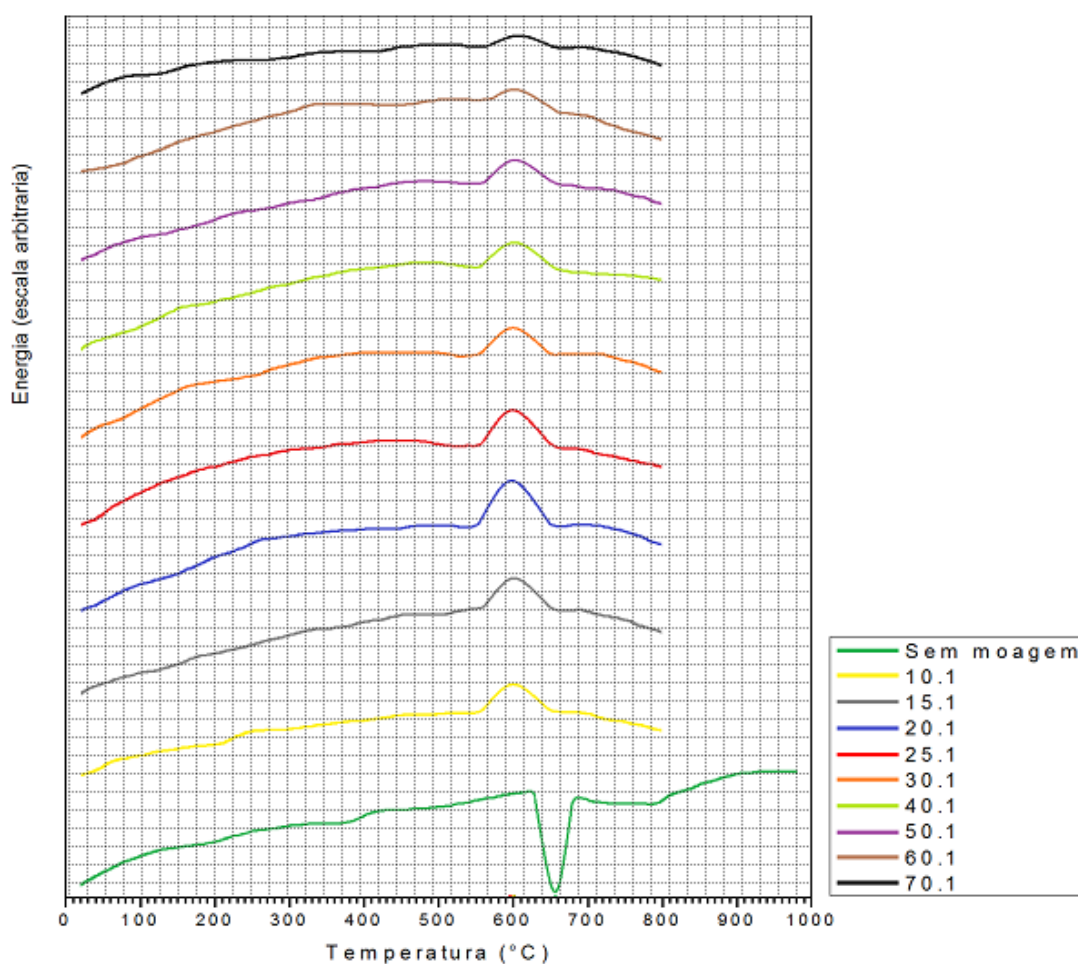
Para poderes de moagem com maior quantidade de material a ser processado (1:1 e 1,5:1 por exemplo) atribui-se a menor energia liberada à grande quantidade de material presente no jarro. O que resulta em menores quantidades de defeitos e redução de tamanho de partícula, ou seja uma menor energia fornecida ao material na moagem. Em suma, poderes de moagem com muito material tem uma “sobrecarga” do jarro de moagem com excesso de conteúdo (material a ser moído e esferas).

Já no caso de poderes de moagem com menor quantidade de material (6:1 e 7:1) a baixa energia liberada na análise térmica (picos menores) é explicada pelo fato da reação de redução já ocorrer em uma parcela do material durante a moagem mesmo^{22,24,50,54}, reduzindo a quantidade de reagentes disponível para a reação no tratamento térmico (análise térmica), e assim liberando menos energia na reação (menos energia liberada por haver pouquíssimo material ainda não reagido. O problema desta segunda condição é que o rendimento (quantidade de produto formado) para poderes de moagem com pouco material é mínimo.

5.1.2 Variação do Poder de Moagem no Moinho Planetário

Nas moagens conduzidas no moinho Planetário os poderes de moagem investigados variaram na faixa de 10:1 a 70:1. A seguir a Figura 5.3 exibe as curvas de DSC das amostras processadas em moinho Planetário com tempo de moagem fixo de 2 horas.

FIGURA 5.3 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Planetário por 2 horas com diferentes poderes de moagem.



Nestas curvas, os picos exotérmicos referentes à reação de redução oscilaram na faixa de 599°C a 604°C. O pico exotérmico de maior energia foi equivalente a 297,6 J/g ocorrendo no poder de moagem de 20:1, e o de menor foi de 81,8 J/g para o poder de moagem de 70:1. Para o refino destes resultados também foram verificadas as condições em moagens com carga de 15:1 e 25:1 em torno do

pico de maior energia liberada. A tabela 5.2 exibe em detalhes todos estes dados de temperaturas dos picos e as energias calculadas de cada pico. A diferença de energia entre os picos (maior e menor pico) foi de 215,8 J/g, o que equivale a uma diferença percentual de 72,51%. Abaixo das curvas de material moído também está plotada a curva de análise térmica de uma carga de óxido de cromo e alumínio sem moagem.

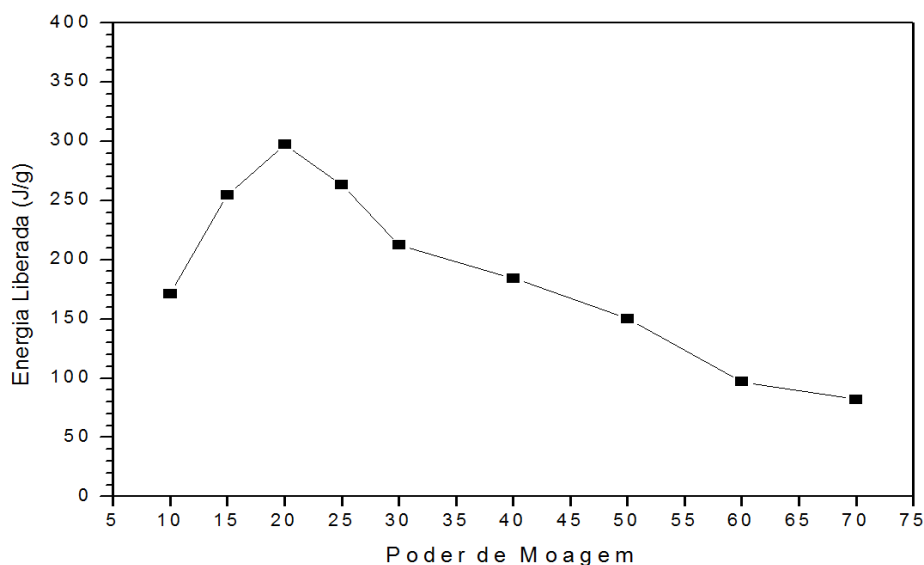
TABELA 5.2 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho Planetário.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
10:1	2	600	171,3
15:1	2	600	254,7
20:1	2	599	297,6
25:1	2	599	263,6
30:1	2	600	212,2
40:1	2	601	184,4
50:1	2	602	150,2
60:1	2	603	97
70:1	2	604	81,8

O material moído com poder de moagem de 20:1 também exibiu a ocorrência de reação em uma temperatura um pouco menor (599°C) se comparada às temperaturas de reação dos outros poderes de moagem investigados. A energia liberada apresentou valores máximos para poderes de moagem entre 15:1 e 25:1.

Na Figura 5.4, é apresentada a evolução energética dos picos de energia de reação conforme os diferentes poderes de moagem. Nesta, fica claro que a energia desprendida na reação (medida através dos picos de energia exotérmicos) cresceu até uma energia máxima desprendida no poder de moagem de 20:1 e depois decresceram até o pico de energia relacionado ao material com poder de moagem de 70:1.

FIGURA 5.4 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Planetário por 2 horas com diferentes poderes de moagem.

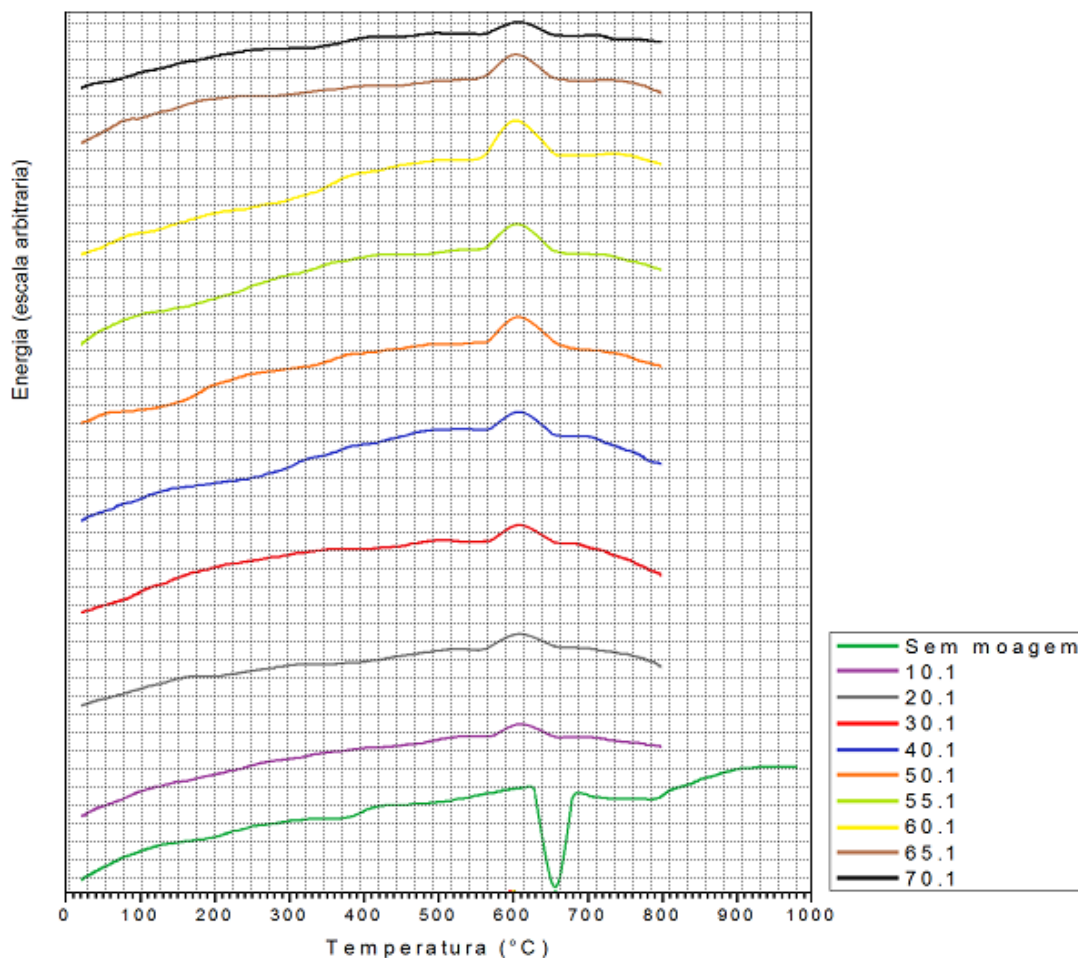


Como já elucidado anteriormente, têm-se poderes de moagem com baixa liberação de energia de antes de 20:1 por causa da baixa ativação do material na moagem, com a sobrecarga do jarro dificultando o fornecimento de energia ao material. Nos poderes de moagem posteriores a 20:1, temos uma pequena quantidade de material presente, e uma parcela deste acaba por reagir no decorrer do processo^{22,54}, sobrando pouco material por reagir.

5.1.3 Variação do Poder de Moagem no Moinho Attritor

Nas moagens realizadas para investigar o poder de moagem com a maior capacidade de ativação no moinho Attritor, os poderes de moagem investigados variaram na faixa de 10:1 até 70:1 assim como no moinho Planetário. Sendo todas estas moagens realizadas também com tempo fixado em 2 horas. A seguir na Figura 5.5 são exibidas as curvas de DSC das amostras processadas no moinho por atrito.

FIGURA 5.5 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Attritor por 2 horas com diferentes poderes de moagem.



Na parte de baixo da Figura 4.5, assim como nos dois casos anteriores está a curva de uma carga preparada sem moagem, com o pico endotérmico característico da fusão do alumínio presente na mistura.

Dentro da faixa de poderes de moagem investigados, os picos exotérmicos variaram suas temperaturas entre 605°C e 608°C. O maior pico exotérmico foi verificado no poder de moagem de 60:1 com um pico de energia equivalente a 228,4 J/g, enquanto que o menor pico detectado ocorreu no poder de moagem de 10:1 com um valor de energia de 51,9 J/g. A diferença entre os valores de energia dos picos foi de 176,5 J/g, o que equivale a uma energia 77,28% menor no poder de moagem de 10:1 em relação ao poder de moagem responsável pela máxima energia liberada. A tabela 5.3 exhibe em detalhes os valores de pico de energia e do tempo necessário até este pico ser atingido.

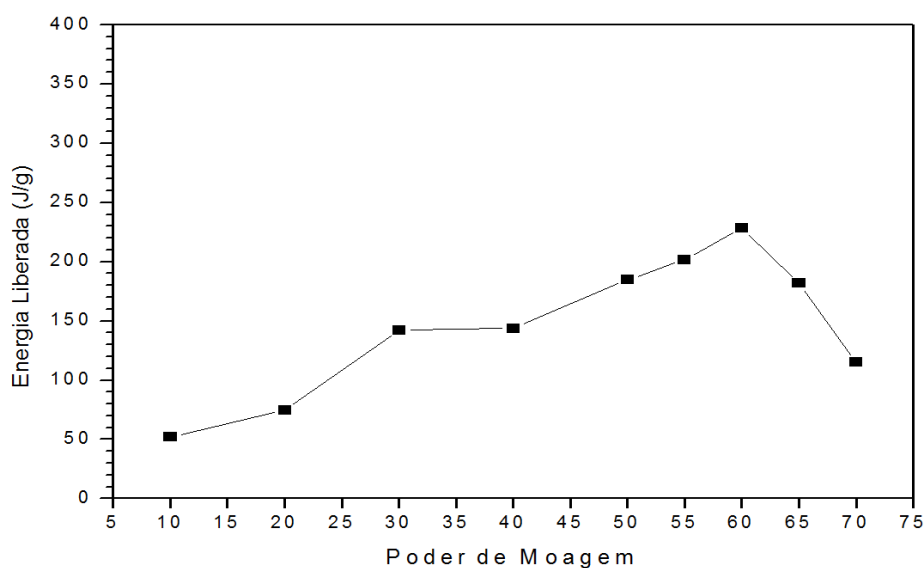
TABELA 5.3 – Valores obtidos de energia de pico e temperatura de pico em função do poder de moagem usado nas moagens em moinho Attritor.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
10:1	2	608	51,9
20:1	2	608	74,6
30:1	2	607	142
40:1	2	608	143,8
50:1	2	607	184,9
55:1	2	606	201,6
60:1	2	605	228,4
65:1	2	606	182
70:1	2	608	115,4

É interessante ressaltar o fato de que assim como nos casos dos moinhos vistos anteriormente, o pico de ativação mecânica com maior energia desprendida que foi proporcionado pelo poder de moagem de 60:1 também teve sua reação acontecendo em uma temperatura um pouco menor (605°C) se comparado aos outros casos investigados.

A Figura 5.6 a seguir, exhibe a evolução dos picos de energia liberada para os diferentes poderes de moagem investigados no moinho Attritor. Nesta figura, é possível perceber a tendência de crescimento da energia liberada até o poder de 60:1 e depois a queda destes valores de energia até 70:1.

FIGURA 5.6 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Attritor por 2 horas com diferentes poderes de moagem.



Para baixos poderes de moagem (antes de 60:1) com alta quantidade de massa de material em relação à massa dos corpos moedores tem-se pouca ativação mecânica do pó, portanto, menor liberação de energia. Para altos poderes de moagem (após 60:1) a reação de redução do óxido de cromo é favorecida a ocorrer já durante a moagem, reduzindo a quantidade de pó mecanicamente ativado a reagir^{53,70}.

Concluindo esta primeira etapa, os poderes de moagem destacados como os capazes de proporcionar uma ativação mecânica mais efetiva foram o de 2:1 no moinho SPEX com uma energia liberada de 361,8 J/g; 20:1 no moinho Planetário com energia de 297,6 J/g e no moinho Attritor o poder de moagem de 60:1 que proporcionou uma energia liberada de 228,4 J/g.

Comparando os resultados obtidos com os resultados observados em trabalhos semelhantes presentes na bibliografia consultada³¹, é possível notar uma discrepância entre os valores de energia de reação observados nas análises térmicas realizadas. Basicamente o que se percebeu foi uma tendência de valores menores no trabalho presente (uma diferença da ordem de 11,7%). Essa diferença é atribuída principalmente à diferença entre alguns parâmetros de moagem definidos para as moagens deste trabalho, em que foram usadas apenas esferas de 1/4 de polegada ao contrário do normal, onde convencionalmente se usam esferas de tamanhos variados. Além disso a que se ressaltar a diferença na atmosfera de moagem, sem controle neste trabalho, enquanto que em trabalhos semelhantes, o que se vê é o uso extensivo de mecanismos de controle da atmosfera de moagem (uso de “glove box”).

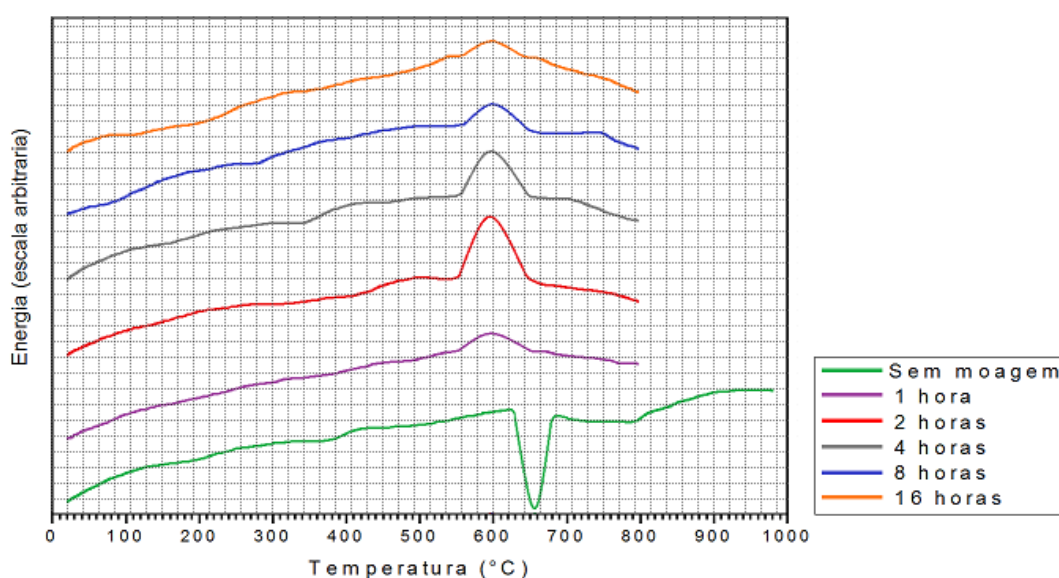
5.2 VARIAÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM

5.2.1 Variação do Tempo de Moagem no Moinho SPEX

Identificado o poder de moagem de 2:1 como sendo o capaz de proporcionar a maior liberação de energia no processo reativo dentre os estudados no moinho SPEX (com pico de energia liberada equivalente a 361,8 J/g), na segunda etapa

usou-se este poder de moagem para se estudar a variação da energia liberada em função do tempo de moagem no moinho SPEX. Os resultados são exibidos nas Figuras 5.7 e 5.8 onde são exibidos respectivamente o perfil das curvas de DSC obtidas com poder de moagem fixo de 2:1 e com tempo de moagem variando, na Figura 5.8 tem-se a evolução dos picos de energia despendida apresentados nas análises térmicas da figura anterior.

FIGURA 5.7 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1 fixo para diferentes tempos de moagem.



Nestas curvas, é possível perceber que o maior pico de energia liberada proporcionado pelo moinho SPEX ainda se dá com tempo de moagem de 2 horas, ou seja o maior pico exotérmico possível é equivalente a 361,8 J/g com poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de 2 horas. Por outro lado, o menor pico percebido foi proporcionado pelo tempo de moagem de 16 horas com valor de 55,9 J/g. Além disso, também é possível perceber uma menor temperatura de reação para o tempo de 2 horas, com a temperatura variando entre 597°C e 600°C. Na tabela 5.4 tem-se em detalhes todos estes valores dos picos de energia despendida no processo, bem como os tempos despendidos para que cada pico ocorresse para o poder de moagem de 2:1 com os diferentes tempos estudados.

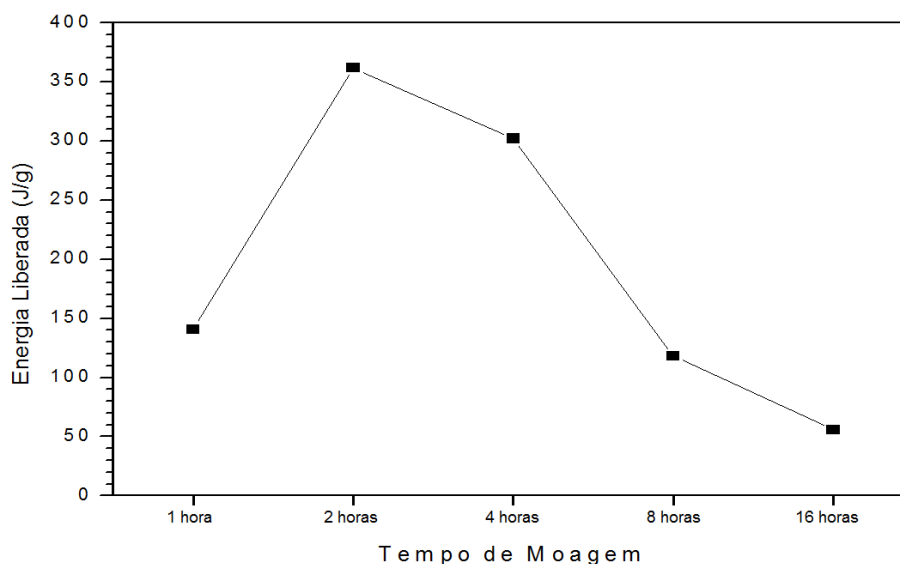
TABELA 5.4 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho SPEX.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
2:1	1	597	140,9
2:1	2	597	361,8
2:1	4	598	302
2:1	8	599	118,3
2:1	16	600	55,9

A diferença entre os maiores e menores valores de energia desprendida (tempos de 2 e 16 horas de moagem) é igual a 305,9 J/g, o que equivale a uma energia liberada 84,55% maior em uma moagem com 2 horas em comparação a uma moagem de 16 horas).

Na Figura 5.8 tem-se a evolução energética entre os picos com diferentes tempos de moagem para um único poder de moagem (2:1).

FIGURA 5.8 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho SPEX com poder de moagem fixo de 2:1 e com diferentes tempos de moagem.



Na Figura 5.8 fica mais claro o grande aumento na energia liberada entre o tempo de 1 hora até o tempo de 2 horas e a posterior queda da energia liberada nos tempos de 4, 8 e 16 horas. O valor de energia menor encontrado no tempo de moagem de 1 hora se deve ao pequeno tempo de moagem, que é insuficiente para a ativação mecânica plena dos reagentes, sendo necessária uma maior contribuição energética do tratamento térmico posterior. Já para os casos de moagens com

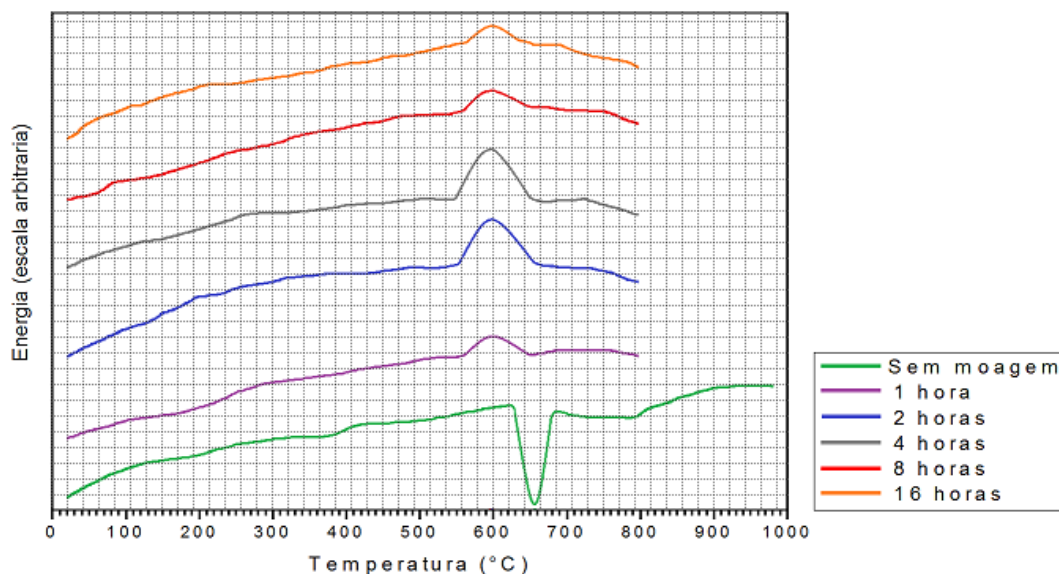
tempos de duração maiores do que 2 horas, o efeito de diminuição da energia liberada é explicado pelo fato de o óxido de cromo começar a ser reduzido gradualmente conforme o decorrer da moagem²⁰.

5.2.2 Variação do Tempo de Moagem no Moinho Planetário

No moinho Planetário, foi o poder de moagem de 20:1 que foi identificado dentre os estudados na primeira etapa do trabalho como sendo o capaz de proporcionar a maior liberação de energia (com pico de energia equivalente a 297,6 J/g). Na segunda etapa usou-se este poder de moagem para se estudar a influência da variação do tempo de moagem nos valores de energia liberada no moinho Planetário. Os resultados das análises térmicas são exibidos na Figura 5.9 onde tem-se o perfil das curvas de DSC obtidas com o poder de moagem de 20:1 fixo e com o tempo de moagem variando.

Atendo-se a estas curvas, percebe-se que o pico de maior energia liberada proporcionada pelo moinho Planetário desta vez não foi encontrado em 2, mas 4 horas de moagem. Em 4 horas de moagem a energia liberada foi equivalente a 302,3 J/g, portanto maior do que os 297,6 J/g obtidos na moagem de 2 horas. A diferença de energia entre os picos de 2 e 4 horas de moagem é de 4,7 J/g, o que dá uma diferença de 1,55%, caracterizando o tempo de moagem de 4 horas como o mais efetivo na ativação mecânica do material. Já a diferença entre os valores de maior pico exotérmico em função do tempo (302,3 J/g com tempo de moagem de 4 horas) e menor pico exotérmico (52,8 J/g com tempo de moagem de 16 horas) ficou em 249,5 J/g, diferença que é igual a uma energia liberada 82,53% menor num processo de moagem de 16 horas, se comparado com 4 horas de moagem.

FIGURA 5.9 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 fixo para diferentes tempos de moagem.



Também percebeu-se uma menor temperatura de reação para o tempo de 4 horas, com a temperatura variando entre 598°C a 600°C. Todos os dados das energias liberadas em função dos diferentes tempos de moagem estão presentes na tabela 5.5. Destacando-se em azul claro o maior pico de energia liberada anterior (2 horas), e em azul escuro o tempo de moagem que exibiu o maior pico exotérmico final no caso do moinho Planetário (4 horas).

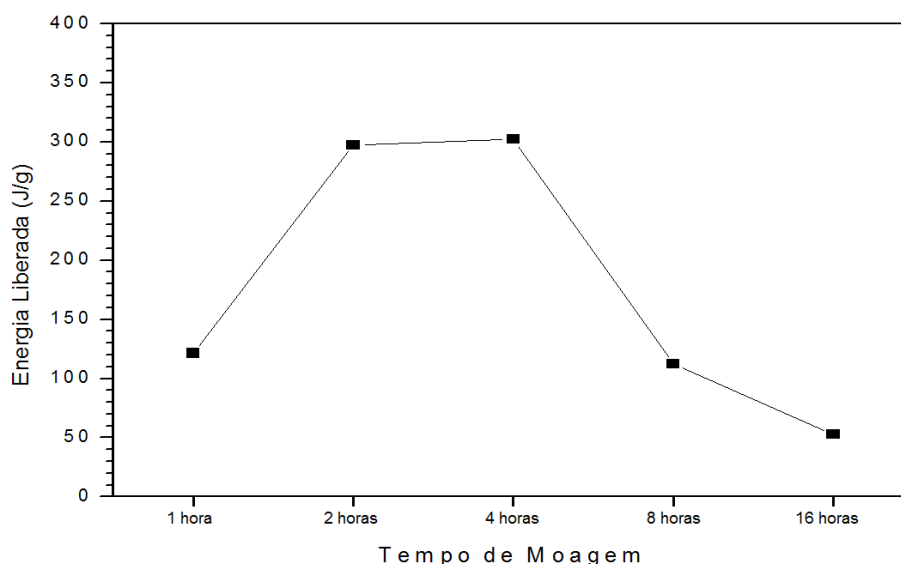
TABELA 5.5 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho Planetário.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
20:1	1	600	121,5
20:1	2	599	297,6
20:1	4	598	302,3
20:1	8	599	112,3
20:1	16	599	52,8

Na Figura 5.10 tem-se a evolução dos picos de energia despendida no processo em função do tempo de moagem, onde evidencia-se o aumento da energia liberada no tempo de 1 hora até o tempo de 2 horas. Entretanto, a diferença de energia liberada entre os tempos de 2 e 4 horas é tão pequena que pode-se considerar a existência de um patamar de valores energéticos entre 2 e 4 horas de

moagem. Posterior a 4 horas, o que se vê é uma brusca queda da energia liberada para os tempos de 8 e 16 horas.

FIGURA 5.10 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 e com diferentes tempos de moagem.



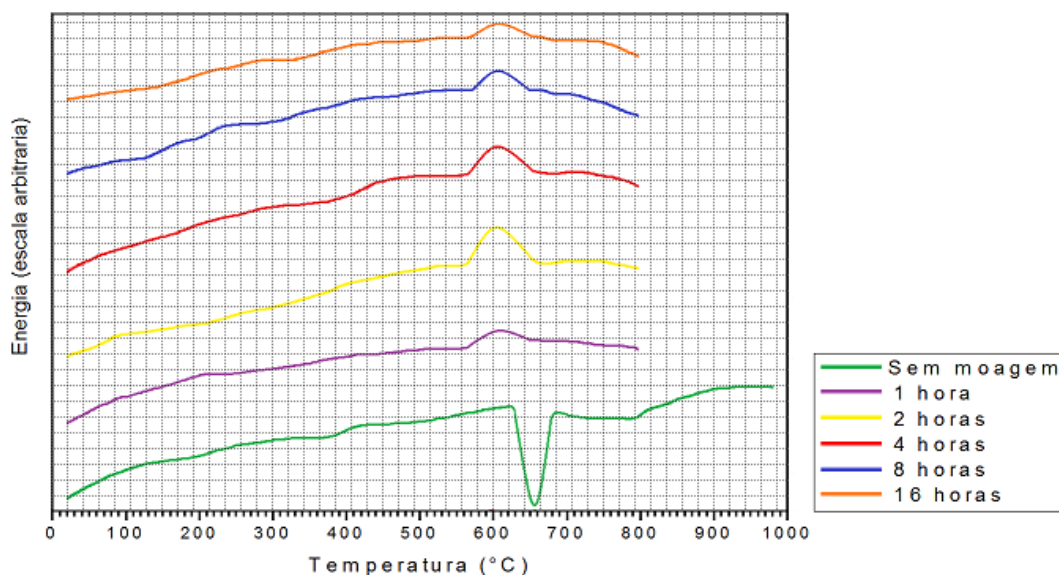
A energia liberada cresceu até o tempo de 2 horas, para então praticamente manter-se num patamar de valores até 4 horas com altos valores de energia nesta faixa de tempo (297,6 J/g em 2 horas e 302,3 J/g em 4 horas), e depois decresce até o pico proporcionado pela moagem de 16 horas. No tempo de moagem de 1 hora, o tempo de moagem mostrou-se insuficiente para ativar todo o material processado, os valores de energia atingem um patamar ótimo entre 2 e 4 horas e depois decrescem (para 8 e 16 horas) pelo fato do óxido de cromo moído ser reduzido gradativamente ao longo do processo de moagem com tempos longos.

5.2.3 Variação do Tempo de Moagem no Moinho Attritor

No moinho Attritor, o poder de moagem que demonstrou ter o maior pico exotérmico de reação na primeira etapa do trabalho foi o de 60:1 (com um pico de energia de 228,4 J/g), e assim como nos moinhos estudados anteriormente, foi esse poder de moagem que teve moagens realizadas para tempos diferentes.

Os resultados destas moagens variando-se o tempo são mostrados na Figura 5.11 em que é exibido o perfil das curvas de análise térmica das amostras realizadas. Baseando-se nestas curvas, o tempo de moagem de 2 horas ainda manteve-se como o responsável pelo maior pico de exotérmico de reação possível nestas condições. Além disso, a menor temperatura de reação também é encontrada nestas condições, com a temperatura dos picos de reação indo de 605°C até 608°C.

FIGURA 5.11 – Análises térmicas dos pós processados em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 com diferentes tempos de moagem.



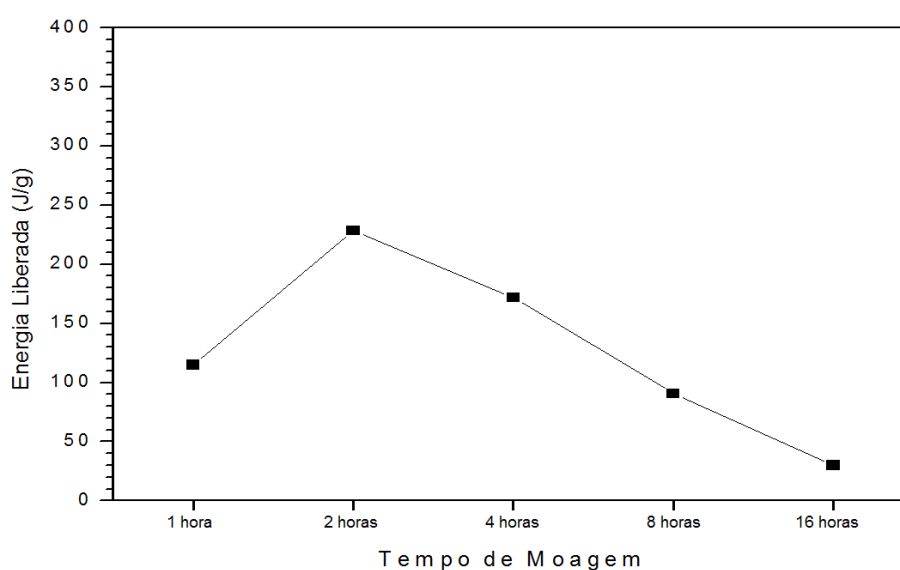
O maior pico de reação foi proporcionado pelo poder de moagem de 60:1 com tempo de 4 horas, sendo igual a 228,4 J/g. Por outro lado, o menor pico observado para o poder de moagem de 60:1 foi encontrado no tempo de moagem de 16 horas, este pico exotérmico é de 30,1 J/g. A diferença entre tais picos é de 198,3 J/g, com diferença percentual de 86,82%. O que configura a maior redução percentual entre maior e menor pico exotérmico para qualquer um dos parâmetros comparados neste trabalho (seja para diferentes moinhos, diferentes poderes de moagem ou diferentes tempos de moagem). A tabela 5.6 exibe em detalhes os dados dos picos exotérmicos obtidos nas curvas de DSC com os diferentes tempos de moagem estudados.

TABELA 5.6 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função do tempo de moagem usado nas moagens em moinho Attritor.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico (J/g)
60:1	1	607	115
60:1	2	605	228,4
60:1	4	606	171,9
60:1	8	607	90,8
60:1	16	608	30,1

A Figura 5.12 exibe o perfil de evolução energética das moagens no moinho por atrito variando com o tempo, em que o perfil de ascensão e declínio da energia liberada na reação para os diferentes tempos de moagem fica mais claro. A energia liberada cresce até o tempo de moagem de 2 horas, e depois decresce até o pico de 16 horas de moagem.

FIGURA 5.12 – Evolução energética dos picos dos pós processados em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 e com diferentes tempos de moagem.



O valor de energia inferior encontrado no tempo de moagem de 1 hora se dá graças ao tempo de moagem que demonstra-se insuficiente para o fornecimento adequado de energia ao processo, sendo necessária uma maior contribuição energética do tratamento térmico posterior. Em contrapartida, nos casos de moagens com tempos de duração maiores do que 2 horas, a diminuição da energia liberada é explicada pelo fato do óxido de cromo começar a sofrer a redução gradualmente conforme o decorrer do processo de moagem.

Resumindo as comparações energéticas, é perceptível a diferença entre a capacidade de ativação mecânica dos três moinhos estudados. Comparando-se as maiores energias liberadas nos diferentes moinhos, o maior pico de energia percebido foi de 361,8 J/g atingido pelo moinho vibratório SPEX com poder de moagem de 2:1 e tempo de 2 horas de moagem. Seguido pelo moinho Planetário com um valor de energia de 302,3 J/g em uma moagem de 4 horas e poder de moagem de 20:1. E por fim, o moinho Attritor teve como maior pico de energia 228,4 J/g, usando-se poder de moagem de 60:1 e tempo de moagem de duas horas.

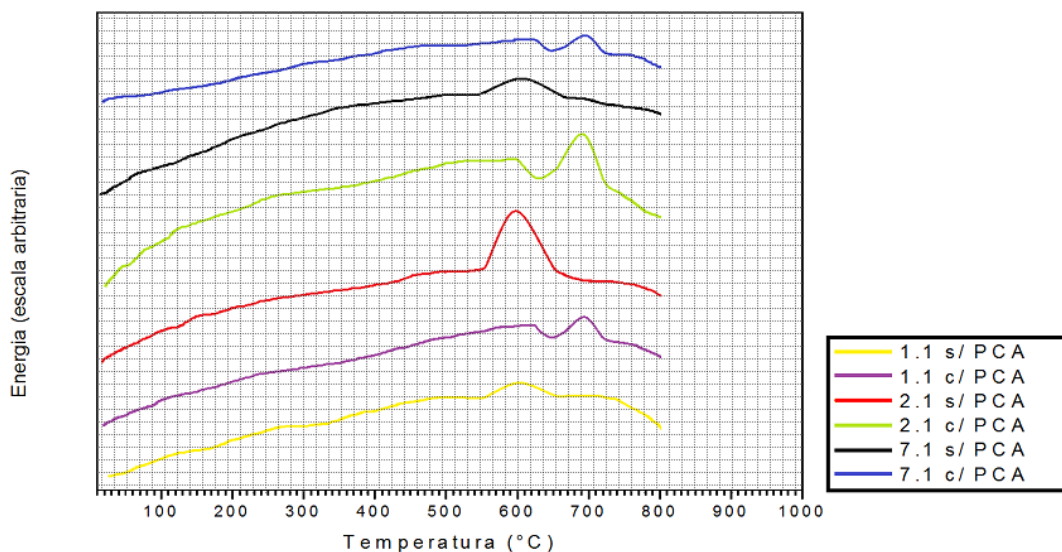
As diferenças foram de 59,5 J/g (16,45%) entre o maior pico do moinho SPEX e o maior pico do moinho Planetário, e de 133,4 J/g (36,87%) entre o maior pico do moinho SPEX e o maior pico do moinho Attritor. Estas diferenças energéticas evidenciam a maior capacidade de fornecimento de energia do moinho vibratório SPEX.

5.3 RESULTADOS DA ADIÇÃO DE AGENTE CONTROLADOR DE PROCESSO EM ALGUMAS AMOSTRAS

Alguns poderes de moagem com material moído em moinho vibratório SPEX foram escolhidas para se realizar uma comparação entre o comportamento dos picos exotérmicos da reação de redução do óxido de cromo por ativação mecânica com tratamento térmico posterior, com a adição de agentes controladores de processo. Os poderes de moagem investigados foram todos provenientes do moinho vibratório SPEX por este ser o moinho mais efetivo na capacidade de ativação mecânica, logo onde se tiveram os maiores picos exotérmicos. Todas as moagens feitas foram com tempos de 2 horas.

A Figura 5.13 ilustra as análises térmicas das amostras selecionadas do moinho vibratório SPEX. Amostras constituídas de uma mistura de óxido e cromo e alumínio metálico com poderes de moagem de 1:1, 2:1 e 7:1, que tiveram a adição de 3% de ácido esteárico, agente controlador de processo comumente usado^{14,23,73,90}.

FIGURA 5.13 – Análises térmicas dos pós processados em moinho SPEX com diferentes poderes de moagem por duas horas com adição de ácido esteárico (PCA).



Nota-se um comportamento distinto em relação aos casos em que não houve a adição de agente controlador de processo. Observou-se o surgimento de picos endotérmicos em torno de 650°C, com deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas maiores.

A adição do agente controlador de processo em todas as cargas de moagem retardou em alguns graus célsius os picos exotérmicos da reação de redução do óxido de cromo em todos os casos. Estas diferenças de temperaturas se dão devido à diminuição da ativação mecânica do material moído. A diminuição da ativação mecânica do material é ocasionada pela ação lubrificante e amortecedora de impacto do PCA, um agente surfactante que age entre os corpos moedores e o pó, como verificado para outros sistemas^{26,88}. Os picos endotérmicos são correlacionados a fusão de alumínio metálico, alumínio que atua posteriormente na forma fundida na reação de redução do óxido. A tabela 5.7 mostra as diferentes energias exotérmicas de reação, e as diferentes temperaturas de reação.

TABELA 5.7 – Valores de energia de pico e temperatura de pico em função da adição do PCA em diferentes poderes de moagem em moinho SPEX.

Poder de Moagem	Tempo de Moagem (h)	Temperatura do Pico (°C)	Energia do Pico da reação(J/g)
1:1	2	601	176
1:1 c/ PCA	2	691	80,6
2:1	2	597	361,8
2:1 c/ PCA	2	690	195,5
7:1	2	603	68,3
7:1 c/ PCA	2	692	41,3

Comparando as diferentes energias desprendidas com e sem PCA no poder de moagem de 1:1, houve uma diferença de 95,4 J/g, energia de pico com PCA 54,20% menor. Comparando os picos de 2:1 com e sem PCA, a diferença foi de 166,3 J/g, ou seja, com a adição do PCA temos um pico exotérmico 45,96% menor. Comparando por fim 7:1 com e sem PCA, temos uma diferença de 27 J/g, com um pico com PCA 39,53% menor.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS COM MAIOR ATIVAÇÃO MECÂNICA

As amostras que demonstraram ter maior ativação mecânica em cada um dos moinhos estudados foram submetidas à difração de raios x. Foram investigadas na forma de pós moídos e de pastilhas prensadas. A seguir são exibidos os difratogramas obtidos para cada condição de maior ativação mecânica em cada moinho. Nas imagens inferiores estão os picos produzidos por amostras de material apenas moído, enquanto que na parte superior de cada figura estão as amostras que foram prensadas, e tratadas termicamente.

Estes difratogramas evidenciam a eficiência da técnica de ativação mecânica seguida por tratamento térmico posterior. Os reagentes que na condição de apenas moídos (pós) tinham presença de óxido de cromo e alumínio, após compactados na forma de pastilhas e tratados termicamente mudaram, e com a reação ocorrida passaram a ter como constituintes o óxido de alumínio e o cromo reduzido, produtos da reação de redução.

FIGURA 5.14 – Difratoogramas de raios x de amostra moída em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de 2 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente.

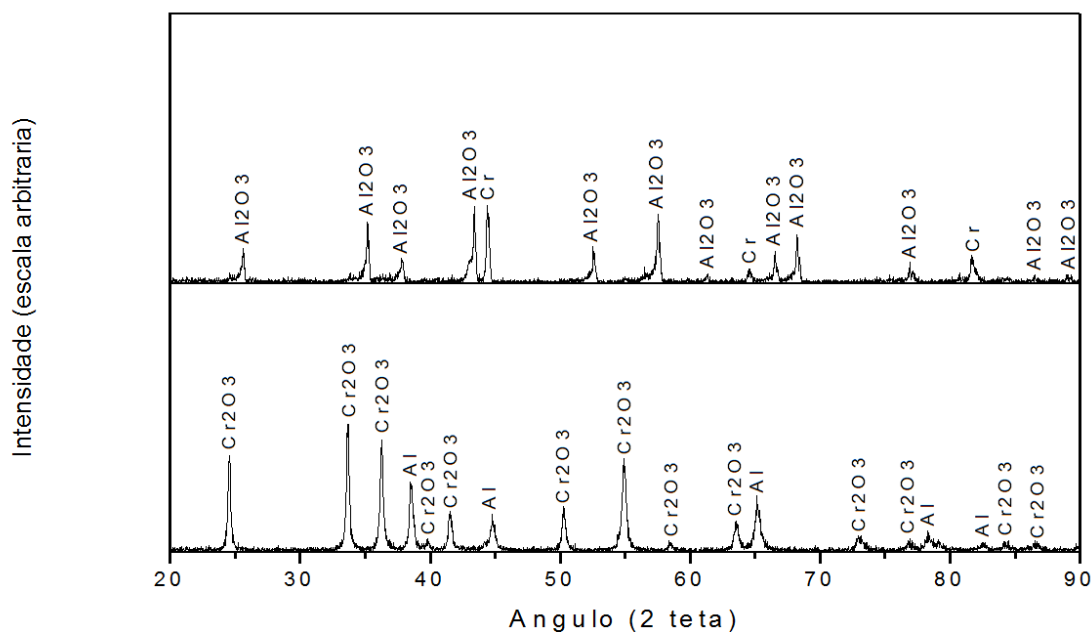


FIGURA 5.15 – Difratoogramas de raios x de amostra moída em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 e tempo de moagem de 4 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente.

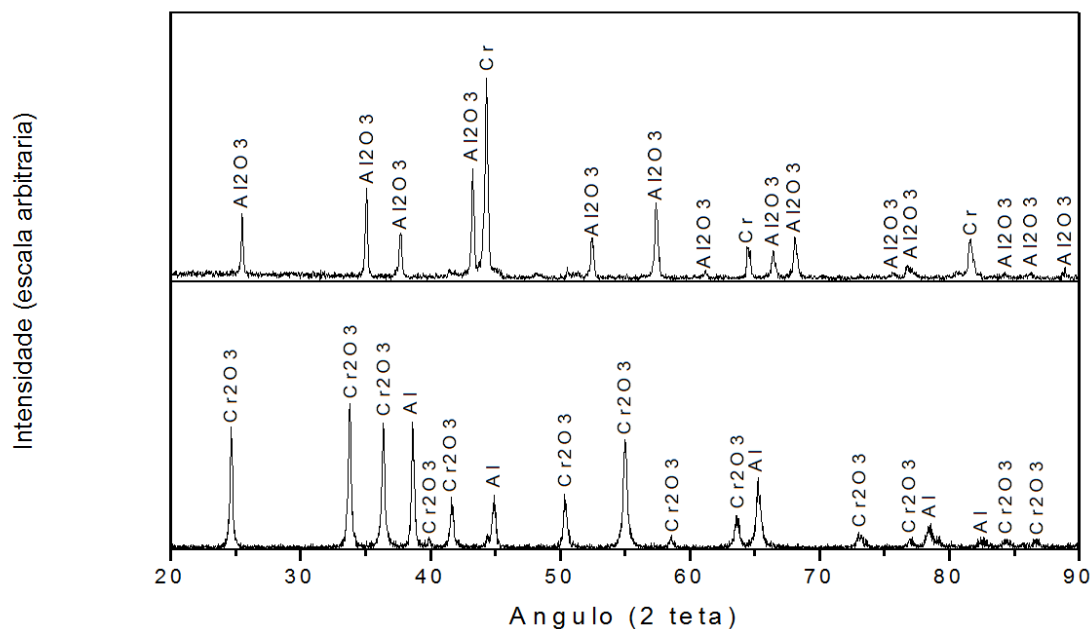
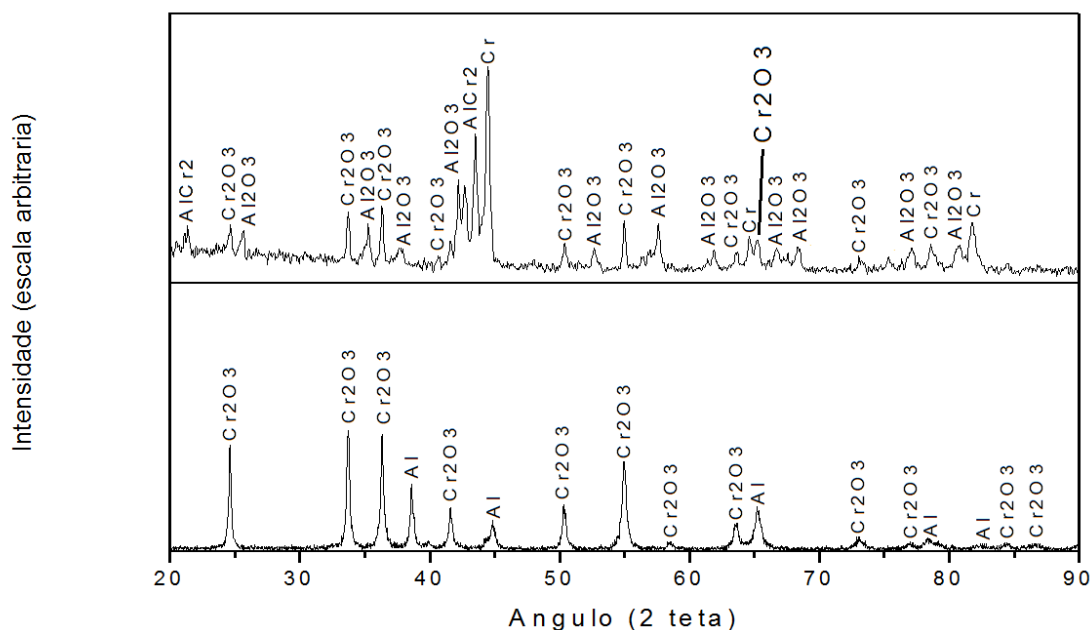


FIGURA 5.16 – Difratomogramas de raios x de amostra moída em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1 e tempo de moagem de 2 horas. Em baixo na condição de pó moído, e acima na forma de pastilha tratada termicamente.



Através destes difratogramas, percebe-se que os pós moídos (partes inferiores das figuras) tem ainda apenas a presença do óxido de cromo e do alumínio metálico, sem reação aparente. Após a prensagem das pastilhas dos pós processados e do tratamento térmico posterior, ocorreu a formação do óxido de alumínio, e o cromo metálico reduzido nas três amostras, o que comprova a ocorrência da reação de redução do óxido.

Entretanto, mesmo após o tratamento térmico da pastilha, no caso do material processado no moinho Attritor ainda existem resquícios de óxido de cromo não reagido, ou seja, mesmo na condição de maior ativação mecânica do moinho, nem todo o óxido foi reduzido, o que corrobora com a menor ativação proporcionada pelo moinho Attritor em comparação aos outros dois estudados, em que não foi encontrado óxido de cromo residual.

Os picos foram identificados de acordo com o banco de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS). A ficha utilizada para a identificação do cromo foi 85-1335, para a identificação do alumínio a ficha 85-1327, para o óxido de alumínio a ficha 88-0826, para o óxido de cromo 38-1479 e para o composto AlCr₂ a ficha 29-0016.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

5.5.1 Amostras dos Três Moinhos Estudados Observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Foram preparados pós (moídos) e prensadas pastilhas para serem observadas em microscópio eletrônico de varredura simples de amostras produtos das condições de maior ativação mecânica de cada um dos três moinhos estudados: SPEX (poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de 2 horas), Planetário (poder de moagem de 20:1 e tempo de moagem de 4 horas) e Attritor (poder de moagem de 60:1 e tempo de moagem de 2 horas). Para cada um destes moinhos, os produtos de moagem observados estavam na forma de pós moídos sem tratamento térmico, e na forma de pastilhas prensadas e tratadas termicamente conforme descrito no sub-item 4.4.5.

Estas imagens foram feitas tanto em elétrons secundários quanto em elétrons retro espalhados. No caso dos elétrons secundários, a imagem é obtida da topografia da superfície da amostra, além de proporcionar imagens de alta resolução. Enquanto que no caso dos elétrons retro espalhados, sua imagem característica é formada em vista da variação da composição da amostra.

Em ambos os casos, quando investigados apenas os pós moídos sem prensagem e sem tratamento térmico, não foram encontrados indícios da presença de material reduzido (de acordo com os resultados exibidos nos difratogramas de raio x). As Figuras de 5.17 e 5.18 são imagens feitas apenas do pó processado no moinho Planetário com poder de moagem de 20:1 e 2 horas de moagem.

FIGURA 5.17 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1.

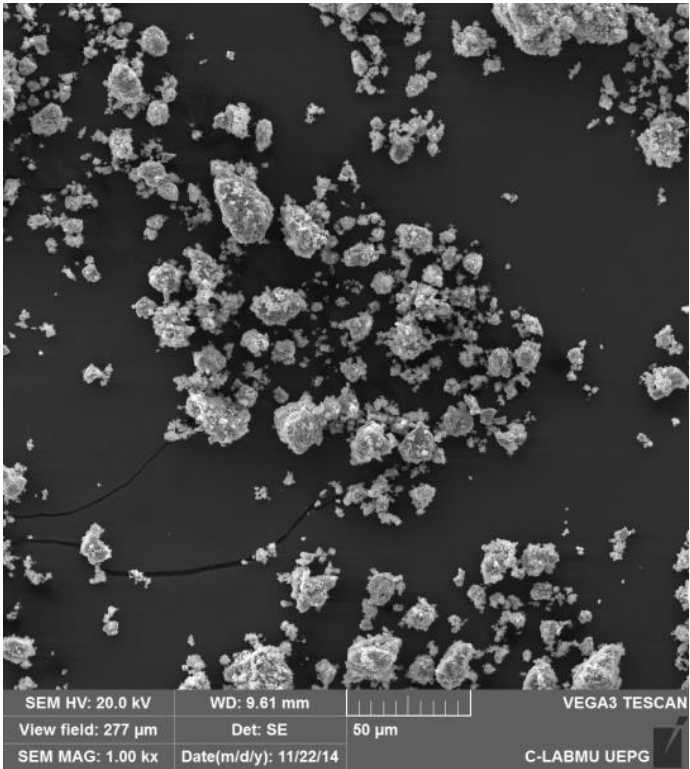
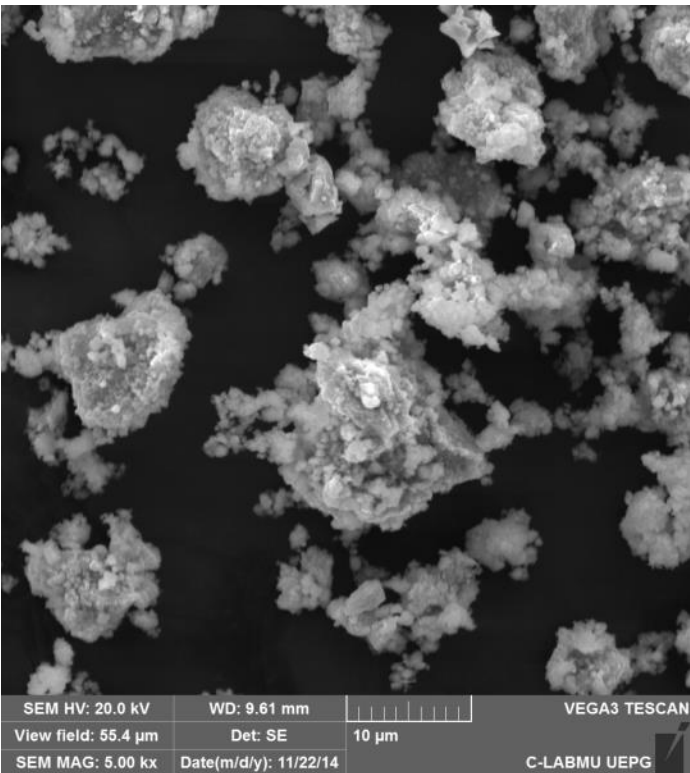


FIGURA 5.18 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1.



As Figuras de 5.19 a 5.21 são correspondentes a uma pastilha prensada e tratada deste material que havia sido moído. A estrutura esferoidal que aparece é produto da reação desencadeada pelo tratamento térmico feito no material pós prensagem. São formadas esferas compostas de cromo metálico reduzido a partir do alumínio que se apresenta na forma de óxido na superfície.

A pastilha prensada e tratada do material procedente do moinho Planetário exibiu a formação destas esferas de cromo, enquanto que o material proveniente do moinho Attritor teve a formação de estruturas irregulares com características de whiskers. Estas serão exibidas posteriormente.

FIGURA 5.19 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície.

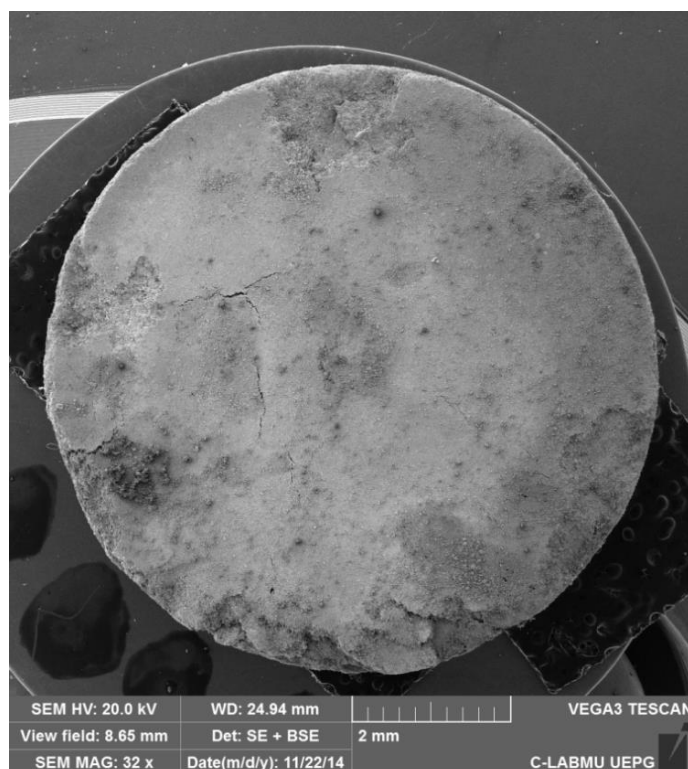


FIGURA 5.20 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas.

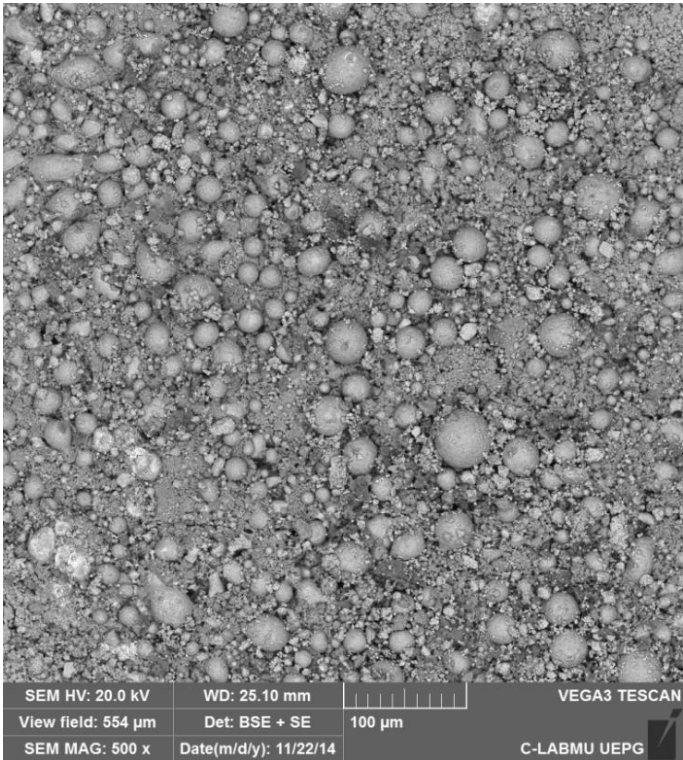
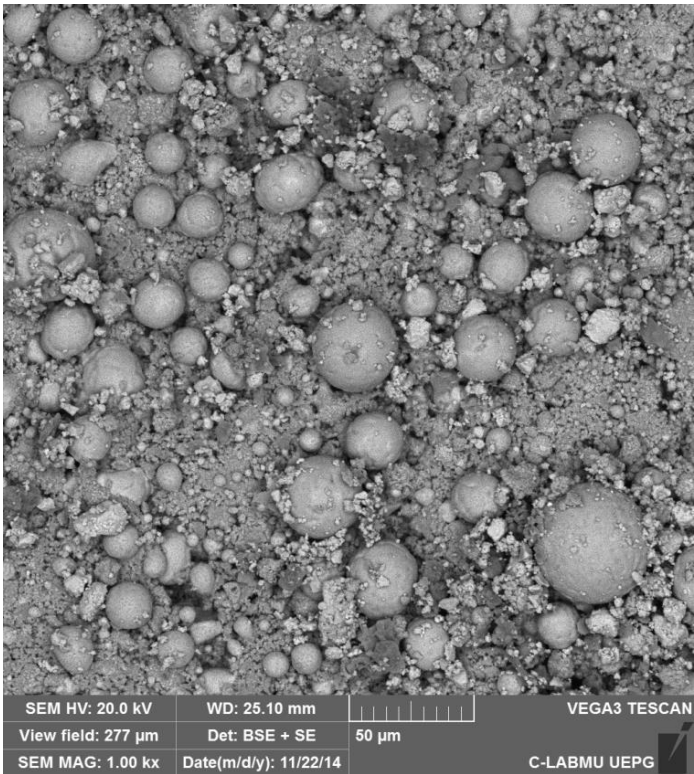


FIGURA 5.21 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 4 horas em moinho Planetário com poder de moagem de 20:1, tratada termicamente por 2 horas.



Análogas as imagens feitas dos produtos de moagem nas condições mais energética do moinho Planetário, também foram feitas imagens dos materiais obtidos em moinho Attritor na condição de maior ativação mecânica constatada no moinho Attritor.

Assim, fez-se imagens de uma amostra moída com poder de moagem de 60:1 por 2 horas, e posteriormente também produziu-se imagens de dos produtos prensados na forma de pastilhas e tratados termicamente para efetivar a ocorrência da reação. Estas imagens correspondem as Figuras 5.22 e 5.23.

FIGURA 5.22 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1.

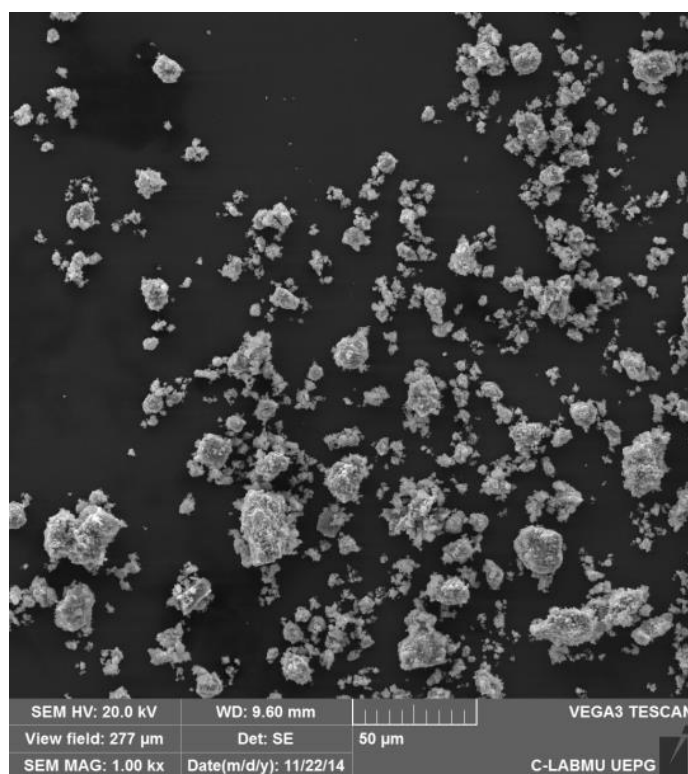
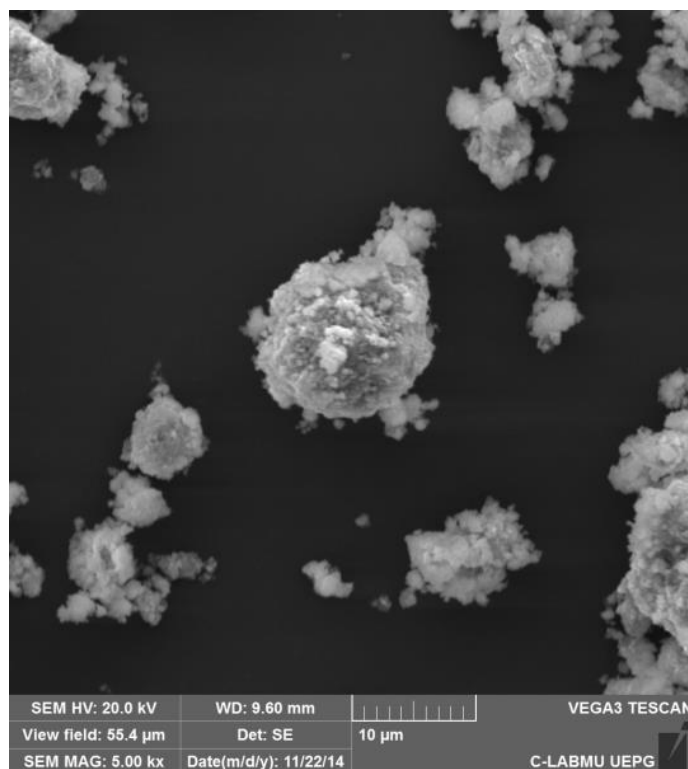


FIGURA 5.23 – MEV de uma amostra de pó preparada com $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1.



As Figuras de 5.24 a 5.27 são imagens feitas a partir da observação de uma pastilha prensada e tratada dos reagentes moídos previamente em moinho Attritor.

É interessante notar a menor distorção dimensional da pastilha moída em moinho Attritor se comparada a pastilha prensada a partir do moinho Planetário vista na Figura 5.19. Esta menor distorção da pastilha do material moído no moinho Attritor é relacionada a menor energia fornecida ao material moído no moinho Attritor. Esta correlação entre a distorção dimensional da pastilha e a energia fornecida ao material na moagem é mais nítida quando forem exibidas as imagens feitas das pastilhas prensadas no moinho SPEX.

A pastilha prensada e tratada com o material proveniente do moinho Attritor exibiu uma estrutura composta em sua maioria por whiskers, que são outra morfologia característica do cromo reduzido, paralela à formação de esferas vista no material moído no moinho Planetário e no moinho SPEX.

FIGURA 5.24 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície.

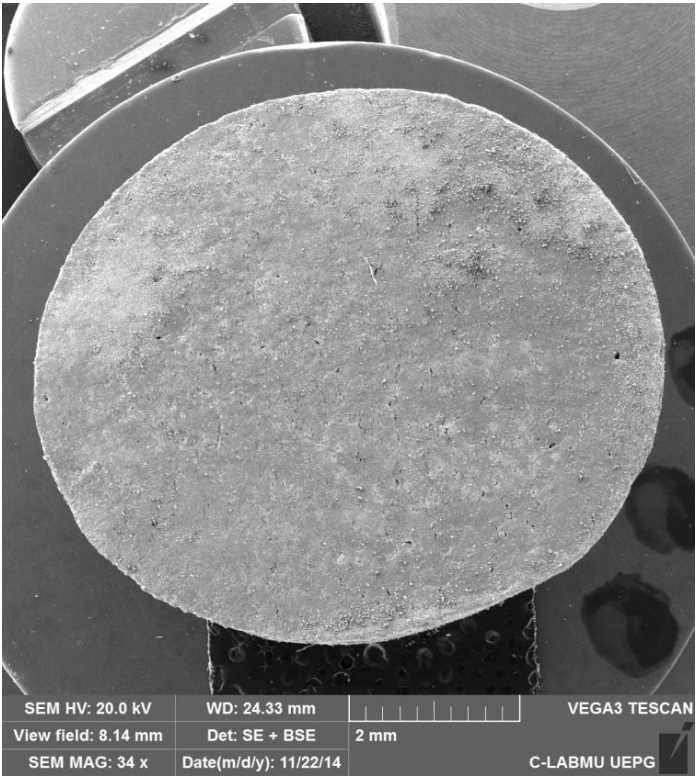


FIGURA 5.25 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.

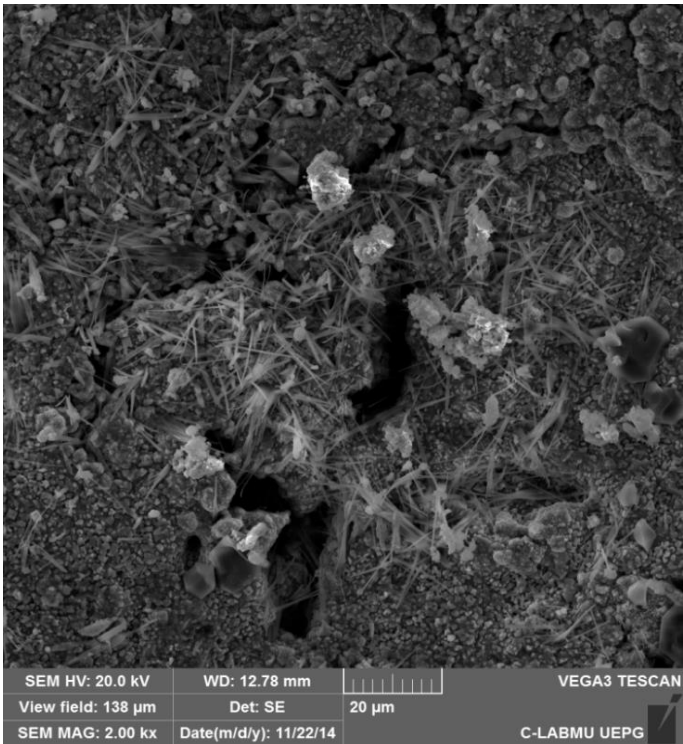


FIGURA 5.26 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.

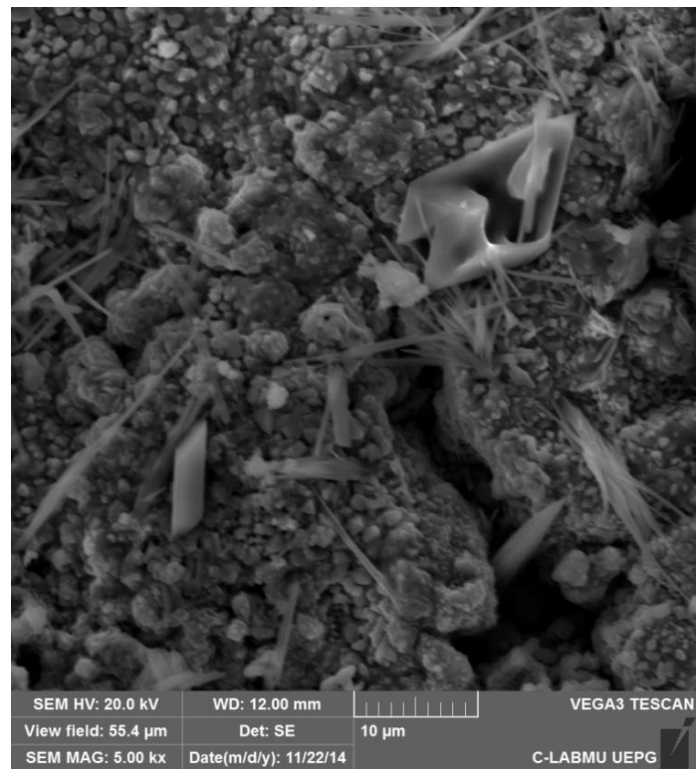
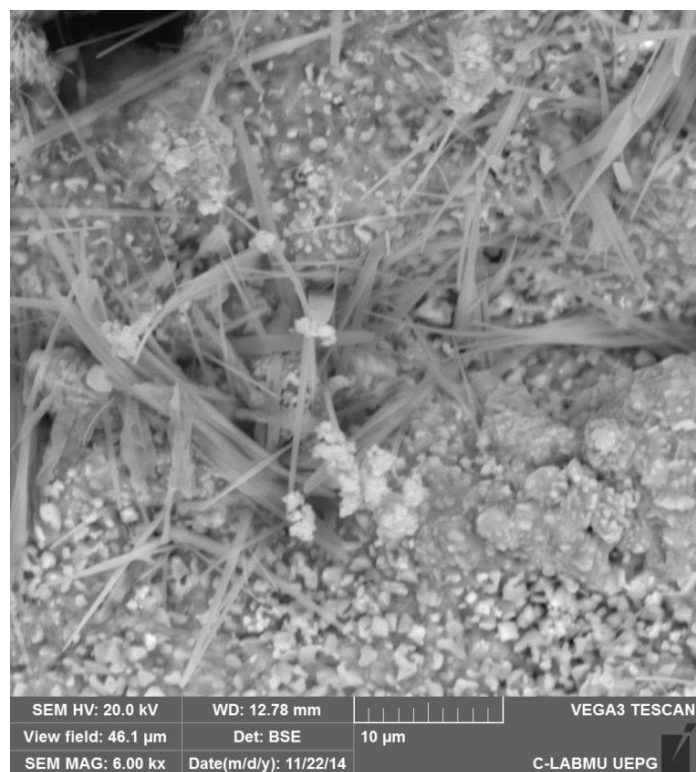


FIGURA 5.27 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho Attritor com poder de moagem de 60:1, tratada termicamente por 2 horas.



Análogas as imagens produzidas a partir dos materiais processados nas condições de maior ativação mecânica de cada moinho estudado, também foram moídas (e prensadas) amostras para observação via microscopia eletrônica de varredura de pós moídos no moinho SPEX. Nas Figuras 5.28 e 5.29 são exibidas as imagens feitas a partir da observação dos pós apenas moídos.

FIGURA 5.28 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1.

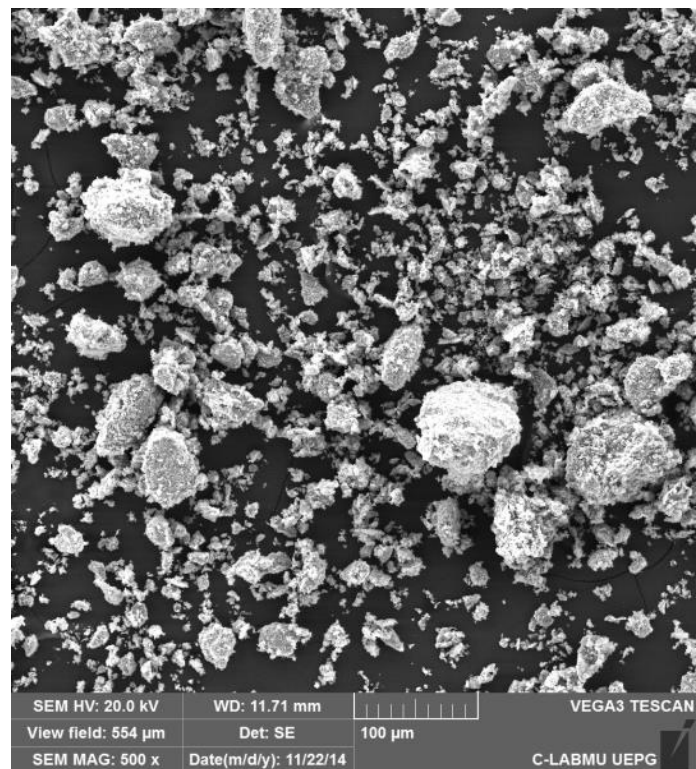
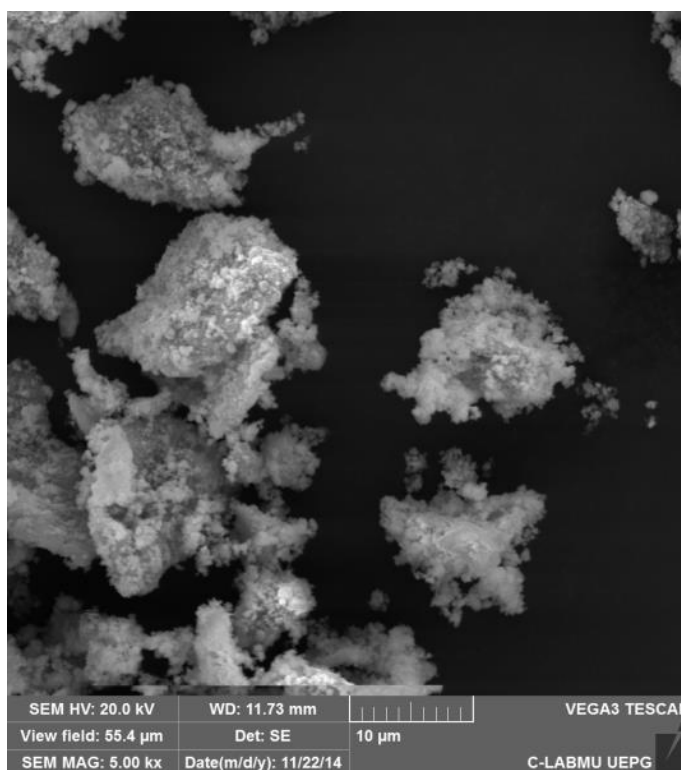
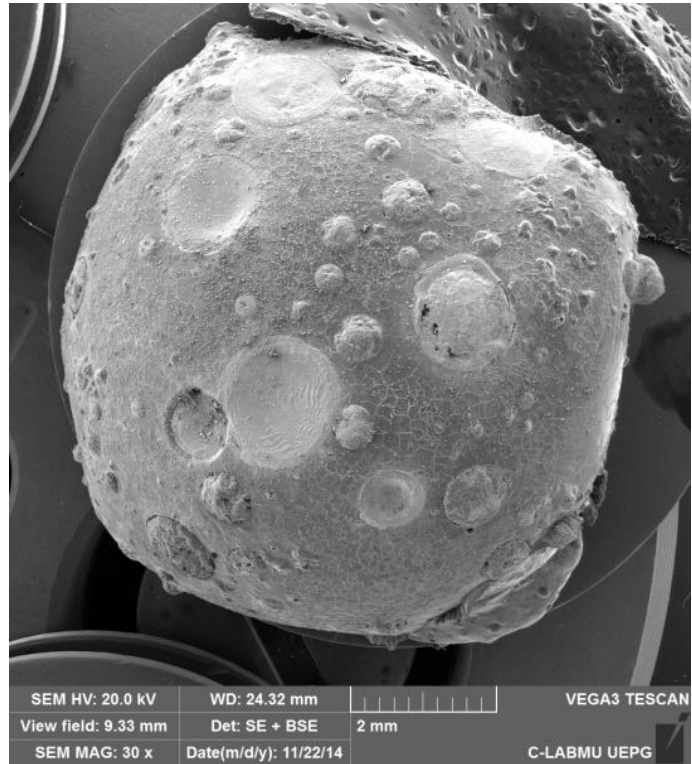


FIGURA 5.29 – MEV de uma amostra de pó preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1.

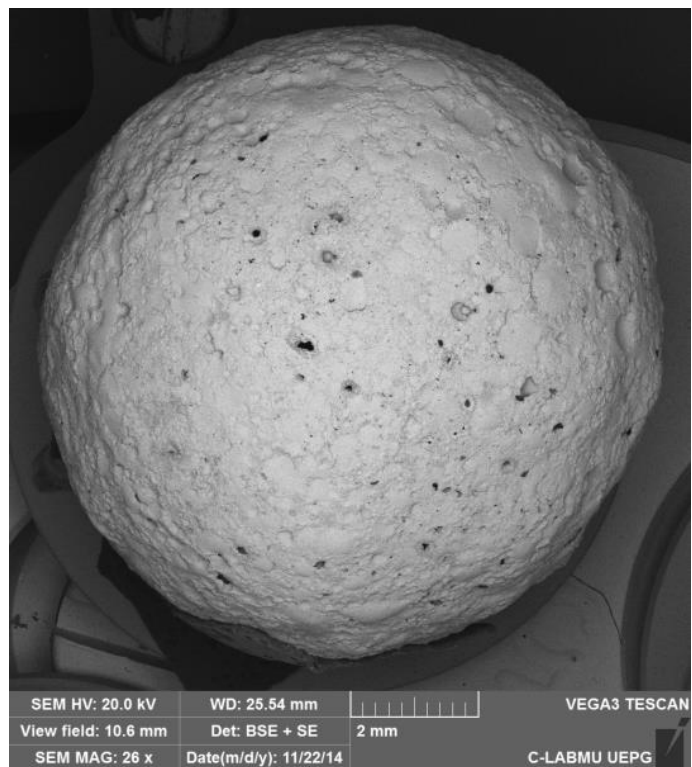


Foram preparadas amostras com diferentes poderes de moagem no caso do moinho SPEX (o responsável pela maior ativação) e que depois foram tratadas em forno assim como as demais pastilhas anteriores. Isso com o intuito de se produzir imagens que possibilitassem observar a evolução da formação das esferas de cromo reduzido na pastilha, bem como a evolução das deformações dimensionais. As pastilhas demonstraram uma tendência ao aumento da deformação/distorção correlato ao aumento do poder de moagem. Isto é explicado pelo aumento da ativação mecânica proporcionada ao pó conforme o aumento do poder de moagem. Esta tendência é mostrada na Figura 5.30 que mostra a evolução da deformação das pastilhas. Em outras palavras, conforme aumentou-se a ativação mecânica, maiores foram as alterações dimensionais percebidas nas pastilhas.

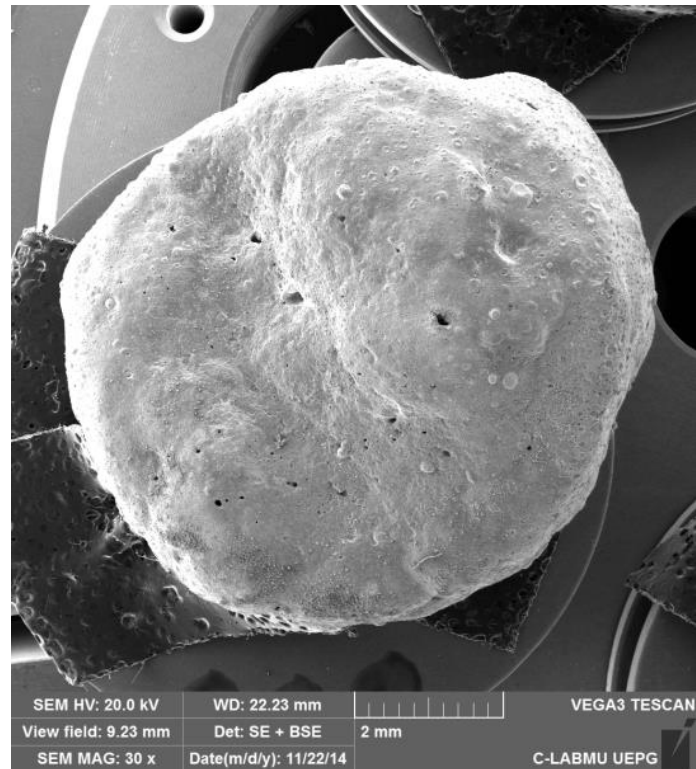
FIGURA 5.30 – MEV de pastilhas preparadas em moinho SPEX com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas com diferentes poderes de moagem. Sendo: (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1. Todas as pastilhas tratadas termicamente por 2 horas. Detalhe das superfícies.



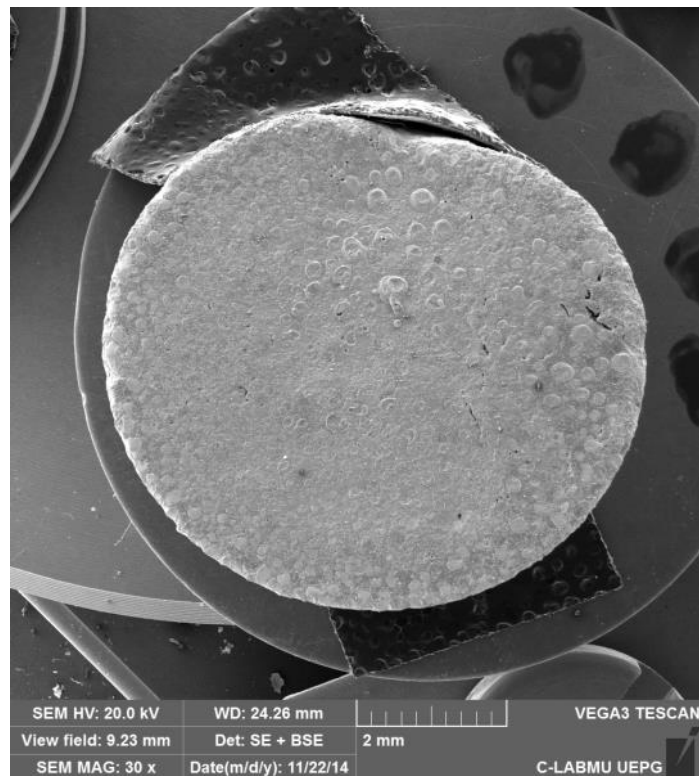
(a)



(b)



(c)



(d)

Também é importante ressaltar a tendência a formação das esferas de cromo reduzido (esferas que serão melhor observadas nas próximas imagens)

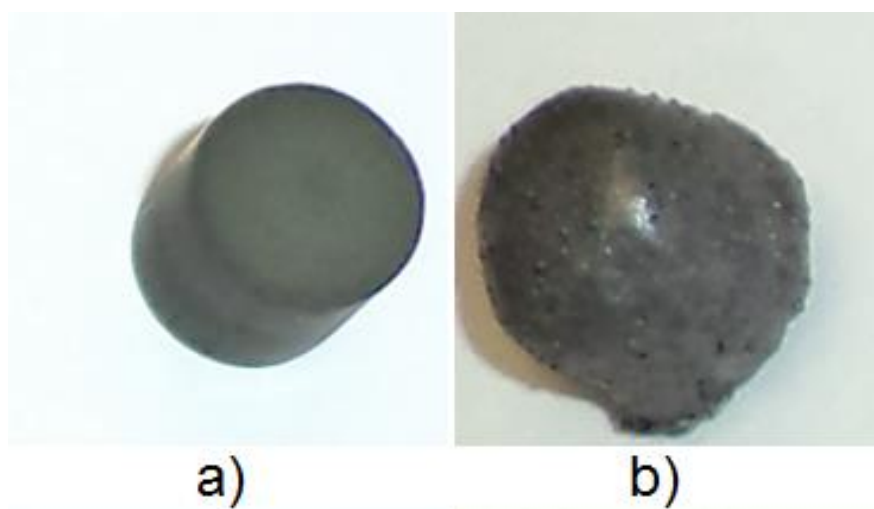
conforme o aumento da ativação mecânica induzida no material. A Figura 5.30 exhibe pastilhas de pós moídos com tempo de moagem fixo de 2 horas, diferentes poderes de moagem (2:1, 3:1, 4:1, 5:1) e tratadas termicamente. Acompanhando o aumento da energia fornecida ao material com a evolução dos poderes de moagem (energia de 2:1 > energia de 3:1 > energia de 4:1 > energia de 5:1), é possível atrelar a maior deformação da pastilha a uma maior energia fornecida aos reagentes durante o processo de moagem do material. Em outras palavras, percebeu-se que quanto maior o pico da energia liberada na reação (quanto mais efetiva a moagem é no fornecimento de energia), menor é a integridade da pastilha após o tratamento. Quanto maior for a energia fornecida ao material na moagem, maior é a deformação da pastilha pós tratamento.

5.5.2 Amostras do Moinho SPEX no Microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG)

Para a obtenção de imagens das amostras em microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo, foram prensadas pastilhas de material moído por 2 horas em moinho vibratório com poder de moagem de 2:1, que como já foi mostrado anteriormente, foi a condição que proporcionou a maior ativação mecânica ao material processado em moinho SPEX. Estas pastilhas foram preparadas também como descrito no sub-item 4.4.5 e submetidas ao tratamento térmico em forno elétrico tubular assim como descrito no subitem 4.4.5 também.

Retiradas às pastilhas do forno, percebeu-se uma alteração dimensional nas pastilhas. Esta alteração dimensional é ocasionada pela reação auto-propagante que ocorre no material durante os tratamentos térmicos. Como pode ser visto na Figura 5.31 na sequência.

FIGURA 5.31 – Pastilhas preparadas para tratamento térmico sendo: a) Pastilha antes de ser tratada; b) Pastilha depois de tratada.



Nota-se nestas pastilhas tratadas termicamente a presença de estruturas ocas conhecidas como “*hollow shell*”³¹, estruturas melhor visualizadas nas imagens a seguir feitas das estruturas destas pastilhas tratadas. Estas estruturas se fazem presentes devido a formação de núcleos esféricos de cromo reduzido, que tendem a coalescer e crescer conforme os núcleos de cromo maiores se alimentam de núcleos menores, gerando vazios onde antes haviam esferas menores. Esse fenômeno é o responsável por formar uma espécie de estrutura “aerada” composta pelo óxido de alumínio, estrutura cravejada por esferas de cromo em toda a sua extensão, como se estas esferas de cromo metálico estivessem “brotando” em meio ao substrato de óxido de alumínio.

As amostras tratadas termicamente foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, que foi capaz de fornecer as imagens que serão vistas a partir da Figura 5.32 até a Figura 5.51.

As imagens formadas pelos elétrons secundários mostraram a formação das esferas características do processo de redução por ativação mecânica junto a um tratamento térmico posterior. Enquanto que as imagens produzidas pelos elétrons retro espalhados mostraram que tais esferas formadas eram constituídas essencialmente de puro cromo reduzido, característico do processo de redução do óxido por este método.

As imagens a seguir (Figura 5.32 a 5.41) foram feitas por microscopia eletrônica de varredura de uma pastilha tratada a 800°C por 2 horas com atmosfera

de argônio, material moído em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de duas horas (condição de maior ativação mecânica do moinho vibratório SPEX).

FIGURA 5.32 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.

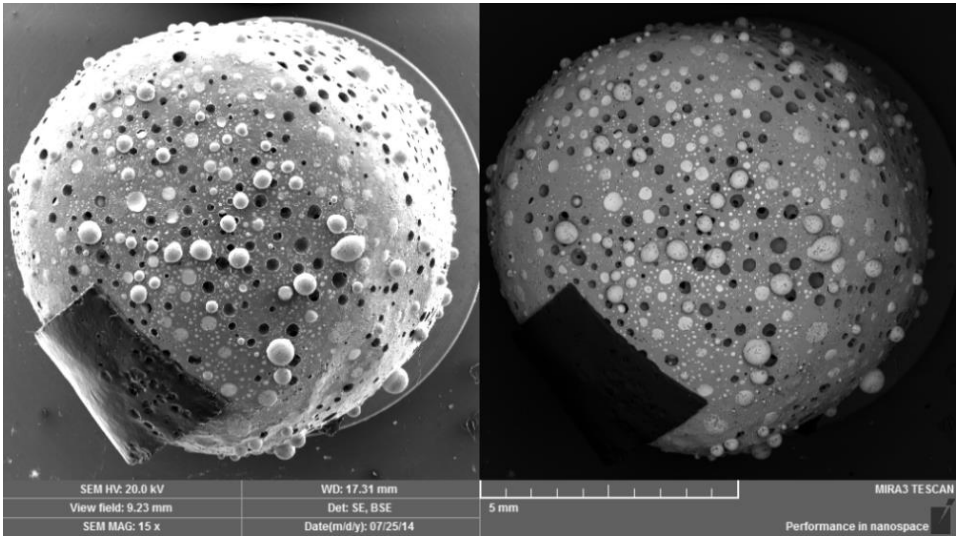


FIGURA 5.33 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.

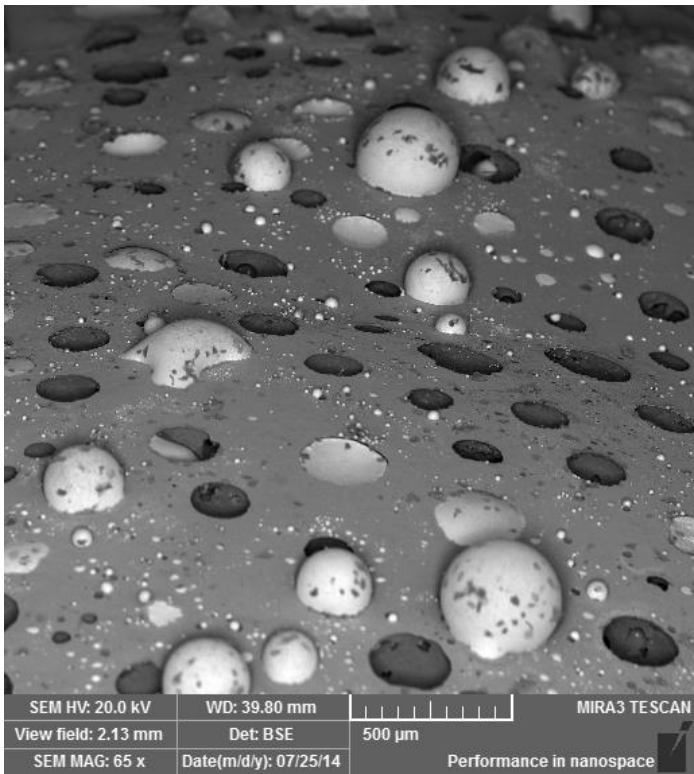


FIGURA 5.34 – MEV de uma pastilha preparada com $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.

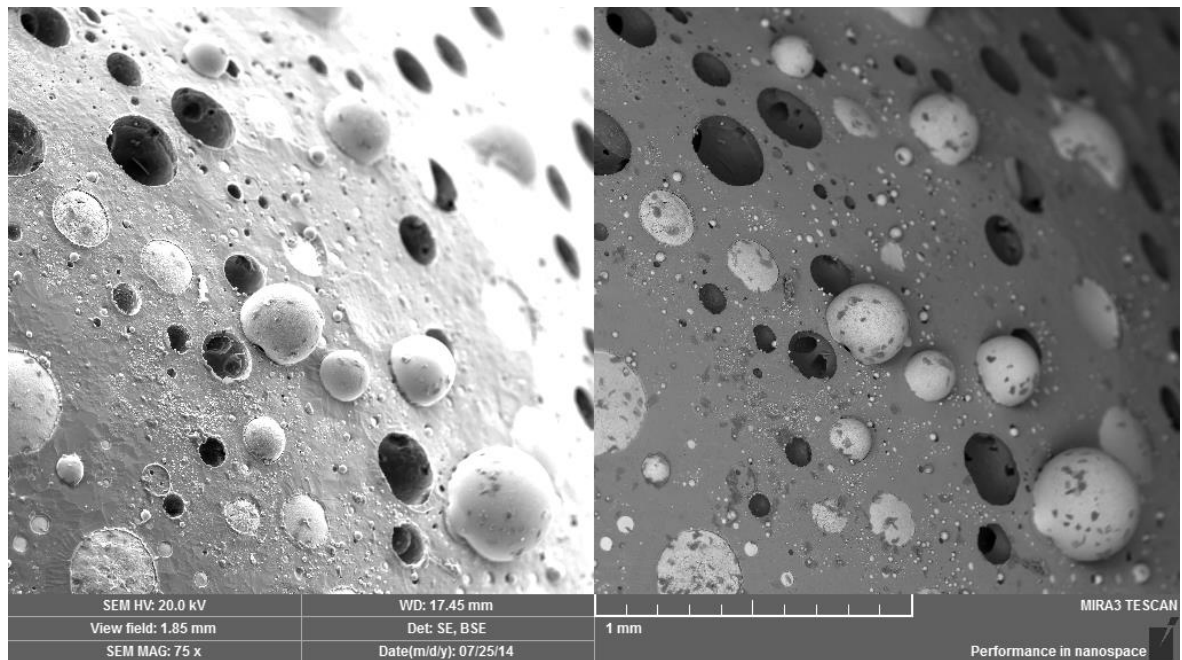
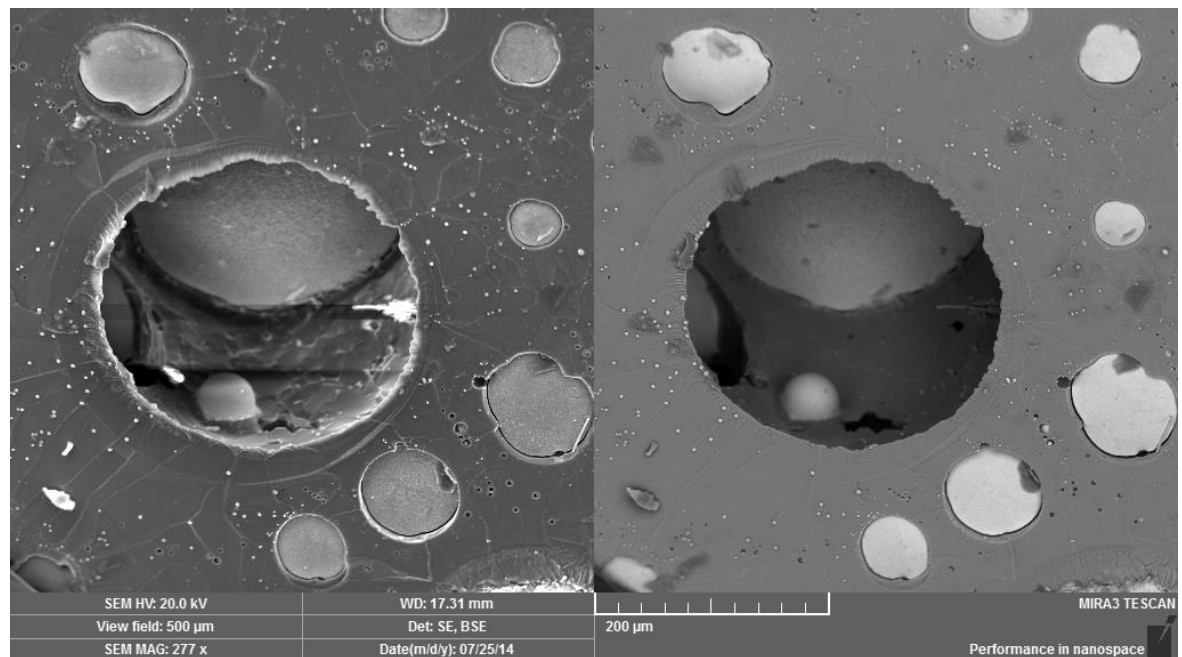


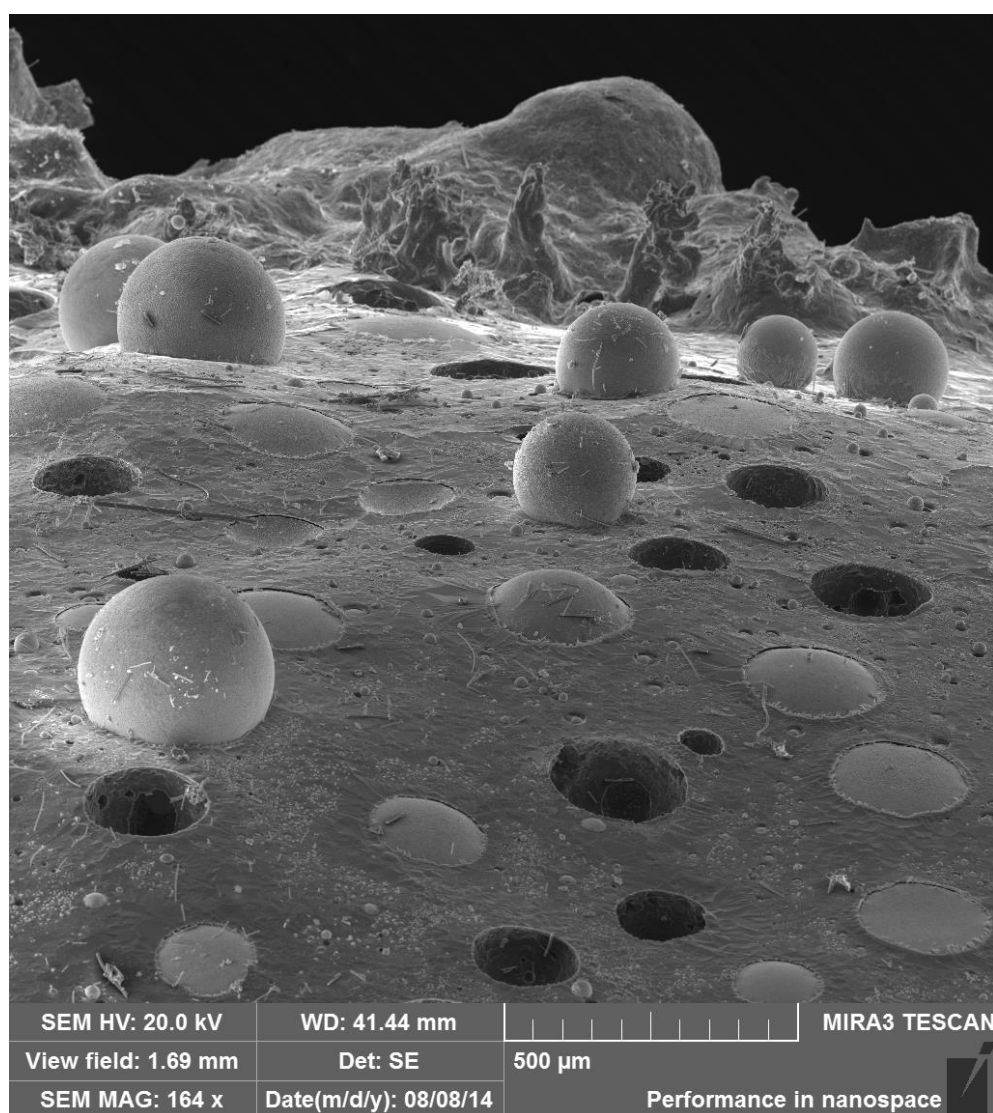
FIGURA 5.35 – MEV de uma pastilha preparada com $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. A imagem da direita foi produzida por elétrons secundários e a da esquerda por elétrons retro espalhados.



É possível verificar nestas imagens a presença de estruturas esferóides compostas de cromo metálico em um substrato irregular de óxido de alumínio. As

formas presentes nestas imagens são fortes indícios de que uma reação auto-propagante ocorreu, indicando a ocorrência de temperaturas locais superiores às temperaturas dos tratamentos térmicos, temperaturas que possibilitam a fusão do cromo metálico e óxido de alumínio.

FIGURA 5.36 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.



Posteriormente, esta mesma pastilha de material moído e tratada termicamente por duas horas foi quebrada, permitindo uma melhor visualização da sua estrutura interna, conforme descrito anteriormente. Sendo as imagens a seguir as obtidas da microscopia desta amostra quebrada. Estas imagens são exibidas nas Figuras 5.37 a 5.41.

FIGURA 5.37 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada.

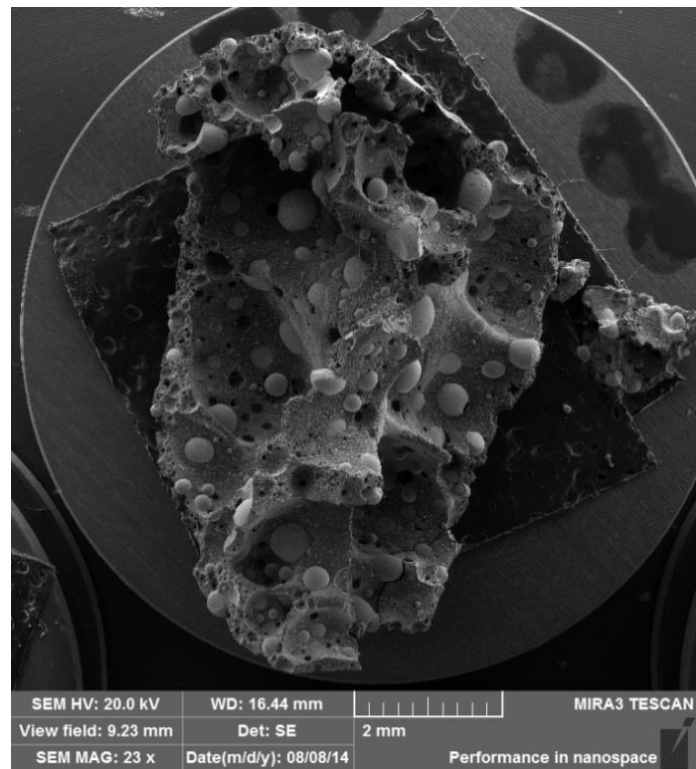
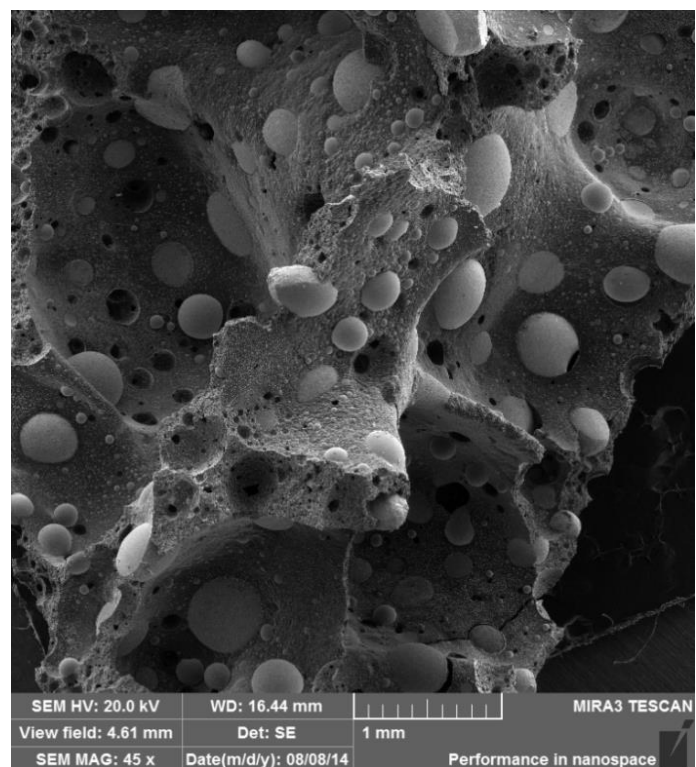


FIGURA 5.38 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada.



A fratura da pastilha comprovou que a estrutura interna mantém a mesma estrutura morfológica da superfície. Sendo composta pelo substrato aerado composto pelo óxido de alumínio, este todo permeado em seu interior pelas inúmeras esferas de cromo reduzido a partir do tratamento térmico do material previamente ativado mecanicamente na moagem.

FIGURA 5.39 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada.

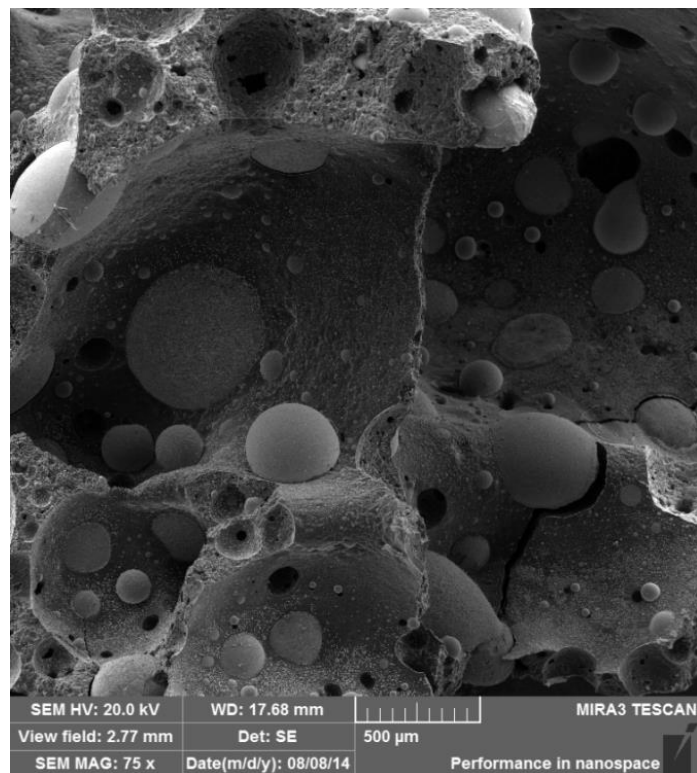


FIGURA 5.40 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada.

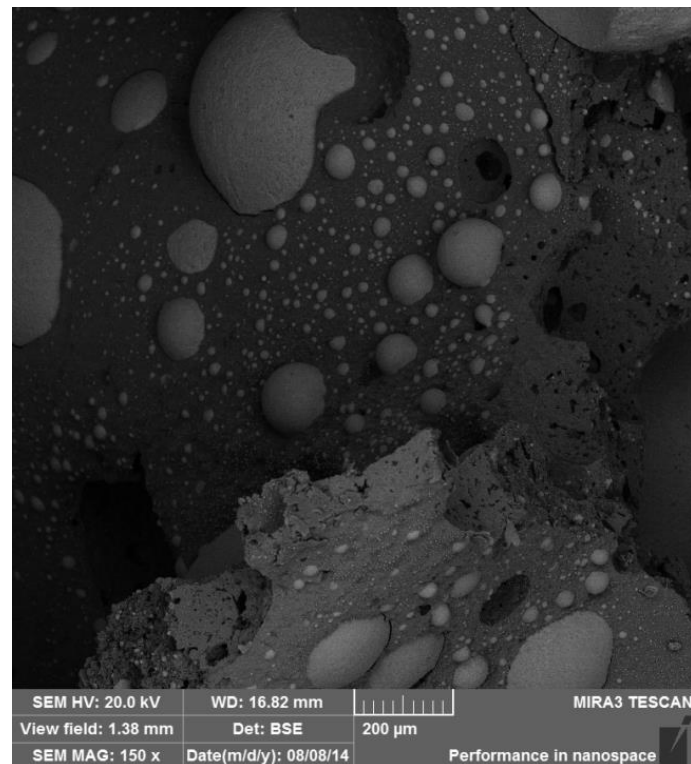
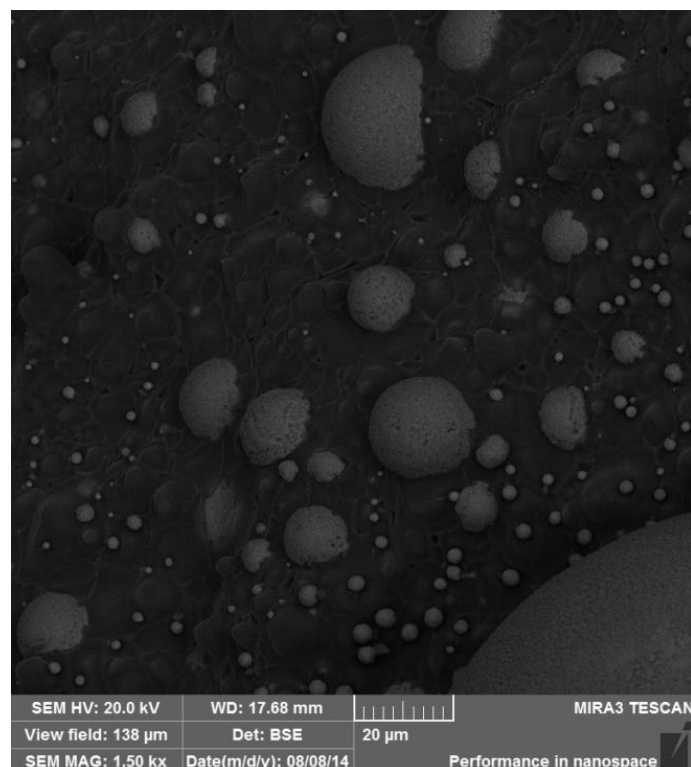


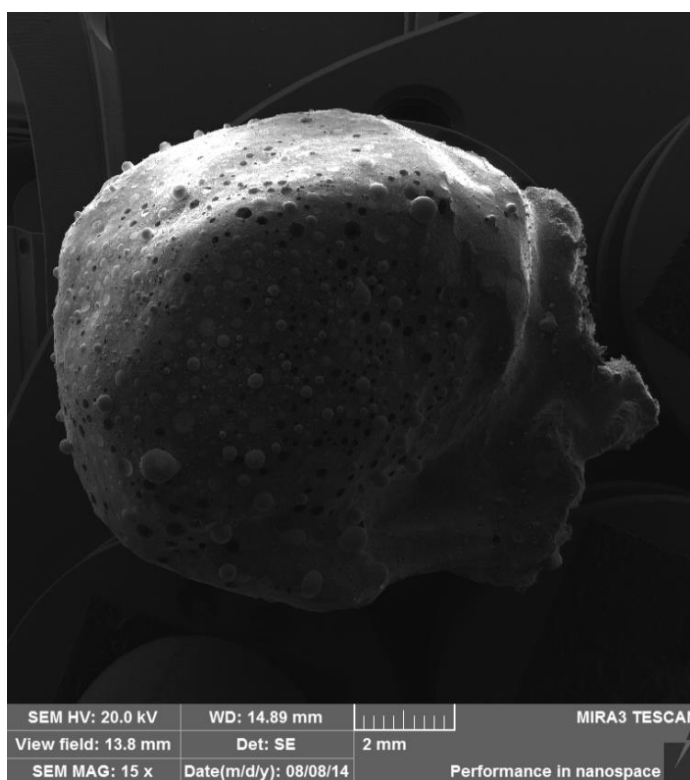
FIGURA 5.41 – MEV de uma pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas. Detalhe da superfície fraturada.



Para se estudar a influência do tempo de tratamento térmico sob a formação dos núcleos esferoidais de cromo reduzido na pastilha, produziu-se pastilhas de material moído em moinho SPEX novamente nas condições de maior ativação mecânica do moinho (poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de 2 horas), porém, desta vez usou-se 1 e não 2 horas de patamar em 800°C no tratamento térmico.

As microscopias seguintes (de 5.42 a 5.46) são imagens que pertencem a uma amostra de óxido de cromo e alumínio com poder de moagem de 2:1, moída por 2 horas em moinho SPEX (condição de maior ativação mecânica) e tratada termicamente a 800°C não por 2, mas por 1 hora.

FIGURA 5.42 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora.



Assim como na amostra anterior, se formaram as estruturas esferoidais de cromo reduzido dispersas no substrato aerado de óxido de alumínio características do processo reativo com alta energia fornecida na moagem. Entretanto, se atentarmos para o tamanho destas esferas de cromo, é possível perceber que estas

esferas formadas tem menor tamanho do que as esferas que surgiram nas pastilhas submetidas a tratamentos térmicos de 2 horas (submetidas a maiores patamares de alta temperatura).

Este fenômeno é explicado pelo menor tempo que a amostra passou no patamar de temperatura máxima durante o forno. No caso das amostras que passaram 2 horas em 800°C, o coalescimento destas esferas de cromo é favorecido, com um maior tempo para que os núcleos formados pelo cromo reduzido surjam e se aglutinem em esferas maiores. Quando este tempo é reduzido nas pastilhas submetidas a tratamentos de 1 hora, diminui o tempo hábil para que os núcleos formados de óxido de cromo se aglutinem, então tem-se mais esferas dispersas pelo substrato, porém estas em menores tamanhos. Também diminuem os tamanhos dos poros presentes na estrutura do óxido de alumínio.

FIGURA 5.43 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora.

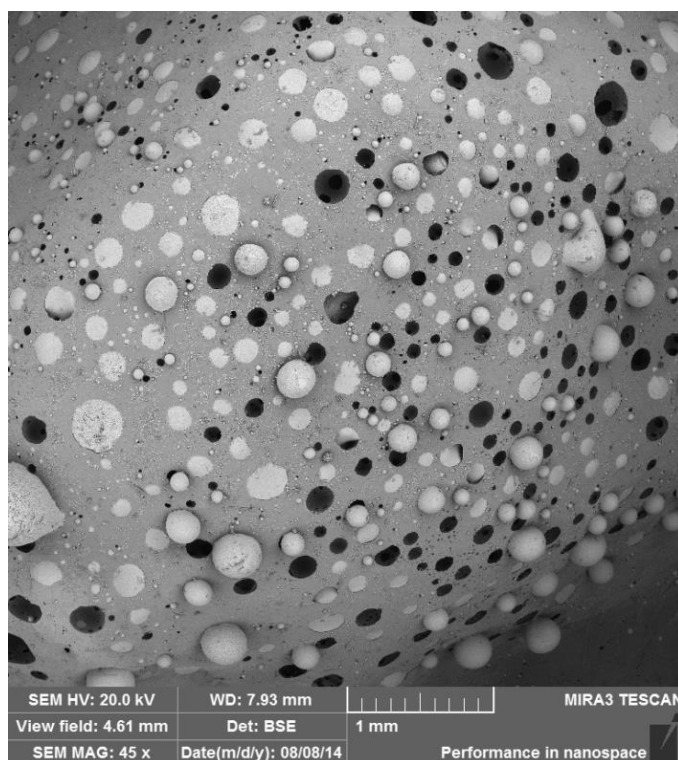


FIGURA 5.44 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora.

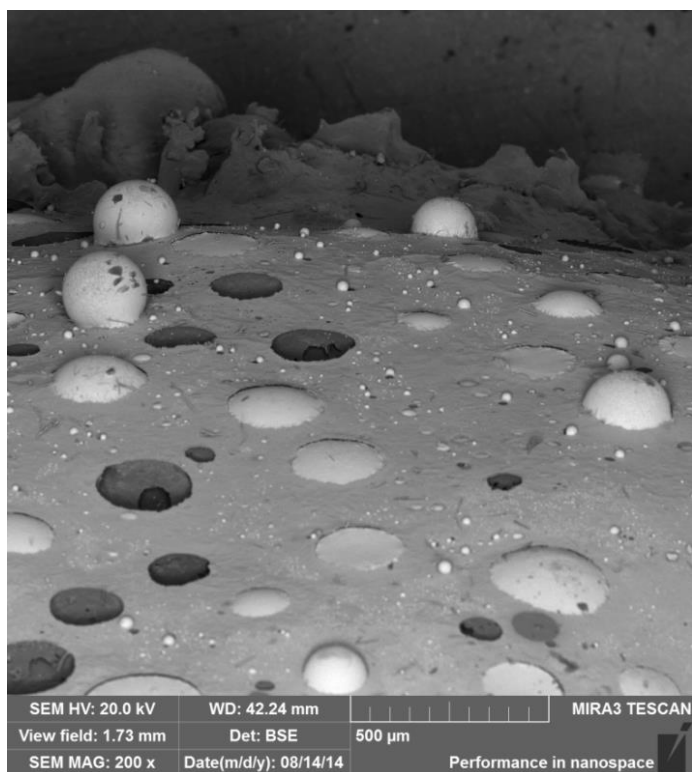


FIGURA 5.45 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora.

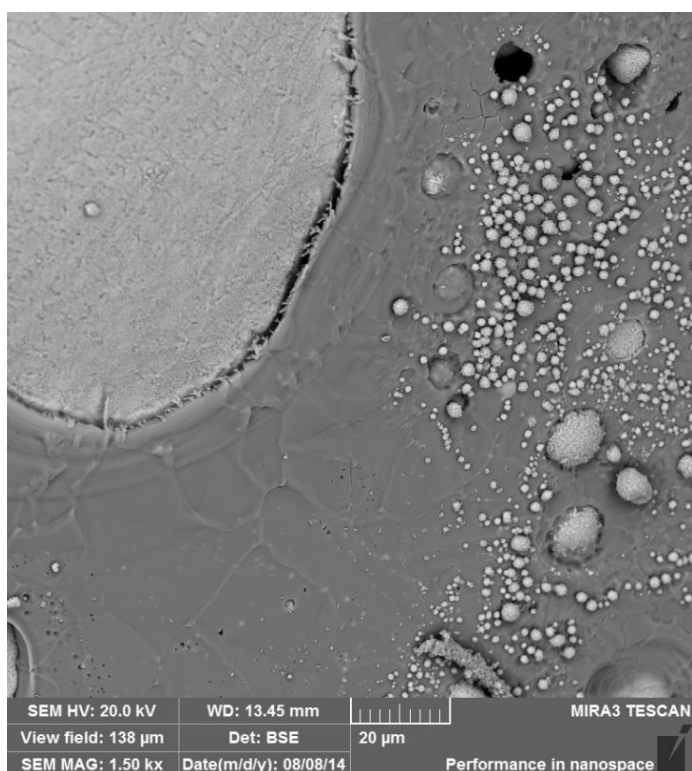
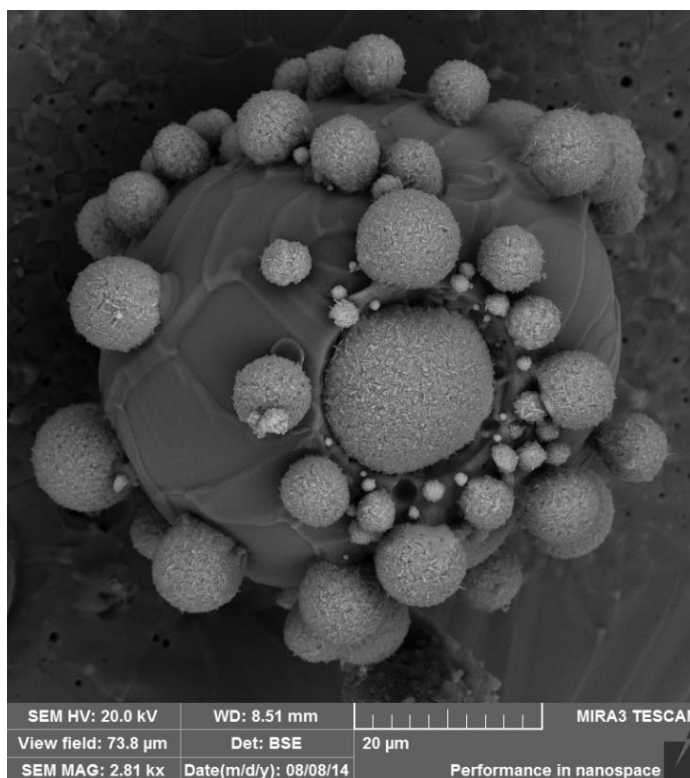


FIGURA 5.46 – MEV da pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 1 hora.



As imagens a seguir (de 5.47 a 5.51) pertencem a uma pastilha de material moído, prensado e tratado termicamente por 2 horas em 800°C e resfriada ao ar. Amostra moída com poder de moagem de 2:1 e tempo de moagem de duas horas (condição de maior ativação mecânica) no moinho SPEX.

É possível notar nas imagens de 5.47 a 5.51 que algumas das estruturas esferoidais constituídas de cromo que se formaram e estão depositadas por todo o substrato de óxido de alumínio (estruturas como as vistas nas amostras anteriores) acabaram entrando em colapso durante o processo (nas Figuras 5.49 e 5.51 por exemplo). Esse fenômeno de “implosão das esferas” ocorreu graças ao resfriamento rápido a que foi submetida à amostra em ar.

FIGURA 5.47 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar.

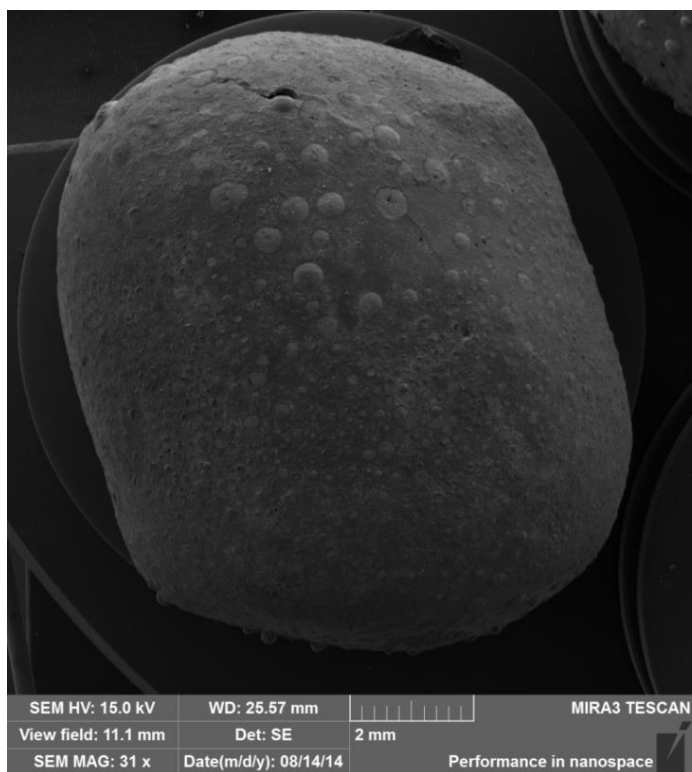


FIGURA 5.48 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar.

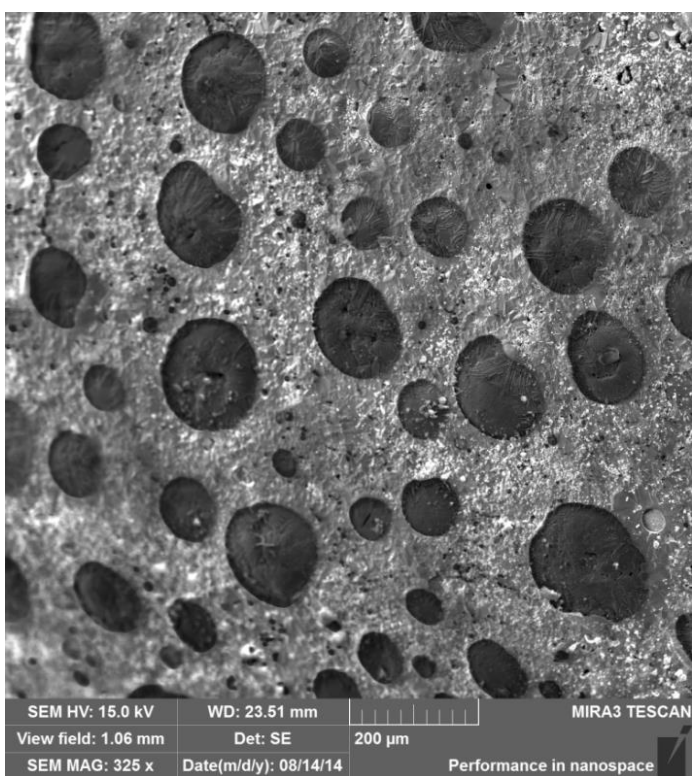


FIGURA 5.49 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar.

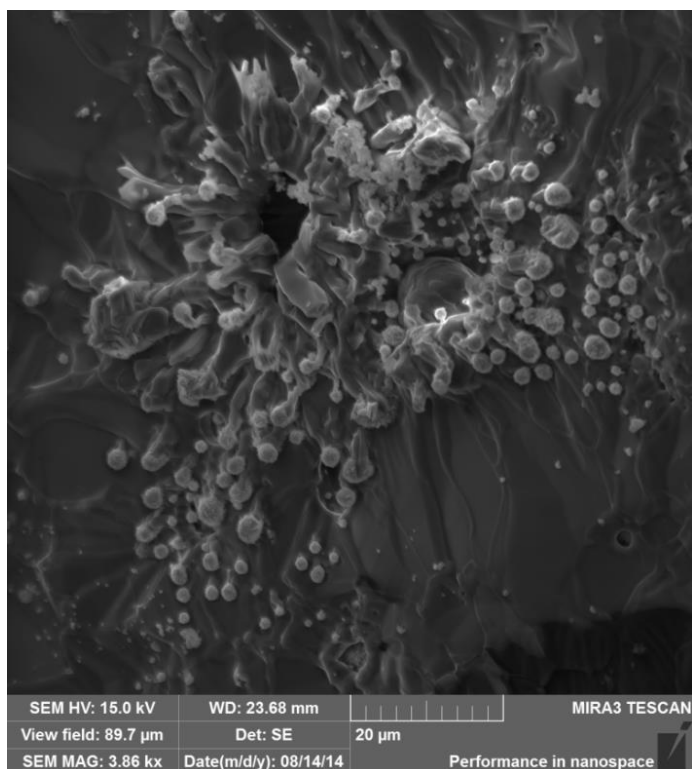
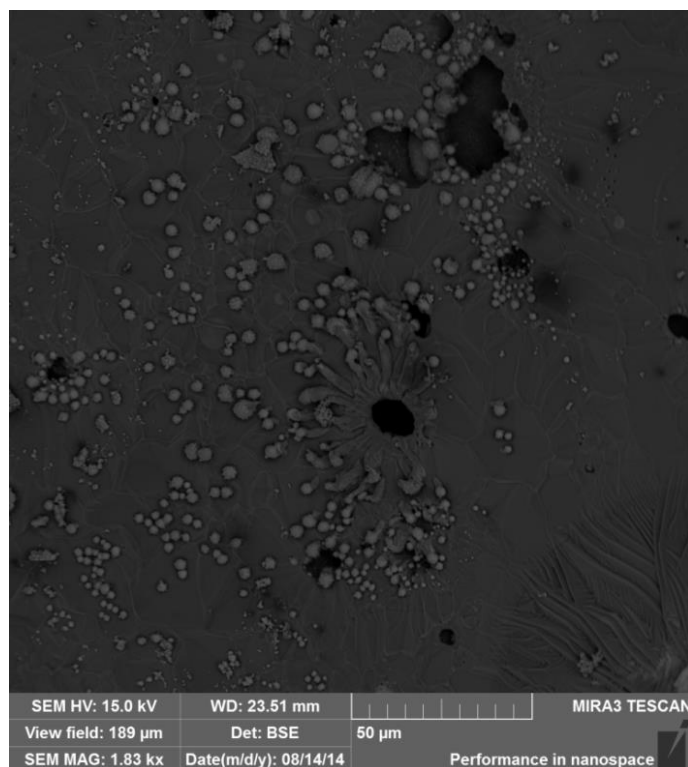


FIGURA 5.50 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar.



FIGURA 5.51 – MEV de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas e resfriada ao ar.



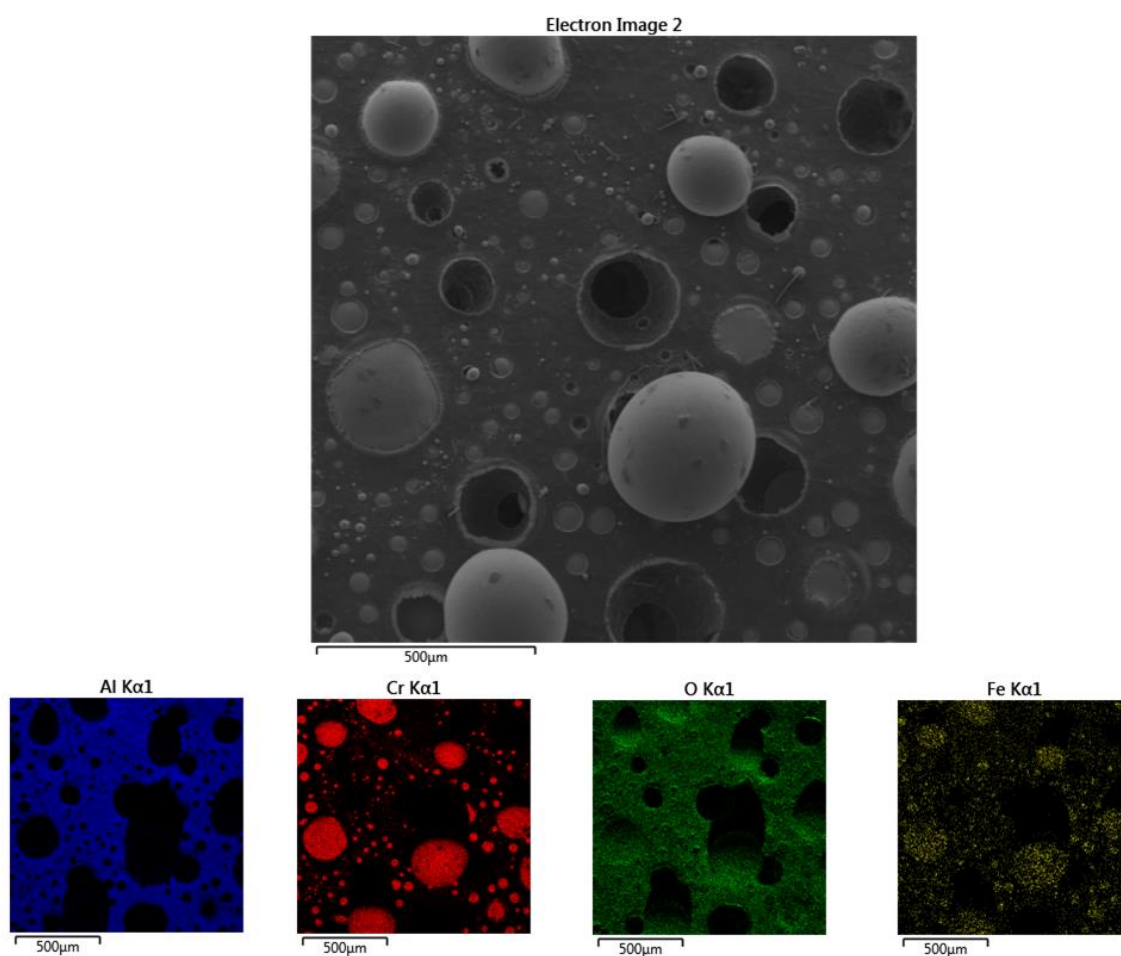
Também é possível ver a formação de estruturas filamentosas entre as estruturas esféricas. A formação destes filamentos de cromo reduzido é decorrente da solidificação de uma fase líquida que é gerada durante o tratamento térmico, estrutura decorrente da redução do óxido de cromo. Este fato também é um indicativo da ocorrência de temperaturas locais superiores às dos tratamentos térmicos realizados.

5.5.3 Amostras do Moinho SPEX no Microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo com uso da Espectrometria de Energia Dispersiva (FEG-EDS)

A partir destas pastilhas obtidas anteriormente, realizou-se o mapeamento por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) das amostras onde se evidenciou que as estruturas esferoidais visualizadas nas imagens anteriores são compostas essencialmente por cromo reduzido a partir da reação.

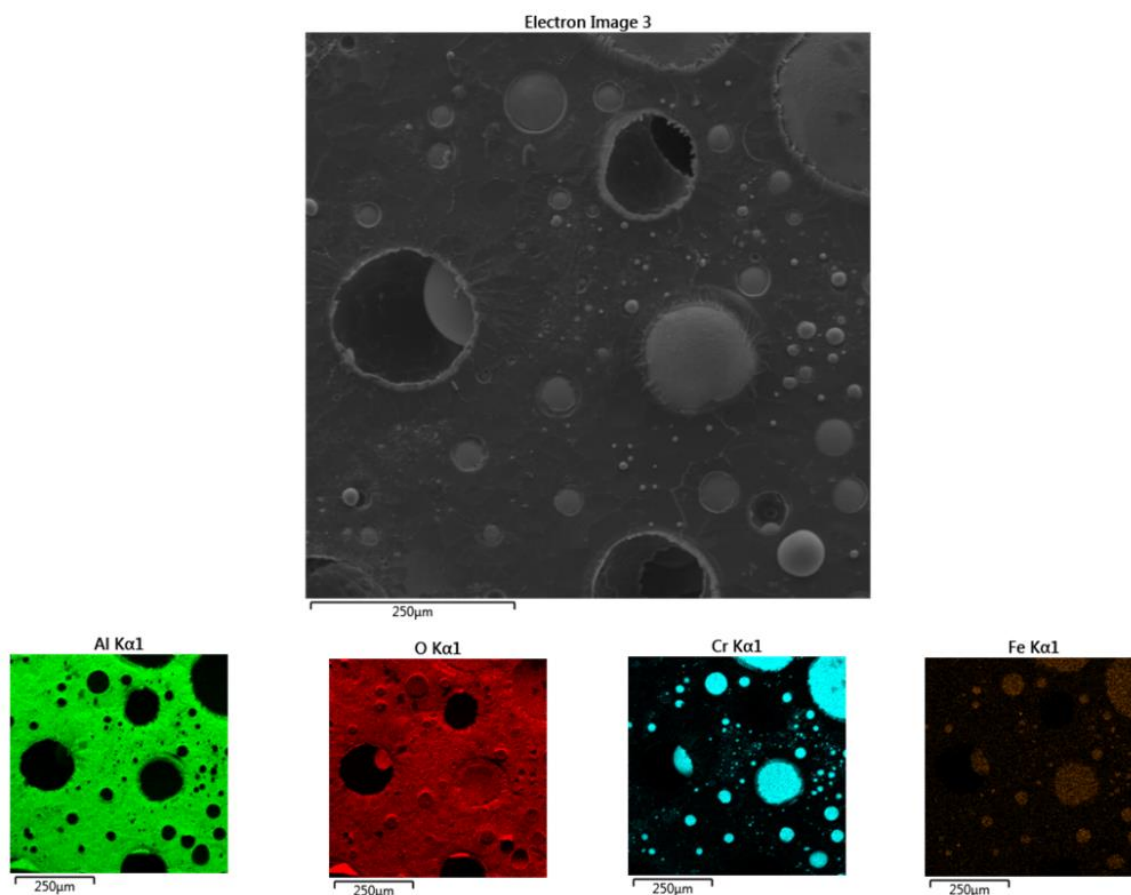
Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

FIGURA 5.52 – MEV com mapeamento por EDS (electrical differential scanning) de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.



Estas imagens obtidas para a análise de EDS, exibidas nas Figuras de 5.52 a 5.56 mostram que as “esferas brancas” que emergiram em meio ao substrato, bem como indicavam as imagens de MEV, possuem altíssimo teor de cromo. Cromo metálico que foi reduzido a partir do óxido durante o processo de moagem seguido de tratamento térmico. Corroborando com a ideia que se tem sobre como surgem e se desenvolvem estes núcleos esferoidais de cromo reduzido em meio ao substrato aerado de óxido de alumínio. Estas esferas estão imersas em meio a um grande substrato composto pela alumina que também é produto da reação de redução do óxido de cromo com o alumínio.

FIGURA 5.53 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparadas com $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.



Também é possível através das imagens notar a presença de um teor de contaminação de ferro nas amostras. Esta contaminação por ferro é inerente ao processo de moagem e acontece graças ao impacto/atrito direto das partículas que estão sendo moídas com os utensílios de moagem. Em outras palavras, tem-se um

extensivo desgaste das bolas e paredes do jarro durante o processo de cominuição. E é esse desgaste que acaba depositando partículas de ferro dos corpos moedores em meio ao material processado.

FIGURA 5.54 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.

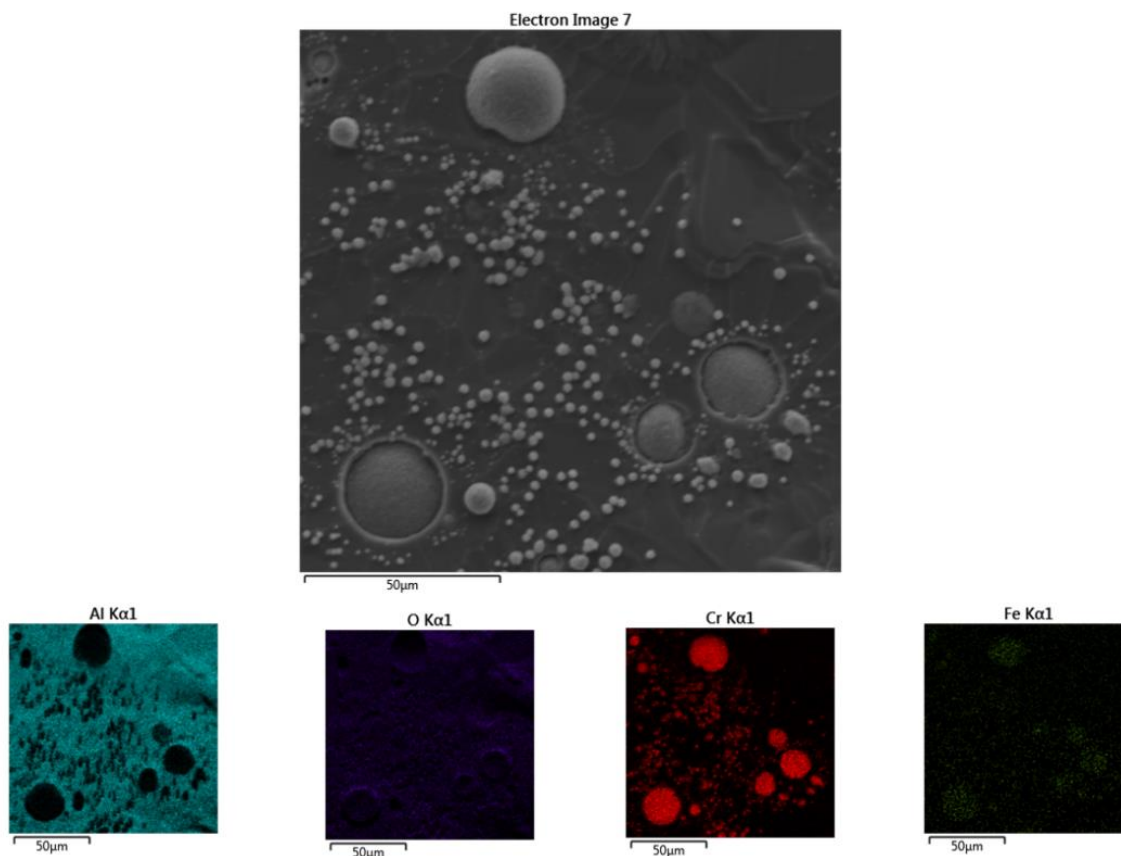


FIGURA 5.55 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparada com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.

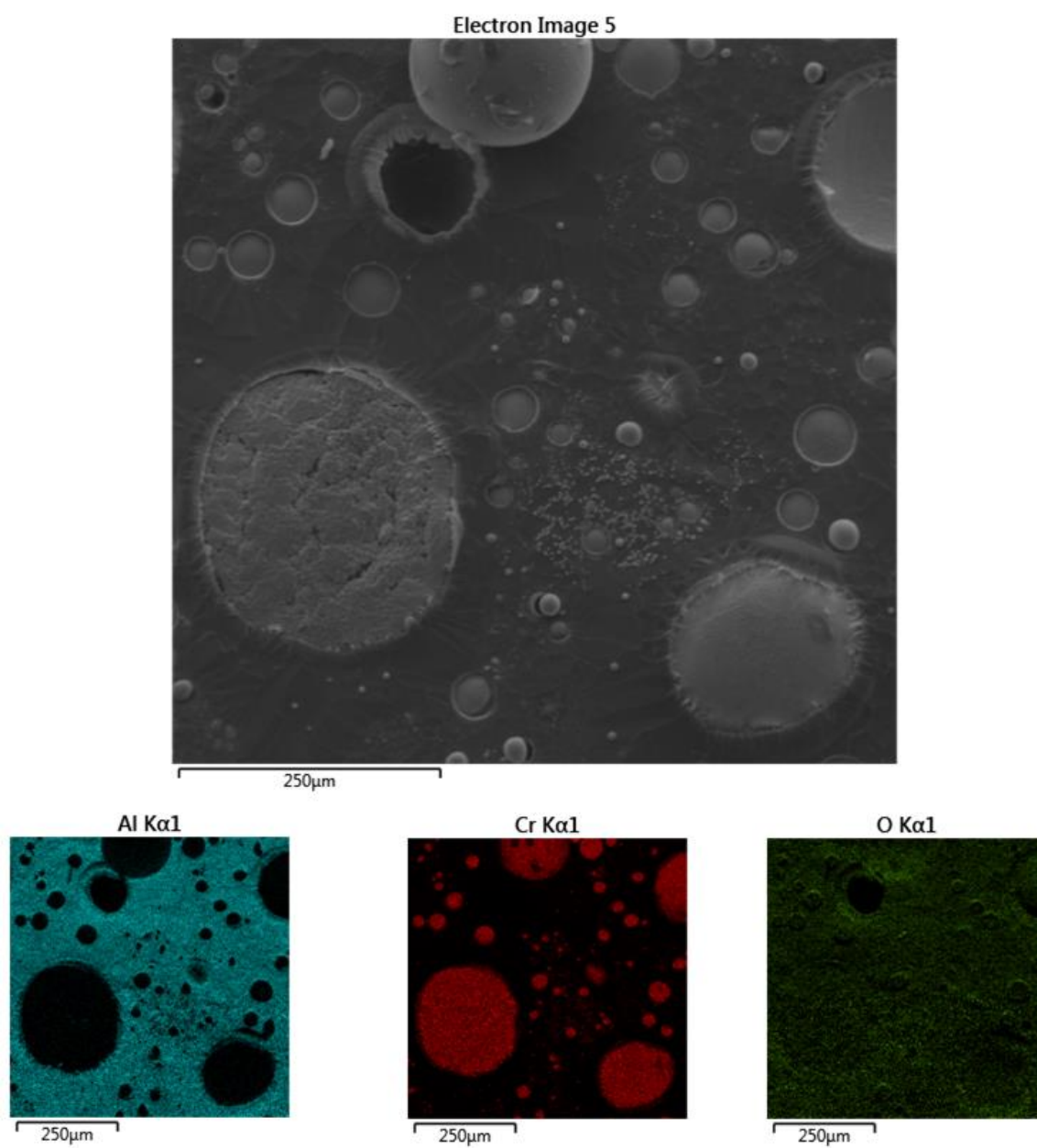
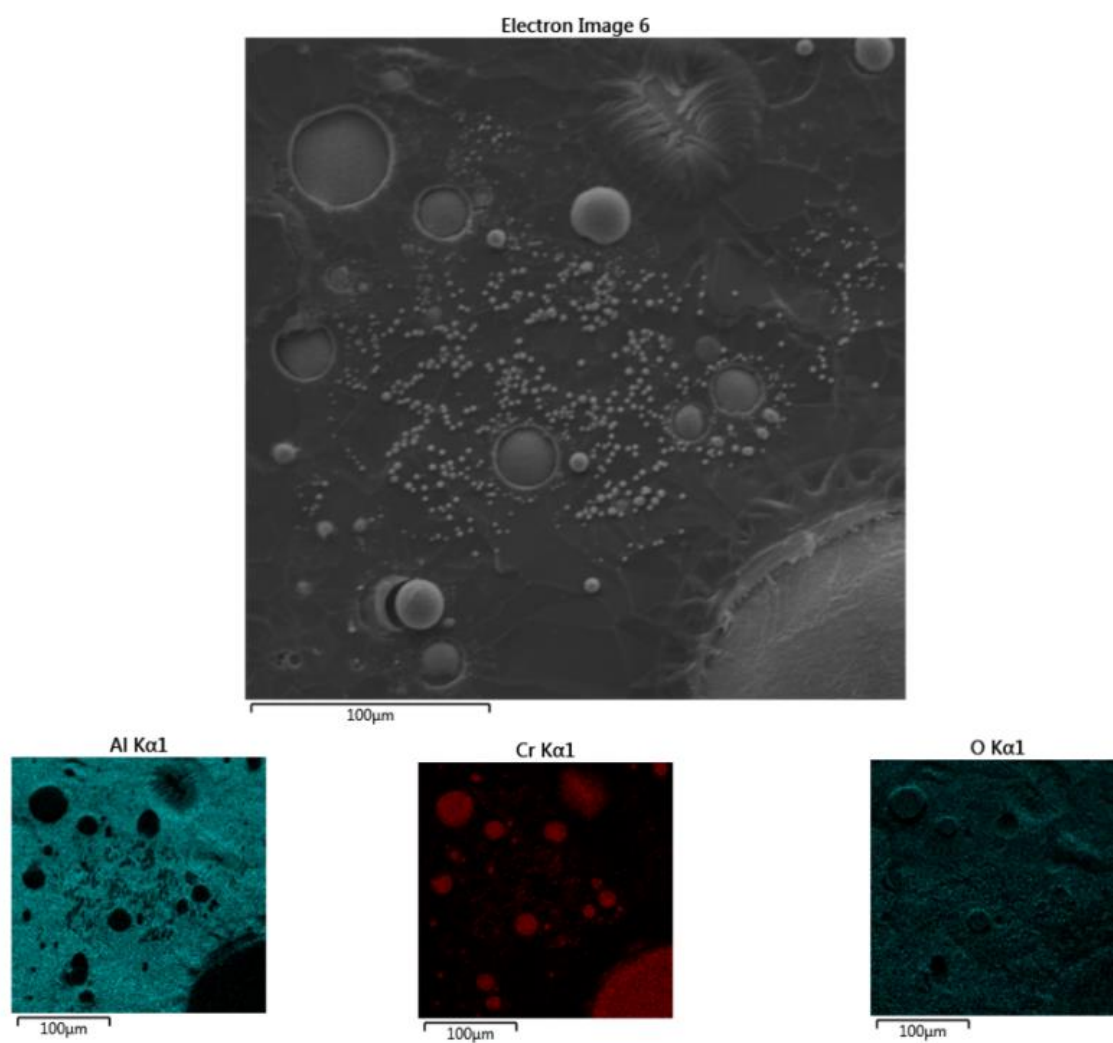


FIGURA 5.56 – MEV com mapeamento por EDS de pastilha preparadas com Cr_2O_3 + Al moído por 2 horas em moinho SPEX com poder de moagem de 2:1, tratada termicamente por 2 horas.



6 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- As curvas de análise térmica permitiram calcular os picos exotérmicos proporcionados pelo método de ativação mecânica do sistema seguido de um tratamento térmico. Efetivando a reação de redução estudada, e permitindo que se comparasse a ativação mecânica proporcionada por cada moinho;
- A ativação mecânica proporcionada pelos moinhos foi comparada através dos picos exotérmicos despendidos na reação, com o maior pico de energia liberada identificado no moinho vibratório SPEX, equivalente a 361,8 J/g obtido para a moagem com poder de moagem de 2:1 e tempo de 2 horas;
- O maior pico exotérmico identificado dentre os estudados no moinho Planetário foi de 302,3 J/g com poder de moagem de 20:1 e tempo de moagem de quatro horas. No entanto não houve um valor de energia muito maior na condição de maior energia, mas um patamar de valores de energia próximos entre 2 e 4 horas de moagem (302,3 e 297,6 J/g);
- A maior energia obtida nas moagens do moinho Attritor foi de 228,4 J/g, na moagem com poder de moagem de 60:1 e tempo de 2 horas;
- A diferença entre o maior pico exotérmico do moinho SPEX e do moinho Planetário foi de 59,5 J/g (16,45%), e de 133,4 J/g (36,87%) entre o maior pico de energia liberada do moinho SPEX para o moinho Attritor;
- Comprovou-se que a ativação mecânica proporcionada pelo moinho SPEX é a maior, seguida do moinho Planetário e pôr fim do moinho Attritor;
- Os maiores picos de ativação mecânica aconteceram em temperaturas poucos °C menores (variação média de 5°C), em comparação aos picos de menor energia, sejam eles proporcionados pelo poder ou tempo de moagem estudado;
- A “antecipação” do pico de energia é correlacionada com uma maior contribuição energética atribuída ao processo de moagem, do que a contribuição energética advinda do tratamento térmico posterior;

- As amostras de material do moinho SPEX estudadas com adição de agente controlador de processo tiveram picos de ativação menores (diferença média entre energia de picos de 46,56%), deslocados para maiores temperaturas (deslocamento médio de 90,67°C), e precedidos por picos endotérmicos, que se devem a fusão do alumínio, com o processo passando a ocorrer via fase líquida;
- A prensagem, das amostras com posterior tratamento térmico permitiu identificar nas imagens de microscopia a presença de núcleos esferoidais de cromo puro formados em meio a matriz irregular de óxido de alumínio;
- As estruturas esferoidais de cromo metálico são formadas no tratamento térmico e tem o seu tamanho vinculado ao tempo de exposição à temperatura de patamar máximo. Para maiores tempos de pico de temperatura, mais favorecido é o coalescimento das partículas esferoidais;
- Quando submetidos a resfriamento rápido, alguns desses aglomerados esferoidais de cromo entraram em colapso, gerando estruturas filamentosas que indicam por sua morfologia, a formação de uma fase líquida no processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AIKIN, B.J.M.; COURTNEY, T.H.; MAURICE, D.R. Reaction Rates During Mechanical Alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A147, p. 229-237, 1991.
- 2 AI-AQEELI, N.; MENDOZA-SUAREZ, G.; SURIYANARAYANA C.; DREW R.A.L. Development of New Al-based Nanocomposites by Mechanical Alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A 480, p. 392–396, 2008.
- 3 ARMER, A.M. Alkaline Pressure Leaching of Mechanically Activated Rosetta Ilmenite Concentrate. **Hidrometallurgy**, v. 67, p. 125-133, 2002.
- 4 ASHURI, H.; HASSANI, A. Characterization of Severely Deformed New Composites Fabricated by Powder Metallurgy Including a Stage of Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 444–454, 2014.
- 5 ASM – American Society for Metals Handbook. **Alloys Phase Diagrams**, v. 3, p. 290, 2000.
- 6 ASM – American Society for Metals Handbook. **Powder Metallurgy**, v. 7, p. 65-70, 2000.
- 7 BALÁZ, P.; BOLDIZÁROVA, E.; ACHIMOVICOVÁ, M.; KAMMEL, R. Leaching and Dissolution of a Concentrate Pre-treated by Mechanical Activation. **Hidrometallurgy**, v. 57, p. 85-96, 2000.
- 8 BASSET, D.; MATTEAZZI, P.; MIANI, F. Designing a High Energy Ball-Mill for Synthesis of Nanophase Materials in Large Quantities. **Material Science and Engineering**, v.A168, p.149-152, 1993.
- 9 BENJAMIN, J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2943-2951, 1970.
- 10 BOLDYREV, V.V. Mechanical Activation and its Application in Technology. **Mechanical Science Forum**, vols. 269-272, p.227-234, 1998.
- 11 BOLDYREV, V.V. Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids. **Russian Chemical Reviews**, nº 75, p.177-189, 2006.
- 12 BOTTA, F.W.J.; TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A.; YAVARI, A.R. Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 1735-1740, 2001.
- 13 BUDIN, S.; ALMANAR, I.P.; KAMARUDDIN, S.; MAIDEEN, N.C. Modeling of Vial and Ball Motions for an Effective Mechanical Milling Process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 4312–4319, 2009.
- 14 BYUN, J.S.; SHIM, J.H.; CHO, Y.W. Influence of Stearic Acid on Mechanochemical Reaction Between Ti and BN Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 365, p. 149-156, 2004.

- 15 CALKA, A.; WEXLER, D. A Study of the Evolution of Particle Size and Geometry during Ball Milling. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 10, p. 301-310, 2001.
- 16 CAMMENG, H.K.; EYSEL, W.; GMELLIN, E.; HEMMINGER, W.; HOHNE, G.W.H.; SARGE, S.M. The Temperature Calibration of Scanning Calorimeters. Part 2. Calibration Substances. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 333- 342, 1993.
- 17 CAMMENG, H.K.; STEER, A.G. Experimental Investigations on Factors Influencing the Calibration of Heat Flux Calorimeters. **Thermochimica Acta**, v. 229, p. 15-25, 1993.
- 18 CAVALIERI, F.; PADELLA, F.; BORBONNEUX, S. High-Energy Mechanical Alloying of Thermoplastic Polymer in Carbon Dioxide. **Polymer**, v. 43, p. 1155-1161, 2002.
- 19 CHAKK, Y.; BERGER, S.; WEISS, B.Z.; BROOK-LEVINSON, E. Solid State Amorphization by Mechanical Alloying - An Atomistic Model. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 11, p. 3679-3685, 1994.
- 20 CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Redução do Óxido de Cromo Utilizando Moagem de Alta Energia. In: XV CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal. **Anais...** Natal, 2002. p. 4345-4350.
- 21 CINTHO, O.M.; FAVILA, E.A.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo da Redução de Óxido de Cromo por Alumínio Utilizando Ativação Mecânica. In: XVI CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2004. p. 1-10.
- 22 CINTHO, O.M.; FAVILLA, E.A.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Mechanical-thermal Synthesis of Chromium Carbides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 189-195, 2007.
- 23 CINTHO, O.M.; FONTE, R.G.; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo da Redução de Óxido de Cromo Utilizando Moagens de Alta Energia com Diferentes Corpos de Moagens. In: LVIII Congresso Anual da ABM, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2003. p. 2683-2692.
- 24 CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Utilização da Moagem de Alta Energia no Processamento de Materiais, **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP** – BT/PMT/0305-SP-2003.
- 25 CONCAS, A.; LAI, N.; PISU, M.; CAO, G. Modelling of Comminution Processes in SPEX Mixer/Mill. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3746 – 3760, 2006.
- 26 DALLIMORE, M.P. Mechanochemical Processing – A Versatile, Low Cost Technology for the Manufacture of Nanopowders. **Materials Technology**, v. 14, n. 1, p. 4-7, 1999.
- 27 DAVIS, R.M.; KOCH, C.C. Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium. **Scripta Metallurgica**, v. 21, p. 305-310, 1987.
- 28 DAVIS, R.M.; McDERMOTT, B.; KOCH, C.C. Mechanical Alloying of Brittle Materials. **Metallurgical Transactions**, v. 19A, p. 2867-2874, 1988.

- 29 DELOGU, F.; COCCO, G. Crystallite Size Refinement in Elemental Species Under Mechanical Processing Conditions. **Materials Science and Engineering**, v. A 422, p. 198–204, 2006.
- 30 DELOGU, F.; COCCO, G. Kinetics of Amorphization Processes by Mechanical Alloying: A modeling Approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, p. 233–240, 2007.
- 31 FAVILA, E.A.P. **Redução de Cr_2O_3 por Al e Síntese de Cr_2O_3 e Cr_7C_3 por Moagem de Alta Energia Seguida de Tratamento Térmico**. 2004, 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 32 FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Cold Crystallization of Poly (Ether-Ether-Ketone) Amorphized by Ball Milling. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1665-1673, 2001.
- 33 FORRESTER, J.S.; SCHAFFER, G.B. The Chemical Kinetics of Mechanical Alloying. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 26A, p. 725-730, 1995.
- 34 FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSELL, K.; LI, C.G. Synthesis of Intermetallics by Mechanical Alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A192/193, p. 612-623, 1995.
- 35 GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C.; CHARLOT, F.; GRAS, C.; LE CAËR, G.; GUICHARD, J.L.; DELCROIX, P.; MOCELLIN, A.; TILLEMENT, O. Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p. 305-314, 1999.
- 36 GILMAN, P.S.; NIX, W.D. The Structure and Properties of Aluminum Alloys Produced by Mechanical Alloying: Powder Processing and Resultant Powder Structures. **Metallurgical Transactions**, v.12A, p. 813-824, 1981.
- 37 HAFEEZ, A.; SENTHILKUMAR, V. Role of Nano-size Reinforcement and Milling on the Synthesis of Nano-crystalline Aluminium Alloy Composites by Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 772–782, 2010.
- 38 HOHNE, G.W.H. Remarks on the Calibration of Differential Scanning Calorimeters. **Journal of Thermal Analysis**, v.37, p.1987-2000, 1991.
- 39 HONMA, T.; KURIYAMA, M.; KANDA, Y.; HASEGAWA, M. Grinding Rate of a Ball Mill Operated Under Centrifugal Force. **Kona**, n. 4, p. 54-60, 1986.
- 40 HUANG, B.L.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E.J.; LUTON, M.J. Formation of Supersaturated Solid Solutions by Mechanical Alloying. **Nanostructured Materials**, v. 7, p. 67-79, 1996.
- 41 KLEINER, S.; BERTOCCO, F.; KHALID, F.A.; BEFFORT, O. Decomposition of Process Control Agent during Mechanical Milling and its Influence on Displacement Reactions in the Al-TiO₂ System. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 362-366, 2005.
- 42 KOCH, C.C. Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities. **Nanostructured Materials**, v. 9, p. 13-22, 1997.

- 43 KOCH, C.C. The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: a Review. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 109-129, 1993.
- 44 KUBASCHEWSKI, O. **Materials Thermochemistry**. 6. ed. Oxford. Inglaterra: Pergamon press Ltd, 1993. 512 p.
- 45 LIU, J.; SURYANARAYANA, C.; GHOSH, D.; SUBASH, G.; AN, L. Synthesis of Mg–Al₂O₃ Nanocomposites by Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 563, p. 165–170, 2013.
- 46 LU, L.; ZHANG, Y.F. Influence of Process Control Agent on Interdiffusion Between Al and Mg During Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, p. 279-283, 1999.
- 47 MATTEAZZI, P.; ALCALÀ, M. Mechanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ Nanocomposites Powders Fabrication. **Materials Science and Engineering**, v. A230, p. 161-170, 1997.
- 48 MATTEAZZI, P.; BASSET, D.; MIANI, F.; LE CAËR, G. Mechanochemical Synthesis of Nanophase Materials. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 217-229, 1993.
- 49 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Mechanically Activated Room Temperature Reduction of Sulphides. **Materials Science Engineering**, v.A156, p. 229-237, 1992.
- 50 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Mechanochemical Reduction of Hematite by Room Temperature Ball Milling. **Hyperfine Interactions**, v. 68, p. 177-180, 1991.
- 51 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Room-Temperature Mechanochemical Synthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders. **Journal of American Ceramic Society**, v.74, n° 6, p.1382-1390, 1991.
- 52 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Synthesis of Nanocrystalline Alumina-Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 10, p. 2749-2755, 1992.
- 53 MAURICE, D.R.; COURTNEY, T.H. The Physics of Mechanical Alloying: A First Report. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 289-303,1990.
- 54 MINGLIANG, M.; XINKUAN, L.; SHENGQI, X.; DONGLANG, C.; JING'EN, Z. Effect of Materials Characteristics on the Ignition of the Combustion Reactions Induced by Ball Milling. **Journal of Materials Processing Technology**, v.116, p. 124-127, 2001.
- 55 MOSTAAN, H.; ABBASI, M.H.; KARIMZADEH, F. Mechanochemical Assisted Synthesis of Al₂O₃/Nb Nanocomposite by Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, 609–612, 2010.
- 56 MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling. **International Materials Reviews**, v. 43, n. 3, p. 101-141, 1998.

- 57 NAKAJATO, A.P.; PALLONE, E.M.J.A.; CHINELATTO, A.S.A.; BOTTA F°, W.J.; TOMASI, R. Pós Nanométricos Obtidos por Moagem Reativa. In: XIII CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 1998. p. 1-10.
- 58 NEMATOLLAHI, Gh.A.; MARZBANRAD, E.; AGHAEI, A.R. Molecular Dynamics Investigation of Mechanical Mixing. **Mechanical Alloying. Materials Science and Engineering**, v. 492A, p. 455–459, 2008.
- 59 OSSO, D.; LE CAER, G.; BEGIN-COLIN, S.; MOCELLIN, A.; MATTEAZZI, P. Synthesis of Alumina-Metal NanoComposites by Mechanical Alloying. **Journal de Physique IV**, v. 3, p. 1407-1412, 1993.
- 60 OSSO, D.; TILLEMENT, O.; MOCELLIN, A.; LE CAËR, G.; BABUSHKIN, O.; LINDBÄCK, T. Mechanical-Thermal Synthesis of Al₂O₃-Cr Composite Powders. **Journal of European Ceramic Society**, v. 15, p. 1207-1212, 1995.
- 61 OTWINOWSKI, H. Energy and Population Balances in Comminution Process Modelling Based on the Informational Entropy. **Powder Technology**, v. 167 33–44, 2006.
- 62 PALLONE, E.M.J.A.; HANAI, D.E.; TOMASI, R.; BOTTA F°, W.J. Microstructural Characterization and Sintering of Fine Powders Obtained by SHS Reaction During Milling. **Materials Science Forum**, v. 269-272, p. 289-294, 1998.
- 63 PANELLI, R.; ARAÚJO, E.G.; AMBRÓSIO F°, F. Estudo do Efeito de Variáveis de Processo na Mecano-Síntese. **Metalurgia e Materiais**, v. 53, p. 676-680, 1997.
- 64 SARGE, S.M.; GMELLIN, E.; HOHNE, G.W.H.; CAMMENG, H.K.; HEMMINGER, W.; EYSEL, W. The Caloric Calibration of Scanning Calorimeters. **Thermochimica Acta**, v. 247, p. 129-168, 1994.
- 65 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. Combustion and Resultant Powder Temperatures During Mechanical Alloying. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 1014-1016, 1990.
- 66 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. Displacement Reactions During Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 2789-2794, 1990.
- 67 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. On the Kinetics of Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 23A, p. 1285-1289, 1992.
- 68 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. The Direct Synthesis of Metals and Alloys by Mechanical Alloying. **Materials Science Forum**, v. 88-90, p. 779-786, 1992.
- 69 SETARAM Instrumentation Regulation - **Calibration Kits Manual** – KEP Technologies.
- 70 SHAW, L.; ZAWRAH, M.; VILLEGAS, J.; LUO, H.; MIRACLE, D. Effects of Process Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Aluminum Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34A, p. 159-170, 2003.

- 71 SHIM, J.H.; BYUN, J.S.; CHO, Y.W. Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline TiN/TiB₂ Composite Powder. **Scripta Materialia**, v. 47, p. 493-497, 2002.
- 72 SUÑOL, J.J.; GONZÁLEZ, A.; ESCODA, L. Comparison of Fe-Ni Based Alloys Prepared by Ball Milling and Rapid Solidification. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16-17, p. 5147-5150, 2004.
- 73 SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- 74 SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline Materials. **International Materials Reviews**, v. 40, n. 2, p. 41-64, 1995.
- 75 SURYANARAYANA, C. Synthesis of Nanocomposites by Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509S, p. S229-S234, 2011.
- 76 SZEGVARI, A.; YANG, M. Attritor Grinding and Dispersing Equipament. In: DISPERSION OF PIGMENTS AND RESINS IN FLUID MEDIA SEMINAR, 1999, Kent-Ohio, 1999. p. 1-7.
- 77 TAKACS, L. Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by Reaction Milling. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 241-249, 1993.
- 78 TAKACS, L. Self-sustaining Reactions Induced by Ball Milling. **Progress in Materials Science**, v. 47, p. 355-414, 2002.
- 79 TAKACS, L.; SEPELÁK, V. Quantitative Comparison of the Efficiency of Mechanochemical Reactors. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16-17, p. 5487-5489, 2004.
- 80 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALÁZ, P. The Effect of Mechanical Activation on Highly Exothermic Powder Mixtures. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 641-647, 2001.
- 81 TOKUMITSU, K. Reduction of Metals Oxides by Mechanical Alloying Method. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p. 25-31, 1997.
- 82 TOKUMITSU, K.; NASU, T.; SUZUKI, K.; GREER, A.L. Desoxidation of Iron Oxide by Ball-Milling. **Materials Science Forum**, v. 269-272, p. 181-186, 1998.
- 83 TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A.; BOTTA F^o, W.J. Reactivity in High-Energy Ball Milling Induced Self-Sustaining Reactions. **Materials Science Forum**, v. 312-314, p. 333-338, 1999.
- 84 TSUZUKI, T.; McCORMICK, P. Mechanochemical Synthesis of Nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16-17, p. 5143-5146, 2004.
- 85 WANG, M.; HONGYNG, S.; ZOU, L.; Zhang, G.; Li, S.; Zhou, Z. Structural Evolution of Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Powders During Mechanical Alloying and Subsequent Consolidation. **Powder Technology**, v. 272, p. 309-315, 2015.

- 86 WARD, T.S.; CHEN, W.; SCHOENITZ, M.; DAVE, R.N.; DREIZIN, E.L. A Study of Mechanical Alloying Processes Using Reactive Milling and Discrete Element Modeling. **Acta Materialia**, v. 53, p. 2909–2918, 2005.
- 87 WELHAM, N.J. Mechanical Activation of the Solid-State Reaction Between Al and TiO₂. **Materials Science Engineering**, v. A255, p. 81-89, 1998.
- 88 WU, J.M. Nano-sized Amorphous Alumina Particles Obtained by Ball Milling ZnO and Al Powder Mixture. **Materials Letters**, v. 48, p. 324-330, 2001.
- 89 WU, N.Q.; LI, S.; WU, J.M.; LI, Z.Z. Mechanochemical Synthesis Mechanism of TiC Powders. **Materials Science and Technology**, v. 14, p. 287-291, 1998.
- 90 ZHANG, Y.F.; LU, L.; YAP, S.M. Prediction of the Amount of PCA for Mechanical Milling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89-90, p. 260-265, 1999.